

**Färberei-
und textilchemische
Untersuchungen**

von

Dr. P. Heermann

Fünfte Auflage

Färberei- und textilchemische Untersuchungen

Anleitung zur chemischen und koloristischen Untersuchung
und Bewertung der Rohstoffe, Hilfsmittel und
Erzeugnisse der Textilveredelungsindustrie

von

Prof. Dr. P. Heermann

Früher Abteilungsvorsteher der Textilabteilung am Staatlichen
Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem

Fünfte, ergänzte und erweiterte Auflage
der „Färbereichemischen Untersuchungen“ und der
„Koloristischen und textilchemischen Untersuchungen“

Mit 14 Textabbildungen



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH 1929

ISBN 978-3-662-35901-3 ISBN 978-3-662-36731-5 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-36731-5

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1929 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg
Ursprünglich erschienen bei Julius Springer, Berlin 1929
Softcover reprint of the hardcover 5th edition 1929

Vorwort zur fünften Auflage.

Aufbau und Anlage der fünften Auflage sind unverändert geblieben. Wesentliche Ergänzungen und Erweiterungen sind aber dort nötig gewesen, wo Praxis und Forschung neue Wege gewiesen, wo Verbände, Kommissionen u. dgl. neue Einheitsmethoden geschaffen und wo sich in den bisherigen Auflagen Lücken bemerkbar gemacht haben. So ist z. B. auf der einen Seite das Gebiet der chemischen Faseruntersuchungen (Kunstseidenuntersuchungen, Oxyzellulosebestimmungen u. a. m.) entsprechend dem heutigen Stande neu bearbeitet, auf der anderen Seite haben die Einheitsbestrebungen auf dem Gebiete der Fett-, Öl- und Seifenuntersuchungen durch die „Wizöff“, die Farbechtheitsbestimmungen durch die Echtheitskommission, die Gerbstoffbestimmungen durch die Gerbereichemiker-Vereine u. a. m. angemessen berücksichtigt werden müssen. Um an Raum zu sparen, mußten die bis heute noch vielfach gebrauchten Methoden zugunsten der Einheitsverfahren zurücktreten und gekürzt, in Kleindruck gebracht oder auch gestrichen werden.

Neu aufgenommen sind u. a. die gut eingeführte und für Textillaboratorien besonders geeignete Fixanal-Methode von de Haën, die Prüfung auf Selbstentzündlichkeit der Oleine (auch die neue rhodanometrische Methode von H. Kaufmann), die Indigo- und Hydrosulfid-Analyse nach dem Verfahren der J. G. Farbenindustrie A.-G., die Untersuchung der Appretur in Substanz und auf der Faser nach Herbig, die Prüfung im Quarzlampe Licht u. a. m. Die Untersuchung des Leimes, der Diastasepräparate und anderer Erzeugnisse ist erweitert worden. Spezialprodukte, für welche allgemeine analytische Verfahren bisher fehlen (wie Eulan, Protektol, Leonil, Auxanin, Nekal und viele andere) sind dagegen in die neue Auflage nicht mehr übernommen worden. Sie finden ihre Würdigung in der technologischen Literatur.

Ein Schmerzenskind für den Textilchemiker bzw. Koloristen wird immer mehr die Bestimmung der Farbstoffe auf der Faser, da Zahl und Art der Teerfarbstoffe dauernd wachsen und der Identitätsnachweis der Färbungen sich immer schwieriger gestaltet. Nach Beratung mit Fachgenossen und führenden Unternehmungen glaubte ich trotzdem die alten Greenschen Tabellen in Ermangelung von etwas Besseren nicht fallen lassen zu dürfen, da sie bis zum heutigen Tage in den meisten Fällen leicht und sicher eine allgemeine Orientierung ermöglichen und weil die physikalisch-spektroskopische Untersuchung

nach Formánek nur in den Händen des geschulten Spektroskopikers von Erfolg ist. Auch sind neue Tabellen von Zänker und Rettberg, die oft von Nutzen sein werden, neu aufgenommen.

Die wichtigste deutsche Fachliteratur konnte bis Ende 1928 berücksichtigt werden.

Den Fachkollegen und Firmen spreche ich für die mir zu Teil gewordenen Mitteilungen und Ratschläge meinen verbindlichsten Dank aus.

Berlin-Lichterfelde, im April 1929.

P. Heermann.

Inhaltsverzeichnis.

Allgemeiner Teil.

Indikatoren. Titrierte Lösungen. Urtitersubstanzen. Fixanalsubstanzen. Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration. Normallösungen. Häufig gebrauchte Lösungen, Spezial-Reagenzien, Spezial-Reaktionen.	1
--	---

Gespinnstfasern.

Qualitative, chemische und färberische Unterscheidungen und Trennungen von Gespinnstfasern	17
Pflanzliche und tierische Fasern.	17
Reine Zellulose und verholzte Faser.	18
Oxyzellulose und Hydrozellulose	19
Qualitativer Nachweis von Oxyzellulose	20
Echte und unechte Mako-Baumwolle.	22
Baumwolle und Leinen.	22
Baumwolle und Kapok.	23
Jute, Leinen, Hanf.	23
Baumwolle und mercerisierte Baumwolle	25
Rohe und veredelte Pflanzenfasern	27
Naturseide und Kunstseide	28
Erkennung und Unterscheidung der Kunstseiden.	30
Wolle und Seide	34
Edle Seide und Tussahseide	34
Quantitative Fasertrennungen und Bestimmungen	35
Trennung von Wolle und Baumwolle	35
Trennung von Wolle und Kunstseide	39
Bestimmung von Baumwolle, Wolle und Seide in Fasergemischen	40
Quantitative Bestimmung der Oxyzellulose	41
Kupferzahl nach Schwalbe	42
Modifikationen der Schwalbeschen Originalmethode	43
Schwalbe-Braidys Kupferzahlbestimmung	44
Kauffmanns Permanganatzahl.	46
Ristenparts Methylenblauzahl	47
Götzes Silberzahl	49
Technische Fasergehaltsbestimmungen.	51
Bestimmung des Waschverlustes von Wolle und Wollgarn.	51
Bestimmung des Karbonisierverlustes	52
Bestimmung des Seidenbastgehaltes	52

Wasser.

Allgemeine Anforderungen an das Wasser	54
Chemische und technische Prüfung der Gebrauchswässer.	55
Organische Substanz, Salpetrige Säure, Salpetersäure, Ammoniak, Eisen, Mangan, Chloride, Kohlensäure, Bestimmung der freien Kohlensäure, Bestimmung der halbgebundenen Kohlensäure, Gewichtsanalytische Bestimmung von Kieselsäure, Kalk, Magnesia, Schwefelsäure usw.	55
Härtebestimmung des Wassers	66
Gewichtsanalytische Methode	66

	Seite
Seifentitration nach Faißt-Knauß-Clark	67
Verfahren von Wartha und Pfeifer	68
Blachers Kalium-Palmitat-Verfahren	71
Wasserreinigung	73
Berechnung der Reinigungszusätze	73
Die Kalk-Soda-Reinigung	74
Die Kalk-Natriumhydroxyd- bzw. Soda-Natriumhydroxyd-Reinigung	75
Die Permutit-Reinigung	77
Baryt-Reinigung	78
Grenzen der Wasserreinigung	78
Beurteilung eines Kesselspeisewassers	78
Kontrolle der Wasserreinigung	79
Kontrolle der Enthärtung	80
Wasserreinigungsversuch im kleinen	81
Wasserkorrektur	82
Praktische Prüfung der Brauchbarkeit eines Wassers	82

Chemische Hilfsstoffe der Textilveredelungsindustrie.

Säuren	83
Ammoniak und Ammoniaksalze	110
Natriumverbindungen	116
Kaliumverbindungen	151
Magnesiumverbindungen	159
Kalziumverbindungen	161
Bariumverbindungen	171
Aluminium- oder Tonerdeverbindungen	172
Chromverbindungen	182
Eisenverbindungen	192
Zinkstaub und Zinkverbindungen	197
Kupferverbindungen	201
Bleiverbindungen	204
Zinnverbindungen	206
Antimonverbindungen	214
Seltener angewandte Metallsalze	218
Verschiedene Verbindungen	219
Wasserstoffsuperoxyd, Glycerin, Anilinöl und Anilinsalz, Formaldehyd, Fettlöser, Lösungsmittel usw.	219
Gerbstoffe	229
Fette und Öle	238
Seifen	258
Türkischrotöl, Monopoleiseife usw.	277
Verdickungsmittel	289
Stärke, lösliche Stärke, Mehle, Dextrin und Dextrinierungsprodukte, Glykose, arabisches Gummi, Senegalgummi, Tragant, Pflanzenschleime, Leim und Gelatine, Albumin, Kasein usw.	289
Diastasepräparate	301
Aktivin	304
Schlichte- und Appreturmassen	306
Tabellen zur Untersuchung von Schlichten und Appreturen	308

Farbstoffe.

Untersuchung der Teerfarbstoffe in Substanz	314
Probefärbung	315
Chemische und physikalische Farbstoffprüfung	319
Ermittelung des Farbstoffcharakters	322
Chemische Methoden	323
Koloristische Methoden	324
Messung und Benennung von Farbtönen	325

	Seite
Untersuchung der Naturfarbstoffe in Substanz	326
Indigo	327
Blauholzextrakt	331
Rothholzextrakt, Gelbholzextrakt, Sandelholz, Quercitronextrakt, Orseille- extrakt, Cochenille, Curcumawurzel, Gelbbeeren usw.	334

Untersuchung veredelter und gefärbter Faser.

Faserschädigungen	336
Baumwollschädigung durch Oxyzellulosebildung	336
Kunstseidenschädigung durch Säurefraß	338
Wollschädigung	339
Aus der Färberei, Appretur usw. stammende Bestandteile und Rückstände auf der Faser	344
Fettgehalt, Kalkseifen, Zinkseifen, Seifengehalt, Säure- und Alkaligehalt, aktives Chlor und aktiver Sauerstoff, sulfidartige Schwefelverbindungen, Beizen auf der Faser, Appretur und Schlichte auf der Faser, Arsen auf der Faser	344
Bestimmung der Seiden-Erschwerung	357
Bestimmung der Erschwerung nach der Stickstoffmethode	359
Bestimmung der Erschwerung nach der Flußsäure-Methode	361
Bestimmung nach der Salzsäure-Kali-Abziehmethode	363
Aschenmethode	364
Bestimmung von Einzelbestandteilen der Seidenerschwerung	365

Bestimmung der Farbstoffe auf der Faser.

Untersuchungsschema nach Zänker und Rettberg	368
Untersuchungsschema nach Green	370
Bestimmung von Indigo auf der Faser	387
Physikalische Methoden der Farbstoffbestimmung auf der Faser, Spektro- skopie, Prüfung im ultravioletten Licht	388

Echtheitsprüfungen von Färbungen.

Lichtechtheit, Waschechtheit, Kochechtheit, Wasserechtheit, Reibechtheit, Bügelechtheit, Schwefelechtheit, Schweiß- echtheit, Alkali- und Straßenschmutzechtheit, Säurekoch- echtheit, Säureechtheit, Avivierechtheit, Beuchechtheit, Sodakochechtheit, Chlorechtheit, Superoxydechtheit, Mer- cerisiererechtheit, Bleichechtheit, Walkechtheit, Karbonisier- echtheit, Pottingechtheit, Dekaturechtheit, Seewasserech- theit usw. von gefärbter Baumwolle, Wolle, Seide, Viskosekunstseide, Azetatseide	391
Metallechtheit	421
Formaldehydechtheit, Schwefligsäureechtheit, Gasechtheit	422
Lagerechtheit	422

Anhang.

Atmengewichte, Grade Baumé für leichte Flüssigkeiten, Spannkraft und Temperatur des Wasserdampfes, Wertverhältnis einiger Materialien zu- einander, Thermometerskalen, Maße und Gewichte, Mischungsberech- nungen	425
--	-----

Sachverzeichnis	429
---------------------------	-----

Abkürzungen von Literaturangaben.

Hier nicht angeführte Zeitschriften und Werke sind im Text in allgemein verständlicher Weise abgekürzt.

Berl. Ber.	bedeutet:	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
Bull. Mulh.	„	Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse.
Chem.-Ztg.	„	Chemiker-Zeitung.
Dtsch. Färb.-Ztg.	„	Deutsche Färber-Zeitung.
Färb.-Ztg.	„	Färber-Zeitung (Lehne).
J. Text. Inst.	„	Journal of the Textile Institute.
Journ. Soc. Dy. & Col.	„	Journal of the Society of Dyers and Colourists.
Leipz. Mon. Text.	„	Leipziger Monatschrift für Textilindustrie.
Mell. Text.	„	Melliand Textilberichte (bzw. Textilberichte über Wissenschaft, Industrie und Handel 1920—1922).
Rev. gén. mat. col.	„	Revue générale des matières colorantes.
Textile Forschung	„	Textile Forschung, Zeitschrift des Deutschen Forschungsinstitutes für Textilindustrie in Dresden.
Ztschr. anal. Chem.	„	Zeitschrift für analytische Chemie.
Ztschr. ang. Chem.	„	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Ztschr. anorg. Chem.	„	Zeitschrift für anorganische Chemie.
Ztschr. Farb.-Ind.	„	Zeitschrift für Farbenindustrie.
Ztschr. Farb. u. Text. Ch.	„	Zeitschrift für Farben- und Textilchemie.
Ztsch. Farb. u. Text. Ind.	„	Zeitschrift für Farben- und Textil-Industrie.
Ztschr- ges. Text.	„	Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie.

Sonstige Abkürzungen im Text.

Kalt	bedeutet:	von gewöhnlicher Zimmertemperatur.
(Lackmus)	„	gegen Lackmustinktur als Indikator.
(Methylorange)	„	gegen Methylorange als Indikator.
(Phenolphthalein)	„	gegen Phenolphthalein als Indikator.
L. h. W.	„	Löslichkeit in heißem Wasser.
L. k. W.	„	Löslichkeit in kaltem Wasser.
Soda	„	kalzinierte, wasserfreie Soda.
T.	„	Gewichtsteile.
° (bei Temperaturangaben)	„	Grade Celsius.
bei t°	„	bei einer Temperatur von Graden Celsius.
%	„	Gewichtsprozente.
Std.	„	Stunde, Stunden.
Min.	„	Minute, Minuten.
Sek.	„	Sekunde, Sekunden.
std.	„	stündiger, -e, -es.
dest.	„	destilliertes usw.
Schm. P.	„	Schmelzpunkt.
Erst. P.	„	Erstarrungspunkt.
S. P.	„	Siedepunkt.

Bei Angaben über Auffüllung oder Lösung ist, wenn nichts anderes angegeben ist, stets zu verstehen: „mit“ bzw. „in dest. Wasser“. Sonstige Abkürzungen sind die allgemein üblichen.

Allgemeiner Teil.

Indikatoren.

Der praktische Analytiker sollte sich nur auf wenige, unentbehrliche Indikatoren beschränken. Als die besten Indikatoren in der Alkalimetrie und Azidimetrie sind das Phenolphthalein und das Methylorange zu empfehlen. Ersteres kommt vor allem für die schwachen Säuren, letzteres für die starken Säuren und alle Basen in Betracht. Als dritter Indikator käme noch die Lackmüstinktur in Frage.

Methylorange (freie Säure ist dem Natriumsalz vorzuziehen). Man löst 0,2—1 g in 1000 ccm heißem dest. Wasser, läßt erkalten und filtriert nötigenfalls. Man verwende bei der Titration stets möglichst geringe Mengen des Indikators, so daß eine schwach gelbliche Färbung auftritt, wozu etwa zwei Tropfen einer 0,1proz. Lösung auf 100 ccm ausreichen. Ferner titriert man kalt bis höchstens bei 30° C. Methylorange (MO) eignet sich zur Titration von starken Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure), von Phosphorsäure, schwefliger Säure u. a. Bei Phosphorsäure tritt der Umschlag von Rot nach Gelb ein, wenn ein Drittel der Säure neutralisiert ist: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Die primären Alkaliphosphate verhalten sich gegen MO also neutral, die sekundären und tertiären basisch. Bei der Titration der schwefligen Säure mit Natronlauge tritt Gelbfärbung ein, wenn die Hälfte der Säure neutralisiert ist: $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH} = \text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Das Bisulfit reagiert gegen MO also neutral. Die schwachen Säuren, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Borsäure u. a. reagieren, wenn in geringen Mengen vorhanden, auf MO nicht ein. Organische Säuren lassen sich mit diesem Indikator nicht titrieren. Die starken und schwachen Basen (Ätznatron, Ammoniak, Ätzkalk, Barythydrat, Magnesiumhydrat u. a.) lassen sich mit MO sehr genau titrieren; ebenso die Aminbasen (Methyl-, Äthylamin); die ganz schwachen Basen (Pyridin, Anilin, Toluidin u. dgl.) aber nicht. Salpetrige Säure zerstört das MO, kann deshalb nicht direkt mit demselben titriert werden. Versetzt man aber die salpetrige Säure mit einem Überschuß von Lauge, fügt dann MO hinzu und titriert den Alkaliüberschuß mit Säure zurück, so gelingt die Titration recht scharf. Methylorange kommt auch als Helianthin, Orange II, Tropäolin D, Poirriers Orange III, Dimethylanilinorange, Mandarinorange und Goldorange (z. T. als Natriumsalz) im Handel vor.

Phenolphthalein (PH). Man löst 1 g reines Phenolphthalein in 100 ccm 96proz. Alkohol und verwendet auf etwa 100 ccm Titrierflüssigkeit rund zwei Tropfen der Lösung. Ein Überschuß an Indikatorlösung beeinträchtigt nicht (wie bei MO) die Genauigkeit der Titration. Mit PH kann in der Kälte und in der Hitze gearbeitet werden. Es eignet sich ganz vorzüglich zur Titration von organischen und anorganischen Säuren, sowie von starken Basen. Ganz ungeeignet ist es für die Ammoniaktitration, wie überhaupt bei Gegenwart von Ammoniaksalzen. Gegen schwache Säuren (Kohlensäure, Borsäure usw.) ist es sehr empfindlich; man kann deshalb Soda u. dgl. nicht unmittelbar mit PH titrieren (s. a. u. Soda). Versetzt man die Lösung eines neutralen Alkalikarbonates mit PH-lösung, so tritt Rotfärbung ein; fügt man Salzsäure zu, so tritt (außer bei zu großer Verdünnung) Entfärbung ein, wenn die Hälfte der Soda neutralisiert ist: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$. Der Endpunkt ist aber unscharf und wird bei künstlicher Abkühlung schärfer. Versetzt man Phosphorsäure mit PH-lösung und titriert

mit Natronlauge, so tritt bleibende Rotfärbung ein, wenn $\frac{2}{3}$ der Phosphorsäure neutralisiert sind: $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Bei Arseniaten ist der Neutralisationspunkt bei der Bildung des sekundären Salzes (Na_2HAsO_4), bei Sulfiten bei der Bildung des normalen Salzes (Na_2SO_3), erreicht.

Lackmustinktur eignet sich zur Titration von organischen und starken anorganischen Säuren, von Alkali-, Erdalkalihydroxyden, von Ammoniak und von Karbonaten in der Hitze, nicht aber in der Kälte. Die Lösung ist zur Verhinderung von Schimmelbildung in Flaschen mit Wattestopfen aufzubewahren. Als Azolithmin wird besonders gereinigter Lackmusfarbstoff gehandelt.

Lackmoid. Man löst 0,2 g in 100 ccm Alkohol. Die Lösung färbt sich durch Säuren ziegelrot, durch Alkalihydroxyd allmählich violett und schlägt dann scharf in Blau um. Dieser Indikator wird bisweilen zur Titration von starken Säuren und Basen, auch von Ammoniak, nicht aber von salpetriger Säure und schwachen Säuren verwendet.

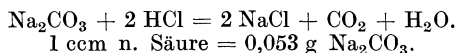
Titrierte Lösungen.

Die Titrierlösungen sind entweder Normal- bzw. Äquivalentlösungen oder Teilnormal- bzw. Mehrfachnormallösungen (z. B. halb-, zehntel-, $n/2$, $n/10$, $n/100$ usw.) oder aber empirisch eingestellte Lösungen von einem bestimmten Titer, z. B. 0,98-n., 1,05-n. usw. Zur Umrechnung der verbrauchten Kubikzentimeter Titrierlösung in Normallösung wird mit dem jeweiligen Koeffizienten multipliziert. Schließlich können die Lösungen auch so eingestellt werden, daß jeder Kubikzentimeter der Lösung einer bestimmten Menge der gesuchten Substanz entspricht, z. B. 0,1 mg N_2O_5 , 0,001 g Natriumhydrosulfit usw.

Zur Herstellung oder zur Kontrolle der titrierten Lösungen bedient man sich einer Urtitersubstanz oder Ursubstanz, von denen die nachfolgenden die empfehlenswertesten sind.

Urtitersubstanzen der Alkalimetrie und Azidimetrie.

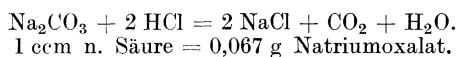
Soda, Na_2CO_3 . Soda ist die im reinen Zustande am leichtesten erhältliche Ursubstanz. Nach Lunge ist eine Soda von rein weißer Farbe, die sich in Wasser vollständig klar löst und die in Mengen von 1—2 g keine Reaktion auf Sulfat und keine Reaktion auf Chlorid (ev. nur eine Spur von Opaleszenz mit Silbernitrat) gibt, ohne weiteres als Ursubstanz von der Formel Na_2CO_3 brauchbar, wenn man dafür sorgt, daß kein Wasser und kein Überschuß von Kohlensäure darin vorhanden ist und die hierzu notwendige Erhitzung nicht so weit getrieben wird, daß Na_2O entsteht. Hierzu wird die Soda 20—30 Min. im Platintiegel unter öfterem Umrühren so weit erhitzt, daß der Boden des Tiegels glühend wird, die Soda aber nicht zum Sintern kommt. Nötigenfalls wird die Soda im Luft- oder Sandbade auf 270—300° erhitzt. Nach 20—30 Min. ist Gewichtskonstanz eingetreten. Zwischendurch wird zweckmäßig mit einem Platinspatel oder abgeflachten Glasstabe umgerührt. Die Soda wird am besten direkt in der Kälte gegen Methylorange als Indikator titriert, oder — umständlicher und nicht genauer — gegen Phenolphthalein und bei einem Überschuß von Säure, Auskochen der Kohlensäure und Rücktitrierung der überschüssigen Säure. Lunge bezeichnet die Soda als die sicherste, genaueste und billigste Ursubstanz der Azidimetrie und Alkalimetrie und erklärt diesen Weg zur Einstellung von Normalsäuren wegen der Anwendbarkeit des Methylorange als den einfachsten und schnellst auszuführenden.



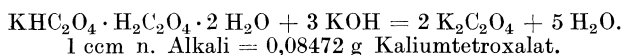
Natriumoxalat (Sörensen). Diese vorzügliche Ursubstanz ist von Sörensen und späterhin auch von Lunge wärmstens empfohlen worden. Sie wird von C. A. F. Kahlbaum in Berlin chemisch rein geliefert. Da sie nicht hydroskopisch ist und ohne Kristallwasser kristallisiert, verdient sie den Vorzug vor Oxalsäure, Kaliumtetraoxalat u. a. Zur Vorsicht muß die Handelsware bei 200—240° C getrocknet werden. Natriumoxalat kann gleichzeitig in der Azidimetrie und in der Oxydometrie benutzt werden. Für azidimetrische Zwecke wird das Natriumoxalat

mit aufgelegtem Deckel im Platintiegel vorsichtig erhitzt, wobei in $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Std. das Oxalat in Karbonat übergeht. Der geringe Kohlenrest wird durch stärkeres Erhitzen bei halbbedecktem Tiegel verbrannt.

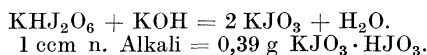
Lunge empfiehlt folgende Arbeitsweise. Ein genau abgewogenes Quantum des trockenen Natriumoxalates wird in einem Platintiegel, der in einem Asbestringe steht, über einer sehr kleinen Flamme $1\frac{1}{2}$ Std. lang, dann 50 Min. lang bei halb aufgesetztem Deckel bis alle Soda geschmolzen ist, zuletzt weitere 7 Min. bis zum Verbrennen der Kohle erhitzt. Nach dem Lösen der entstandenen Soda titriert Lunge direkt in der Kälte mit Salzsäure und Methylorange als Indikator. Nach Lunge ist das nach Sörensens Vorschrift von Kahlbaum hergestellte wasserfreie Natriumoxalat eine Ursubstanz von zuverlässigem Werte, welche bei einiger Übung und bei sorgfältigster Einhaltung der für seine Umwandlung in Natriumkarbonat gegebenen Vorschriften richtige Ergebnisse liefert und dem Kaliumtetroxalat und Kaliumbijodat, sowie allen anderen Ursubstanzen — mit Ausnahme der Soda — vorzuziehen ist.



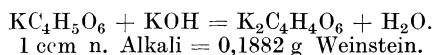
Kaliumtetroxalat. $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Weniger zuverlässig als vorstehende Ursubstanzen. Es muß mit Phenolphthalein titriert werden.



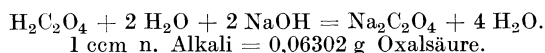
Kaliumbijodat. KHJ_2O_6 . Auch nicht so zu empfehlen wie die beiden ersten. Ein Vorzug des Präparates ist, daß es gleichzeitig für die Jodometrie als Ursubstanz benutzt werden könnte.



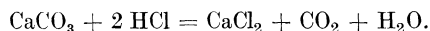
Kaliumbitartrat. Wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes ist es leicht rein erhältlich. Es wird aber nicht oft angewandt, weil es der vorzüglichen Soda gegenüber keine Vorzüge aufweist und nicht mit Methylorange titriert werden kann. Vorzüge dieser Ursubstanz sind die Eigenschaften des Kaliumbitartrates, ohne Kristallwasser zu kristallisieren und nicht hydropisch zu sein.



Oxalsäure. Eine der ältesten Ursubstanzen. Nach Bruhns¹ ist die Verwitterungsfähigkeit der Oxalsäure viel geringer als gemeinhin angenommen wird: sehr feine Kristalle, Hunderte von Stunden im Brutschrank bei 30 — 32° in offenen Gefäßen ausgelegt, hatten nicht die geringste Gewichtsabnahme erlitten. Zudem zeichnet sich die Oxalsäure noch besonders dadurch aus, daß sie als Urtitersubstanz für die Azidimetrie, Oxydimetrie und Jodometrie dienen kann.



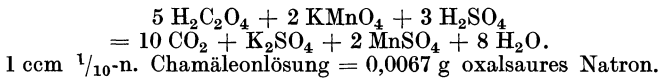
Kalkspat. CaCO_3 . Chemisch reiner Marmor oder natürlicher Kalkspat, isländischer Doppelspat, wurde früher häufig als Ursubstanz angewandt.



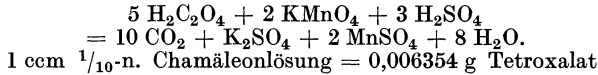
Urtitersubstanzen der Oxydimetrie.

Natriumoxalat (Sörensen). $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Das Natriumoxalat ergibt in der Oxydimetrie ebenso gute und zuverlässige Resultate wie in der Azidimetrie. Es wird heute als durchaus zuverlässige und leicht anwendbare, im Handel rein erhältliche Ursubstanz mit Vorliebe gebraucht und wie Oxalsäure titriert.

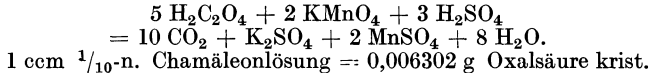
¹ Bruhns, Z. anal. Chem. 1916, 23. Chem. Ztg. 1917, S. 189 u. a.



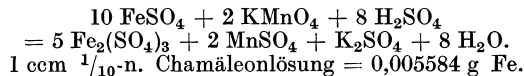
Kaliumtetroxalat. Weniger zu empfehlen.



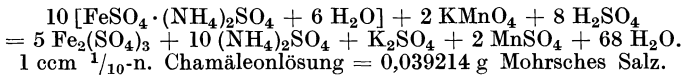
Oxalsäure. Chemisch reine Oxalsäure kann als gute Ursubstanz bezeichnet werden. Lunge bestimmt zunächst den Wirkungswert der Oxalsäure alkalimetrisch mit Natronlauge und stellt danach die Chamäleonlösung ein.



Metallisches Eisen. Reinsten Blumendraht wird häufig unbedenklich mit einem Wirkungswert von 99,6—99,8% angenommen. Nach Treadwell, Lunge u. a. haben hingegen manche Sorten Blumendraht einen Wirkungswert von über 100%. Auch elektrolytisch gewonnenes Eisen ist nicht immer unbedenklich, besonders käufliche Ware. Nur unter besonderen Bedingungen elektrolytisch hergestelltes Eisen kann als 100proz. Ware angenommen werden. — Am besten wird bei Verwendung einer käuflichen Ware der Wirkungswert ein für allemal vermittels einer Chamäleonlösung von bekanntem Gehalte festgestellt. Immerhin ist diese Einstellung mit Schwierigkeiten verknüpft und es sollte das metallische Eisen deshalb durch das Natriumoxalat ersetzt werden.

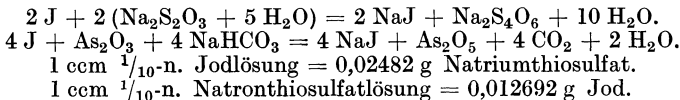


Ferroammonsulfat oder Mohrsches Salz $[\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}]$. Diese Verbindung ist eine der ältesten und bequemsten Ursubstanzen der Oxydometrie. Es ist nur schwer, das Präparat auf seine Reinheit zu kontrollieren.

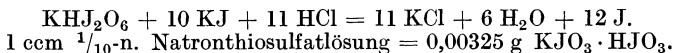


Urtitersubstanzen der Jodometrie.

Jod. Chemisch reines, nach bestimmten Vorschriften resublimiertes und über Chlorkalzium getrocknetes Jod ist heute noch als die meist gebräuchliche und als sehr zuverlässige Ursubstanz der Jodometrie anzusehen.



Kaliumbijodat. KHJ_2O_6 . Die Bijodatlösung muß jedesmal vermittels Thiosulfatlösung von bekanntem Wirkungswert eingestellt werden, die ihrerseits wieder nach reinem Jod eingestellt ist. Deswegen bietet dieses Präparat, gegenüber der Kontrolle mit reinem Jod, keine Vorteile und kann nicht empfohlen werden.



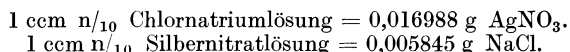
Urtitersubstanzen der Argentometrie.

Chlornatrium. NaCl . Chemisch reines Kochsalz gilt als zuverlässigste Ursubstanz in der Argentometrie (d. i. Titration mit Silberlösung nach Mohr u. a.).

Auch kann eine Kochsalzlösung mit Hilfe bekannter Silberlösung eingestellt werden.



Der geringste Überschuß von Silberlösung (Silbernitrat) wird durch neutrales Kaliumchromat (K_2CrO_4) als Indikator (= rötlichbraune Färbung) erkannt.



Als Indikator verwendet man nach Kolthoff zweckmäßig auf 100 ccm Titrierflüssigkeit etwa 1 ccm einer etwa $\frac{1}{3}$ -molaren Lösung von Kaliumchromat (= etwa 6,5 g Kaliumchromat in 100 ccm Wasser). Bei Titrationen von Rhodanlösungen mit Silber nach Volhard (s. Ammoniumrhodanür) wird der möglichst kleine Überschuß von Silberlösung mit $n/10$ Rhodanammoniumlösung zurücktitriert. Als Indikator dient hier Ferriammonsulfatlösung, die mit dem kleinsten Überschuß von Rhodanlösung in salpetersaurer Lösung rötlichbraunen Farbton erzeugt (Ferri-Rhodanreaktion).

Herstellung von Normallösungen mit de Haëns Fixanalsubstanzen.

Laboratorien, welche die Herstellung und Kontrolle der Normallösungen u. dgl. vermeiden wollen, bedienen sich gerne fertiger Titrierlösungen des Handels. Da die Versendung von größeren Mengen solcher Lösungen aber mit ziemlichen Kosten verknüpft ist, hat die Firma E. de Haën, Seelze vor Hannover, den Ausweg eingeschlagen, daß sie fertig dosierte Mengen (Bruchteile eines Äquivalentes, ganze Äquivalente usw.) von den zu Titrationen am häufigsten gebrauchten Stoffen unter der Bezeichnung „Fixanalsubstanzen“ in den Verkehr bringt. Der Inhalt der Ampullen oder Flaschen braucht dann nur unter Verwendung genauer Meßgeräte auf ein bestimmtes Volumen gelöst zu werden, um eine Lösung von bestimmter Normalität zu erhalten. Die Richtigkeit des Inhaltes der Ampullen oder Flaschen wird auf $\pm 0,2\%$ gewährleistet, wobei die wissenschaftliche Kontrolle Herrn Prof. Böttger unterliegt¹. Bei den Säuren und Laugen ist der Inhalt der Ampullen und der daraus bereiteten Lösungen nicht abhängig von den zur Titration zu benutzenden Indikatoren. Die Laugen sind aber nicht karbonatfrei; es muß daher ein Indikator benutzt werden, der auf Kohlensäure nicht reagiert (z. B. Methylorange). Oder es muß so titriert werden, daß vor der endgültigen Einstellung auf Neutralität mit einem kleinen Überschuß von Säure einige Min. gelinde gekocht wird, um die Kohlensäure auszutreiben. Dann wird nach dem Abkühlen der Indikator (z. B. Phenolphthalein) zugesetzt und auf schwache, bleibende Rötung austitriert. In den Jodampullen befindet sich nicht freies Jod, das mit Jodkalium zu lösen wäre, sondern eine Mischung von Jodid und Jodat, die beim Lösen unter Zugabe der entsprechenden Menge Säure ($\frac{1}{10}$ Äquivalent und etwas Überschuß von etwa 2%) Jod geben.

¹ Böttger W.: Ztschr. ang. Chem. 1922, 497; Apotheker-Ztg. 1928, Nr 18. S. a. Prospekte der Firma E. de Haën, Seelze/Hannover.

Die Firma E. de Haën liefert u. a. folgende Fixanalsubstanzen von $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{1}$ usw. Äquivalentwirkungswert: Natriumkarbonat, Natronlauge, Kalilauge, Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, Natriumoxalat, Natriumarsenit, Kaliumpermanganat, Silbernitrat, Jod, Thiosulfat, Natriumchlorid, Rhodanammonium usw. Die Vorteile des Arbeitens mit Fixanalsubstanzen sind u. a.: Genauigkeit des Titers auf 0,2%, schnelle Herstellung der Lösungen, stets frische Lösungen, Haltbarkeit der Ampullen, schneller und billiger Versand.

Herstellung der Fixanallösungen. Zur Herstellung der Lösungen ist ein besonderer Zertrümmerungsapparat erforderlich, der von der gleichen Firma mitgeliefert wird. Auf den Hals eines Meßkolbens setzt man mit Hilfe eines Gummiringes einen Auffülltrichter auf, in dessen Stiel sich ein gläserner Stoßdorn befindet. Das sorgfältig gereinigte Fixanalröhrchen (Ampulle), das in den Hals des Trichters eingeführt wird, besitzt zwei beulenartig nach innen gewölbte Stellen, die leicht zu durchstoßen sind: eine am Boden und eine am oberen zugeschmolzenen Ende. Läßt man das Röhrchen in den Trichter gleiten, so wird der Boden beim Auftreffen auf den Dorn zertrümmert. Ist der Inhalt des Röhrchens fest, so werden die Kristalle durch Rütteln aus dem Rohr entfernt. Ist die Hauptmenge des Rohrs entfernt, so hebt man etwas an, um an die obere Einbuchtung heranzukommen. Diese durchstößt man mit einem zweiten Glasdorn und spritzt mit einer Spritzflasche (mit angesetztem, nach oben gerichtetem Spritzröhrchen) das Fixanalröhrchen und den Trichter vollkommen aus. Bei trockenen Fixanalsubstanzen nimmt man eine trockene Apparatur, um ein Anhaften der Substanz zu vermeiden. Nach vollständiger Lösung, Auffüllung bis zur Marke und Durchschüttelung ist die Lösung fertig. Auch gibt man bei trockenen Substanzen (Soda, Natriumoxalat usw.) vorher etwa 100—200 ccm Wasser in den Kolben, um ein lästiges Anbacken der Substanz an den Kolbenwandungen zu verhindern. Beim Auflösen von Jodat ist besonders darauf zu achten, daß nichts in dem Hals des Trichters haften bleibt. Für $\frac{1}{10}$ -Normallösungen setzt man hierbei auch $\frac{1}{10}$ Äquivalent Säure mit einem Überschuß von etwa 2% zu.

Die Lösungen für n/l-Lösungen sind nicht in Ampullen, sondern in Glasstöpselflaschen von 100 g Inhalt abgefüllt und ergeben, mit dest. Wasser auf 1 l verdünnt, eine fertige Normallösung. Ein besonderer Zertrümmerungsapparat ist hier also nicht erforderlich. Die Stopfen sind mit geeignetem Fett abgedichtet. Beim Verdünnen wird die Bronkapsel entfernt, der Stopfen herausgenommen und mit Wasser in den Kolben abgespritzt. Schließlich wird der Flascheninhalt in üblicher Weise unter Benutzung eines größeren Trichters in den Meßkolben übergeführt, verdünnt, gut durchgeschüttelt, eventuell abkühlen gelassen und auf Marke aufgefüllt. Das Einfüllen von Salzsäure ist zur Vermeidung von Verlusten besonders vorsichtig vorzunehmen; es findet sonst eine Änderung des Titers über 0,2% hinaus statt.

Haltbarkeit der Fixanalsubstanzen. Die Haltbarkeit der Fixanalsubstanzen in den Originalampullen und -flaschen ist eine sehr gute. Selbst Laugen, die Glas etwas angreifen und leicht getrübt werden,

halten sich etwa 6 Monate. Bei stärkerer Trübung kann eine Änderung des Titors um 0,3% vor sich gehen. Durch Verwendung alkaliwiderstandsfähigen Glases wird die Haltbarkeit neuerdings sehr erhöht. Soll die Jodlösung über einen längeren Zeitraum benutzt werden, so empfiehlt es sich, zur Vermeidung von Jodverlusten, von einem Säurezusatz abzu- sehen und erst bei der Titration die erforderliche Menge Säure der Jodid-Jodatlösung zuzusetzen.

Gebrauchsanweisung. Die Ampulle (s. Abb. 1) läßt man nach sorgfältiger Reinigung mit der unteren Ausbuchtung a auf den Dorn d des Zertrümmerungsapparates z (s. Abb. 2) leicht auffallen. Der Boden wird durchbrochen. Nach Durchstoßung der Ausbuchtung b (Abb. 1) mittels eines beigegebenen Glasdornes entleert sich der Inhalt in den Meßkolben. Bei trockenen Substanzen verwendet man zweckmäßig gut getrocknete Apparatur und entleert die Hauptmenge der Substanz durch leichtes Rütteln in den mit Wasser beschickten Kolben. Zuletzt wird die Substanz mit einer Spritzflasche mit dest. Wasser in den Meßkolben abgespült usw. (s. a. o.).

Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.

Die Wasserstoffionenkonzentration oder Wasserstoffzahl ist das Maß für die Menge der Wasserstoffionen in einer Flüssigkeit und somit auch ein Maß für die Stärke der sauren oder alkalischen Reaktion dieser Flüssigkeit. Da die Werte hierfür stets Potenzen von 10 mit negativen Exponenten sind, rechnet man nach Sørensen allgemein mit den negativen Logarithmen dieser Werte und erhält auf diese Weise ganze Zahlen. Sørensen nennt diese Zahlen die Wasserstoffexponenten und bezeichnet sie mit P_H oder pH . Der Wasserstoffexponent einer vollkommen neutralen Lösung ist 7,07, der einer sauren Lösung ist kleiner und der einer alkalischen Lösung ist größer als 7,07. In Färbereikreisen hat man den Säuregrad der Arbeitsbäder schon lange durch die Zunge kontrolliert (Zungenprobe). Dafür gibt es nun genaue Methoden, die einen zahlenmäßigen Vergleich zulassen. Dort, wo eine wissenschaftliche Genauigkeit nicht erforderlich ist (wie meist in praktischen Fällen), benutzt man die abgekürzten Verfahren.

Man unterscheidet im wesentlichen zweierlei Verfahren zur Bestimmung der Wasserstoffzahl: 1. die elektrometrischen Methoden und 2. die kolorimetrischen Methoden. Erstere Methode ist eine rein physikalische, und es kann auf dieselbe hier nicht näher eingegangen

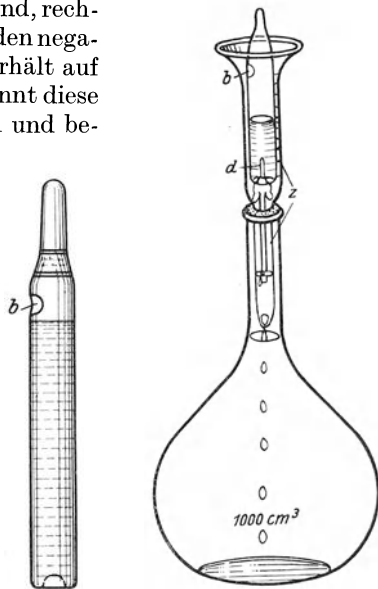


Abb. 1.

Abb. 2.

werden; auch ist sie für den praktischen Färber zu kompliziert und zeitraubend. Von den kolorimetrischen Methoden ist die Indikatorenmethode nach Sørensen (mit Pufferlösungen) am verbreitetsten. Das Prinzip dieser Methode ist folgendes.

Jeder Indikator zeigt bei extrem saurer bzw. bei extrem alkalischer Reaktion Grenzfarben, die sich durch weiteren Zusatz von Säure bzw. Alkali nicht mehr verändern. Das gesamte Gebiet zwischen diesen Grenzfarben nennt man das Umschlagsgebiet des Indikators, und die einzelnen Farbennüancen zwischen diesen Grenzfarben sind die Zwischenfarben oder Übergangsfarben. Die Farbenänderung innerhalb des Umschlagsgebietes ist bedingt durch eine Abnahme oder Zunahme der H-Ionen. Zur Bestimmung des P_H -Wertes einer Flüssigkeit wählt man unter den aufgestellten Indikatoren denjenigen aus, welcher mit der zu prüfenden Flüssigkeit eine Zwischenfarbe gibt. Durch Vergleich der so gefärbten Flüssigkeit mit einer mit demselben Indikator gefärbten Vergleichslösung ermittelt man den Wasserstoffexponenten, wobei natürlich erforderlich ist, daß der P_H -Wert der Vergleichslösung bekannt ist. Derartige Vergleichslösungen oder Puffergemische stellt man sich durch Mischen von geeigneten Stammlösungen her und bestimmt deren P_H -Wert mit der Wasserstoffelektrode. Sørensen hat nun eine ganze Reihe von Puffergemischen hergestellt und ihre P_H -Werte bestimmt. Bei Benutzung der Präparate und Vorschriften von Sørensen erübrigt es sich deshalb, die Puffergemische mit der Wasserstoffelektrode besonders zu eichen. Die Firma E. Merck, Darmstadt, bringt derartig geeichte Pufferlösungen und Arbeitsvorschriften heraus (s. z. B. die Broschüre von Merck, Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration mit Puffern). Mit Hilfe von geeigneten Indikatoren und Pufferlösungen von Merck ist man in der Lage, P_H -Werte von 1—12 zu bestimmen. Auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden, und es wird auf die genannte Broschüre verwiesen.

Universalindikator Merck. In Fällen, wo eine besondere wissenschaftliche Genauigkeit nicht erforderlich ist und wo auch die Sørensen'sche Puffermethode noch zu umständlich ist, wird der Universalindikator von Merck gute Dienste leisten; er ist für die meisten Fälle der Praxis genau genug und außerdem äußerst einfach zu handhaben. Man arbeitet wie folgt. Von der zu prüfenden Flüssigkeit gibt man 8 ccm in eine kleine Porzellanschale oder Palette, setzt 2 Tropfen Universalindikator zu und vergleicht die dadurch entstandene Farbe mit der Farbenskala. Die Zahlen unter den einzelnen Farben drücken unmittelbar die jeweiligen Wasserstoffexponenten für die Farben aus. Da die Farben der größeren Handlichkeit wegen nur in Zwischenräumen von P_H 0,5 zu 0,5 aufgezeichnet sind, müssen die Zwischenwerte geschätzt werden. Dies ist bei einiger Übung bis zu einer Genauigkeit von $P_H \pm 0,1$ möglich. Mit diesem Indikator kann man sämtliche Bestimmungen von P_H -Werten von 4—9 ausführen, bei denen es auf eine allzu große Genauigkeit nicht ankommt.

Gramme im Liter gelöst = normal (Gramm-Äquivalente)	meist gebraucht als	Urtiter- substanz	Oder ein- gestellt nach bekannter	Indikator
Schwefel- säure . . 49,038	$\frac{2}{1}, \frac{1}{1}, \frac{1}{2}, \frac{1}{10}$ n.	Natrium- oxalat, Soda	Natronlauge	Methylorange, Phenolphthalein
Salzsäure . . 36,468	$\frac{1}{1}, \frac{1}{10}$ n.	do.	do.	do.
Salpetersäure 63,018	$\frac{1}{1}$ n.	do.	do.	do.
Oxalsäure . . 63,029	$\frac{1}{1}, \frac{1}{5}, \frac{1}{10}, \frac{1}{100}$ n.	selbst	do. oder Chamä- leonlösung	Phenolphthalein
Natronlauge . 40,08 Kalilauge . . 56,108	} $\frac{2}{1}, \frac{1}{1}, \frac{1}{2}, \frac{1}{10}$ n.	Oxalsäure Weinstein	Schwefel- säure, Oxalsäure	Methylorange, Phenolphthalein
Sodalösung . 53,004		$\frac{1}{1}, \frac{1}{5}$ n.	selbst	Schwefel- säure
Ammoniak . 17,034	$\frac{1}{2}, \frac{1}{10}$ n.	Oxalsäure	do.	Lackmus, Methylorange
Silberlösung . 169,89 (Silbernitrat)	$\frac{1}{10}$ n.	Chlor- natrium	Chlor- natrium- lösung	neutr. Kalium- chromat
Kochsalz . . 58,46	$\frac{1}{10}$ n.	selbst	Silberlösung	do.
Chamäleon . 31,606 (Kaliumperman- ganat)	$\frac{1}{5}, \frac{1}{10}, \frac{1}{100}$ n.	Natrium- oxalat, Oxalsäure, Blumendraht	Oxalsäure- Ferrosalz- lösung	Autoindikator
Natriumthio- sulfat . . . 248,20	$\frac{1}{10}$ n.	Jod	Jodlösung, Kaliumbijo- datlösung	Stärkelösung
Jod 126,92	$\frac{1}{10}, \frac{1}{25}, \frac{1}{100}$ n.	selbst	Thiosulfat- lösung	do.
Arsenige Säure . . . 49,48	$\frac{1}{10}$ n.	Jod	Jodlösung	do.
Kalium- bichromat . 43,03	$\frac{1}{5}, \frac{1}{10}$ n.	Eisenoxydul- salz, Mohrsches Salz	Eisenoxydul- salzlösung	Ferrizyankalium
Rhodanam- monium . . 76,12	$\frac{1}{10}$ n.	Chlor- natrium	Silberlösung	Ferrisalzlösung

Häufig gebrauchte Lösungen, Spezial-Reagenzien, Spezial-Reaktionen¹.

Nachweis, Bestimmung von	Bezeichnungen nach Autoren	Darstellung der Lösungen, Verwendung, Ausführung der Reaktionen
Aldehyd	Liebig	Ammoniakalische Silberlösung. Wird durch Aldehyd reduziert.
	Neßler	S. u. Ammoniak-Nachweis. Aldehyd gibt mit dem Reagens einen braunen, in Cyankaliumlösung unlöslichen Niederschlag.
	Schiff	Eine mit Schwefligsäure (Schwefeldioxyd) gerade entfärbte wässrige Lösung von Fuchsin 0,25 : 1000. Das Reagens färbt sich mit geringen Mengen Aldehyd violettrot.
Alkali (bez. Ätzalkali)	Dobbin	5 g Jodkalium werden in 250 ccm Wasser gelöst und mit Quecksilberchloridlösung (1 : 20) bis zum bleibenden Niederschlag versetzt. Man filtriert, löst im Filtrat 1 g Chlorammonium, gibt so viel verdünnte Natronlauge zu, bis wieder ein bleibender Niederschlag entsteht, filtriert und füllt auf 1000 ccm auf. — Spuren Ätzkali (z. B. in Soda) färben das Reagens gelb.
Alkali (bzw. Ätzalkali) (in Seifen)	Stein	Wässrige Lösung von Quecksilberchlorid. Das Reagens gibt mit neutralen Seifen einen weißen, mit deutlich alkalischen einen gelben bis gelbroten Niederschlag.
Alkali (bzw. Ätzalkali)	Brunner	Eine Lösung von Nitroprussidnatrium erzeugt mit Ätzalkalien und alkalischen Erden eine intensiv gelbe Färbung, reagiert aber auf lösliche Karbonate und Bikarbonate nicht.
Alkali und Ammoniak	Bachmeyer	Tanninlösungen geben mit Ätzalkalien und Ammoniak rote bis rostbraune Färbung, die nach längerer Zeit in ein schmutziges Grün übergeht. Empfindlichkeitsgrenze: 1 : 1 000 000.
Ammoniak	Neßler	13 g Quecksilberchlorid (: 800 Wasser) werden allmählich mit 35 g Jodkalium versetzt, bis Niederschlag gelöst ist; alsdann wird wieder tropfenweise HgCl_2 -Lösung bis zum bleibenden Niederschlag zugesetzt, 160 g Kalihydrat darin aufgelöst, auf 1000 ccm aufgefüllt, absetzen gelassen und die klare Lösung abgossen. — Spuren Ammoniak erzeugen Gelbfärbung bis braunroten Niederschlag. — Oder man löst 10 g Quecksilberjodid in 5 g Jodkalium (: 50 Wasser) und gibt 20 g Natronhydrat (: 50) zu. S. a. u. Wasser. Nach Frerichs und Mannheim löst man 2,5 g Jodkalium und 3,5 g Quecksilberjodid in 3 ccm Wasser und setzt zu der Lösung 100 g 15proz. Kalilauge zu.

¹ Näheres s. in „Mercks Reagenzien-Verzeichnis“.

Nachweis, Bestimmung von	Bezeichnungen nach Autoren	Darstellung der Lösungen, Verwendung, Ausführung der Reaktionen
Arsen	Bettendorf	Arsenhaltige, farblose Lösungen geben je nach der vorhandenen Arsenmenge in der Kälte oder beim Erwärmen mit einer konzentrierten Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure eine bräunliche Färbung bis zu einem braunen Niederschlag. Man löst 100 g frisches Zinnchlorür mit Salzsäure von etwa 36% zu 1 l und läßt einige Tage stehen. Die Reaktion, die noch 0,001 g As_2O_3 im Liter anzeigt, tritt entweder sofort oder innerhalb $\frac{1}{2}$ Std. auf. An Reagens wird das fünffache Volumen der zu prüfenden Lösung verwendet, ev. warm bis kochend.
Arsen	Gutzeit	Die zu prüfende Substanz versetzt man in einem Reagensglas mit Zink und verdünnter Schwefelsäure. Das Probierrohr bedeckt man mit Filterpapier, das mit einer wässrigen Lösung von Silbernitrat (1 : 1) betupft ist. Bei Anwesenheit von Arsen färbt sich die betupfte Stelle gelb, nach dem Befeuchten mit Wasser schwarz.
Chlor (s. a. u. Salpetersäure)		Jodkalium — Stärkelösung. 5—10 g Ozonstärke werden in 400 ccm dest. Wassers heiß gelöst, einige Zeit zum Sieden erhitzt und auf 1000 ccm aufgefüllt. Mit etwas Jodkalium versetzt, scheidet freies Chlor aus der Lösung Jod aus, das sich durch Blaufärbung der Stärke zu erkennen gibt.
Chlor (s. a. u. Salpetersäure)	Genli	Jodzinkstärkelösung. 5 g Stärke werden in eine siedende Lösung von 20 g Chlorzink (in 100 ccm Wasser) gegeben, eine Stunde gekocht, verdünnt und unter Zusatz von 2 g Jodzink zu 1000 ccm verdünnt. S. a. u. Wasser, salpetrige Säure.
Chlor	Phelps	Eine Lösung von o-Tolidin in Essigsäure färbt sich bei Anwesenheit von Chlor gelb bis grün.
Chlorate (Chlorsäure)	Böttger Vitali	Flüssigkeiten, die Chlorsäure und Chlorate enthalten, werden auf Zusatz von Anilinsulfat und konzentrierter Schwefelsäure blau gefärbt. — Salpetersäure gibt dieselbe Reaktion.
Chlorate neben Nitraten		Nach Fällung ev. vorhandener Chloride und Salzsäure mit Silbersalz wird die Lösung zur Vertreibung von Ammoniak mit etwas Kalilauge, alsdann mit wenig Devardascher Legierung gekocht. Salpetersäure gibt sich durch Ammoniakentwicklung zu erkennen. Man filtriert vom Kupfer ab, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und versetzt mit Silbernitrat. Eine Fällung von Chlorsilber zeigt die Anwesenheit von Chlorsäure an.
Chromate (Chromsäure)	Barreswil Storer	Gibt man zu angesäuertem Wasserstoffsperoxyd etwas Äther und eine chromat- oder chromsäurehaltige Flüssigkeit, so färbt sich die wässrige Lösung vorübergehend blau (Perchromsäure). Beim Schütteln geht die blaue Farbe in den Äther über.

Nachweis, Bestimmung von	Bezeichnungen nach Autoren	Darstellung der Lösungen, Verwendung, Ausführung der Reaktionen
Chromate (Chromsäure)	Cazeneuve	Mit Salzsäure angesäuerte Chromsäurelösung wird mit pulverisiertem Diphenylkarbazid prachtvoll violett gefärbt. Empfindlichkeitsgrenze = 1 : 1 000 000. Soll wesentlich empfindlicher sein als vorstehende Reaktion.
Eiweiß	Brücke (Biuretreaktion)	Koaguliertes Eiweiß übergießt man mit einer sehr verdünnten Kupfersulfatlösung, entfernt letztere, sobald das Koagulum damit durchtränkt ist und bringt das Gerinnsel in mäßig verdünnte Natronlauge. Bei Anwesenheit von Eiweiß nimmt es dabei eine veilchenblaue Färbung an. Eiweißlösungen liefern entsprechend gefärbte Lösung (s. a. u. Schlichte- und Appreturmassen).
	Millon (Hager) (Nickel)	Nach Nickels Vorschrift löst man 1 ccm Quecksilber in 9 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,5), verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und zieht die klare Lösung für den Gebrauch ab. Hager löst 10 g Quecksilber in 25 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,185) und 25 ccm Wasser lauwarm; diese Lösung mischt er mit in Digestionswärme bewirkter Lösung von 10 g Quecksilber in 22 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,3). Das Reagens gibt beim Erwärmen mit Eiweißlösungen einen ziegelroten Niederschlag.
	Adamkiewicz	1 Vol. konz. Schwefelsäure und 2 Vol. Eisessig. Eiweiß wird beim Erwärmen rotviolett.
Glukose (Traubenzucker, Maltose)	Fehling Violette Barfoed	a) Eine wässrige Lösung von 34,64 g Kupfersulfat : 500 ccm. b) 173 g Seignettesalz (weinsaures Kalium-Natrium) und 150 ccm Kalilauge spez. Gew. 1,41 : 500 ccm. 100 ccm der Kalilauge vom spez. Gew. 1,41 enthalten = 56,3 g KOH. Vor dem Gebrauch mischt man gleiche Volumina a und b. Das Reagens wird beim Kochen mit Glukoselösungen unter Abscheidung von rotem Kupferoxydul entfärbt. 1 ccm Reagens = 0,005 g Glukose. Empfindlichkeitsgrenze = 1 : 500. Violette: a) 34,64 g Kupfersulfat : 500 ccm. b) 200 g Seignettesalz und 130 g Natriumhydroxyd : 500 ccm. a und b werden zum Gebrauch in gleichen Volumenmengen gemischt. Nach Barfoed werden 13,3 g Kupferazetat in 2 g Eisessig und 200 g Wasser gelöst. Die Lösung reduziert die Zucker bereits in der Kälte, nur Maltose in der Wärme.
Glycerin	Kohn	Die Reaktion beruht auf der bekannten Umwandlung des Glycerins in Akrolein, das sich beispielsweise durch Erhitzen der eingedampften glyzerinhaltigen Lösung mit Natriumbisulfat bildet und am charakteristischen stechenden Geruch erkannt werden kann.

Nachweis, Bestimmung von	Bezeichnungen nach Autoren	Darstellung der Lösungen, Verwendung, Ausführung der Reaktionen
Jodzahl	v. Hübl	a) Eine Lösung von 25 g Jod in 500 ccm Alkohol (95proz.). b) Eine Lösung von 30 g Quecksilberchlorid in 500 ccm Alkohol (95proz.). Zum Gebrauche mischt man gleiche Volumina. Die Einstellung geschieht gegen $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung. Nach v. Hübl werden die Lösungen gemischt aufbewahrt, aber nicht vor 48std. Stehen nach der Mischung gebraucht und der Titer bei jedem Gebrauch durch Kontrollversuch festgestellt (s. a. u. Fette).
Jodzahl	Wijss	Man löst 0,2—0,5 g Substanz in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff und gibt 25 ccm Wijssche Lösung hinzu. Nach 1 Std. setzt man 20 ccm 10proz. Kaliumjodidlösung und 100 ccm Wasser zu und titriert mit $n/10$ Thiosulfatlösung das unverbrauchte Jod zurück. Der Titer der Wijsschen Lösung ist jedesmal durch einen blinden Versuch zu ermitteln. Herstellung der Wijsschen Lösung: 7,96 g Jodtrichlorid und 8,67 g Jod sind auf dem Wasserbade in reinstem Eisessig zu 1 l zu lösen (s. a. u. Fette und Öle, Jodzählbestimmung).
Mineralsäure (freie)	Hager Huber	Wässrige Lösung von Ammonmolybdat und Ferrozyankalium. Dieses Reagens gibt mit Lösungen, die freie Salz-, Salpeter-, Schwefel-, Phosphor-, Arsen-, schweflige und phosphorige Säure enthalten, eine rötlichgelbe bis dunkelbraune Färbung (oder Trübung), welche auf Zusatz von Alkali verschwindet.
Mineralsäure (in Essigsäure)	Föhring	Erhitzt man Schwefelzink mit verdünnter Essigsäure (3—5proz.), so tritt nur bei Anwesenheit von Mineralsäuren Geruch nach Schwefelwasserstoff auf.
Phosphorsäure	Fresenius	Molybdatlösung 1. 150 g Ammonmolybdat werden zu 1000 ccm mit Wasser gelöst, mit 1000 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) verrührt, einige Tage stehen gelassen und vom Bodensatz abgossen.
	Wagner	Molybdatlösung 2. 150 g Ammonmolybdat und 400 g Ammonnitrat werden zu 1000 ccm gelöst, mit 1000 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,19) gemischt, 24 Std. lang bei 35° C stehen gelassen und filtriert.
	Schultze†	Molybdatlösung 3. 850—900 g Ammoniummolybdat und 1700—1800 ccm konzentriertes Ammoniak (spez. Gew. 0,91) werden zu 10 l gelöst und in 10 l Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) gegossen. Man läßt 1 Tag stehen und filtriert. Ammoniummagnesiumchlorid: Man löst 110 g Magnesiumchlorid und 140 g Chlorammonium in 700 ccm 8proz. Ammoniak und 1300 ccm Wasser. Nach mehrtägigem Stehen wird die Lösung filtriert.

Nachweis, Bestimmung von	Bezeichnungen nach Autoren	Darstellung der Lösungen, Verwendung, Ausführung der Reaktionen
Rhoda- nver- bindungen	Colasanti	Gibt man zu einer stark verdünnten Lösung einer Rhoda- nverbindung eine 20proz., alkoholische α -Naphthollösung und ohne zu schütteln das doppelte Volumen konzentrierte Schwefelsäure, so entsteht an der Berührungsfläche ein smaragdgrüner Ring. Beim Schütteln färbt sich die Mischung violett.
Salpeter- säure	Boussingault (Indigo- Reaktion)	Beruht auf der Zerstörung der Indigosulfosäure durch Salpetersäure. In der Regel wird hierzu reines Indigotin in rauchender Schwefelsäure gelöst und so verdünnt, daß 1 ccm der Lösung 0,001 g N_2O_5 entspricht. Zur Einstellung der Indigolösung dient chemisch reines Natrium- oder Kaliumnitrat. 1,872 g Kaliumnitrat: 1000 ccm gelöst; 1 ccm = 1 mg N_2O_5 .
	Hofmann (Diphenyl- amin-Reak- tion)	Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure (1 : 100). Schichtet man über dieses Reagens eine Lösung, die Spuren Salpetersäure oder Nitrat enthält, so entsteht ein blauer Ring und beim Umschütteln eine intensive, nicht haltbare blaue Lösung. — Auch wird Diphenylamin in verdünnter heißer Schwefelsäure gelöst, z. B. 2 g Diphenylamin in 100 ccm Schwefelsäure (1 : 1) und 300 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. 0,05 mg Stickstoff im Liter gibt noch deutlich die Reaktion, welche auch durch salpetrige Säure, Chlor, Chlorsäure, unterchlorige Säure, Selensäure, Superoxyde, Ferrisalze (in bestimmter Konzentration), Schwefelsäure-anhydrid, besonders hergestellte Schwefelsäure und andere Oxydationsmittel hervorgerufen wird. Nach Caron fügt man am besten zu 1 Vol. der Salpeterlösung $2\frac{1}{2}$ Vol. des Reagens, das nur 2 mg Diphenylamin in 100 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure gelöst enthält.
Salpeter- säure (neben Chlorsäure)	Treadwell (Zinkreduk- tion in alkalischer Lösung)	Kocht man eine Nitratlösung mit Zinkstaub und einem Alkali, so findet Ammoniakbildung statt. Viel schneller als Zink wirkt die Devardasche Legierung auf Zusatz eines einzigen Tropfens Natronlauge. — Die Reaktion eignet sich vortrefflich, um Salpetersäure neben Chlorsäure nachzuweisen.
Salpeter- säure	Lunge-Lwoff (Bruzin- Reaktion)	Lösung von 0,2 g Bruzin in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Die zu prüfende Lösung wird mit dem dreifachen Volumen konzentrierter reiner Schwefelsäure versetzt und 1 ccm der Bruzinlösung hinzugefügt, wobei eine rote Färbung auftritt, die schnell in Orange-, dann langsamer in Zitronen- oder Goldgelb und schließlich in Grün- gelb übergeht. S. a. u. Wasser, Salpetersäure.

Nachweis, Bestimmung von	Bezeichnungen nach Autoren	Darstellung der Lösungen, Verwendung, Ausführung der Reaktionen
Salpeter- säure	Richmont Desbassin (Zonen- reaktion)	Lösung von 1 T. Ferrosulfat in 2 T. verdünnter 7—8proz. Schwefelsäure. Die mit konzentrierter Schwefelsäure gelöste oder gemischte Substanz gibt bei Anwesenheit von Salpetersäure oder Nitraten beim Überschichten mit dem Reagens die bekannte Zonenreaktion (Salpetersäurenachweis des Deutschen Arzneibuches). — Oder man löst die Substanz in möglichst wenig Wasser, fügt kalt gesättigte Ferrosulfatlösung hinzu und unterschichtet vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure. Bei Gegenwart von Salpetersäure wird an der Berührungszone die Braunfärbung zum Vorschein kommen. — Salpetrige Säure gibt mit der schwach-sauren Ferrosulfatlösung, ohne Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure, dieselbe Reaktion.
Salpeter- säure (neben salpetriger Säure)	Piccini	Eine konzentrierte Lösung wird mit konzentrierter Harnstofflösung versetzt und mittels einer Pipette mit verdünnter Schwefelsäure unterschichtet. Dabei findet unter Verbrauch der salpetrigen Säure eine lebhaftere Stickstoffentwicklung statt, die nach wenigen Minuten aufhört. Hat die Gasentwicklung aufgehört und ist alle salpetrige Säure verbraucht, so weist man die Salpetersäure mit Diphenylamin nach, oder reduziert mit metallischem Zink zu salpetriger Säure und weist mit Jodkaliumstärkekleister nach. S. a. u. Wasser, salpetrige Säure.
Salpetrige Säure	Trommsdorf Fresenius	Versetzt man Wasser mit Jodzinkstärkelösung (oder Jodkaliumstärkelösung) und Schwefelsäure, so entsteht bei Anwesenheit von salpetriger Säure eine Blaufärbung. Chlor gibt dieselbe Reaktion, ebenso Wasserstoffsperoxyd, Ozon, Halogenoxydverbindungen und Ferrisalze. Beim Ansäuern mit Phosphorsäure statt mit Schwefelsäure stören Ferrisalze nicht. — Metaphenylendiamin ist ein weiteres vorzügliches Reagens auf salpetrige Säure. S. a. u. Wasser, Salpetersäure.
	Griß Jlosvay Lunge	Der einwandfreieste Nachweis der salpetrigen Säure ist der, welcher auf der Farbstoffbildung beruht, da keine andere Substanz dieselben zu bilden vermag. 1. 0,5 g Sulfanilsäure : 150 cem verdünnter Essigsäure, 2. 0,2 g festes α -Naphthylamin kocht man mit 20 cem Wasser, gießt die farblose Lösung von dem Rückstand ab, versetzt sie mit 150 cem verdünnter Essigsäure und gießt dann beide Lösungen zusammen. Die Mischung hält sich gut. Wenn sie sich doch rot färbt, so schüttelt man mit Zinkstaub und filtriert. — Etwa 50 cem des Wassers versetzt man mit 2 cem des obigen Reagens, rührt um und läßt 5—10 Min. stehen, wobei die geringsten Spuren salpetriger Säure sich durch deutliche Rotfärbung der Flüssigkeit zu erkennen geben.

Nachweis, Bestimmung von	Bezeichnungen nach Autoren	Darstellung der Lösungen, Verwendung, Ausführung der Reaktionen
Salpetrige Säure	Riegler Vaubel	0,02—0,03 g Naphthionsäure oder Naphthionat werden nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit der zu prüfenden Flüssigkeit geschüttelt und dann mit Ammoniak oder Sodalösung alkalisch gemacht. Bei Gegenwart von salpetriger Säure findet Rotfärbung statt. Durch Überschichtung mit Ammoniak kann man die Ringprobe anstellen.
Schwefel- alkalien	Béchamp	0,4proz., wässrige Lösung von Nitroprussidnatrium. Das Reagens gibt mit verdünnten Lösungen von Schwefelalkalien (noch empfindlicher auf Zusatz von Ätzkali) eine purpurrote Färbung. Empfindlichk. = 1 : 10000. — Schwefelwasserstoff (SH-Ionen) gibt nicht die Reaktion, wohl aber auf Zusatz von Natronlauge (S-Ionen).
	Lassaigne	Lösung von 10 g Bleiazetat in 100 ccm Wasser, der so viel Kalilauge zugesetzt wird, daß sich das entstandene Bleihydroxyd eben wieder löst. Schwefelalkalien erzeugen Schwärzung bis schwarzen Niederschlag. — Auch zur Unterscheidung von Wolle und Seide zu gebrauchen.
Meta- Zinnsäure	Bayerlein	Man löst 1 g As_2O_3 in 200 ccm Wasser und setzt 15 Tropfen Salzsäure (spez. Gew. 1,12) zu. Beim Überschichten mit diesem Reagens wird die Mischungszone durch Metazinnverbindungen getrübt.

Gespinnstfasern.

Nachstehend werden nur die wichtigsten chemischen und färbereichen Erkennungs- und Trennungsvorgänge der verbreitetsten Gespinnstfasern wiedergegeben¹. Zu den nachstehend aufgeführten Reaktionen, insbesondere Farbenreaktionen, wird noch besonders bemerkt, daß sie nicht immer alle eindeutig auftreten, daß vielmehr von verschiedenen Beobachtern mitunter entgegengesetzte Aufzeichnungen gemacht worden sind.

¹ Über die Mikroskopie der Gespinnstfasern, s. u. a.: Heermann: Mechanisch- und physikalisch-technische Textiluntersuchungen; Herzog A.: Die mikroskopische Untersuchung der Seide und Kunstseide; Herzog A.: Die Unterscheidung der Flachs- und Hanffaser; v. Höhnel: Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe; Wiesner: Die Rohstoffe des Pflanzenreiches u. a. m.

Qualitative, chemische und färbische Unterscheidungen und Trennungen von Gespinnstfasern.

Pflanzliche (vegetabilische) und tierische (animalische) Fasern.

a) Verbrennungserscheinungen. Pflanzliche Faserstoffe verbrennen leicht, riechen dabei brenzlich-säuerlich (etwa wie verbrennendes Papier), geben wenig (und schnell kohlefreie) Asche von der Struktur des ursprünglichen Fadens, und die Verbrennungsdämpfe röten feuchtes, neutrales Lackmuspapier. Tierische Fasern verbrennen langsam unter reichlicher Kohleausscheidung und verbreiten dabei einen, sehr vielen stickstoffhaltigen Verbindungen (Horn, Haaren, Klauen usw.) eigenen Geruch. Die Verbrennungsdämpfe röten feuchtes Kurkumapapier. Die Asche der Tierhaare nimmt ein aufgeblähtes Aussehen an.

b) Verhalten gegen Alkalien. Ätznatron und Ätzkali lösen die tierischen Fasern mehr oder weniger leicht auf. Wolle löst sich in etwa 5, Seide in 10—15 Min. bei Wasserbadtemperatur in mehrprozentigen Lösungen auf; Tussahseide widersteht der völligen Lösung sehr lange und teilt sich ganz allmählich in Elementarteilchen (Einzelfibrillen) auf, ohne eine richtige Lösung zu geben. Baumwolle und Leinen sind in Ätznatron unlöslich außer gewissen Oxyzellulosen u. a., Hanf wird gelb, Jute braun.

c) Verhalten zu Salpetersäure. Kochende verdünnte Salpetersäure färbt Wolle (weniger die Seide) gelb, während pflanzliche Fasern farblos bleiben. Rauchende Salpetersäure färbt verholzte Pflanzenfasern gelb bis braun (Jute).

d) Verhalten zu Salpeter-Schwefelsäure. Nitriersäure von gleichen Volumina konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure löst Seide in 15 Minuten völlig auf, färbt Wolle gelb bis gelbbraun und läßt Pflanzenfasern ungefärbt.

e) Verhalten zu Farbstoffen. Saure Farbstoffe (z. B. Säurefuchsin, Pikrinsäure usw.) färben tierische Fasern (Aufkochen in schwach-saurer Lösung und Auswaschen) deutlich an, während pflanzliche Fasern ungefärbt bleiben. — Auch basische Farbstoffe (z. B. Fuchsin u. a. m.) färben tierische Fasern ohne Vorbeize direkt an, während Pflanzenfasern ungefärbt bleiben oder (nach gründlichem Auswaschen) nur angeschmutzt erscheinen.

f) Dreapers Reagens zur gleichzeitigen Unterscheidung von Wolle und Seide: 2 g Bleiazetat werden in 50 ccm Wasser gelöst und mit 2 g Ätznatron in 30 ccm Wasser versetzt. Die Mischung wird aufgeköcht, nach dem Abkühlen auf 60° C mit 0,3 g Fuchsin, in 5 ccm Alkohol, versetzt und zu 100 ccm aufgefüllt. (Das Fuchsin kann durch 2 g Pikrinsäure ersetzt werden.) In dieser Lösung wird eine Probe des Fasermaterials 2 Min. bis nahe zum Sieden erhitzt, dann gespült und (bei Verwendung von Fuchsin) in verdünnter Ameisen- oder Essigsäure bei 70° erwärmt. Nach dem Trocknen erscheint die Seide (eventuell unter dem Mikroskop erkennbar) rot (bei Pikrinsäure gelb), Wolle schwarz oder dunkelbraun, pflanzliche Fasern (einschließlich Kunstseide) farblos.

Die Aminosäureprobe von Lecompte vereinfacht Dreaper wie folgt. $\frac{1}{2}$ g Natriumnitrit, in 10 ccm Wasser, wird mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und die Probe hierin 2 Min. gekocht; trotz des Kochens tritt Diazotierung ein. Hierauf wird die Probe in eine alkalische Lösung von Beta-Naphthol gebracht und diese ebenfalls zum Kochen erhitzt. Pflanzenfaser bleibt hierbei farblos. Wolle wird (falls bleihaltige Naphthollösung verwendet wird) schwarz, edle Seide (Maulbeerseide) wird dunkelrot, wilde, ungebleichte Seide (Tussahseide) braun bis braunrot.

g) Rosanilinprobe. Wird Tier- und Pflanzenfaser in eine heiße, ammoniakalische Rosanilinlösung getaucht, einige Sekunden darin belassen und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gespült, so erscheint die Tierfaser (Wolle mehr als Seide) rot, während die Pflanzenfaser ungefärbt bleibt. Die farblose Rosanilinlösung wird erhalten, indem man zu einer kochenden Fuchsinlösung tropfenweise bis zur Entfärbung Ätznatron zusetzt und dann filtriert.

h) Naphtholprobe. Etwa 0,01 g reine Faser wird mit 1 ccm Wasser und 2 Tropfen einer alkoholischen, 15—20proz. α -Naphthollösung versetzt, 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und umgeschüttelt. Liegt eine Pflanzenfaser vor, so tritt tiefviolette Lösung auf; liegt eine Tierfaser vor, so tritt gelblich- bis rötlichbraune Färbung ein (wobei Wolle ungelöst bleibt, Seide gelöst wird). — Nimmt man Thymol statt Naphthol, so wird die Lösung (besonders beim Verdünnen) rotviolett.

Je nachdem nun, ob die Faser in Lösung geht oder nicht, und welche Färbung auftritt, kann auf die anwesende Faser geschlossen werden (Molisch):

Violett-färbung:		Schwache oder keine Färbung:	
Faser löst sich sofort auf	{ Pflanzenfaser, ev. mit Seide.	Faser löst sich sofort	{ Seide.
Faser löst sich teilweise auf	{ Pflanzenfaser mit Wolle, ev. auch mit Seide.	Faser löst sich nicht	{ Wolle.
		Faser löst sich teilweise	{ Wolle und Seide.

Reine Zellulose und verholzte Faser.

a) Chlorzinkjodlösung färbt reine Zellulose einheitlich rötlich bis blauviolett. Verholzte Fasern zeigen keine einheitliche Färbung. Nach v. Höhnel wird zu einer Lösung von 1 T. Jod und 5 T. Jodkalium eine solche von 30 T. Chlorzink in 14 T. Wasser zugesetzt (s. a. Chlorzinkjodlösung unter „Mercerisierte Baumwolle“). Nach Herzberg löst man a) 20 g Chlorzink in 10 ccm Wasser, b) 2,1 g Jodkalium und 0,1 g Jod in 5 ccm Wasser, vermischt beide Lösungen, läßt absitzen, filtriert, gibt noch ein Blättchen Jod zu und bewahrt vor Licht geschützt auf.

b) Jodschwefelsäuremischung. Einerseits wird 1 g Jodkalium in 100 ccm Wasser gelöst und Jod im Überschuß zugesetzt, so daß ein Teil des Jodes ungelöst am Boden bleibt. Die Lösung hält sich nicht

unbeschränkt lange und muß von Zeit zu Zeit erneuert werden. Andererseits werden zu 2 Vol. reinsten Glycerins + 1 Vol. dest. Wassers langsam unter Abkühlung 3 Vol. konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. — Die zu prüfende Faser wird auf dem Objektträger mit einigen Tropfen der Jodlösung betupft, nach einiger Zeit der Überschuß durch Fließpapier vorsichtig entfernt und 1—2 Tropfen der Schwefelsäuremischung zugesetzt. Bei reiner Zellulose tritt rein blaue Färbung und keine Quellung ein; verholzte Fasern werden gelb gefärbt. — Die Lösungen müssen vorher durch einen blinden Versuch auf ihren Wirkungswert geprüft werden.

c) Phlorogluzinfärbung u. a. m. 10proz. alkoholische Phlorogluzinlösung und konzentrierte Salzsäure erzeugen auf verholzter Faser deutliche Rotfärbung; wässrige Lösung von Indol und hierauf Salzsäurezusatz erzeugt auf verholzter Faser Rotfärbung; schwefelsaures oder salzsaures Anilin und eventuell nachträglicher Zusatz von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure gibt mit verholzter Faser goldgelbe Färbung; Naphthylaminchlorhydrat bewirkt in diesem Falle Orangefärbung.

d) Kupferoxydammoniak. v. Höhnel bereitet das Reagens wie folgt: Eine Lösung von Kupfersulfat wird mit Ammoniak versetzt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, gut gewaschen und durch kräftiges Auspressen zwischen Filtrierpapier von der überschüssigen Flüssigkeit möglichst befreit. Der noch feuchte Kuchen wird in möglichst wenig konzentriertem Ammoniak aufgelöst und gut verschlossen im Dunkeln aufbewahrt. Statt mit Ammoniak kann man auch mit Natronlauge, die sich aber schwerer auswäscht, fällen. Kupferoxydammoniak löst trockene Baumwolle sofort; Zellulose, schwach verholzte Fasern (Hanf) quellen stark auf oder lösen sich; stark verholzte Fasern quellen kaum auf. Um die charakteristischen Quellungserscheinungen unter dem Mikroskop zu beobachten, legt man die Faser am besten in Wasser ein, saugt das überschüssige Wasser ab und läßt das Reagens auf dem Objektträger vom Rande zutreten. Mercerisierte (auch stark gebleichte, mit Natronlauge behandelte) Baumwolle, der die charakteristische Kutikula fehlt, zeigt nicht jene eigenartigen Formveränderungen wie das rohe Baumwollhaar. Vielmehr kann man nur ein ganz gleichmäßiges Anquellen der Faser ohne merkliche Verkürzung derselben, sowie ohne darmartige Windungen oder Faltenbildung des Innenschlauches beobachten.

e) Rutheniumrot (Rutheniumoxychloridammoniak) färbt reine Zellulose und gut gebleichte Pflanzenfasern nicht an, wohl aber rohe Fasern, Ligno-, Pekto- und Oxyzellulosen (s. a. S. 21 und 28).

Oxyzellulose und Hydrozellulose.

Unter „Oxyzellulose“ versteht man Umwandlungsprodukte der Zellulose, die durch Einwirkung von Oxydationsmitteln (besonders in der Bleicherei) aus Zellulose entstehen. Die Oxyzellulose ist aber kein einheitlicher Körper, tritt immer in Begleitung von unveränderter Zellulose auf und enthält daneben oft auch Hydrozellulose, die z. T. die gleichen Reaktionen liefert wie Oxyzellulose. Nachweis und Bestimmung von Oxyzellulose ist eine in der Prüfungstechnik und Fabrikkontrolle sehr

häufig gestellte Aufgabe. Von sehr zahlreichen, in der Literatur angegebenen Reaktionen auf Oxyzellulose sind viele nicht immer zuverlässig. In der Praxis werden vor allem folgende Reaktionen zum Nachweis von Oxyzellulose benutzt.

Qualitativer Nachweis von Oxyzellulose (Hydrozellulose).

a) Alkalisches Kochen oder Dämpfen. Kocht man oxyzellulosehaltige Ware (z. B. Baumwollwaren) mit 3proz. Natronlauge etwa 5 Min., so färbt sie sich mehr oder weniger gelb oder gelblich. Die Färbung kann auch durch Hydrozellulose oder durch Wachs- und Pektinstoffe (besonders bei nicht durchgebleichten Bastfasern, wie Leinen) verursacht werden. Auch durch Dämpfen (Freiberger) wird oxyzellulosehaltige Ware gelblich bis gelbbraun.

b) Fehlingsche Lösung. Man kocht die Ware mit einer mit gleicher Menge Wasser verdünnter Fehlingscher Lösung (s. S. 12) etwa 3—5 Min. und spült. Ausscheidungen von Kupferoxydul auf der Faser (bräunlichrote Färbung) deutet auf Anwesenheit von Oxy- oder Hydrozellulose (s. w. u. Schwalbes „Kupferzahl“).

c) Neßlers Reagens. Die Probe wird bei gewöhnlicher Temperatur in Neßlers Reagens (s. S. 10) eingelegt. Bei Gegenwart von Oxyzellulose färbt sich die Ware grau, gelbgrau, orangegräu. Auch kann die Ware mit dem Reagens einfach betupft werden. In der Praxis wird diese Prüfung auch zur Beurteilung der Dämpf- und Bügelechtheit angewandt.

d) Ammoniakalische Silberlösung. Man versetzt 10 ccm n/10-Silbernitratlösung mit 5 ccm Natronlauge (10proz.) und dann mit 5 ccm 25proz. Ammoniak. In diese Lösung wird die Probe bei Zimmertemperatur und vor Licht geschützt eingelegt. Bei Gegenwart von Oxy- oder Hydrozellulose färbt sich die Ware innerhalb 15 Minuten gelbbraun. Ein Vergleichsversuch mit Normalware, die innerhalb einer Stunde ungefärbt bleibt, ist zu empfehlen. Beim Erwärmen der Silberlösung auf 50° wird die Reaktion beschleunigt.

e) Methylenblaufärbung (s. a. w. u. Methylenblauzahl). Basische Farbstoffe wie Methylenblau, Safranin u. a. färben Oxyzellulose ohne Vorbeize deutlich an. König und Huhn¹ legen die zu prüfende Faser in überschüssige 0,05—0,1proz. Methylenblaulösung etwa 20 Min. kalt ein, saugen ab, waschen und digerieren dann wiederholt in siedendem Wasser, bis die Faser fast keinen Farbstoff mehr an das Wasser abgibt. Reine Zellulose wird schnell entfärbt oder nahezu entfärbt, während Oxyzellulose den Farbstoff hartnäckig festhält. Thies färbt die genetzten Fasern in 0,1proz. Methylenblaulösung bei 90—100°, digeriert dann in heißem Waschwasser und vergleicht mit den Kolorimetern. Nach den so erhaltenen Färbungen lassen sich selbst schwächere Oxydationsvorgänge sehr genau verfolgen.

Nach Knecht² färbt sich auch mit verdünnter Schwefelsäure behandelte Baumwolle durch Methylenblau deutlich an. Diese Färbung soll nicht von Oxy-

¹ König und Huhn, Bestimmung der Zellulose in Holzarten und Gespinnstfasern, Z. Farben-Ind. 1912. S. 17.

² Knecht, Nach Chem.-Zbl. 1922, II, S. 162.

zellulose, sondern von durch Reduktion der Schwefelsäure gebildetem und in der Faser waschecht fixiertem Schwefel herrühren. (Auch Chardonnnet-Kunstseide soll Spuren Schwefel fixiert enthalten.) Solche schwefelhaltige Zellulose und Oxyzellulose werden durch Abkochen mit verdünntem Alkali und darauf folgenden Färbeversuch mit einem geeigneten direkten Farbstoff unterschieden, indem Oxyzellulose durch diese Behandlung wieder Affinität zu direkten Farbstoffen erlangt (s. weiter unter f).

f) Diaminblaufärbung. Im Gegensatz zu den basischen Farbstoffen wird Oxyzellulose durch bestimmte substantive Farbstoffe, z. B. durch Diaminblau 2B, sehr wenig angefärbt; sie übt gewissermaßen eine abstoßende Wirkung gegenüber diesen Farbstoffen aus, während Zellulose deutlich oder stark angefärbt wird.

Weniger durchgearbeitet bzw. schwieriger auszuführen und deshalb weniger zuverlässig sind noch folgende Reaktionen:

g) Phenylhydrazinprobe. Man setzt einer wässrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin Natriumazetat zu und erwärmt die Probe in dieser Lösung. Bei Gegenwart von Oxyzellulose tritt meist eine zitronengelbe Färbung (Bildung von Hydrazon bzw. Osazon) auf.

h) Fuchsin-schweflige Säure (Schiffsches Reagens, erhalten durch Einleiten von schwefliger Säure in eine 0,1proz. Fuchsinlösung bis nahe zur Entfärbung) färbt Oxyzellulose rötlich an, während reine Zellulose ungefärbt bleibt.

i) Anilinschwarzbildung. Oxyzellulosehaltige Ware zeigt nach Schwalbe beim Aufdrucken von Vanadin-Anilinschwarz sehr träge Schwarzentwicklung. Umgekehrt fixiert Oxyzellulose leicht Metallbeizen. Nach dem Einlegen von oxyzellulosehaltiger Baumwolle in verdünnte Vanadinlösung (1 : 10000), Waschen, Trocknen und Aufdrucken von metallfreier Anilinschwarzmasse zeigt Oxyzellulose im Gegensatz zu reiner Zellulose lebhaftere Schwarzentwicklung.

k) Rutheniumrot soll oxyzellulosehaltige Baumwolle im Gegensatz zu reiner Zellulose stark anfärben (s. a. reine Zellulose und verholzte Fasern, S. 19).

l) Kongorotprobe. Färbt man nach Knaggs reine und oxyzellulosehaltige Zellulose mit Kongorot an und bläut durch wenig Säurezusatz an, so wird beim Spülen mit Wasser die reine Zellulose schnell wieder rot, während die oxyzellulosehaltige Zellulose noch länger blau bis blauschwarz bleibt. Ein Blindversuch mit Normalzellulose ist auch hier zu empfehlen.

m) Phlorogluzinprobe. Neuerdings wird von Götze¹ eine abgeänderte Phlorogluzinprobe für den Nachweis von Oxyzellulose in Baumwolle u. ä. empfohlen. Die Probe wird mit Salzsäure von 26,6% im Reagenzglas übergossen und mit einigen Tropfen alkoholischer Phlorogluzinlösung 1 Min. gekocht, man läßt noch 1 Min. stehen und beobachtet die etwaige Rotfärbung. Normal gebleichte Baumwolle zeigt keine Rotfärbung, überbleichte Baumwolle je nach dem Grade des Oxyzellulosegehaltes, mehr oder weniger deutliche bis tiefe Rotfärbung.

¹ Götze, Über den Nachweis und die Bestimmung von Oxyzellulose. II. Mitt., Seide. 1926, S. 429, 472. Mitt. Kref. Textilforsch.-Anst. 1926.

**Echte und unechte (durch Färben anderer Sorten nachgeahmte)
Mako-Baumwolle (Jumel-Baumwolle).**

a) Ein großer Teil der echten Makobaumwolle, die sich auch makroskopisch vielfach durch einen deutlichen bräunlich- bis rötlichgelben Farbton auszeichnet, zeigt nach A. Herzog bei der mikroskopischen Untersuchung in Molischs Flüssigkeit (gleiche Vol. konzentriertes Ätzkali und konzentriertes Ammoniak) auffallend viel gelb und gelbbraun gefärbte Inhaltsbestandteile (Eiweißreste). Andere Baumwollsorten, ebenso imitierte Makobaumwolle, zeigen nur wenig solcher gefärbter Inhaltsbestandteile und keine auffallende Lokalisation der Färbung. Die unbeschädigten Einzelfasern messen bei echter Mako etwa 30—39 mm in der Länge (Stapellänge) und etwa 25 μ in der Breite; die Haarbreite zeigt ferner große Gleichmäßigkeit. Die meisten Fasern zeigen in Kali-Ammoniak typische Mercerisationsformen (walzenförmige Gestalt).

b) Unechte, durch Dämpfen erzeugte Mako gibt nach Erban bei kurzem Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 T. Salpetersäure 36° Bé: 10 Wasser) ein viel satteres Chamois als echte Mako und verliert nicht den Rotstich, während Mako rein gelbstichig wird und den Rotstich verliert.

c) Unechte, mit Eisensalzen hergestellte Mako (Eisenchamoisfärbung) gibt mit Salzsäure und gelbem Blutlaugensalz die bekannte Eisenreaktion (Berlinerblau-Färbung); echte Mako gibt diese Reaktion nicht.

d) Unechte, mit Schwefelfarbstoffen kremierte Mako liefert beim Kochen mit Zinksalz und Salzsäure Schwefelwasserstoffreaktion mit Bleipapier. Echte Mako wird nur entfärbt oder heller, gibt aber keine Schwefelwasserstoffreaktion.

e) Unechte, mit substantiven Farbstoffen kremierte Mako erzeugt, mit konzentrierter Schwefelsäure auf weißem Porzellan über-gossen, mehr oder weniger bunte Färbungen. Echte Mako liefert keine auffallende Verfärbung.

Baumwolle und Leinen (Flachsfaser).

a) Schwefelsäureprobe nach Kindt. Gut von Appret und Schlichte gereinigte Faser wird je nach der Dicke $\frac{1}{2}$ —2 Min. in konzentrierte Schwefelsäure gelegt, mit Wasser gespült, mit den Fingern schwach zerrieben, in verdünntes Ammoniak gelegt und getrocknet. Baumwolle ist durch die Schwefelsäure gallertartig gelöst, durch Zerreiben und Abspülen entfernt worden, während das Leinen wenig verändert erscheint.

b) Baumölprobe. Die Faser wird in Baumöl getaucht und das überschüssige Öl durch gelindes Pressen mit Fließpapier entfernt. Leinen bekommt ein gallertartiges, durchschimmerndes (etwa geöltem Papier ähnliches) Aussehen, während Baumwolle unverändert bleibt. Auf dunklem Untergrund erscheint die Leinenfaser deshalb dunkel, die Baumwollfaser hell.

c) Rosolsäureprobe. Wenn man Leinen mit alkoholischer Rosolsäurelösung und dann mit konzentrierter Sodalösung behandelt, so erscheint es rosa gefärbt, während Baumwolle ungefärbt bleibt.

d) Methylenblauprobe nach Behrens. Die Faser wird in warmer Methylenblaulösung gefärbt und dann in sehr viel Wasser gespült. Durch fortgesetztes Waschen wird die Baumwolle entfärbt, während das Leinen noch deutlich gefärbt erscheint. In einem früheren Stadium zeigt die Baumwolle ein von der Farbe der Flachsfaser verschiedenes Grünblau, das besonders bei Lampenlicht wahrnehmbar ist.

e) Zyaninprobe nach A. Herzog. Die Faser wird während einiger Min. in lauwarmer, alkoholische Zyaninlösung eingelegt, dann mit Wasser gespült und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die Baumwolle wird völlig entfärbt, während die Flachsfaser zu der gleichen Zeit noch eine deutliche Blaufärbung zeigt. Ähnlich verhalten sich die beiden Fasern zu alkoholischer Fuchsinlösung.

f) Kupferprobe nach A. Herzog. Eine von Appret usw. gereinigte Probe wird 10 Min. in 10proz. Kupfervitriollösung gelegt, von den anhaftenden, überschüssigen Kupfersalzen unter dem Strahl der Wasserleitung befreit und die so gewaschene Probe in eine 10proz. Ferrozyankaliumlösung eingelegt. Leinenfasern färben sich kupferrot an, während Baumwollfasern ungefärbt bleiben.

Baumwolle und Kapok.

Baumwolle wird durch Anilinsulfat (0,27 g : 30 g Wasser) nicht, Kapok alsbald deutlich gelb gefärbt; Baumwolle wird durch Jod-Schwefelsäure meist blau, Kapok gelb bis gelbbraun; durch Jod-Jodkali wird Baumwolle dunkelbraun, Kapok kaum gelblich angefärbt; Baumwolle wird durch Phlorogluzinsalzsäure mattviolett, Kapok wird rotviolett; Baumwolle wird durch Chlorzinkjodlösung rötlich blau, Kapok gelb; Baumwolle wird durch alkoholische Fuchsinlösung (1 Std. in 0,01 g Fuchsin : 30 g Alkohol + 30 g Wasser eingelegt) fast gar nicht angefärbt, Kapok wird lebhaft rot; Baumwolle bleibt durch Chlorlösung und Ammoniak (einige Min. in Chlorwasser eingelegt, dann ausgequetscht und mit Ammoniak übergossen) weiß, Kapok wird rötlich angefärbt.

Kapok ist äußerlich durch Glanz und großes Volumen gekennzeichnet, besitzt große Elastizität gegen Zusammendrücken und geringe Netzfähigkeit in Wasser. Er wird deshalb vorzugsweise zum Füllen von Kissen und Polsterwaren, insbesondere als Korkersatz für Schwimmwesten und -gürtel verwendet. Nach Cross und Bevan vermag eine Schwimmweste, die 700 g Kapok enthält, etwa 10,5 kg Beschwerung zu tragen, nach 72std. Eintauchen noch 7,2 kg und nach 192 Std. noch 0,9 kg. Zur schnellen Bewertung eignen sich nach Cross und Bevan folgende drei Bestimmungen nebeneinander: 1. Phlorogluzinreaktion (je geringer die Rotfärbung, desto besser die Qualität), 2. mikroskopische Prüfung (je gleichmäßiger der Durchmesser, desto besser die Qualität), 3. Schwimmfähigkeit auf wässrigem Alkohol von 0,928 spez. Gew. (je langsamer Netzung und Untertauchen stattfindet, desto besser die Qualität).

Jute, Leinen, Hanf¹.

a) Phlorogluzin-Salzsäure färbt Jute als stark verholzte Faser intensiv rot, Leinen gar nicht, Hanf höchstens spurenweise rosa.

¹ S. a. A. Herzog, Die Unterscheidung der Flachs- und Hanffaser.

b) Die Cross-Bevansche Jutereaktion (Blauschwarzfärbung beim Einlegen der Faser in ein Gemisch gleicher Vol. von n/10 Ferrichlorid- und n/10 Ferrizyankaliumlösung) ist nach Haller nicht für Jute und Lignozellulosen charakteristisch, sondern tritt auch bei einzelnen Baumwollsorten auf (*Gossypium hirsutum*, var. *religiosa*, sogenannte Khakibaumwolle).

c) Beim Einlegen in ein Chromsäuregemisch (Chromkali, überschüssige Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser) zeigen Flachs- und Hanffasern bei der in einigen Minuten beginnenden Quellung verschiedene Auflösungserscheinungen, besonders in bezug auf die Innenhaut.

d) Die Quellungserscheinungen mit Kupferoxydammoniak bei Flachs und Hanf unterscheiden sich in sehr charakteristischer Weise untereinander. Die Quellungsbilder bei Hanf treten nicht so rein und klar hervor wie bei Flachs; der Vorgang verläuft bei Hanf auch langsamer. Die Unterschiede sind mikroskopisch zu beobachten.

e) Die von Behrens, Korn, Bartunek u. a. angegebenen mikrochemischen Farbenreaktionen sind nicht immer eindeutig und nach A. Herzog entbehrlich.

Unterscheidung der wichtigsten Rohpflanzenfasern durch Gruppenreagenzien nach Haller¹.

Rohfaser	Jod-Reagenzien	Ruthenium-rot	Phlorogluzin-Salzsäure	Mäulesche Reaktion ²	Eisenchlorid + Ferrizyankalium
Gruppe 1: Baumwolle	Zellulose-Reaktion	keine Färbung	keine Färbung	keine Reaktion	keine Färbung
Gruppe 2: Nessel-, Flachs-, Ginsterfaser	„	rot	„	„	„
Gruppe 3: Hanf, Typha-, Lupinenfaser	„	„	blaßrosa	„	„
Gruppe 4: Samenhaare von <i>Eriophorum</i> (Wollgrasarten)	gelbbraun	keine Färbung	keine Färbung	„	hellblau
Gruppe 5: Samenhaare von <i>Gossypium hirsutum</i> <i>religiosa</i> (Khakibaumwolle)	„	rot	„	„	blau
Gruppe 6: Jutefaser	„	„	rot	positive Reaktion	„

¹ Haller, Färb.-Ztg 1919, S. 29.

² Einwirkung von Kaliumpermanganat, dann von Ammoniak.

Baumwolle und mercerisierte Baumwolle.

a) Kupferoxydammoniak-Quellung. Werden diese Fasern mit Kupferoxydammoniak, dem sogenannten Kuoxam behandelt, so treten bei mercerisierter Baumwolle die charakteristischen Kutikular-Einschnürungen der gequollenen Faser nicht mehr auf, vielmehr tritt ein ganz gleichmäßiges Anquellen der Faser ohne Verkürzung derselben ein. Ebenso werden keine darmartigen Windungen und Faltenbildungen des Innenschlauches beobachtet wie bei Baumwolle.

b) Langesche Chlorzinkjodreaktion¹. Als Reagens benutzt Lange eine Lösung von 5 g Jodkalium und 1 g Jod in 12—24 ccm Wasser, gemischt mit 30 g Chlorzink in 12 ccm Wasser. Die zu untersuchende Probe wird 3 Min. in diese Mischung und dann in Wasser eingelegt. Die Haltbarkeit der hierbei beobachteten Blaufärbung steht im geraden Verhältnis zum Mercerisationsgrad. Ristenpart stellte nach dem Mercerisieren mit verschieden starken Natronlaugen folgende Entfärbungszeiten fest. 5proz. Lauge: 2 Min., 10proz. Lauge: 8 Min., 15proz. Lauge: 35 Min., 20proz. Lauge: 6 Std., 25proz. Lauge: 10 Std. — Gefärbte Ware wird erforderlichenfalls vor der Reaktion mit Chlorkalklösung von 1—2° Bé, Hydrosulfit, Zinnsalz-Salzsäure o. ä. entfärbt oder ausreichend aufgehellt.

c) Hübner² verwendet eine ähnliche Chlorzinkjodlösung. Er löst einerseits 1 g Jod und 20 g Jodkalium in 100 ccm Wasser, andererseits 280 g Chlorzink in 300 ccm Wasser und gibt zu 100 ccm der letzteren Chlorzinklösung 10—15 Tropfen der Jod-Jodkaliumlösung zu. In diese Mischung werden die vorher genetzten und zwischen Filtrierpapier abgepreßten Muster eingelegt. Die mercerisierte Baumwolle färbt sich um so tiefer an, je vollständiger die Mercerisation vor sich gegangen war; unmercerisierte Baumwolle bleibt ungefärbt.

d) Hübnersche Jod-Jodkalilösung. Außer obiger Chlorzinkjodlösung benutzt Hübner noch eine einfache Jod-Jodkalilösung (20 g Jod in 100 ccm gesättigter Jodkaliumlösung gelöst). Die Muster werden einige Sekunden in diese Lösung eingelegt und dann gewaschen. Die nichtmercerisierte Baumwolle wird schnell entfärbt, während die mercerisierte Baumwolle, je nach dem Grade der Mercerisation, mehr oder weniger lange schwarzblau bis blau bleibt.

e) Knecht³ benutzt die verschiedene Verwandtschaft der gewöhnlichen und der mercerisierten Baumwolle zu substantiven Farbstoffen, um Mercerisation und Mercerisationsgrad nachzuweisen bzw. zu bestimmen. Mit Natronlauge vom spez. Gew. 1,05 mercerisierte Baumwolle fixiert z. B. 1,77% Benzopurpurin 4B, mit solcher vom spez. Gew. 1,35 behandelte Baumwolle 3,66% des gleichen Farbstoffes. Der auf der Faser fixierte Farbstoff kann entweder durch Vergleich mit Typfärbungen oder, nach Knecht, durch heiße Titration mit Titanchlorür ermittelt werden. Letzteres geschieht unter Einleiten von Kohlensäure in die

¹ H. Lange, Färb.-Ztg 1903, S. 68; Chem.-Ztg 1903, S. 735.

² Hübner, Chem.-Ztg 1908, S. 220.

³ Knecht, Ztschr. ang. Chem. 1909, S. 249.

Flüssigkeit und Rücktitration des Titanchlorürüberschusses in der Kälte mit Eisenalaun unter Benutzung von Rhodankalium als Indikator.

Meunell¹ behandelt die Probe vor dem Ausfärben erst 2 Min. bei gewöhnlicher Temperatur in einem Gemisch von 320 ccm Schwefelsäure von 54° Bé und 260 ccm Formaldehyd 40proz. Die Probe wird dann gut gewaschen und mit verdünnter Sodalösung neutralisiert. 0,1% substantiver Farbstoff (z. B. Chlorazolreinblau GW) färbt nun in kochender, schwach sodaalkalischer Lösung die mercerisierte Baumwolle 8mal stärker an als die nichtmercerisierte.

f) Behandelt man mit Benzopurpurin, Kongorot oder anderen säureempfindlichen Farbstoffen gefärbte Faser in einem Bade mit allmählich steigendem Säuregehalt, so wird die nichtmercerisierte Baumwolle längst blau sein, wenn die mercerisierte Baumwolle noch rot, höchstens rotviolett ist. In dieser Beziehung verhält sich mercerisierte Baumwolle, die gewissermaßen die Funktion einer Base übernimmt, gerade umgekehrt wie Oxyzellulose, die die Funktion einer Säure übernimmt (s. u. Oxyzellulose, Versuche von Knaggs).

g) David und Co.² erkennen den Mercerisationsgrad einer Baumwolle, indem sie das zu prüfende Muster noch einmal mercerisieren und die etwaige Anfärbesteigerung der Faser durch substantive Farbstoffe beobachten. Eine Stelle des Gewebes wird im ausgespannten Zustande mit 40° Bé, eine andere mit 20° und eine dritte Stelle mit 13° Bé starker Natronlauge benetzt und — immer im gespannten Zustande — gründlich gewaschen, schwach gesäuert, wieder gewaschen und schließlich mit substantivem Farbstoff, z. B. Kongorot o. ä., ausgefärbt. Die mit Lauge benetzten Stellen nehmen dann eine dunklere Färbung an, wenn das Gewebe vorher nicht bzw. mit entsprechend schwächerer Lauge mercerisiert war. Besteht das Gewebe zum Teil aus mercerisierten, zum Teil aus nichtmercerisierten Garnen, so stellen sich entsprechende Farbtonunterschiede heraus; war das Gewebe mit entsprechend starker Lauge mercerisiert, so laufen die Töne unmerklich ineinander. Nach Ristenpart ist dieses Verfahren nur mit gewissem Vorbehalt zu verwenden.

h) Vieweg³ bestimmt den Mercerisationsgrad, indem er den Prozentgehalt an Ätznatron bestimmt, der von der Baumwolle aus einer 2proz. Natronlauge aufgenommen und durch Titration der Lauge vor und nach dem Schütteln der Baumwolle in der Lauge ermittelt wird. Er fand so für reine Zellulose 1% NaOH, beim Mercerisieren mit 4proz. Lauge ebenfalls 1%, mit 8proz. Lauge 1,4%, mit 12proz. Lauge 1,8%, mit 16proz. Lauge 2,8% und bei mit 32proz. Lauge mercerisierter Baumwolle 2,9% NaOH in der Faser wieder. Nach anderen Forschern gibt das Verfahren die feineren Unterschiede des Mercerisationsgrades nicht genau genug wieder.

i) Schwalbe bestimmt ferner aus dem Grade der Hydroskopizität den Gehalt an Hydratzellulosen und, da mercerisierte Baumwolle eine Art Zellulosehydrat oder Hydratzellulose ist, kann so in analoger Weise der Mercerisationsgrad ermittelt werden. Er fand z. B. bei Verband-

¹ Meunell, J. Text.-Inst. 1926, S. 247.

² David & Co., Färb.-Ztg 1908, S. 11.

³ Vieweg, Papier-Ztg 1909, S. 149.

watte 6,1% Feuchtigkeit, bei mit 8proz. Lauge mercerisierter Baumwolle 7,7%, mit 16proz. Lauge 10,7%, mit 24proz. Lauge 11,3% und bei mit 40proz. Lauge mercerisierter Baumwolle 12,1% Feuchtigkeit.

k) Ferner benutzt Schwalbe¹ die gesteigerte Hydrolysierbarkeit der mercerisierten Baumwolle zur Bestimmung des Mercerisationsgrades. Infolge der eintretenden Hydrolyse der Baumwolle gewinnt letztere reduzierende Eigenschaften, die mit Fehlingscher Lösung gemessen werden und als „Kupferzahl“ zum Ausdruck kommen können. Etwa 3 g der Probe werden a) mit 250 ccm 5proz. Schwefelsäure im Rührkolben unter Rückfluß 15 Min. gekocht (hydrolysiert). Nach der Neutralisation mit 25 ccm Natronlauge von entsprechender Stärke wird die Kupferzahl bestimmt, indem die Baumwolle mit 100 ccm Fehlingscher Lösung $\frac{1}{4}$ Std. gekocht, das ausgeschiedene Kupfer elektrolytisch bestimmt und auf 100 g Versuchsmaterial berechnet wird. Der so erhaltene Wert wird als „Hydrolysierzahl“, HZ, oder als unkorrigierte Hydrolysierzahl bezeichnet. Von diesem Betrag zieht man b) die Kupferzahl der betreffenden Zellulose (vor der Hydrolyse) ab, d. h. diejenige Menge Kupfer, die von 100 g Versuchsmaterial ohne vorhergehende Hydrolyse bei $\frac{1}{4}$ std. Kochen mit Fehlingscher Lösung niedergeschlagen wird. Nachdem der Zellulosebrei über Asbest abgesaugt und ausgewaschen ist, wird er durch $\frac{1}{4}$ std. Erwärmen mit 30 ccm 6,5proz. Salpetersäure auf dem Wasserbade vom Kupfer befreit und die Kupferlösung elektrolysiert. Der so erhaltene Wert a—b wird als wahre oder „korrigierte Hydrolysierzahl“, auch als „Hydrolysiertdifferenz“, HD, oder Hydrolysiergeschwindigkeit bezeichnet. Die Hydrolysiergeschwindigkeit, die durch die Differenz der Kupferzahl vor und nach dem Hydrolysieren zum Ausdruck kommt, läßt ohne weiteres erkennen, ob Hydratzellulose vorliegt oder nicht. So fand Schwalbe z. B. folgende Kupferzahlen nach der Hydrolyse:

3,3	für	gewöhnliche	Verbandwatte	(Kupferzahl vor der Hydrolyse: 1,1),
3,2	n.	Behandeln	mit	8proz. Lauge („ „ „ „ 1,0),
5,0	„	„	„	16proz. „ („ „ „ „ 1,3),
6,0	„	„	„	24proz. „ („ „ „ „ 1,2),
6,5	„	„	„	40proz. „ („ „ „ „ 1,9).

l) Schließlich sucht Haller² den Mercerisationsgrad der Baumwolle durch Feststellung des Schwarzgehaltes von Kongofärbungen nach Ostwald zu bestimmen.

Rohe und veredelte (gebleichte, mercerisierte usw.) Pflanzenfasern.

Im allgemeinen sind gebleichte usw. Pflanzenfasern von den rohen schon äußerlich durch die Weiße und Reinheit sofort zu unterscheiden. Die mercerisierte Baumwolle ist insbesondere auch nach den auf S. 25 besprochenen Verfahren genauer zu erkennen. Weitere Erkennungsverfahren sind z. B. noch folgende.

¹ Schwalbe, Ztschr. ang. Chem. 1910, S. 924; 1914, S. 567. Die Chemie der Zellulose. S. 625.

² Haller, Mell. Textilb., 1926, S. 65.

a) Glimmverfahren. Rohe Baumwolle glimmt nach dem Anbrennen eines Fadens mittels einer Flamme einige Zeit deutlich nach, wenn man die Flamme durch eine scharfe Ruckbewegung der Hand zum Erlöschen bringt und hinterläßt meist etwas voluminösere und kohlige Asche. Gebleichte und mercerisierte Baumwolle glimmt nicht weiter, wenn sie nicht besonders präpariert ist; ihre Asche ist auch weniger voluminös und meist ganz weiß.

b) Zur Unterscheidung von rohem Flachs- und Hanfgarn von gebleichtem Material dient mitunter der Aschengehalt, der durch Kochen mit Wasser erhaltene Extraktgehalt, das Färbevermögen des wässrigen, schwach angesäuerten Auszuges gegenüber weißer Wolle und der mittels Tetrachlorkohlenstoff o. ä. erhaltene Extraktgehalt (Fett, wachsartige Körper). Nach Angaben der Literatur enthalten Rohgarne: 0,6—1,2% Asche, 1,3—2% Fett (bzw. Tetrachlorkohlenstoff-Extrakt), 3—4% Wasserextrakt von sehr starkem Anfärbevermögen zu Wolle. Ausgelaugte Garne enthalten: 0,6—0,8% Asche, 1,2—1,5% Fettextrakt, 1—2% Wasserextrakt von geringem Anfärbevermögen zu Wolle. Gebleichte Garne enthalten: etwas weniger Asche und Fettstoffe als die vorhergehenden, 0,6—1,5% Wasserextrakt von sehr geringem oder keinem Anfärbevermögen zu weißer Wolle. Sogenannte kremierte Garne, die durch kurze Behandlung des Rohgarns mit Chlorkalk erzeugt werden, haben einen rötlichgelben Farbton, das wässrige Extrakt (etwa 2%) färbt Wolle mehr gelblich als die Rohware, und sie geben an kaltes Wasser deutliche Mengen an Chloriden ab. Geschlichtete Garne müssen vor diesen Versuchen vorsichtig entschlichtet werden (Bianchi und Malatesta).

c) Rutheniumrot färbt reine Zellulose gar nicht an, sondern geht mit Vorliebe in die natürlichen Verunreinigungen der Zellulose. Rohe, ungebleichte Baumwolle wird schwach rosa gefärbt, weil die leicht anfärbbare Kutikula noch vorhanden ist. Dementsprechend werden alle Pflanzenbastfasern, z. B. Leinen, Ramie, Hanf und Jute, stark angefärbt. Ferner färbt Rutheniumrot Oxyzellulose (s. d.) stark an.

d) Gebleichte Pflanzenfasern unterscheiden sich auch deutlich von ungebleichten durch ihr geringeres Anfärbevermögen durch basische Farbstoffe. Sieber¹ verwendet bei Baumwolle Viktoriablauf B, welches rohe Baumwolle tief dunkelblau, gebleichte Baumwolle nur ganz hell anfärbt. Man färbt die Fasern mit 3⁰/₀₀ Farbstoff $\frac{1}{2}$ —1 Min. kochend, spült gründlich, kocht einmal mit Wasser aus und vergleicht. Bleichversuche mit bekanntem Material sind zu empfehlen.

Naturseide und Kunstseide².

Diese Fasern sind äußerlich mitunter schwer zu unterscheiden, besonders nachdem Kunstseiden von der Feinheit der Naturseiden in den Handel gebracht werden. Die wichtigsten chemischen Unterscheidungsverfahren sind etwa folgende.

¹ Sieber, Mell. Textilb. 1928, S. 404.

² S. a. A. Herzog, Die mikroskopische Untersuchung der Seide und der Kunstseide (S. 103ff. Chemische Unterscheidungsmerkmale).

a) Verbrennungerscheinungen. Bereits bei der Unterscheidung von pflanzlichen und tierischen Fasern (s. d.) erwähnt. Zu bemerken ist noch, daß Acetatseide, ähnlich wie Naturseide, blasige, kohlige Kügelchen beim Verbrennen liefert und einen unangenehmen, sauren Geruch entwickelt. Mineralisch erschwerte Seiden hinterlassen ein mineralisches Skelett.

b) Destillationsprobe. Die Probe wird im trockenen Reagensglas erhitzt und befeuchtetes Lackmuspapier hineingehängt. Bei Naturseide findet eine Bläuung, bei Kunstseide eine Rötung des Lackmuspapiers statt.

c) Mikrodestillation nach Beutel. Man klemmt die Faser zwischen zwei Deckgläschen mit einer Druckpinzette fest und nähert sie einer kleinen Gasflamme. 1. Reine, unerschwerte Seide erweicht und schmilzt; es tritt Gasentwicklung und Blasenbildung auf; an den Kreuzungsstellen treten blasige, aufgetriebene Massen auf; die Deckgläschen haften fest aneinander. 2. Kunstseide bleibt starr, das Volumen bleibt unverändert; es findet keine Blasenbildung statt; die Kreuzungsstellen bleiben scharf; die Deckgläschen haften nicht aneinander. 3. Erheblich erschwerte Seide wird nicht zum Schmelzen gebracht; die Fasern behalten nahezu ihre Gestalt, zerbrechen schließlich in einzelne Teile mit scharfkantigen Enden.

d) Erhitzungsprobe. Unerschwerte Seide bräunt sich deutlich erst bei 170—180°, Kunstseide ist bei 150° deutlich gebräunt. Man erhitzt im Lufttrockenschrank und beobachtet etwa 1 Std.

e) Verhalten zu Farbstoffen. Bereits bei der Unterscheidung von pflanzlichen und tierischen Fasern (s. d.) erwähnt.

f) Verhalten gegen Alkalien. Bereits bei der Unterscheidung von pflanzlichen und tierischen Fasern (s. d.) erwähnt.

g) Naphtholprobe. S. u. Unterscheidung von pflanzlichen und tierischen Fasern.

h) Chlorzinkjodprobe. Naturseide färbt sich durch Chlorzinkjodlösung gelb bis gelbbraun; Kunstseide rotviolett bis schwarz, Acetatseide verhält sich wie Naturseide.

i) Chromsäureprobe. Chromsäure und Bichromate färben Naturseide gelb, Kunstseide nicht.

k) Alkalische Kupferglyzerinlösung (10 g Kupfervitriol:100 ccm Wasser gelöst, mit 5 g Glycerin und dann mit so viel Ätznatron versetzt, bis der zuerst entstandene Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist) löst edle Seide (Maulbeerseide) in der Kälte, Tussahseide beim Erwärmen, die Kunstseiden werden gar nicht oder sehr wenig angegriffen.

l) Ammoniakalische Nickellösung (25 g Nickelsulfat werden gelöst, mit Natronlauge gefällt, das Hydroxyd filtriert, gut gewaschen und in 125 ccm konz. Ammoniak + 125 ccm Wasser gelöst) löst edle Naturseide im Gegensatz zu Tussah und den Kunstseiden auf.

m) Millons Reagens färbt die natürlichen Seiden (weil eiweißhaltig) beim Kochen violett, die künstlichen Seiden nicht an.

n) Naturseiden sind stickstoffhaltig (etwa 18,33% N.), Kunstseiden sind stickstofffrei, bzw. enthalten nur Spuren Stickstoff (Nitroseiden im Mittel etwa 0,1% N.). Der Stickstoff kann auf bekannte Weise

qualitativ oder auch quantitativ (s. u. Seidenschwerungen) ermittelt werden.

o) Formhals empfiehlt die Unterscheidung mit Hilfe von diazotiertem p-Nitranilin auch bei Gegenwart von erschwerter Naturseide. Eine kleine Probe des Versuchsmaterials wird im Reagensglas kurze Zeit mit konz. Schwefelsäure behandelt, wobei sich sowohl Seide als auch Kunstseide lösen und dann mit Wasser verdünnt. Ein Teil dieser Lösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit einer diazotierten p-Nitranilinlösung versetzt, die man sich im Reagensglas mit etwas p-Nitranilin Salzsäure und Nitrit hergestellt hat. Bei Gegenwart von (auch erschwerter) Seide färbt sich die alkalische Lösung rot, bei Kunstseide gelb. Selbst bei gefärbten Fasern ist diese Reaktion brauchbar.

Erkennung und Unterscheidung der verschiedenen Kunstseiden¹.

Die vier wichtigsten Kunstseiden (Nitroseide, Kupferseide, Viskoseseide und Azetatseide) sind auf chemischem Wege am sichersten nach folgenden Methoden zu erkennen.

Nitroseide (Nitrozelluloseseide) wird durch Einlegen in Diphenylaminschwefelsäure in wenigen Sek. tiefblau gefärbt und löst sich schnell mit blauer Farbe auf (Herstellung der Diphenylaminlösung s. u. Reaktionen und Reagentien, S. 14). Alle anderen Kunstseiden geben diese Blaufärbung nicht.

Azetatseide unterscheidet sich von allen Kunstseiden durch ihre Löslichkeit in Azeton (leicht löslich in 100 T. Azeton) und durch die Erscheinungen beim Verbrennen. Verseifte und gefärbte Azetatseide hinterläßt beim Lösen in Azeton ein dünnes Häutchen. Wird die Azetatseide zu einem Knäuel zusammengedreht und vorsichtig einer kleinen Flamme (z. B. brennendem Streichholz) genähert, so schmilzt die Azetatseide und brennt viel langsamer als andere Kunstseiden; sie liefert dabei kugelig aufgeblähte Schlacke von bröckeliger Beschaffenheit.

Kupferseide (Zelluloseseide) läßt sich chemisch nur einwandfrei durch den Restgehalt an Kupfer (von der Fabrikation herrührend) erkennen. Dieser Kupfergehalt ist zwar sehr gering (nach Angaben in der Literatur 0,001—0,0002%), kann aber fast immer noch nachgewiesen werden, wenn eine ausreichend große Menge Versuchsmaterial zur Untersuchung gelangt. — Lang² baut eine Methode auf der katalytischen Wirkung des Kupfers auf, das die Reduktion des Eisenoxydions zu Eisenoxydulion mittels Natriumthiosulfat bewirkt, wobei Rhodanammonium als Indikator dient. Die Methode ist umständlich und empfindlich, zumal der Kupfergehalt sehr klein und schwankend ist. — Nach Eicklin³ arbeitet man zweckmäßig wie folgt. Man verascht 3—5 g Kunstseide im Platintiegel, löst die Asche in verdünnter Salzsäure, macht mit Ammoniak schwach alkalisch und kocht. Das ausgeschiedene Eisen- und Tonerde-

¹ S. a. A. Herzog, Die mikroskopische Unterscheidung der Seide und Kunstseide.

² K. Lang, Mell. Textilb., 1923, S. 231. Ristenpart und Petzold, Mell. Textilb. 1924, S. 179; 1925, S. 108.

³ Eicklin, Mell. Textilb., 1928, S. 842.

hydrat filtriert man ab und dampft das Filtrat auf 5 ccm ein. Diesen eventuell filtrierten Extrakt kann man nun auf dreierlei Weise auf Kupfer prüfen: a) Durch Zugabe von einem Tropfen einer 5proz. Lösung von Kaliumäthylxanthanat wird bei Gegenwart von Kupfer Gelbfärbung verursacht; b) durch Zusatz einiger Tropfen einer 5proz. Ferrozyankaliumlösung zu 5 ccm des Extraktes entsteht bei Gegenwart von Kupfer (Kupferseide!) Rosafärbung durch Bildung von Ferrozyankupfer; c) man gibt nach Endemann und Prochaska einen Tropfen konzentrierter (bromfreier) Bromwasserstoffsäure zu 1 ccm des Extraktes und konzentriert durch Erwärmen. Bei Gegenwart von Kupfer (Kupferseide!) bildet sich eine rote Bromkupferverbindung. Durch Färbeprozesse dürfte Kupfer in der Regel nicht in die Faser gelangt sein, so daß der Nachweis von Kupfer in der Faser zugleich als Beweis für das Vorliegen von Kupferseide anzusehen ist.

Viskoseseide. Der sicherste chemische Nachweis besteht in dem Nachweis von Schwefel (Restgehalt von der Fabrikation her). Es ist nur zu berücksichtigen, daß in der Färberei Schwefel hineingebracht oder der Schwefelgehalt der Seide vermindert sein kann, wodurch Viskoseseide u.U. vorgetäuscht oder verschleiert werden könnte. Ein ziemlich umständliches und eine Prüfdauer von 12 Std. beanspruchendes Verfahren wird von dem Bureau of Standards (Washington) empfohlen. Nach diesem werden etwa 5 g Kunstseide in einer besonderen Diaphragma-Flasche,¹ auf deren Mündung ein mit 10proz. Bleiazetatlösung getränktes Filtrierpapier möglichst luftdicht mit Gummibändern o. ä. befestigt wird, erst mit 100 ccm Wasser übergossen und 4 Std. auf nicht zu stark siedendem Wasserbade erhitzt, dann mit 100 ccm Wasser und 3 ccm Eisessig übergossen und wieder 4 Std. auf dem Wasserbade erhitzt und schließlich mit 100 ccm Wasser, 3 ccm Eisessig und 3 ccm konz. Schwefelsäure übergossen und wiederum 4 Std. auf dem Wasserbade erhitzt. Eine schwarze bis braune oder bräunliche Färbung des Bleipapieres deutet auf die Bildung von Schwefelwasserstoff (Viskoseseide!). Etwaige Schwefelverbindungen auf der Seide, die von der Färberei herrühren könnten, sind vorher nach Möglichkeit durch Auslaugen zu entfernen. — Schreiber und Hamm² schlagen ein vereinfachtes Verfahren vor, bei dem die Prüfdauer auf 4 Std. abgekürzt wird. Darnach verwendet man in Ermangelung einer Diaphragma-Flasche einen Erlenmeyerkolben, dessen Mündung man mit Bleipapier mit Hilfe eines Gummibandes luftdicht verschließt. Man übergießt etwa 5 g Kunstseide mit 100 ccm Wasser und 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt 4 Std. auf mittelstark siedendem Wasserbade. Hat in dieser Zeit, oder früher, das Bleipapier eine braune bis schwarze Färbung angenommen, so liegt Viskoseseide vor.

Von zahlreichen anderen in Vorschlag gebrachten Einzel- und Vergleichsreaktionen, die z. T. auch gute Ergebnisse liefern, seien noch folgende erwähnt. Es wird aber bemerkt, daß die Färbungsunterschiede mitunter nur gering sind und zu Trugschlüssen führen können.

¹ Abb. und Beschreibung s. Schreiber und Hamm, Mell. Textilb. 1928, S. 840.

² Schreiber und Hamm, Mell. Textilb. 1928, S. 840.

a) Kupfer- und Viskoseseide. Pikrokarminfärbung nach Wagner¹. Nach W. Wagner¹ sind besonders hergestellte Pikrokarminlösungen sehr geeignet, Viskose- von Kupferseide zu unterscheiden. Die größten Unterschiede in der Anfärbung zeigt nach Wagner das von ihm hergestellte Pikrokarmin S, das von Grübler & Co., Leipzig, fertig bezogen oder wie folgt bereitet werden kann. Man löst 2 g reine Karminsäure in wenig Wasser, versetzt mit überschüssigem Ammoniak (wobei die Lösung von Hellrot nach Blaurot umschlägt), kocht die Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, gibt dann etwa 15 ccm einer 3proz., mit Ammoniak annähernd neutralisierten Pikrinsäurelösung zu, säuert die Mischung mit verdünnter Salzsäure an und füllt auf 100 ccm auf. Viskoseseide wird durch dieses Reagens in der Kälte bei kurzer Behandlung (1—2 Min.) kaum bis schwach rosa angefärbt, Kupferseide wird tiefblaurot. Das Reagens eignet sich auch zu weiteren Unterscheidungen, so wird Rohseide in dieser Lösung tiefbraunrot, entbastete Seide orange, Azetatseide grüngelb, Baumwolle je nach Art der Ware mehr oder weniger stark rosa angefärbt; Wolle und Jute werden gelb, Leinen und Nitroseide rosa. Blindversuche mit bekannter Faser sind zu empfehlen.

b) Kupferstreckspinnseide und Viskoseseide. Anfärbung mit Pelikantinte (RAL. 380B)². 15 ccm „Pelikantinte Nr. 4001“ von Günther Wagner, 20 ccm einer 0,5proz. Lösung von Eosin extra (I. G. Farbenindustrie) und 65 ccm Wasser werden gemischt und in diesem Bad die Strängchen 5 Min. lang unter mehrfachem Hin- und Herbewegen bei Zimmertemperatur gefärbt (bei größeren Proben ist entsprechend mehr Farbflotte zu nehmen). Die Ausfärbungen werden dann in frischem Wasser gründlich ausgewaschen und an der Luft oder bei 60° C getrocknet. Kupferstreckspinnseide erscheint dann tiefblau gefärbt, Viskoseseide rot.

c) Kupfer- und Viskoseseide. Anfärbung mit alkalischer Silbernitratlösung. Nach Rhodes³ kocht man die Faser 1 Min. in einer Lösung von 1% Silbernitrat, 4% Natriumthiosulfat und 4% Ätznatron. Die Lösungen werden erst einzeln hergestellt; dann wird erst die Silberlösung zu der Thiosulfatlösung gegeben und zuletzt die Natronlauge zugesetzt. Die so erhaltene Lösung färbt Viskoseseide schwarzbraun, Kupferseide hellgrau. — Nach Götze⁴ wird Viskoseseide durch Einlegen in warme Iproz. ammoniakalische Silbernitratlösung deutlich braun, während Kupferseide ungefärbt bleibt (mitunter schwachbraun angefärbt wird). Nitroseide wird auch braun, ist aber durch die Diphenylaminreaktion sofort zu erkennen. Es ist zu berücksichtigen, daß Oxy- und Hydrozellulosen auch Schwarzfärbungen mit alkalischer Silberlösung

¹ W. Wagner, Zur Unterscheidung von Textilfasern. Mell. Textilb. 1927, S. 246, 367.

² Vereinbarungen des Reichsausschusses für Lieferbedingungen (RAL.), eingetragen unter Nr. 380B, Vertrieb: Beuth-Verlag, Berlin. S. 14.

³ Rhodes, J. Text.-Inst. 1926. S. 75.

⁴ Götze, Die Unterscheidung der Kunstseiden. Mell. Textilb. 1925, S. 769; 1927, 97.

liefern (s. a. Götzes Silberzahl, S. 49), so daß diese Reaktion nicht einwandfrei spezifisch für Viskoseseide ist.

d) Jod-Jodkaliumlösung färbt alle drei Kunstseiden zunächst intensiv braun an. Beim Auswaschen mit kaltem Wasser wird Glanzstoff rasch, Viskoseseide langsamer und Nitroseide sehr langsam entfärbt (Süvern, Schwalbe).

e) Glanzstoff und Viskoseseide unterscheiden sich bei der Behandlung mit Chlorzinkjodlösung nach Schwalbe wie folgt. Werden diese Kunstseiden mit Chlorzinkjodlösung (eine Chlorzinklösung von etwa 20 g Chlorzink in 10 ccm Wasser wird mit der Auflösung von 0,1 g Jod und 2 g Jodkalium in 5 ccm Wasser zusammengebracht und nach dem Absetzenlassen verwendet) übergossen und nach wenigen Augenblicken von dem Überschuß des Reagens durch Abgießen und wiederholtes Waschen befreit, bis das Spülwasser nur noch hellgelb oder farblos ist, so erscheint Glanzstoff sehr schwach angefärbt und verliert die Färbung bei weiterem Waschen sehr schnell, während Viskoseseide längere Zeit eine violette bis blaugrüne Färbung behält. Diese Reaktion soll schärfer sein als die vorerwähnte Jodreaktion.

f) Erwärmt man etwa 0,2 g Kunstseide mit etwa 2 ccm Fehlingscher Lösung 10 Min. im Wasserbade, so zeigt beim Auffüllen der Reagensgläser mit Wasser die Flüssigkeit mit der Nitroseide eine Grünfärbung, während die Lösung bei Glanzstoff und Viskoseseide rein blau erscheint. An den Fasern der Nitroseide bemerkt man deutliche Abscheidungen von gelbem bis rötlichem Kupferoxydul (Schwalbe).

g) Erhitzungsprobe. Beim Erhitzen auf 200° C verkohlt die Nitroseide nach Süvern, während Glanzstoff nur gelbbraun wird.

h) Kupfer- und Viskoseseide. Kocht man Viskoseseide mit Zinn und Salzsäure, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff, der mit Bleipapier nachgewiesen wird. Kupferseide entwickelt keinen Schwefelwasserstoff. Auch soll Viskoseseide durch einfaches Erhitzen mit Säuren Schwefelwasserstoff liefern, Kupferseide nicht (vgl. auch Nachweis von Viskoseseide S. 31)¹.

i) Methylenblau soll Nitrosiden deutlich bis lebhaft anfärben; ebenso wird Viskoseseide stark angefärbt, während Glanzstoff nur schwach und Azetatseide unregelmäßig angefärbt wird (Massot). Ebenso soll Viskoseseide durch Iproz. Lösung von Solaminblau FF erheblich deutlicher angefärbt werden als Glanzstoff. Nach Cassella & Co. färbt Naphtylaminschwarz 4B in neutralem heißen Bade Glanzstoff (Kupferseide) dunkelblau, Viskose dagegen hellblau.

k) Nach Beltzer färbt Rutheniumrot Viskoseseide deutlich rosa (nach 12 Std. lebhaft rosa), nicht denitrierte Nitroseide ergibt keine Färbung, während sich denitrierte Nitroseide deutlich rot färbt und nach 12 Std. sehr tief und violettstichig gefärbt erscheint. Glanzstoff färbt sich fast gar nicht an, auch nicht nach zwölfstündiger Einwirkung. Azetatseide wird sehr unregelmäßig angefärbt. Die mit Formaldehyd sthenosierten Kunstseiden färben sich mit Ruthenrot nicht an. Hiernach wäre vor allem Glanzstoff von den anderen Kunstseiden leicht zu erkennen.

¹ Bureau of Standards, Text. Rec. 1926, J. Text. Inst. 1926, S. 423

l) Kaliumpermanganat soll nach Massot mit Nitroseide keine, mit Denitroseide schwachbraune, mit Glanzstoff und Viskoseide schwarze Färbung ergeben. Azetatseide wird lebhaft schwarz.

m) Nach Ristenpart¹ behält mit 1proz. Essigsäure getränkte und zum Trocknen ausgehängte Viskoseseide die saure Reaktion (gegen Lackmuspapier) auch nach 24 Std. und mehr, während andere Kunstseiden keine saure Reaktion mehr zeigen. Ristenpart erklärt diese Reaktion mit der katalytischen Bildung von Schwefelsäure (aus den Schwefelspuren der Viskoseseide) durch die verdunstende Essigsäure.

n) Nach Marschner² liefert Viskoseseide mit konzentrierter Schwefelsäure nach wenigen Min. rotbraune Färbung und nach 1 Std. rotbraune Lösung, Kupferseide wird erst gelb, dann nach 1 Std. gelbbraun.

o) Nach Weltzien³ zeigen verschiedene Kunstseiden voneinander abweichende Quellungserscheinungen. Weltzien hat für diese Versuche einen besonderen Apparat beschrieben.

Wolle und Seide.

a) Konzentrierte Schwefelsäure (80proz.) löst Seide binnen wenigen Min. auf, während Wolle ungelöst bleibt bzw. in dieser Zeit kaum angegriffen wird. (S. a. w. u. Heermannsches Verfahren zur Trennung von Baumwolle und Wolle S. 37 und 40).

b) In Natron- oder Kalilauge gelöste Wolle gibt auf Zusatz einer Bleisalzlösung (z. B. Bleizucker) oder besser eines in überschüssiger Natronlauge gelösten Bleisalzes (bzw. von Natriumplumbat) infolge ihres Schwefelgehalts Braun- bis Schwarzfärbung. Seide gibt keine Farbenreaktion. — In natronhaltige Natronplumbatlösung (Bleizucker + Natronlauge bis zum Wiederauflösen des ursprünglich gebildeten Niederschlages) eingetauchte Wollfaser wird schnell braun bis braunschwarz gefärbt, Seide nicht.

c) In Natron- oder Kalilauge gelöste Wolle gibt mit Nitroprussidnatrium Violettfärbung, Seide nicht.

d) Kupferoxydamoniak, sogenannte Kuoxamlösung, löst Seide langsam auf, Wolle nicht.

Wolle und Stapelfaser lassen sich u. a. durch heiße Ausfärbung in saurem Bade mit Azosäureschwarz [M] unterscheiden, indem die Wolle tief, die Stapelfaser nicht oder kaum angefärbt wird. Durch Auszählen der gefärbten Woll- und der ungefärbten Stapelfaser unter dem Mikroskop läßt sich der Prozentsatz der beiden Anteile ungefähr abschätzen. Über die quantitative Trennung siehe weiter S. 39.

Edle Seide (Maulbeerseide des *Bombyx mori*) und Tussahseide (bzw. sonstige wilde Seiden).

a) Chlorzinklösung von 45⁰ Bé löst nach Persoz die edle Seide beim Kochen in 1 Min. auf, während Tussahseide kaum angegriffen wird.

b) Edle Seide färbt sich beim Kochen in Salzsäure unter starkem

¹ Ristenpart, Seide 1927, S. 104. ² Marschner, Färb.-Ztg 1910, S. 352.

³ Weltzien, Mell. Textilb. 1926, S. 339; Mitt. Kref. Textilforsch.-Anst. I. 1925.

Aufquellen und schließlichem Lösen kaum merklich violett. Tussahseide färbt sich bei diesem Versuch, ohne stark zu quellen und ohne sich zunächst zu lösen, deutlich schmutzig- bis reinviolett. — Konzentrierte Salzsäure löst edle Seide beim Kochen in $\frac{1}{2}$ Min., Tussahseide erst nach 2 Min. Die eventuell noch vorhandene Serizinschicht der edlen Seide (Rohseide) bleibt beim Lösen des Fibroins zunächst als hohler, wellig gekräuselter Schlauch zurück (v. Höhnel).

c) In 5proz. Natronlauge löst sich edle Seide beim Kochen in 5 Min., Tussah wird nur durchscheinend und bei längerem Kochen breiartig in Elementarteilchen zerkleinert.

d) Halbgesättigte Chromsäurelösung (in der Kälte gesättigte Chromsäurelösung mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt) löst nach v. Höhnel beim Kochen edle Seide in 1 Min. auf, Tussahseide nicht.

e) Durch Millons Reagens wird edle Seide beim Kochen hellrot, Tussahseide (ungebleichte) braun bis rötlichbraun.

f) Wird Seide in schwach mit Salzsäure angesäuerte Natriumnitritlösung (5:100) und dann in eine alkalische Beta-Naphthollösung gebracht, so färbt sie sich rot, ungebleichte Tussahseide wird dunkelbraun bis rötlichbraun (s. S. 18).

Kunstwolle und Naturwolle können mit einiger Sicherheit nur auf mikroskopischem Wege bestimmt werden. Über den chemischen Nachweis stark angegriffener Wollen s. w. u. Faserschädigungen.

Quantitative Fasertrennungen und Bestimmungen.

Trennung von Wolle und Baumwolle (bzw. von tierischen und pflanzlichen Fasern).

a) Amtliches Verfahren nach Anleitung des Deutschen Bundesrates (vom 6. Februar 1896, Zentralblatt für das Deutsche Reich, Nr. 7). In einem 1 l fassenden Becherglase übergießt man 5 g Garn mit 200 ccm 10proz. Natronlauge, bringt sodann die Flüssigkeit über einer kleinen Flamme langsam (in etwa 20 Min.) zum Kochen und erhält dieselbe während weiterer 15 Min. im gelinden Sieden. In dieser Zeit wird die Wolle vollständig aufgelöst. Bei appetrierten Wollgarnen hat der Behandlung mit Natronlauge eine solche mit 3proz. Salzsäure voraufzugehen; hierauf ist die Faser so lange mit heißem Wasser auszuwaschen, bis empfindliches Lackmuspapier nicht mehr gerötet wird. Nach der Auflösung der Wolle filtriert man die Flüssigkeit, trocknet bei gelinder Wärme und läßt die hydroskopische Masse vor dem Wägen noch einige Zeit an der Luft stehen. Der so erhaltene Rückstand entspricht dem Gehalt an Baumwolle bzw. Pflanzenfasern.

Die Methode ist nicht ganz genau, da 10proz. Natronlauge auch Baumwolle etwas angreift. Das Entappretieren mit 3proz. Salzsäure greift Baumwolle ebenfalls an. Zum Ausgleich des Verlustes an Baumwolle ist eine Korrektur anzubringen, die im Mittel etwa $3\frac{1}{2}\%$ betragen sollte (s. w. u. v. Kapffs Verfahren). Eine Entappretierung erscheint im allgemeinen überflüssig, wenn lediglich die Baumwolle bestimmt werden soll, da die Appretur durch die Laugenabkochung meist restlos gelöst,

zum mindesten als feinpulverige Masse erhalten wird, die vermittels eines entsprechend feinen Siebes und Abschlämmens vom Faseranteil glatt getrennt werden kann. Zum Filtrieren eignen sich am besten feine Kupfersiebe. Bei der Baumwollbestimmung schwarz, gefärbter Baumwolle kommt allenfalls Entfärbung der Faser in Frage, wenn die Färbung, die einige Prozent des Baumwollgewichts betragen kann, der Laugenabkochung widersteht.

b) v. Kapffs Verfahren¹. Etwa 5 g des zu untersuchenden Musters werden genau abgewogen. Bei der Anfangswägung, wie bei allen übrigen Wägungen ist auf eine normale Luftfeuchtigkeit zu achten, wobei man am zweckmäßigsten eine solche von 65% als normal annimmt. Die abgewogene Probe wird zwecks Entfettung zweimal mit je 50—75 ccm Äther durchknetet, gut ausgepreßt und im Trockenschrank bei 105° getrocknet. Hierauf wäscht man die Probe in lauwarmem, mit einigen Tropfen Ammoniak versetztem dest. Wasser, wodurch Seife, Schmutz, lösliche Appreturstoffe usw. entfernt werden. Bei stark appretierten Stoffen bewegt man dann noch das Muster etwa 15 Min. in einer heißen Lösung von 2 ccm konzentrierter Salzsäure in 100 ccm Wasser und spült dann wieder gründlich mit heißem Wasser. Nun trocknet man im Trockenschrank bei 100—110° und läßt hierauf die Probe einen Tag oder über Nacht in der Zimmerluft liegen. Die so erhaltene Faser besteht aus reiner Wolle und Baumwolle, sie wird gewogen, und aus dem erhaltenen Gewichtsverlust berechnet man, sofern dies nötig, die Verunreinigung, Beschwerung usw. Hierbei findet auch bei ganz reiner, unappretierter Ware ein Verlust statt, da durch Salzsäure, Wasser und Äther auch solche Stoffe entfernt werden, welche die technisch reine Wolle und Baumwolle von Natur enthalten und da die Fasern etwas angegriffen werden. Beträgt der Verlust nicht mehr als 2—3%, so darf er nicht als Appretur bezeichnet werden, sondern bleibt unbeachtet, da Baumwolle und Wolle zu etwa gleichen Teilen an Gewicht abnehmen. Bei größeren Verlusten als 2—3%, werden 2% für natürliche Faserverluste berechnet. Wird also z. B. ein Verlust von 10% gefunden, so werden 8% der Appretur zugeschrieben. Das derart gereinigte Fasermaterial wird nun 15 Min. in einer 2proz. Auflösung von Natronhydrat bzw. in einer Natronlauge von 3—4° Bé gekocht, wodurch sämtliche Wolle gelöst wird. Die übrigbleibende Baumwolle wird erst mit Wasser, dann mit $\frac{1}{4}$ l mit Salzsäure schwach angesäuertem Wasser und schließlich wieder mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Die Baumwolle wird ausgedrückt, bei 100—110° getrocknet, etwa 12 Std. an der Luft liegen gelassen und gewogen. Zu dem erhaltenen Gewicht werden 3,5% hinzugerechnet. Ein Mißstand bei dieser Methode ist deren lange Dauer, da das Ergebnis erst am 2.—3. Tage festgestellt wird. Man kann aber das Verfahren dadurch abkürzen, daß man (statt von luftfeuchter Ware auszugehen) von bei 105—110° bis zur Gewichtskonstanz getrockneter Faser ausgeht und die übrigbleibende Baumwolle gleichfalls bei dieser Temperatur trocknet und wägt. Dem so erhaltenen Baumwollgewicht werden zunächst 3,5% für

¹ v. Kapff, Textil-Ztg. 1900, S. 462.

Abkochverlust zugeschlagen. Dieses Gewicht wird von dem Trockengewicht der gereinigten Mischung abgezogen, wodurch auch das Gewicht der trockenen Wolle erhalten wird. Der Baumwolle werden hierauf noch $8\frac{1}{2}$, der Wolle 17% zugeschlagen, entsprechend dem diesen Fasern eigentümlichen, natürlichen Feuchtigkeitsgehalt, wie er bei der Konditionierung angenommen wird. Außerdem wird noch 2% auf die Wolle geschlagen (im ganzen also 19%), da die technisch reine Wolle 2% bei der Ätherextraktion verliert. Aus der Summe beider Zahlen wird dann die prozentuale Zusammensetzung berechnet.

Die nichtabgekürzte Methode mit luftfeuchter Faser verdient in bezug auf Genauigkeit den Vorzug. Auch nach diesem Verfahren kann das dem Abkochen mit Lauge voraufgehende Entfetten, Entschlichten und Entappretieren meist gespart werden, wenn es sich lediglich um Bestimmung des Baumwollgehaltes handelt. Neben Baumwolle werden auch etwa vorhandene andere Pflanzenfasern mit der Baumwolle mitbestimmt. Die Korrektur von $3\frac{1}{2}$ % ist als praktisch gefundenes Mittel zu betrachten, braucht aber nicht für alle Fälle genau zu passen; reine, gut gebleichte Baumwolle verliert weniger; sehr unreine, minderwertige Rohbaumwolle unter Umständen erheblich mehr. Neben der Wolle und anderen Tierhaaren wird auch die edle Seide gelöst. Tussahseide nimmt eine Mittelstellung ein, indem sie zwar nicht glatt gelöst, aber bei längerem Kochen in Einzelfibrillen zu einer breiartigen Masse verteilt wird, die mechanisch von der Baumwolle getrennt werden kann. Kunstseide und Stapelfaser wird von Natronlauge z. T. gelöst. Über die Trennung von Wolle und Kunstseide s. w. S. 39.

c) Direkte Bestimmung der Wolle nach Heermann¹. Nach den vorstehenden Verfahren a) und b) wird die Wolle indirekt aus der Differenz bestimmt. In besonderen Fällen sind diese Verfahren unbrauchbar, besonders bei geringen oder sehr geringen Wollanteilen. Es könnte hier unter Umständen vorkommen, daß die technische Fehlergrenze des indirekten Verfahrens (mit der Korrektur!) den gesamten Wollgehalt ganz erheblich übersteigt. Ferner wird alles als Wolle bestimmt, was bei der voraufgehenden Reinigung der Faser nicht entfernt wird und bei der Laugenkochung in Lösung geht, also unter Umständen Substanzen, die gar keine Wolle sind. Bei einer brauchbaren direkten Methode sind derartige Fehler ausgeschlossen, selbst wenn das Verfahren eine Fehlergrenze von mehreren Prozent rel. in sich schließt. Bei ganz geringen Wollmengen, z. B. von 0,25—1% Wolle, deren Ermittlung beispielsweise bei zolltechnischen Prüfungen vorkommt, ist ein indirektes Verfahren überhaupt unbrauchbar. Nach Heermann arbeitet man in solchen Fällen wie folgt.

Das Versuchsmaterial wird in normaler feuchter Luft von etwa 65% relativer Luftfeuchtigkeit ausgelegt und nach der Feuchtigkeitsanpassung gewogen. Die in Arbeit zu nehmende Fasermenge hängt von dem schätzungsweise Gehalt an Wolle ab, der vorerst mit Mikroskop, Lupe o. ä. festgelegt werden kann. Liegt gar kein Anhalt für das Vor-

¹ Heermann, Chem.-Ztg. 1913, S. 1257.

handensein und die etwaige Menge der vorhandenen Wolle vor, so sind etwa 5 g Material in Arbeit zu nehmen. Die genau abgewogene Menge wird tüchtig mit Äther und dann mit 96proz. Alkohol ausgekocht und nach dem Abdrücken des Alkohols zur Vermeidung von neuer Luftaufnahme durch die Faser, also noch vor dem völligen Austrocknen des Materials sofort in die, je nach Volumen des Versuchsmaterials, 20- bis 30fache Volumenmenge kalter, 80proz. Schwefelsäure eingetragen. Man wählt am besten einen geeigneten weithalsigen Kolben mit Gummistopfen oder eine Flasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel, damit bei dem erforderlichen, tüchtigen Schütteln kein Verspritzen der Schwefelsäure stattfindet. Unter Umständen kann man sich auch eines geeigneten Schüttelapparates bedienen. Nachdem während der ersten Stunde in Intervallen fleißig geschüttelt worden ist, braucht das Schütteln die nächstfolgenden Stunden etwa nur alle 10—15 Min. einmal zu erfolgen; doch erscheint dies nötig, weil sonst die sich gallertartig in Lösung bildende Baumwolle auf dem zu lösenden Material eine Schutzschicht bildet und so das völlige Lösen des Baumwollrestes erschwert. Nach 3—4 Std. ist die Baumwolle meist gelöst. War Wolle in dem Versuchsmaterial vorhanden, so bleibt diese ungelöst zurück. Man gießt das Lösungsgemisch in einen Überschuß von kaltem Wasser, sammelt den ungelösten Teil durch Filtration auf einem feinen Kupfersieb (wie es auch bei der alkalischen Trennung von Wolle und Baumwolle am zweckmäßigsten angewandt wird), wäscht und wässert wiederholt ordentlich, zuletzt mit geringem Ammoniakzusatz bis zu schwach alkalischer Reaktion. Der ungelöste Rückstand kann dann der Sicherheit halber noch mikroskopisch durchsucht und dann entweder bei normaler Luftfeuchtigkeit ausgelegt oder bei 105—110° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen werden. Im letzteren Falle werden dem absoluten Trockengewicht 17% für normale Feuchtigkeit zugerechnet. In besonderen Fällen kann vor dem Einbringen der Faser in die Schwefelsäure noch entappretiert werden. Meist ist dieses aber nicht nötig. Mit der Baumwolle löst sich auch etwa vorhandene Seide. Neben Schafwolle bleiben auch andere Tierhaare ungelöst zurück. Naturseide, Kunstseide usw. werden gelöst. Die absoluten Verluste an Wolle sind so gering, daß sie vernachlässigt werden können.

Der Hauptvorzug dieses Verfahrens ist, daß man geringe Mengen Wolle isoliert unter die Hände bekommt und unter Lupe und Mikroskop bringen, chemisch prüfen kann usw., und daß man nicht auf immerhin unsicheren Differenzwerten zu fußen braucht.

d) Direkte Bestimmung der Wolle aus dem Stickstoffgehalt nach Ruszkowski und Schmidt¹. Das Verfahren fußt auf dem von den Verfassern als feststehend ermittelten Stickstoffgehalt der Wolle von rund 14%. Zunächst wird eine abgewogene Menge des Versuchsmaterials entfettet; die Entfernung der Appretur wird als überflüssig bezeichnet. Alsdann wird eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl (s. a. u. Seidenschwerung) ausgeführt und aus dem so ermittelten

¹ Ruszkowski und Schmidt, Chem.-Ztg. 1909, S. 949.

Stickstoffgehalt, unter Zugrundelegung eines N-Gehaltes der Wolle von 14%, der Wollgehalt der Probe berechnet. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse liegen nach den Verff. im Mittel aus 12 Versuchen um relativ 2,2% höher als diejenigen nach dem Natronverfahren (a und b) erhaltenen.

Das Verfahren ist schwieriger auszuführen als die vorstehenden. Es ist bei demselben ferner zu berücksichtigen, daß das Versuchsmaterial außer Wolle keine anderen stickstoffhaltigen Bestandteile, wie Farbstoffe, enthalten darf. Andernfalls würde beim Kjeldahlisieren mehr Ammoniak gebildet und mehr Stickstoff daraus errechnet werden als der tatsächlich vorhandenen Wolle entspricht, und dieses Mehr würde als Wolle zur Berechnung kommen. In der Tat weichen die von den Verff. ermittelten Werte für gefärbte Wollen von den nach der Natronmethode erhaltenen Werten erheblich mehr ab als die Werte für ungefärbte Wollen (+ 3,4 gegen + 0,8%).

Nach Waentig¹ ist der von Ruzzkowski und Schmidt angegebene Stickstoffgehalt der Wolle unzutreffend und beträgt im Mittel 16,3% N (ermittelte Höchst- und Mindestwerte 16,58 und 16,04% N). Mohairgarn enthielt 16,36%, Alpakagarn 15,63% Stickstoff. Die gewöhnlichen Appreturen und Färbungen glaubt Waentig vernachlässigen zu können, der Fettgehalt ist aber zu berücksichtigen.

Trennung von Wolle und Kunstseide.

Gemische von Wolle und Kunstseide können nicht nach dem Natronverfahren bestimmt werden, weil Kunstseide zum Teil löslich ist und Mengen von 3—7% durch Natronlauge verlieren kann. Zur quantitativen Trennung dieser Fasern verfährt man deshalb nach

a) dem Verfahren von Heermann (s. S. 37), indem man die Gemische mit 80proz. Schwefelsäure behandelt und dadurch die Kunstseide zum Lösen bringt. Die Wolle bleibt ungelöst und wird durch Rückwägung bestimmt.

b) Kraus und Biltz² lösen die Kunstseide mit Hilfe von Kupferoxydammoniak und wägen die darin unlösliche Wolle zurück. 0,2 bis 0,5 g der Probe werden in einer Porzellanschale mit frisch hergestelltem Kupferoxydammoniak (1% Kupferoxyd enthaltend) übergossen und während $\frac{1}{2}$ Std. von Zeit zu Zeit mit einem Porzellanpistill durchgeknetet. Hierauf wird die Lösung abgegossen und die Probe nochmals mit neuer Kupferlösung $\frac{1}{2}$ Std. bearbeitet; dann wird einmal mit konzentriertem, darauf mit 10proz. Ammoniak und dreimal mit Wasser ausgewaschen, 1 Std. in 10proz. Salzsäure behandelt, mit ebensolcher nachgewaschen, darauf mit kaltem und warmem Wasser bis zur Neutralität gespült, zwischen Filterpapier abgedrückt und bei 110° C getrocknet. Das beim Wägen der Wolle gefundene Gewicht zeigt Verluste bis zu 0,42%, so daß man vielleicht einen Sicherheitsfaktor von 0,2—0,4% einsetzen kann. — Beim Behandeln von Kupferseide mit Natronlauge fanden Kraus und Biltz Gewichtsverluste von nahezu 6%, bei Viskoseseide Verluste über 7%.

¹ Waentig, Textile Forschung 1920, S. 49.

² Kraus und Biltz, Textile Forschung 1920, S. 24.

Bestimmung von Baumwolle, Wolle und Seide in Fasergemischen.

a) Kombiniertes v. Kapff-Heermannsches Verfahren. Die praktisch besten Dienste dürfte im allgemeinen die Vereinigung der v. Kapffschen und Heermannschen Verfahren leisten. Sollen alle drei Einzelbestandteile bestimmt werden, so sind zunächst alle Nichtfaserstoffe (Appretur, Schlichte, Fett, Schmutz, Beschwerung, gegebenenfalls auch Farbstoff usw.) nach Möglichkeit zu entfernen und der reine Fasergehalt zu bestimmen (am besten lufttrocken bei 65% Luftfeuchtigkeit, oder, weniger gut, absolut trocken, d. h. nach dem Trocknen bei 105—110° bis zum konstanten Gewicht). Das so erhaltene und wiedergewogene, reine Fasergemisch ergibt den Fasergehalt. In einem neu abgewogenen Teil dieses reinen Fasergemisches wird nach v. Kapff durch Abkochen mit 2proz. Natronlauge der Gehalt an Baumwolle bzw. Gesamt-Pflanzenfasern ermittelt. Ein zweiter, neu abgewogener Teil des reinen Fasergemisches wird nach Heermann mit 80proz. Schwefelsäure behandelt und damit Baumwolle und Seide herausgelöst; es verbleiben Schafwolle und andere Tierhaare. Auf solche Weise sind 1. Nichtfaserstoffe, 2. Pflanzenfasern, 3. Tierhaare direkt bestimmt; der Seidengehalt ergibt sich aus der Differenz zu 100.

b) v. Höhnels Salzsäure-Kaliverfahren. Man löst durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure in einer halben Min. die echte Seide heraus; aus dem Rückstande durch längeres Kochen mit Salzsäure die exotische Seide (Tussah u. ä.), während das übrigbleibende Gemenge von Baumwolle und Schafwolle durch Kochen mit Kalilauge leicht in seine Bestandteile zerlegt wird. Baumwolle bleibt ungelöst.

c) v. Höhnels Kali-Salzsäureverfahren. Man kocht die Probe längere Zeit mit Kalilauge (Rückstand A = Baumwolle + Tussah); eine zweite gleiche Probe wird mit Salzsäure länger gekocht (Rückstand B = Baumwolle + Schafwolle); Rückstand A wird mit Salzsäure in Baumwolle und Tussah zerlegt und von Rückstand B die Baumwolle abgezogen. Die Menge der Seide ergibt sich aus der Differenz.

d) v. Höhnels Chromsäureverfahren. Man löst durch Kochen der Probe mit halbkonzentrierter Lösung von Chromsäure die echte Seide und die Schafwolle heraus. Aus dem Rückstande (Baumwolle und Tussah) wird die Tussahseide durch konzentrierte Salzsäure gelöst. Eine frische Probe mit Salzsäure, etwa 3 Min. gekocht, gibt einen Rückstand von Baumwolle und Schafwolle, der durch Kalilauge getrennt werden kann; oder man bestimmt die Schafwolle durch Abzug der oben bestimmten Baumwolle. Den vierten Bestandteil bestimmt man wieder durch Subtraktion der drei gefundenen.

e) Rémonds Chlorzinkverfahren. Man nimmt vier Proben von je 2 g und untersucht davon zunächst drei Teile, den vierten legt man zurück.

a) Bestimmung der Appretur und Farbe. Man taucht die drei Proben von je 2 g in etwa 200 ccm einer 3proz. Salzsäure und kocht 15 Min. Bei stark gefärbter Brühe wiederholt man die Salzsäureextraktion mit frischer Salzsäure, wäscht gut, drückt aus und trocknet. Der Gewichts-

verlust = Farbe und Appretur. (Heute bedient man sich zur Entfernung der Appretur zweckmäßiger der Diastasepräparate.)

β) Trennung der Seide. Einer der ausgekochten Teile wird beiseite gestellt und die beiden anderen in eine kochende Lösung von basischem Zinkchlorid (spez. Gew. 1,6—1,7) getaucht und 15 Min. auf dem Wasserbade belassen. Alsdann wird bis zum Verschwinden der Zinkreaktion (Schwefelammonium) ausgewaschen, eventuell durch wiederholtes Ausdrücken in einem Stückchen Leinwand unterstützt, getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust entspricht dem Seidengehalt. (Die Chlorzinklösung wird erhalten, indem man 1000 T. geschmolzenes Chlorzink mit 850 T. Wasser und 40 T. Zinkoxyd bis zur völligen Lösung erhitzt.)

γ) Trennung der Wolle. Einer der von Seide nach β) befreiten Teile wird beiseite gesetzt, der andere in 60—80 ccm Natronlauge von 1,5% getaucht und etwa 15 Min. gelinde gekocht, sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Der durch diese Behandlung entstandene Gewichtsverlust entspricht dem Wollgehalt der Ware.

δ) Baumwolle bzw. Pflanzenfaser. Der zurückbleibende Rest entspricht der Baumwolle, wozu noch 5% hinzugerechnet werden, weil sich ein Teil der Baumwolle durch obige Behandlungen löst. Die 5% werden meist von der Wolle in Abzug gebracht.

Die einzelnen Teile werden bei 100° getrocknet und dann 24 Stunden der Luft ausgesetzt. Der vierte, unbehandelte Teil von 2 g dient zur Kontrolle des Wassergehaltes. Auch er wird bei 100° getrocknet und 24 Std. der jeweiligen Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Wenn sein Gewicht dann nicht 2 g beträgt, sondern mehr oder weniger, so wird dieses Endgewicht auch für die übrigen Proben als maßgebendes Ausgangsgewicht in Rechnung gesetzt.

Quantitative Bestimmung der Oxyzellulose.

Für die quantitative Bestimmung der Oxyzellulose ist eine ganze Reihe von Verfahren in Vorschlag gebracht worden. Die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse sind aber nicht unmittelbar miteinander vergleichbar, sie widersprechen sich sogar zum Teil. Dies liegt u. a. darin begründet, daß die einzelnen Methoden verschiedene Substanzen erfassen (z. B. mehr oder weniger die hydrolytischen Abbauprodukte der Zellulose, wie Hydrozellulose, dann auch Inkrusten und Verunreinigungen der Faser u. dgl.). Auch spricht der Grad der Quellung stellenweise dabei mit, da er schon bei Baumwollen verschiedener Herkunft sehr verschieden sein kann. Nicht zuletzt sind auch rein mechanische Umstände, wie die Verteilung des Versuchsmaterials, die Dichtigkeit von Geweben u. a. von wesentlichem Einfluß. Alles dies drängt dahin, zu einer internationalen Einheitsmethode zu gelangen. Wenn dies bis heute noch nicht erreicht ist, so muß wenigstens verlangt werden, daß die Ausführungsformen möglichst gleich gehalten werden und daß bei den Analysenangaben die Methoden (auch im einzelnen, z. B. Kupferzahl nach Schwalbes Originalmethode, nach Schwalbe-Braidy usw.) angegeben werden. Von den nachstehend besprochenen Verfahren wird die Kupfermethode internatio-

nal angewandt und kann heute am ehesten als Hauptstandardmethode angesehen werden. Die Schwalbesche Originalmethode hat hier besonders durch Hägglund und Braidy beachtenswerte Abänderungen erfahren.

Von den heute zur Ausführung gelangenden Verfahren der Oxyzellulosebestimmung werden nachstehend folgende besprochen: I. Die Originalkupfermethode nach Schwalbe (Schwalbes Kupferzahl), Ia. die abgeänderten Kupfermethoden nach Schwalbe-Hägglund bzw. nach Schwalbe-Braidy, II. die Permanganat- oder Abkochmethode nach Kauffmann (Kauffmanns Permanganatzahl), III. die Methylenblaumethode nach Ristenpart (Ristenparts Methylenblauzahl), IV. die Silbermethode nach Götze (Götzes Silberzahl). Erwähnt wird noch V. die Natronabkochmethode nach Cross und Bevan. Es wird noch hervorgehoben, daß die Bestimmung der Faserschwächung durch Festigkeitsbestimmungen die chemisch ermittelten Werte wesentlich zu unterstützen vermag. Letztere mechanischen Untersuchungen liegen indessen außerhalb des Rahmens dieses Buches¹.

I. Kupferzahl nach Schwalbe.

Als Maß für den hydrolytischen Abbau bzw. für den Grad der Oxydation der Zellulose oder der Zellulosefasern benutzt Schwalbe das Reduktionsvermögen der Fasern gegenüber Fehlingscher Lösung. Die reduzierenden Stoffe setzen Fehlinglösung zu Kupferoxydul um, das quantitativ gemessen und auf Kupfer umgerechnet wird. Die so gefundene Menge Kupfer, auf 100 g Versuchsmaterial bezogen, ergibt die „Kupferzahl“².

Vermittels dieser Methode vermag man a) die durch übermäßige Hydrolyse hervorgerufene Schwächung der Fasern im Kochvorgang quantitativ abzuschätzen, und man ist b) auch in der Lage, die durch Anwendung überschüssiger oder zu starker Bleichlösung entstehende Oxyzellulose zahlenmäßig auszudrücken. Es ist jedoch nicht möglich, den Grad der Hydrolyse oder den Grad der Oxydation, jeden für sich allein, zu bestimmen. Man kann also nur die Summe des durch Hydro- und durch Oxyzellulose verursachten Reduktionsvermögens bestimmen. Es handelt sich somit um eine empirische Methode, bei der es dazu noch sehr auf die Arbeitsbedingungen und Ausführungsformen ankommt.

Ausführungsform. Möglichst fein zerkleinertes, genau abgewogenes (etwa 1—3 g, je nach der Art des Materials) Versuchsmaterial wird mit überschüssiger Fehlinglösung (etwa 50—100 ccm) im Rundkolben über direkter Gasflamme (z. B. auf starkem Kupferblech, mit ausgeschnittener Asbestplatte zur Verhütung der Überhitzung der Kolbenwandungen) unter Benutzung eines langsam laufenden Rührers 15 Min. im steten Sieden erhalten. Dann filtriert man das Fasermaterial ab, wäscht die Fehlinglösung mit Wasser von 80° C, zuletzt mit lauwarmem Wasser erschöpfend aus und bestimmt das in der Faser niedergeschlagene Kupferoxydul a) elektrolytisch nach $\frac{1}{4}$ std. Lösen des Kupferoxyduls in 30 ccm

¹ Näheres darüber s. Heermann, Mechanisch- und physikalisch-technische Textiluntersuchungen, S. a. Tabelle von Korte mit Festigkeitswerten, S. 46.

² C. Schwalbe, Ztschr. ang. Ch. 1910, S. 924.

6,5proz. Salpetersäure auf dem Wasserbade, oder b) nach einer sonst üblichen Methode der Gewichtsanalyse (als Schwefelkupfer, als Kupferoxyd, eventuell auch nach dem Veraschen der Faser). Schließlich berechnet man das reduzierte Kupfer auf 100 g Versuchsmaterial als metallisches Kupfer (= Kupferzahl). Von dieser „unkorrigierten Kupferzahl“ wird ein Korrektionsfaktor in Abzug gebracht, entsprechend der Menge „Hydratkupfer“ (d. i. der infolge der Faseradsorption unauwaschbaren Menge Fehlinglösung). Zu diesem Zwecke führt man einen Blindversuch aus, indem man gewogene Mengen der Fasern in kalte Fehlinglösung einlegt, wie oben, erschöpfend auswäscht und die Menge des adsorbierten Kupfers in der Faser bestimmt. Der ermittelte Wert für dieses „Hydratkupfer“ wird von der unkorrigierten Kupferzahl abgezogen. Die Differenz ergibt die „korrigierte Kupferzahl“.

Es ist vielfach eingewendet worden, daß das Verfahren zeitraubend und heikel ist und daß reproduzierbare Werte nur schwer erhältlich sind. Genaueste Einhaltung der Arbeitsbedingungen ist bei dem Verfahren deshalb Erfordernis. Besondere Vorsichtsmaßregeln sind u. a. folgende. Das zur Bereitung der Fehlinglösung dienende Seignettesalz soll einwandfrei rein (vor allem oxalsäurefrei) sein und beim blinden Versuch (Kochen mit Fehlinglösung) kein Kupferoxydul auscheiden. Anderenfalls ist eine zu ermittelnde Korrektur anzubringen. Sowohl die Seignettesalz- als auch die Kupfervitriollösung sollen vor dem Gebrauch einzeln rasch aufgeköcht und dann erst gemischt und dem Faserbrei hinzugegeben werden. Sie dürfen nicht zu alt sein und sollen häufiger frisch bereitet werden. Aus Glasgefäßen und dest. Wasser herrührende Kieselsäure soll die Kupferzahl erhöhen. Organische Substanz (z. B. vom Speichel, Staub, Kautschuk u. dgl. herrührend) ist peinlich zu vermeiden. Die behandelte Faser soll nicht mit kochendem, sondern nur mit Wasser von 80⁰, zuletzt mit lauwarmem Wasser gewaschen werden. Mit Filtrierpapier Nr. 595 von Schleicher & Schüll sollen gleichmäßigere Ergebnisse erhalten werden als beim Arbeiten mit dem Goochtiegel. Auswaschen und Filtrieren sind in 15—20 Min. zu beenden. Die Salpetersäurelösung soll 1—2 Tage vorher angesetzt und kurz vor der Elektrolyse filtriert werden. Eindampfen und Wiederauflösen der salpetersauren Kupferlösung sollen keine Vorteile bieten. Verspritzen der Reduktionsflüssigkeit gegen die überhitzten Kolbenwandungen ist zu vermeiden¹.

Ia. Modifikationen der Schwalbeschen Originalmethode.

Hägglund² vereinfacht die elektrolytische oder gewichtsanalytische Kupferbestimmung in der Faser und umgeht die Bestimmung des Hydratkupfers, indem er das in der Faser niedergeschlagene Kupferoxydul nach der Betrand'schen Methode mit Ferriammonsulfat-Schwefelsäure in Ferrosulfat umsetzt und das gebildete Ferrosulfat mit Permanganat titriert. Das lästige, erschöpfende Auswaschen der mit Fehlinglösung behandelten Faser und die Bestimmung des Hydratkupfers fallen dabei fort, weil die adsorbierte (nicht ausgewaschene) Fehlinglösung mit Ferrisulfat nicht in Reaktion tritt.

Schandroch³ bestimmt nicht das ausgeschiedene Kupferoxydul, sondern das unverbrauchte Kupferoxyd in der Fehlinglösung und will damit das sehr lästige Auswaschen der Faser umgehen. Er benutzt das von de Haën-Low aus-

¹ S. a. Schwalbe-Sieber, Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie; ferner Freiburger, Ztschr. ang. Ch. 1917, S. 121.

² Hägglund, Papierfabrikant 1919, S. 301.

³ Schandroch, Papierfabrikant 1925, S. 43.

gearbeitete Verfahren zur Kupferbestimmung, indem er einen aliquoten Teil des unverbrauchten Kupfersulfates nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Zusatz von Jodkalium in Cuprojodid überführt. Bei dieser Umsetzung wird gleichzeitig auf 1 Atom Kupfer 1 Atom Jod in Freiheit gesetzt, das man in üblicher Weise mit Thiosulfat titrieren kann. Die Kupferzahlbestimmung soll in dieser Form in $\frac{3}{4}$ Std. durchführbar sein.

Ristenpart¹ benutzt für annähernde Bestimmungen die kolorimetrische Methode. Man kocht genau $\frac{1}{2}$ g der Probe im Probierglas 1 Min. mit 5 ccm Fehlinglösung, spült gut und löst das auf der Faser niedergeschlagene Kupferoxydul mit 5 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 in 10 Min. unter kräftigem Schütteln. Man dampft die Lösung im Porzellantiegel zur Trockne, befreit durch Glühen von organischen Bestandteilen und schmilzt das Kupferoxyd mit 1 g Kaliumbisulfat, wobei das Oxyd in Sulfat übergeht. Dieses löst man in 5 ccm Wasser auf dem Wasserbade und übersättigt tropfenweise mit konzentriertem Ammoniak. Das gleiche Volumen n-Ammoniak wird mit n/10 Kupfersulfatlösung bis zur gleichen Bläuung titriert (mit Hilfe von Farbleitern oder besser mit dem v. Hahnschen Kolorimeter). Ein blinder Versuch mit oxyzellulosefreiem Muster (und bei gefärbten Proben mit der gleichen Färbungsart) ist vergleichsweise anzustellen.

Schwalbe-Braidys Kupferzahlbestimmung.

Die wichtigste Modifikation der Schwalbeschen Methode ist diejenige von Braidy². Hiernach wird nicht Fehlinglösung, sondern eine Natriumbikarbonat-Natriumkarbonat-Kupferlösung verwendet. Diese Lösung soll für reinste Baumwollzellulose sehr niedrige und konstante Kupferzahlen liefern und feinere Unterschiede im Oxyzellulosegehalt erkennen lassen und gegen leichte Veränderungen der Baumwolle durch Säure oder oxydierende Agentien sehr empfindlich sein. Außerdem wird ohne Rührapparat gearbeitet, und es darf auch auf dem Wasserbade (anstatt des Siedens über freier Flamme nach Schwalbe) reduziert werden. Überhaupt stellt die Schwalbe-Braidysche Methode in bezug auf benötigte Apparatur keine besonderen Ansprüche und kann deshalb auch in bescheiden ausgerüsteten Textillaboratorien ausgeführt werden. Dadurch gewinnt sie besonders an Bedeutung. Für die eigentliche Kupferbestimmung bedient sich Braidy der von Hägglund vorgeschlagenen Ferrisulfatmethode (s. o. unter Hägglund-Modifikation).

Herstellung der Lösungen.

- a) 100 g reines, krist. Kupfersulfat mit dest. Wasser zu 1 l gelöst,
- b) 50 g Natriumbikarbonat und 350 g krist. Natriumkarbonat mit dest. Wasser zu 1 l gelöst,
- c) 100 g Ferrisulfat und 140 ccm konzentrierte Schwefelsäure mit dest. Wasser zu 1 l gelöst.

Die Lösungen werden getrennt aufbewahrt. Unmittelbar vor dem Gebrauch läßt man aus einer Bürette 5 ccm der Kupfervitriollösung (a) in 95 ccm der Soda-Bikarbonatlösung (b) zufließen, erhitzt die Mischung zum Sieden, übergießt mit ihr 2,5 g des Versuchsmaterials im Erlenmeyerkolben von 150 ccm Inhalt, verteilt und entlüftet das Faser-

¹ Ristenpart, Mell. Textilb. 1925, S. 830.

² Braidy, Rev. gén. Mat. col. 1921, S. 35. S. a. Clibbens und Geake, J. Text. Inst. 1924, S. 27. Korte, Mell. Textilb. 1925, S. 663.

material in der Flüssigkeit mit einem Glasstab. Dann verschließt man den Kolben mit einem birnenförmigen Stopfen (wie beim Kjeldahlapparat) und hängt in ein gut siedendes Wasserbad tief ein, derart, daß die gesamte Flüssigkeit vom siedenden Wasser umspült wird und keine Abkühlung durch Außenluft stattfinden kann. In einem geeignet konstruierten Wasserbade können so mehrere Bestimmungen gleichzeitig ausgeführt werden. Man läßt den Kolben genau 3 Std. in dem kochenden Wasser, saugt dann den Inhalt ab und wäscht die mit Kupferoxydul durchsetzte Faser erst mit verdünnter Sodalösung und dann mit heißem Wasser aus. Nun löst man (s. a. o. Modifikation Hägglund) das in der Faser fixierte Kupferoxydul, meist in zwei Malen, erst mit 15, dann mit 10 ccm obiger Ferrisulfat-Schwefelsäurelösung (c), wäscht die Faser mit 2n. Schwefelsäure nach, vereinigt Filtrate und Waschflüssigkeiten und titriert mit $n/25$ Permanganatlösung, wobei je 1 ccm dieser Lösung etwa 2,5 mg reduziertem Kupfer entspricht. Der Endpunkt der Titration ist scharf und beständig, was bei Anwendung von Fehlinglösung wegen der adsorbierten Tartrate, die auch Permanganat verbrauchen, nicht immer der Fall ist. Die ermittelte Kupfermenge wird auf 100 T. Versuchsmaterial umgerechnet und ergibt so die Kupferzahl nach Schwalbe-Braidy.

Ermittelungen der Faserstoff-Analysen-Kommission über die verschiedenen Verfahren der Kupferzahlbestimmung. Eine experimentelle vergleichende Untersuchung der verschiedenen Modifikationen der Kupferzahlbestimmung Schwalbe-Hägglund, Schwalbe-Braidy und Schwalbe-Schandroch, die von Schwalbe als Vorsitzendem der Faserstoff-Analysen-Kommission des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure jüngst veranstaltet worden ist, hat ergeben¹, daß die Braidy-Methode in Rücksicht auf die einfache Apparatur und verhältnismäßige Unempfindlichkeit gegen kleine Abweichungen in der Zeit usw. besonders empfehlenswert ist. Die Analysenkommission arbeitete nach oben mitgeteilter Vorschrift von Braidy, empfiehlt aber auf Grund ihrer Versuche folgende Abweichungen von derselben: 1. Anwendung der dreifachen Menge der Natriumbikarbonat-Sodalösung (also statt 95 ccm rund 300 ccm); 2. Anwendung von 3 g Versuchsmaterial (statt 2,5 g); 3. Anwendung der Hägglund'schen Ferriammonsulfat-Schwefelsäurelösung zum Lösen des Kupferoxyduls (statt der Braidyschen Ferrisulfat-Schwefelsäurelösung). Nach den Ergebnissen der Kommission ist die Vorbereitung des Materials für die Analyse von ganz besonderer Bedeutung (nicht nur für die Braidysche Modifikation). Wird nach der alten Vorschrift geraspelt, so muß der feine Staub abgesiebt werden, weil er zu Fehlern Anlaß geben kann. Bei Holzzellstoffen wird die nasse Zerfaserung empfohlen, da sie die am besten übereinstimmenden Werte ergibt.

Von Korte² ausgeführte Vergleichsbestimmungen der Kupferzahlen nach a) Schwalbe, b) Schwalbe-Braidy, ferner der c) Permanganatzahlen nach Kauffmann, d) der relativen Festigkeiten vor dem Abkochen und

¹ Privatmitteilung des Herrn Prof. Dr. C. Schwalbe.

² Korte, Mell. Textilb. 1925, S. 663.

e) nach dem 2std. Abkochen des Materials mit Natronlauge von 1⁰ Bé (= 0,6proz. Lösung). Versuchsmaterial: Mako-Baumwollgarn, 40er, zweifach.

Zustand bzw. Behandlung	a) Kupferzahl n. Schwalbe	b) Kupferzahl n. Schwalbe- Braidy	c) Perman- ganatzahl	d) Festigk. v. d. A.	e) Festigk. n. d. A.
I. roh	0,5775	0,9450	20,3	100	106
II. gebeucht	0,0315	0,0315	1,5	115	114
III. gebeucht und mit Chlor gebleicht .	0,0735	0,1890	5,5	103	95
IV. gebeucht, stärker gechlort als III .	0,2940	0,5292	13,0	107	92
V. gebeucht, stärker gechlort als IV .	2,7825	3,8304	101,3	54	31
VI. ohne Vorbeuche, gebleicht mit 3% Na ₂ O ₂	0,0840	0,1386	6,5	95	92
VII. gebeucht, mit 1% Na ₂ O ₂ gebleicht.	0,0840	0,1008	2,5	112	107
VIII. gebeucht, mit 6% Na ₂ O ₂ gebleicht.	0,0630	0,1008	1,5	90	76
IX. gebeucht, m. 12% Na ₂ O ₂ gebleicht.	0,0378	0,0882	1,5	75	66

In der vorstehenden Tabelle fällt u. a. auf, daß sich einige geringe Festigkeitswerte bei der Natriumsuperoxydbleiche mit dazu gehörigen guten Kupfer- und Permanganatzahlen nicht decken. Korte erklärt dies durch Auflösung von Oxyzellulose in den stärker alkalischen Bleichbädern und folgert daraus, daß Oxyzellulosebestimmungen ohne gleichzeitige Festigkeitsbestimmungen illusorisch sein können. Ferner läßt sich aus der Tabelle erkennen, daß ein dem Bleichen folgendes alkalisches Kochen die Festigkeit sehr beeinflussen kann. Die vorhandenen Abweichungen in den Kupferzahlen nach Schwalbe und Schwalbe-Braidy verlangen die jedesmalige Angabe der Untersuchungsmethode bei Analysenangaben.

II. Kauffmanns Permanganatzahl.

Eine andere indirekte Methode zur Messung des Oxyzellulosegehalts der Baumwolle ist die von H. Kauffmann ausgearbeitete Permanganatmethode¹. Das Arbeitsverfahren von Kauffmann ist folgendes:

Das Versuchsmaterial wird nötigenfalls erst von Fett, Appretur und Schlichte befreit, und zwar durch Hilfsmittel, die den Oxyzellulosegehalt der Faser nicht beeinträchtigen. Dies sind nach den Feststellungen von Kauffmann: a) Ätherextraktion, b) Diastaforbehandlung (2 Std. bei 65⁰ C in 1proz. Diastaforlösung behandeln), c) gründliches Auskochen mit Wasser, so lange bis das mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte und mit 2 Tropfen n/10-Permanganatlösung versetzte Filtrat bei 10 Min. langem Kochen sich nicht mehr entfärbt (frei von Diastafor ist). Alsdann wird genau 1,000 g des Gewebes (rechteckiges Stückchen) mit 150 ccm Natronlauge von 5⁰ Bé (= 3,35proz. Lauge) 30 Min. lang unter Ersatz des verdampften Wassers gekocht und die Natronlauge nebst dem Waschwasser in einen 500-ccm-Kolben filtriert und auf Marke aufgefüllt. 100 ccm

¹ Kauffmann, Mell. Textilb. 1923, S. 333 u. 385.

der Lösung säuert man nun mit 25 ccm 10proz. Schwefelsäure an, versetzt mit überschüssiger, gemessener Oxalsäurelösung und titriert mit Permanganat zurück. Auf die gleiche Weise wird das einmal so behandelte Versuchsstückchen von 1 g nochmals behandelt (Auskochen mit Natronlauge usw.), dann zum dritten, vierten usw. Male, bis der immer geringer werdende Permanganatverbrauch die letzten zwei Male unverändert geblieben ist, also konstant geworden ist. Diesen konstant bleibenden Wert nennt Kauffmann den Grundwert, der auch bei reinster Zellulose (die ganz frei von Oxyzellulose ist) durch kochende Lauge jedesmal von neuem erhalten wird, weil Zellulose in geringem Grade in Alkali löslich ist. Dieser Grundwert muß deshalb vom Gesamt-Permanganatverbrauch in Abzug gebracht werden. Die Differenz stellt die Permanganatzahl dar. Beispiel:

I.	Auskochung	verbraucht	insgesamt	37,8 ccm	n/10	Permanganat
II.	„	„	„	15,6	„	n/10
III.	„	„	„	7,5	„	n/10
IV.	„	„	„	7,5	„	n/10

Der Grundwert ist hier also = 7,5; dieser Wert ist überall in Abzug zu bringen und die Summe der Permanganatverbrauchszahlen zu addieren: $37,8 - 7,5 + 15,6 - 7,5 = 38,4$. Die Permanganatzahl beträgt im vorliegenden Falle also = 38,4. Gute Handelsware ließ Werte unter 10, beste Ware Werte zu Null finden, während bei schlecht gebleichten Stoffen Kauffmann Permanganatzahlen bis zu 233,8 fand. Zu bemerken ist noch, daß in dieser Zahl zugleich die Hydrozellulose mit eingeschlossen ist (also nicht die Oxyzellulose allein).

III. Ristenparts Methylenblauzahl.

Oxyzellulose zeigt die Eigenschaft (im Gegensatz zu reiner Zellulose), sich im Methylenblaubade ohne Vorbeize anfärben zu lassen, d. h. hat eine ausgesprochene Affinität zu Methylenblau (s. S. 20). Diese wurde bisher nur für qualitative Reaktionen oder rohere Schätzungen verwendet. Man kann aber durch Vergleich der Tiefe der Ausfärbung den in der Bleiche erfolgten Angriff der Faser beurteilen. Man kann auch durch Titration mit Titanchlorid oder durch kolorimetrische Bestimmung des nicht verbrauchten Methylenblaus die Bestimmung zu einer quantitativen machen. Quellgrad der Fasern sowie dichte endlose Gewebe beeinflussen das Ergebnis.

Genauere Werte erhält man nun nach Ristenpart bei folgender Arbeitsweise¹: Der Weißgehalt oder Bleichgrad einer Ware kann nach Ostwald im „Hasch“ (= Halbschattenapparat) bestimmt werden, indem man die Ware auf das „Normalweiß“ bezieht und in Hundertstel des Normalweiß ausdrückt. So findet man z. B. bei guter gebleichter Ware des Handels 70—80% Weiß. Ristenpart bezieht nun den Weißgehalt der Methylenblaufärbung auf den Weißgehalt der Ware vor der

¹ Ristenpart, Leipz. Mon. Text. 1923, S. 84.

Methylenblauanfärbung und wählt diesen Quotienten (also nicht den absoluten Weißgehalt!) zum Maßstab:

$$Q = \frac{\text{Weißgehalt der ungefärbten Ware}}{\text{Weißgehalt der gefärbten Ware}}$$

Dieser Quotient ist bei gewöhnlicher Baumwolle (auch bei mercerisierter Baumwolle) gleich 3. Nur oxyzellulosehaltige Baumwolle wird vermöge ihrer Anziehungskraft für Methylenblau einen größeren Quotienten aufweisen, und zwar einen um so größeren, je größer der Gehalt an Oxyzellulose ist. Liegt ein ungebleichtes Versuchsstück vor, so brauchen beide Stückchen von je 5 qcm nur absolut gleich gefärbt zu werden, liegt kein Vergleichsstück vor, so müssen die Arbeitsbedingungen absolut genau gehalten werden. Ristenpart färbt kalt, und zwar je 5 qcm in 500 cem Methylenblaulösung von 0,001%; 10 Min. fleißig bewegen, dann spülen und trocknen. Er verwendet für die Messung des Weißgehaltes den „Hasch“ (nicht den Pomi), nur muß man auf das Sehrohr ein gelbgefärbtes Glas auflegen, das den blauen Ton aufhebt. Beispiel:

	Weißgehalte	
	Ungebleicht	Gebleicht (0,5 ^a Bé Chlorkalk)
Ungefärbter Stoff	52	56
Mit Methylenblau gefärbt	17,1	17,4
Quotient	3,04	3,23
Methylenblauzahl M	--	6

Die Methylenblauzahl M errechnet sich aus der Zunahme des Quotienten der gebleichten gegenüber der ungebleichten Ware, bezogen auf den Quotienten der ungebleichten Ware:

$$M = \frac{3,23 - 3,04}{3,04} \times 100 = 6.$$

Bis zu dem Wert von 20 für M ist die Ware noch als praktisch oxyzellulosefrei zu bezeichnen. Bei ganz oxyzellulosefreier Baumwolle wird M den Wert = Null haben, und je höher der Oxyzellulosegehalt ansteigt, um so höher wird M sein. Ristenpart fand Werte bis zu 100. Da nun nach Ristenpart der Quotient Q der ungebleichten Ware immer bei 3 liegen dürfte, kann man den Vergleichsversuch mit ungebleichter Ware entbehren und dafür ein für allemal die Konstante 3 einsetzen. Durch Mercerisation der Baumwolle wird M nicht höher, sogar etwas niedriger; daher gibt der Wert M auch bei mercerisierten Baumwollen wertvollen Anhalt über den Oxyzellulosegehalt der Faser. Es bleibt noch zu ermitteln und zu vereinbaren, wie hoch M in normal gebleichten Waren sein darf.

Von Kind¹ und Kauffmann² wird die Methylenblaumethode abgelehnt, nach Schwalbe³ ist die Methode allenfalls geeignet, um in laufender Fabrikation den normalen Gang der Bleiche zu kontrollieren, sofern stets die gleiche Rohbaumwolle vorliegt.

¹ Kind, Mell. Textilb. 1926, S. 172.

² Kauffmann, Mell. Textilb. 1925, S. 591.

³ Schwalbe, Der Papierfabrikant 1927, S. 157.

Ristenpart bemerkt auch, daß dieses Verfahren mitunter versagt, z. B. bei der Superoxydbleiche, bei der offenbar der Zelluloseabbau über die Oxyzellulose hinausgeht und die Faser auf diese Weise frei von Oxyzellulose wird. Auch ist der Fall denkbar, daß sich eine löslichere Abart der Oxyzellulose bildet, die in Lösung geht; bekanntlich hat man in dieser Beziehung schon lange verschiedene Abarten von Oxyzellulose unterschieden (Alpha-, Beta- und Gamma-Oxyzellulose). Die Methylenblau- und Diaminschwarzzahl eignet sich bei Untersuchungen von Bleichschäden auf Kunstseide nur für Nitro- und Kupferseide; bei den übrigen Kunstseiden arbeitet man am schnellsten und zuverlässigsten nach der Kupferzahlmethode.

In ähnlicher Weise wie die Methylenblauzahl misst Ristenpart auch die Diaminschwarzzahl. Er verwendet zum Ausfärben 1% Diaminschwarz BH in 300facher Flottenmenge.

IV. Götzes Silberzahl.

Schließlich hat Götze auch versucht, die Reaktion zwischen Oxyzellulose und Silberlösung (s. a. S. 20) zu einem quantitativen Bestimmungsverfahren der Oxyzellulose umzugestalten¹. Allgemeine Erfahrungen liegen hierüber indes noch nicht vor.

Götze verwendet Iproz. Silberazetatlösung. Er stellt sie her, indem er in einer Iproz. Silbernitratlösung 7 g Natriumazetat löst und das hierbei in geringen Mengen ausfallende Silberazetat durch Filtrieren entfernt². 0,5 g des Versuchsmaterials (Baumwolle, auch mercerisierte, Kunstseide u. ä.) werden mit der Schere in 2—3 mm große Stückchen geschnitten und in einem 500 ccm fassenden Rundkolben mit kurzem, weitem Hals mit 20 ccm dest. Wasser auf dem Baboblech oder dgl. 3 Min. gekocht. Darauf werden 50 ccm des erwähnten Silberreagens zugegeben. Man behandelt nun den Kolbeninhalt auf kochendem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Std. am Rührwerk oder unter häufigerem Umschütteln, saugt dann die Fasern von der Lösung ab, wäscht mit dest. Wasser bis zum Verschwinden der Silberreaktion aus, bringt die braungefärbten Fasern in ein Becherglas und übergießt sie mit verdünnter Salpetersäure. Nachdem die Fasern rein weiß geworden sind und so alles Silber gelöst ist, werden sie an der Saugflasche abgenutscht und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit dest. Wasser gewaschen. Schließlich wird im Saugkolben nach Zugabe von 10 ccm Eisenammonlösung als Indikator das Silber mit n/100 Ammoniumrhodanidlösung titriert (s. S. 89) und auf 100 T. Probematerial berechnet.

Die so in Prozenten unmittelbar erhaltene Menge Silber bezeichnet Götze als die „Silberzahl“ (S.Z.). Unter „Korrigierter Silberzahl“ versteht Götze weiter die Differenz zwischen der Silberzahl und einem zu bestimmenden Grundwert (ähnlich wie bei der Permanganatmethode), da durch die Silberlösung offenbar eine gleichmäßige Veränderung (Oxydation) der Zellulose stattfindet. Für derartige, genauere, wissenschaftliche Feststellungen müßte also das Versuchsmaterial so oft je $\frac{1}{2}$ Std. mit Silberlösung weiterbehandelt werden, bis eine gleich-

¹ Götze, Mitt. Textilforsch. Krefeld 1925, S. 37; 1926, S. 85; Seide 1926, S. 429, 470; Mell. Textilb. 1927, S. 624, 696.

² Bei 20° lösen 1000 ccm Wasser 10,4 g Silberazetat, so daß in der Kälte Lösungen über 1% nicht herstellbar sind.

bleibende Menge von Silberlösung reduziert wird (= der Grundwert), was bei normalgebleichten Waren von der dritten halben Stunde, bei überbleichten Waren aber erst bei der elften halben Stunde erfolgt. In diesem Falle wäre dann der erhaltene Grundwert von den jedesmal erhaltenen reduzierten Silbermengen in Abzug zu bringen. Die Summe der verbleibenden Reste (auf 100 g Substanz bezogen) würde dann die „Korrigierte Silberzahl“ darstellen. In der Praxis würde aber, da es sich meist um Vergleichsversuche handelt, die einfache oder praktische „Silberzahl“ ausreichen.

Beispiel. Gebleichtes Material.

Behandlung in halben Stunden:	1	2	3	4	5	6
Reduziertes Silber:	2,3	2,01	1,58	1,44	1,44	1,44

Die „Silberzahl“ würde in diesem Falle = 2,3, die „korrigierte Silberzahl“ = $(2,3 - 1,44) + (2,01 - 1,44) + (1,58 - 1,44) = 1,57$ sein.

Für verschiedene Baumwollsorten, roh, abgekocht und gebeucht, fand Götze folgende „Silberzahlen“ bzw. „korrigierte Silberzahlen“.

	Ostind. Baumw.	Amer. Baumw.	Ägyptische Baumw.
Roh.	4,75 bzw. 4,82	5,09 bzw. 5,42	6,83 bzw. 6,92
Abgekocht . .	4,75 „ 4,77	6,13 „ 5,90	6,26 „ 6,29
Gebeucht . .	2,53 „ 2,49	2,89 „ 2,83	3,40 „ 3,33

Hieraus geht hervor, daß nicht nur Oxyzellulose, sondern auch normale Begleitstoffe der Baumwolle (Inkrusten u. dgl.) ein Reduktionsvermögen gegenüber Silberlösung zeigen und daß das Abkochen die Silberzahl nur wenig, das Beuchen deutlich herunderdrückt. Ob nun wirklich Oxyzellulose vorliegt, entscheidet nach Götze seine abgeänderte Phlorogluzinprobe (s. S. 21), indem er die Ware direkt mit 26,6proz. Salzsäure übergießt und dann mit wenig Phlorogluzinlösung kocht.

Beziehungen zwischen Kupfer-, Silber- und Permanganatzahl (nach Götzes Versuchen).

Bei rohem Material sind die Silberzahlen (S.Z.) und Permanganatzahlen (P.Z.) hoch, die Kupferzahl (K.Z.) ist niedrig. Nach dem Abkochen bleibt die S.Z. hoch, die P.Z. sinkt beträchtlich, die K.Z. zeigt einen geringen Anstieg. Das Beuchen verringert alle drei Zahlen wesentlich. Durch die nachfolgenden Bleichen (mit Chlorkalklösung 0,5⁰ Bé, I = 24, II = 48, III = 96, IV = 120 Std.) steigen alle drei Zahlen wieder an. Die stellenweise auftretenden Widersprüche finden z. T. ihre Erklärung darin, daß nach verschiedenen Methoden verschiedene Stoffe erfaßt werden, daß z. B. die P.Z. die alkalilöslichen, die S.Z. die auf der Faser fixierten reduzierenden Begleitstoffe erfaßt und daß z. T. nur die reduzierenden, z. T. aber auch die hydrolysierten Zellulosen und Inkrusten der Faser auf die Reagentien einwirken.

Beispiel (nach Götze).

	Silber-Z.*	Kupfer-Z.	Permanganat-Z.
Amerikanische Baumwolle, roh . . .	6,83	1,143	58,5
„ „ abgekocht	6,26	1,396	11,5
„ „ gebeucht.	2,00	0,378	3,0
„ „ Bleiche I	2,30 (1,57)	1,143	20,0
„ „ „ II	2,71 (2,64)	1,524	26,5
„ „ „ III	5,63 (5,82)	3,304	78,0
„ „ „ IV	8,80 (6,97)	5,212	86,5

* In Klammern sind die „korrigierten S.-Z.“ angeführt.

V. Alkalikochung nach Cross und Bevan.

Schließlich sei noch die in den Vereinigten Staaten geübte Methode von Cross und Bevan¹ erwähnt. Man kocht 1 g des Fasermaterials während 5 bzw. 60 Min. mit 1proz. Natronlauge und bestimmt den Gewichtsverlust, welchen die Baumwolle oder dgl. bei derartigen Kochungen erleidet. Eine andere Arbeitsbedingung ist: $\frac{1}{2}$ std. Kochen von 1 g Fasermaterial in 100 ccm Normalnatronlauge.

Technische Fasergehaltsbestimmungen.

Bestimmungen des Waschverlustes von Wolle und Wollgarn.

a) Eine größere Durchschnittsprobe oder mehrere Stränge von zusammen 60—80 g werden mit einer Waschlauge von folgender Zusammensetzung gewaschen: 5 g Kernseife, 2 g kalzinierte Soda, 5 ccm 20—25proz. Ammoniak und 5 ccm Tetrapol (oder ein ähnliches, Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol oder beides zusammen enthaltendes Waschmittel) in 1 l dest. Wasser. $1\frac{1}{2}$ l dieser Waschlauge werden in einem Färbetrichter (z. B. Porzellanbecherglas) auf 40° C erwärmt und das Versuchsmaterial unter wiederholtem Ausdrücken oder Ausringen (jedoch ohne zu reiben) $\frac{1}{2}$ Std. darin behandelt bzw. umgezogen. Zum Schluß wird nochmals kräftig ausgedrückt oder ausgerungen und zum zweiten Mal ebenso mit einer gleichen, frischen Waschlösung behandelt. Hierauf werden die Stränge oder die lose Wolle dreimal je 5 Min. lang unter wiederholtem Ausdrücken oder Ausringen in je $1\frac{1}{2}$ l Wasser gespült, dann getrocknet und schließlich a) entweder das lufttrockene Gewicht nach dem Auslegen bei 65% Luftfeuchtigkeit (bei Rohwollen) oder b) das absolute Trockengewicht nach dem Trocknen bei 105—110° bis zur Konstanz bestimmt (Streichgarn). Zur Ermittlung des sogenannten legalen Handelsgewichtes von Streichgarn wird dem Trockengehalt (b) der gesetzliche Feuchtigkeitszuschlag (die „Reprise“) von 17% zugerechnet. Der normale Waschverlust von Streichgarn darf, selbst bei Berücksichtigung des etwaigen Kunstwollgehaltes mit seinen Beimischungen, 10% nicht übersteigen (Kriegs-Garn- und Tuchverband).

b) Das Verfahren nach a) ergibt den größtmöglichen Waschverlust mit Hilfe von fettlösenden Hilfsmitteln. Diesem Wert entspricht aber keineswegs der in der praktischen Wollwäscherei ermittelte Waschverlust, da hier mit viel mildernden Waschmitteln gewaschen zu werden pflegt und die Wolle (z. B. Rohwolle) in der Regel noch $1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ % Fettstoffe zurückbehält. Zur Ermittlung des technischen Waschverlustes muß man sich an die technische Arbeitsweise anpassen und (bei Rohwollen) mit etwa 3—4% Soda oder Pottasche bei 40—45° C gründlich waschen, durchkneten und spülen, bei geschmälzten Garnen (Streichgarnen) mit 3—4% kalz. Soda und 3—4% Seife vom Gewicht des Versuchsmaterials in der gleichen Weise behandeln. Gesamtwaschverlust und technischer Waschverlust sind also grundsätzlich zu unterscheiden.

¹ Cross und Bevan, Textbook of Papermaking. London 1907, S. 92.

c) Das Aachener öffentliche Warenprüfungsamt für das Textilgewerbe¹ bestimmt den Waschverlust von Garnen usw. durch 1. Bestimmung des Anfangsgewichtes, 2. Entfetten mit einem fettlösenden Mittel, 3. Auswaschen mit dest. Wasser, 4. Bestimmung des Trockengewichtes der entfetteten und gewaschenen Probe. Eine Probe von nicht weniger als 100 g wird mit Tetrachlorkohlenstoff, Dichloräthylen o. ä. in einem soxhletartigen Apparat extrahiert, mit Wasser gewaschen, bei 100—105° getrocknet und gewogen. Auf Verlangen kann auch der Wassergehalt und Wasser-Waschverlust gesondert bestimmt werden.

Beispiel. Anfangsgewicht: 150 g Streichgarn; nach dem Trocknen bis zur Konstanz: 135 g; Trockengewicht nach dem Entfetten: 120 g; Trockengewicht nach der Wäsche mit Wasser: 115 g. Hieraus ergibt sich: Ein Feuchtigkeitsgehalt von 10%, ein Gehalt an Fett und Öl von 10%, ein Verlust durch Wasserwäsche von 3,33%, ein Reinfasergehalt von 76,67%. Letzterem müssen 17% für Normalfeuchtigkeit zugerechnet werden (= 13,03 T.), was zusammen (76,67 + 13,03) = 89,7% normalfeuchtes, reines Streichgarn ergibt.

Bestimmung des Karbonisierverlustes.

Zur Bestimmung des Karbonisierverlustes von Kunstwolle, Halbwolle usw. wird eine gute Durchschnittsprobe zunächst auf Feuchtigkeitsgehalt untersucht (1), dann mit Schwefelsäure von 4° Bé getränkt, ausgedrückt, karbonisiert (im Trockenschrank bei 100° getrocknet) mit verdünnter Sodalösung entsäuert, von den verkohlten Teilen auf mechanischem Wege getrennt und der Wollrückstand wieder bis zur Konstanz getrocknet (2). Die Differenz zwischen den beiden Trockengehaltsbestimmungen (1 und 2) ergibt den durch die Pflanzenfasern verursachten Karbonisierverlust.

Bestimmung des Seidenbastgehaltes.

Etwa 20 g der lufttrockenen, bei 65% Luftfeuchtigkeit ausgelegten Seide werden genau abgewogen und in etwa 800 ccm einer Iproz. Auflösung von neutraler Marseiller-, Bari- oder Oleinseife in dest. Wasser, unter zeitweisem Umziehen oder Umrühren während 1 Std. bei 98—100° C behandelt, dann herausgenommen und in dest. Wasser vollständig ausgewaschen, ausgewrungen oder ausgedrückt, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, bei 65% Luftfeuchtigkeit ausgelegt und gewogen. Die Differenz zwischen beiden Wägungen ergibt den sogenannten Abkochverlust, der in der Hauptsache auf den Bastgehalt und in geringerem Maße bzw. in selteneren Fällen auch auf sonstige Verunreinigungen (z. B. auf Beschwerung der Rohseide) zu setzen ist.

Wenn Vorrichtungen für die Regulierung und Kontrolle der Luftfeuchtigkeit fehlen, wird der Bastgehalt auf absolut trockene Seide bezogen. In diesem Falle werden etwa 20 g der im Anlieferungszustande sich befindenden Seide bei 105—120° bis zur Konstanz getrocknet, jetzt erst genau gewogen (1) und dann wie oben abgekocht. Am Schluß wird nochmals bei 105—120° getrocknet und gewogen (2). Die Differenz

¹ S. Vorschriften des Aachener Prüfungsamtes, S. 14 und Pinagel, Die Entwicklung der Konditionieranstalten.

zwischen den zwei Wägungen (1 und 2) ergibt die Menge des absolut trockenen Bastes. (Zur Berechnung des normalfeuchten Bastes werden dem Trockengewicht 1 und 2 je 11% normale Feuchtigkeit zugerechnet; die Differenz zwischen diesen beiden Gewichten ergibt die Menge des normalfeuchten Bastes, was zu derselben Zahl führen muß.)

Beispiel. Etwa 20 g auf der Tariervage abtarierte Seide ergaben nach dem Trocknen (bei 105—120°) 18 g Trockenrohsubstanz und nach dem Abziehen und Wiedertrocknen 14,5 g Trockenreinsubstanz. Der Gehalt an absolut trockenem Bast beträgt also (auf die Trockensubstanz berechnet) = $18 : 3,5 = 100 : x$; $x = 19,44\%$; oder auf die normalfeuchte Seide bezogen: $19,98 : 3,885 = 100 : x$; $x = 19,44\%$ ($18 + 11\% = 19,98$; $14,5 + 11\% = 16,095$; $19,98 - 16,095 = 3,885$).

Der Auswaschverlust der Seide wird bestimmt, indem die Seide etwa 1 Std. in 50—60° warmem dest. Wasser behandelt, gespült und getrocknet wird. Italienische Seide verliert etwa 1—1,2%, Kantonseide 2,2%, Chinaseide 4,8%. Der größte Teil der künstlichen Vorbeschwerung wird auf solche Weise schon durch Auswaschen entfernt, der Rest durch Abkochen bzw. Entbasten.

Wasser¹.

Das reinste, in der Natur vorkommende Wasser ist im allgemeinen das Regenwasser. Es enthält nur Bestandteile aus der Luft: Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Schwefligsäure, organischen und mineralischen Staub. Wegen der guten Brauchbarkeit des Regenwassers wird es vielfach in Industrie und im Hausbetrieb verwendet; für große Betriebe ist die Menge aber zu klein. Dem Regenwasser ähnlich ist das Kondenswasser, das insbesondere durch Schmieröle und manchmal durch Rost mechanisch verunreinigt ist. Das nächstreine Wasser ist das Oberflächenwasser. Dieses zeichnet sich vorzugsweise unvorteilhaft durch reichliche Schwebeteilchen (schwimmenden Ton u. a.) und die damit zusammenhängende, häufig in die Erscheinung tretende Unklarheit, sowie seine schwankende Zusammensetzung aus (vor und nach Regen). Die zuverlässigste Quelle der Wasserversorgung ist das Grundwasser, das als Quell- und Brunnenwasser zutage tritt. Dieses hat bereits einen guten natürlichen Filtrationsprozeß durchgemacht und zeichnet sich infolgedessen durch große Klarheit und gleichbleibende Zusammensetzung aus. Dafür hat es in der Regel mehr oder weniger lösliche erdige Bestandteile aus dem Boden aufgenommen und eine gewisse Härte erlangt. Letztere ist für bestimmte Verwendungszwecke hinderlich und muß dann auf künstlichem Wege entfernt werden. Ein Betrieb, der große Mengen Wasser erfordert, sollte nie auf eine Quelle der Wasserversorgung angewiesen sein, damit der Betrieb bei Störungen in der Wasserlieferung keine Unterbrechungen erleidet. Besitzt also z. B. eine Färberei eigene Brunnenanlagen, so sollte sie möglichst auch an eine Ortswasserleitung usw. angeschlossen sein.

In Textilbetrieben wird das Wasser verwendet: 1. als Kesselspeisewasser, 2. als Wasch- und Spülwasser, 3. als Lösungsmittel für Betriebsmittel (Beizen, Seifen, Bleichmittel, Farbstoffe, Appreturen usw.), 4. als Kühlwasser. Je nach der Verwendung des Wassers werden auch generell verschiedene Anforderungen an ein Wasser gestellt. Die geringsten Anforderungen sind naturgemäß

¹ S. a.: Klut, Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle (hier ist auch eine recht vollständige Zusammenstellung der Wasserliteratur gegeben). König, Die Verunreinigungen der Gewässer. Kröhnke, Die Reinigung des Wassers. Ristenpart, Das Wasser in der Textilindustrie. Tiemann-Gärtner, Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wässer. Tillmanns, Wasserreinigung und Abwasserbeseitigung u. a. m.

an Kühlwasser, höhere an Kesselspeisewasser, die höchsten an das eigentliche Betriebswasser zu stellen, also an das Wasser, in dem die Betriebsmittel gelöst, mit dem das Fasergut gebleicht, gefärbt und appetiert wird.

Allgemeine Anforderungen an das Wasser.

Das Kesselspeisewasser soll möglichst frei von Härtebildnern und sogenannten „aggressiven“ Stoffen sein, d. h. von solchen Bestandteilen, die das Kesselblech, die Armaturen usw. angreifen. Die Härtebildner sind 1. die Bikarbonate des Kalks und der Magnesia. Diese geben beim Kesselbetrieb die Hälfte ihrer Kohlensäure ab, während sich die unlöslich ausfallenden Karbonate (Monokarbonate) des Kalks und die Magnesia auf den Kesselblechen abscheiden und den Kesselstein vermehren. Noch schädlicher wirkt 2. der Gips oder der schwefelsaure Kalk, weil er sich langsam ausscheidet und die Entstehung des Kesselsteins veranlaßt. Die Gipskrusten schließen auch die Karbonate in sich ein und verkitten ihn fest mit dem Kesselblech. Dadurch entstehen Heizverluste und Explosionsgefahr bzw. ein Rissigwerden der Kesselbleche.

Die an ein Betriebswasser zu stellenden Anforderungen sind nicht allgemein und für alle Fälle festzulegen. Immerhin kann man allgemeine Grundsätze für brauchbares Betriebswasser aufstellen. Als erste Bedingung ist möglichst vollkommene Klarheit, also die Abwesenheit von Schwebestoffen, zu verlangen. Die zweite Anforderung ist im allgemeinen möglichst weitgehende Weichheit des Wassers, also möglichst geringe Mengen von Härtebildnern. Insbesondere gilt dieses von Bädern, die sich mit Kalk und Magnesia zu unlöslichen Stoffen umsetzen (Seife usw.). Dadurch entstehen Materialverluste und Fasergutschäden. Auch vertragen viele Farbstoffe kein hartes Wasser, namentlich erleiden die basischen Farbstoffe Zersetzungen. Man „korrigiert“ das Wasser in solchen Fällen durch geringe Zusätze von Essigsäure. Im Gegensatz zu der allgemeinen Forderung des weichen Wassers, soll das Betriebswasser in bestimmten Fällen einen gewissen Kalkgehalt aufweisen (Alizarinfärberei, Seidenfärberei). Eine dritte Bedingung ist die Abwesenheit von Eisen und Mangan. Ersteres soll höchstens bis zu 0,1 mg im Liter, letzteres überhaupt nicht vorhanden sein. Beide bewirken eine Gelbfärbung oder Trübung der Ware, sind so besonders schädlich beim Bleichen, dann in der Türkischrotfärberei und beim Färben mit Tanninfarben. Eisen- und manganhaltige Wässer geben ferner einen günstigen Nährboden für gewisse Algenarten ab (namentlich Crenothrix), durch deren Wucherungen ganze Rohre verstopft werden können. Insbesondere kann Mangan auch in geringen Spuren wegen seiner starken katalytischen Eigenschaften nicht übersehbare Folgen und Schädigungen der Ware bei der Weiterverarbeitung oder in der fertigen Ware (auf dem Lager wie im Gebrauch) herbeiführen. Eine vierte Bedingung ist die Abwesenheit von Nitriten. Die salpetrige Säure greift nicht nur viele Farben an und verändert ihren Ton, sie färbt auch Wolle und Seide bereits in kleinen Mengen gelb an. Salpetersäure und Ammoniak sind zwar im allgemeinen bei den praktisch vorkommenden geringen Mengen nicht unmittelbar schädlich in der Färberei, doch ist ihre Anwesenheit symptomatisch zu beurteilen, da die salpetrige Säure eine Zwischenstufe der Oxydation zwischen beiden bildet.

Im übrigen treten oft so feine Wirkungsunterschiede bei den einzelnen Betriebszweigen auf, daß nur von Fall zu Fall entschieden werden kann, ob und wie weit ein Wasser für eine bestimmte Verwendung brauchbar ist.

Chemische und technische Prüfung der Gebrauchswässer.

Das Aussehen des Wassers in bezug auf Klarheit und Farblosigkeit wird durch Inaugenscheinnahme einer frisch geschöpften größeren Probe in einem großen Becherglase oder Glaszylinder, möglichst neben dest. Wasser geprüft. Da sich bisweilen beim Stehen der frischen, klaren Proben an der Luft Opaleszenz und Ausscheidungen bilden (Eisenoxydhydrat, Kalziumkarbonat), empfiehlt es sich, die Beobachtung nach einer gewissen Zeit zu wiederholen.

Der Geruch wird zweckmäßig an der frisch geschöpften, etwa 18—20° warmen und dann nochmals an der auf 40—50° erwärmten Probe geprüft. Grubengas und Schwefelwasserstoff sind leicht erkennbar.

Der Geschmack wird zweckmäßig bei 10—15° und eventuell noch bei 25—35° ermittelt, wobei erdiger, schlammiger, tintiger Geschmack usw. festgestellt werden kann.

Die Reaktion wird u. a. mit empfindlichem Lackmuspapier in der Kälte und in der Hitze ermittelt, wobei die Beobachtungsdauer auf 5—10 Min. auszudehnen ist. Ferner kann mit alkoholischem Phenolphthalein kalt und heiß geprüft werden. Die meisten Grundwässer reagieren schwach alkalisch, andere neutral und sauer. Wässer, die auf rotes Lackmuspapier bläugend und auf blaues rötend einwirken, nennt man amphoter.

Etwaiger Bleigehalt wird vermittels Schwefelwasserstoff oder Schwefelnatriumlösung, Schwefelwasserstoff mit Hilfe von Bleiazetatpapier oder alkalischer Bleilösung nachgewiesen. Beide Verunreinigungen kommen in Naturwässern selten vor und sind für die Technik von untergeordneter Bedeutung als für die Hygiene.

Organische Substanz.

a) Annähernde Bestimmung. Der Wasserbadrückstand einer bestimmten Wassermenge wird über freier Flamme geglüht, mit Ammoniumkarbonatlösung befeuchtet, nochmals gelinde geglüht und gewogen. Der Glühverlust stellt den Gehalt an organischer Substanz dar und wird in Milligramm auf 1 l oder auf 100 l angegeben. b) Genaue Bestimmung. 100 ccm des Wassers werden in einem 300 ccm-Kölbchen mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:4) und 10—20 ccm n/100 Chamäleonlösung, vom Beginn des ersten Aufkochens gerechnet, 10 Min. gekocht. Ist die Lösung entfärbt, so wird weiteres Chamäleon zugesetzt. Dann wird auf etwa 70° abgekühlt, mit einer genau abgemessenen, überschüssigen Menge n/100 Oxalsäure entfärbt und der Oxalsäureüberschuß wieder mit n/100 Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rötung zurücktitriert. Die Berechnung geschieht entweder auf verbrauchte Milligramm KMnO_4 pro Liter Wasser (bisweilen pro 100 l Wasser) oder verbrauchte Milligramm O pro Liter Wasser (bzw. 100 l Wasser). 1 T. KMnO_4 entspricht 0,253 T. wirksamen Sauerstoffes. Um vergleichbare Werte zu erhalten, hat man nach J. König folgende Vereinbarung getroffen: 40 ccm n/100

KMnO_4 -Lösung = 12 mg KMnO_4 = 3 mg Sauerstoff = 63 mg organische Substanz.

Enthält das Wasser außer organischer Substanz bestimmbare Mengen anorganischer, oxydabler Stoffe, so sind diese entweder vorher zu entfernen (z. B. bei Ammoniak durch Eindampfen auf die Hälfte des Vol.) oder von dem Gesamtsauerstoffverbrauch in Abzug zu bringen. Eisenoxydul, salpetrige Säure, Schwefelwasserstoff verbrauchen folgende Mengen KMnO_4 :

1 T. FeO verbraucht zur Oxydation	0,44 T. KMnO_4
1 T. N_2O_3 „ „ „	1,66 T. „
1 T. H_2S „ „ „	1,86 T. „

Die organische Substanz ist in der Färberei bisweilen störend, indem sie Trübungen der Farbtöne, Zerstörungen von Farbstoffen, Nebenprozesse (z. B. beim Wollbeizen mit Chromkali) verursachen und u. U. katalytische Vorgänge unterstützen kann.

Salpetrige Säure.

Außer einer Reihe sehr scharfer Reagenzien für salpetrige Säure (das Griebische, Rieglersche, Erdmannsche Reagens) kommen für unsere Zwecke insbesondere 1. das Metaphenylendiamin und 2. die Jodzinkstärkelösung in Betracht.

1. 1 g chemisch reines Metaphenylendiamin wird mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure und Wasser zu 200 ccm gelöst und die Lösung, vor Licht und Luft geschützt, in braunen Tropfgläsern aufbewahrt. (Die Lösung, die nicht sehr lange haltbar ist, muß stets in farblosem Zustande zur Verwendung kommen; bei beginnender Färbung wird zweckmäßig mit ausgeglühter Tierkohle entfärbt.) $\frac{3}{4}$ eines Reagenzglases mit dem zu prüfenden Wasser werden mit 3—5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und dann mit 5—10 Tropfen der Diaminlösung versetzt. Ist salpetrige Säure zugegen, so entsteht sofort oder innerhalb 5 Min. eine goldgelbe, braune bis rötliche Färbung (Bildung von Bismarckbraun). 0,05 mg N_2O_3 im Liter Wasser sind auf diese Weise noch bequem nachzuweisen.

2. 4 g lösliche Stärke und 20 g Chlorzink werden in 100 g siedendem Wasser gelöst. Der erkalteten Lösung wird die farblose, durch Erwärmen von 1 g Zinkfeile und 2 g Jod in 10 g Wasser frisch bereitete Lösung hinzugefügt, alles zu 1 l verdünnt und filtriert. Das Reagens muß farblos oder nur schwach opalisierend sein. Ein Gemisch von 1 ccm der Jodzinkstärkelösung und 20 ccm Wasser soll durch 1 Tropfen $n/10$ Jodlösung stark blau gefärbt werden. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure darf sich das Reagens (in der Verdünnung mit Wasser 1:20) nicht bläuen. Die Lösung ist in braunen Gläsern mit Glasstopfen gut haltbar.

$\frac{3}{4}$ Reagenzglas mit dem betreffenden Wasser wird mit 3—5 Tropfen 25proz. Phosphorsäure (zum Freimachen der N_2O_3) und dann mit 10 bis 12 Tropfen der Jodzinkstärkelösung versetzt. Bei Gegenwart von N_2O_3 tritt sofort oder innerhalb 5 Min. Blaufärbung ein. Die Reaktion tritt nach Klut noch bei 0,02 mg N_2O_3 im Liter Wasser deutlich ein. Sofortige Blaufärbung wird nach Klut als starke, nach 1 Min. eintretende

Reaktion als deutliche und nach 2—5 Min. eintretende Reaktion als sehr schwache (Spuren N_2O_3) bezeichnet. Später eintretende Bläuung wird vernachlässigt. Nach L. Winkler kann die salpetrige Säure wie folgt auch quantitativ geschätzt werden.

Bei sofortiger Bläuung enthält 1 l Wasser	0,5 mg N_2O_3 oder mehr,
bei Bläuung nach 10 Sek. enthält 1 l Wasser	etwas 0,3 mg N_2O_3
„ „ „ 30 „ „ 1 l „ „	0,2 „ „
„ „ „ 1 Min. „ 1 l „ „	0,15 „ „
„ „ „ 3 „ „ 1 l „ „	0,1 „ „
„ „ „ 10 „ „ 1 l „ „	0,05 „ „

Durch Anwendung von Phosphorsäure zum Ansäuern (statt der früher angewandten Schwefelsäure) wird die störende Wirkung der Eisenoxysalze¹ ausgeschaltet. Doch ist zu beachten, daß die Reaktion auch bei oxydierenden Stoffen wie Hypochloriten, Ozon, Peroxyden usw. eintritt. In diesem Fall ist Reagens Nr. 1 zu verwenden. Gefärbte Wässer werden erst durch Tonsulfat oder Sodanatronlauge geklärt. Bei schwefelwasserstoffhaltigen Wässern wird Zinkacetat (zwecks Bildung von Schwefelzink) zugesetzt. Zur Prüfung wird dann die klare, farblose, vorsichtig abgegoßene Flüssigkeit verwendet.

3. Ristenpart² prüft das Vorhandensein etwa schädlich wirkender Salpetersäure durch einen technischen Versuch. Er säuert 1 l Wasser mit 1 ccm Schwefelsäure an, hängt ein Grammsträngchen weiße, abgekochte Seide ein und erhitzt auf 90°. Bei Gegenwart wirksamer Mengen salpetriger Säure wird die Seide mehr oder weniger deutlich gelb und durch nachfolgendes, kochendes Seifen der Seide noch dunkler. Ist das Wasser stark eisenhaltig, so wird das Aufziehen des Eisens auf die Seide durch Zusatz von 10 g Oxalsäure verhindert.

4. Quantitativ kann salpetrige Säure auf kolorimetrischem Wege im Vergleich zu einer Typlösung (mit etwa 0,01 mg N_2O_3 in 1 ccm) bestimmt werden. Man nimmt eine Wartezeit von 5 Min. an und verdünnt nach Bedarf die Typlösung und, bei stark salpetersäurehaltigem Wasser, auch das Versuchswasser (z. B. bei mehr als 0,5 mg N_2O_3 im Liter Wasser). Anstatt das ausgeschiedene Jod kolorimetrisch zu bestimmen, kann es auch mit verdünnter Thiosulfatlösung titriert werden. Letztere ist zweckmäßig so eingestellt, daß je 1 ccm derselben 0,1 mg N_2O_3 entspricht (Lösen von 0,6526 g reinem, krist. Natriumthiosulfat : 1000 oder Verdünnen von 26,3 ccm n/10 Thiosulfatlösung : 1000).

Salpetersäure.

1. Die Diphenylaminreaktion wird nach Klut wie folgt ausgeführt. In eine saubere, mit konzentrierter reiner Schwefelsäure und dann mit dem betreffenden Wasser mehrmals abgespülte Porzellanschale bringt

¹ Nach Artmann, Chem.-Ztg. 1913, S. 501, wird die störende Wirkung von Ferrisalzen durch Lösen von 8 g krist. Dinatriumphosphat in 100 ccm des zu prüfenden Wassers gleichfalls aufgehoben. Ferrisalze allein geben bei diesem Zusatz nach 15 Min. noch keine Blaufärbung, sollen dagegen die Salpetersäure-Reaktion noch schärfer machen.

² Ristenpart, Ztschr. Farben-Ind. 1907, S. 94.

man etwa 1 ccm Wasser, setzt einige Kriställchen Diphenylamin und darauf in kurzen Zwischenräumen zweimal je 0,5 ccm reine, konzentrierte Schwefelsäure zu. Tritt Blaufärbung ein, so ist Salpetersäure vorhanden, vorausgesetzt, daß keine Salpetrigsäure (oder seltener Chlor, unterchlorige Säure, Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure, Chromsäure, Übermangansäure o. ä.) zugegen ist. (Etwa vorhandene salpetrige Säure wird nach Lehmann am besten durch Harnstoff in elementaren Stickstoff umgesetzt, also unschädlich gemacht. Diese Umsetzung vollzieht sich allerdings sehr langsam, in etwa 1—2 Std.) Durch obige Reaktion können noch bis zu 7 mg N_2O_5 im Liter nachgewiesen werden. Wenn 10 mg N_2O_5 oder mehr im Liter vorhanden sind, so tritt sofort Blaufärbung ein (nach dem ersten Zusatz von Schwefelsäure), bei 7,5 mg N_2O_5 im Liter erst nach dem zweiten Zusatz in 2—3 Min. Eisenoxysalze wirken störend und können z. B. durch vorhergehende Fällung entfernt werden.

2. Die Bruzinreaktion ist noch schärfer als die vorstehende und zeigt bei richtiger Ausführung noch 1 mg N_2O_5 im Liter Wasser an. Da Bruzin sehr giftig ist, muß es mit Vorsicht angewandt werden. Ebenso dürfen nur reine, ganz weiße Präparate benutzt werden. Die Lösungen müssen möglichst luft- und lichtdicht aufbewahrt werden. Winkler vermeidet deshalb die Bruzinlösung. Er mischt nach Augenmaß mindestens 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure im Reagenzglas tropfenweise mit 1 ccm des zu prüfenden Wassers, kühlt ab und setzt unter Umschütteln einige Milligramm Bruzin zu. Bei Gegenwart von N_2O_5 erfolgt sofort oder nach ganz kurzer Zeit Rotfärbung. Aus der Intensität der Färbung kann der Salpetersäuregehalt ungefähr geschätzt werden: Bei 100 mg N_2O_5 im Liter entsteht sofort kirschrote Färbung, die schnell in Orange und schließlich in Gelb umschlägt; bei 10 mg N_2O_5 wird eine rosenrote, nach längerem Stehen eine blaßgelbe Färbung erhalten; bei 1 mg wird eine schwach rosarote Färbung erhalten. Die Reaktion ist zweckmäßig hinter weißem Hintergrund und stets in der Kälte auszuführen. Eisengehalt wirkt auch hier störend. Der Hauptvorteil dieser Reaktion ist, daß sie N_2O_3 bei großem Schwefelsäureüberschuß nicht anzeigt (Lunge).

3. Das Diphenylamin-Kochsalz-Reagens nach Tillmanns und Sutthoff¹ ist noch erheblich schärfer als die beiden vorstehenden, da es bis zu 0,1 mg N_2O_5 im Liter Wasser anzeigt. Da diese Schärfe für textiltechnische Prüfungen kaum je erforderlich ist, wird lediglich auf die Quelle verwiesen (auch bei Klut, a. a. O. wiedergegeben).

4. Ring-Nachweis. Bei dem gewöhnlichen Ring-Nachweis von Nitraten oder Salpetersäure wird Ferrosulfat verwendet (s. S. 15). Die Reaktion soll noch viel empfindlicher und leichter ausführbar sein, wenn man statt Ferrosalz G-Salz als Reagens verwendet. 1 ccm der zu prüfenden Lösung wird mit 5 ccm einer 1proz. G-Salzlösung (2,6,8-naphtholdisulfosaures Natrium) versetzt und 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure aufgeschichtet; bei Anwesenheit von Nitraten entsteht ein weinroter Ring.

5. Quantitativ auf kolorimetrischem Wege kann der Salpetersäuregehalt mittels der Bruzinreaktion geschätzt werden. In diesem

¹ Tillmanns und Sutthoff, Ztschr. anal. Chem. 1911, S. 473.

Falle verwendet man 10 ccm des zu prüfenden Wassers und 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure, sowie ein paar Kriställchen reines Bruzin und vergleicht die Intensität der Reaktion mit Hilfe einer bekannten Salpeterlösung (0,1872 g Kaliumnitrat zu 1000 ccm gelöst, 1 ccm der Lösung = 0,1 mg N_2O_5). Nitratreiche Wässer sind am besten bis auf etwa 10 mg N_2O_5 im Liter zu verdünnen.

6. Titration mit Indigolösung nach Trommsdorff-Marx. 25 ccm des Wassers und 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure werden zunächst im Vorversuch mit bekannter Indigolösung bis zu schwach grüner Färbung titriert. Auf Grund des Befundes wird dann durch eine Reihe von Versuchen die genaue Menge der Indigolösung ermittelt, die, auf einmal mit 25 ccm des Wassers und dann erst mit 50 ccm Schwefelsäure versetzt, die erforderliche schwach grüne (weder gelbe noch blaue) Färbung direkt liefert. — Von 3—4 mg N_2O_5 pro 25 ccm Wasser aufwärts wird das Versuchswasser zweckmäßig entsprechend verdünnt. Der Wirkungswert der Indigolösung wird in gleicher Weise gegen eine Salpeter-Typlösung (z. B. von 1,872 g KNO_3 :1000, von der je 1 ccm = 1 mg N_2O_5 entspricht) festgestellt. Die Indigolösung wird zweckmäßig hergestellt (s. a. u. Indigoanalyse und Hydrosulfit), indem 1 g chemisch reines Indigotin in Pulver mit 6 ccm Schwefelsäure-Monohydrat unter Rühren in 5—6 Std. bei 40—50° gelöst, dann verdünnt, eventuell filtriert und auf 1 l aufgefüllt wird. Diese 0,1proz. Lösung kann nach Belieben weiter verdünnt werden. Für obige Bestimmung wird eine Konzentration empfohlen, bei der 6—8 ccm Indigolösung = 1 ccm KNO_3 -Lösung = 1 mg N_2O_5 entsprechen.

Sind größere Mengen organischer Substanz zugegen, so ist diese durch Chamäleon vorher zu zerstören. Für etwa vorhandene salpetrige Säure ist eine Korrektur anzubringen, indem für 1 T. N_2O_3 = 1,421 T. N_2O_5 in Abzug zu bringen sind (Tiemann-Kubel).

Ammoniak.

1. Neßlers Reagens¹ läßt noch bequem 0,1 mg NH_3 im Liter Wasser erkennen. Etwa 10 ccm Wasser werden mit 4—6 Tropfen des Reagens versetzt; ist Ammoniak zugegen, so tritt Gelb- bis Orangefärbung ein, oder es bildet sich ein braunroter Niederschlag von Ammoniumquecksilberoxyjodid. Nach der Intensität der Reaktion läßt sich der Ammoniakgehalt annähernd schätzen. Störend wirkt die Ausfällung der Härtebildner bei hartem Wasser. Solches Wasser ist gegebenenfalls vorher wie folgt zu reinigen. a) 100 ccm des Wassers werden mit 0,5 ccm 33proz. Natronlauge und 1 ccm Sodalösung (2,7:5), die beide einwandfrei ammonfrei sein sollen, versetzt; man läßt den Niederschlag absetzen und prüft die überstehende klare Lösung mit dem Neßlerschen Reagens. Oder b) man verhindert die Ausfällung von Kalk- und Magnesiaverbindungen durch Zusatz von Scignettesalz (10 ccm einer Lösung von 100:200, der zur Konservierung 10 ccm Neßlers Reagens zugesetzt wird). — Schwefelwasserstoff liefert durch Bildung von Schwefelquecksilber auch Gelbfärbung, die aber auf Zusatz von Schwefelsäure nicht verschwindet, während die durch Ammoniak entstandene Gelbfärbung verschwindet.

¹ S. u. Reagenzien und Reaktionen, S. 10.

2. Quantitativ-kolorimetrisch wird nach König der Ammoniakgehalt bestimmt, indem als Vergleichslösung 3,147 g reines, gepulvertes und bei 100° getrocknetes Chlorammonium in 1 l gelöst (1 ccm = 1 mg NH_3) wird und 50 ccm dieser Lösung weiter zu 1 l verdünnt werden (1 ccm = 0,05 mg NH_3). 300 ccm des zu prüfenden, ammonhaltigen Wassers werden in einem verschließbaren Zylinder mit 1 g Kristallsoda und 1 g reinem Ätznatron versetzt, das Wasser gut durchgeschüttelt und der Niederschlag absetzen gelassen. Zu 100 ccm der klaren, überstehenden Flüssigkeit (Vorsicht wegen etwaigen Ammoniakgehaltes der Luft, des Filters, des Verdünnungswassers!) werden 1—2 ccm Neßlers Reagens zugesetzt. Die so erhaltene Gelbfärbung wird alsdann mit Hilfe obiger Vergleichslösung von Chlorammonium und Neßlers Reagens hergestellt und der Ammoniakgehalt berechnet. Nötigenfalls wird das Versuchswasser bis zu einem Ammoniakgehalt von 2,5—5 mg NH_3 im Liter mit dest. Wasser verdünnt. Unreine, besonders eiweißhaltige Wässer müssen unter Umständen destilliert und das Ammoniak im Destillat kolorimetrisch bestimmt werden. Zur Vermeidung der jedesmaligen Herstellung von Vergleichslösungen hat König besondere Kolorimeter mit Farbstreifen gebaut (Rob. Muencke, Berlin).

3. Von einem Ammoniakgehalt von 4 mg NH_3 im Liter aufwärts kann das Ammoniak durch Destillation eines Liters Wasser mit gebrannter Magnesia und durch nachfolgende Titration des Ammoniaks im Destillat bestimmt werden (s. u. Ammonsalze).

Eisen.

Das Eisen im Wasser ist meist als doppelkohlen-saures Eisenoxydul vorhanden (Ferrokarbonat), das sich an der Atmosphäre oft schon von selbst oxydiert. Bisweilen ist das Eisen auch fester gebunden, und es sind zu seiner Oxydation Tage und Wochen erforderlich. Infolge von Gelbfärbung von Wäsche oder Fasergut und Erzeugung von Rostflecken wirkt es schädlich.

Meist beginnen Eisenausscheidungen an der Luft bei einem Eisengehalt von 0,2 mg Fe im Liter; oft finden bei mehr Eisen keine Ausscheidungen statt. In den Leitungen bilden sich infolge des Eisengehaltes leicht Wucherungen, insbesondere von Chlamydothrix und Crenothrix, die ganze Rohrleitungen verstopfen können. Für Färbereien, Wäschereien usw. gilt als mittlere erlaubte Grenze des Eisengehaltes 0,1 mg Fe im Liter; doch können die Anforderungen mitunter noch strenger sein.

1. Für den Schwefelnatriumnachweis von Ferroverbindungen eignet sich nach Klut die Winklersche Lösung: 25 g Natriumnitrat und 5 g Schwefelnatrium werden unter Erwärmen zu 50 ccm gelöst und erforderlichenfalls filtriert¹. Ein Zylinder von 2—2,5 cm lichter Weite wird bis zur Höhe von etwa 30 cm mit dem zu prüfenden Wasser versetzt. Der Zylinder ist durch Lacküberzug oder besser mit abnehmbarer schwarzer Metallhülse gegen seitwärts einfallendes Licht geschützt.

¹ Später empfahl Winkler folgende Zusammensetzung: 5 g krist. Schwefelnatrium werden mit 25 ccm Wasser und 25 ccm Glycerin gelöst. Diese Lösung ist haltbar und kittet nicht den Glasstöpsel der Flasche.

Man setzt 2—3 Tropfen der Schwefelnatriumlösung zu und schaut von oben durch die Wassersäule auf eine in einer Entfernung von etwa 3—4 cm befindliche weiße Unterlage, z. B. Porzellanplatte hindurch. Je nach dem vorhandenen Eisengehalt tritt sofort oder in 2—3 Min. eine grüngelbe bis braunschwarze Färbung ein, wobei das gebildete Ferrosulfid kolloidal in Lösung bleibt. Ratsam ist ein Vergleichsversuch mit eisenfreiem Wasser und der Vergleich mit dem ursprünglichen, nicht mit Schwefelnatrium versetzten Versuchswasser. Auf solche Weise können noch 0,15 mg Eisen im Liter erkannt werden.

Unter 0,5 mg Fe im Liter ist die Färbung meist grünlich, darüber hinaus mehr grüngelb, weiter dunkelgrün, braun bis braunschwarz. Bei 1 mg Fe im Liter und aufwärts kann die Reaktion schon im Reagenzglas binnen 2—3 Min. beobachtet werden. Blei- und Kupfersalze geben ähnliche Färbungen. Nach Zusatz von einigen Kubikzentimetern konzentrierter Schwefelsäure verschwindet aber nur die durch Eisen bedingte Färbung. Eisenoxydverbindungen reagieren weit weniger scharf; hierbei spaltet sich fein verteilter Schwefel ab, der die Reaktion stört.

2. Die Rhodansalzreaktion ist für Ferriverbindungen am empfehlenswertesten. Hierbei treten Rosa- oder Rotfärbungen ein. Zu 100 ccm des zu prüfenden Wassers werden 2 ccm Rhodanammiumlösung (1 : 10) zugesetzt und die Färbung beobachtet.

3. Das Gesamteisen (Ferro- + Ferriverbindungen) wird nach voraufgegangener Oxydation der Ferroverbindungen nachgewiesen. 100 ccm des Wassers werden mit 1 ccm Salpetersäure gekocht, abgekühlt und mit 2 ccm Rhodanammiumlösung versetzt. In den analytischen Befunden wird der Eisengehalt teils als FeO, teils als Fe_2O_3 angegeben. Klut empfiehlt, die Angaben als metallisches Eisen, Fe, zu machen. Das Verhältnis der Oxydul- und Oxydverbindung zum metallischen Eisen ist folgendes: 1 T. Fe = 1,286 T. FeO = 1,429 T. Fe_2O_3 .

4. Quantitativ wird der Eisengehalt der Wässer meist auf kolorimetrischem Wege ermittelt. König löst zu diesem Zweck 0,898 g Eisenalaun unter geringem Zusatz von Salzsäure zu 1000 ccm. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,1 mg Fe. Zu 100 ccm des zu prüfenden Wassers werden 2—3 ccm Rhodanammiumlösung (1 : 10) und 1 ccm konzentrierte Salzsäure zugesetzt und so die Eisenoxydreaktion (s. o.) des Wassers hervorgerufen. Die erhaltene rote Färbung vergleicht man mit derjenigen von Lösungen mit bekanntem, stufenweise ansteigendem Eisengehalt obiger Eisenalaunlösung. Bei Wässern mit mehr als 10 bis 15 mg Fe im Liter wird vorher entsprechend mit dest. Wasser verdünnt. Bei einem Eisengehalt von 150 mg Fe im Liter und mehr wird schon zweckmäßig eine gewichtsanalytische Eisenbestimmung ausgeführt. 1 l Wasser wird zwecks Oxydation von Ferrosalzen zunächst mit etwas Salpetersäure oder ein paar Körnchen Kaliumchlorat und 1 ccm Salzsäure versetzt, dann eingedampft und das Eisen gefällt (s. u. Eisenbestimmung).

5. Anstatt des Rhodanammiums kann zum Nachweis oder zur kolorimetrischen Schätzung auch Ferrozyankaliumlösung (1 : 10) verwendet werden. Die erhaltene blaue Färbung (Berlinerblau) vergleicht

man mit derjenigen von Lösungen mit bekanntem Eisengehalt wie oben. Dieser Nachweis ist nicht so empfindlich wie der mit Rhodanzalz.

6. Eine technische Prüfung wird bisweilen in der Weise ausgeführt, daß zu 100 ccm Wasser 1 ccm Natriumazetatlösung (1 : 10) und 2 ccm frische Blauholzabkochung zugesetzt werden. Je nach Eisengehalt tritt mehr oder weniger starke Blauschwarzfärbung ein (Ristenpart).

Mangan.

Mangan findet sich häufig als Begleiter des Eisens. Es kann als ausgesprochener Katalysator besonders gefährlich werden (s. a. S. 423) und macht sich auch in der Wäsche schon in Mengen von wenigen Milligramm im Liter sehr unangenehm bemerkbar. Selbst Mengen von 0,5 mg im Liter wirken oft störend. Die Entfernung des Mangans aus Wässern ist im allgemeinen schwieriger als die des Eisens. Nach dem Vorschlag von Klut wird der Mangangehalt zweckmäßig als Mn angegeben.

Prüfung nach Marshall. Etwa 50 ccm des Wassers werden mit 8—10 Tropfen reiner, 25proz. Salpetersäure angesäuert und dann vorsichtig mit so viel einer 5proz. Silbernitratlösung versetzt, bis alle Chloride gefällt sind und ein geringer Silberüberschuß im Wasser vorhanden ist. Alsdann setzt man 5 ccm einer 6proz. Ammoniumpersulfatlösung zu und erhält die Flüssigkeit (ohne das Chlorsilber abzufiltrieren) $\frac{1}{4}$ Std. in gelindem Kochen. Dabei tritt bei Anwesenheit von Manganverbindungen im Wasser Rosa- bis Rotfärbung, je nach dem vorhandenen Mangangehalt, auf. Bei hohem Mangangehalt kann sich ein Teil desselben auch als braunes Manganperhydroxyd unlöslich abscheiden. Eine vorübergehend auftretende und wieder verschwindende Braunfärbung der Lösung (bei zu großem Zusatz von Salpetersäure oder Silbernitrat) darf mit der eigentlichen Übermangansäurefärbung nicht verwechselt werden. Man erklärt jene Färbung mit der Bildung von Silberperoxyd und dessen brauner Lösung in Salpetersäure. Empfindlichkeitsgrenze: 0,1—0,05 mg Mangan im Liter Wasser.

Prüfung nach Tillmanns und Mildner. 10 ccm des Wassers werden in mit Glasstopfen verschließbarem Reagenzglas oder dgl. mit etwa 0,1 g Kaliumperjodat kräftig während 1 Min. durchgeschüttelt. Nach dem Ansäuern mit 3 Tropfen Eisessig gießt man vorsichtig einige Kubikzentimeter einer frisch bereiteten Lösung (0,5proz.) von „Tetramethylbase“ (Tetramethyldiamidodiphenylmethan) in Chloroform zu. Bei Gegenwart von Mangan tritt sofort eine deutliche Blaufärbung der wässrigen Schicht auf, die bald verblaßt und in ein schmutziges Grünbraun umschlägt. Grüne bis braune Färbung ist nicht als positiv anzusehen. Höherer Eisengehalt beeinträchtigt die Reaktion; das Wasser ist in solchen Fällen vorher durch Behandeln mit Zinkoxyd zu enteisenen und zu filtrieren. Empfindlichkeitsgrenze: 0,05 mg Mangan im Liter Wasser.

Prüfung nach Volhard. 50 ccm des Wassers werden mit 5 ccm reiner 25proz. Salpetersäure zum Sieden erhitzt. Dann setzt man eine Messerspitze von etwa 0,5 g chemisch reinen Bleisuperoxydes unter Umschütteln zu, kocht noch 2—5 Minuten und läßt absitzen. Bei mangan-

haltigen Wässern erscheint die überstehende Flüssigkeit je nach Mangan-gehalt schwach bis deutlich violettrot (Bildung von Übermangansäure). Empfindlichkeitsgrenze: 0,1 mg im Liter Wasser. Sehr hoher Chlorgehalt des Wassers wirkt störend. In solchen Fällen treibt man durch längeres Kochen vor dem Zusatz von Bleisuperoxyd die Salzsäure als Chlor völlig aus und führt dann erst die Reaktion aus.

Chloride.

Der Chloridgehalt kann gewichtsanalytisch oder titrimetrisch bestimmt werden. Letzterer Weg verdient, als der einfachere und genauere, bei der Wasseruntersuchung den Vorzug. 25—50—100 ccm des mit Schwefelsäure neutralisierten Wassers werden mit n/10 Silbernitratlösung und neutralem Kaliumchromat als Indikator titriert, bis eben Braunfärbung eintritt. 1 ccm n/10 Silberlösung = 0,003545 g Chlor oder = 0,00585 g Kochsalz. Da zur schwachen Rötung der Flüssigkeit ein Überschuß von 0,2 ccm n/10 Silberlösung erforderlich ist, so bringt man eine Korrektur an, indem man pro 100 ccm Flüssigkeit 0,2 ccm von der verbrauchten Menge Silberlösung abzieht. Entgegen den Angaben von Lombard beeinflusst nach Herbig¹ die Karbonathärte des Wassers die Chlorbestimmung ganz unmerklich.

Kohlensäure.

Man unterscheidet 1. festgebundene oder ganz gebundene Kohlensäure (z. B. in den neutralen Karbonaten oder den Monokarbonaten: CaCO_3 , MgCO_3), 2. halbgebundene Kohlensäure (z. B. in den Bi- oder Dikarbonaten $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, die auch saure Karbonate genannt werden), und 3. freie Kohlensäure, die nicht an Basen gebunden ist, sondern als Gas oder in Form ihres Hydrates in Wasser gelöst oder vom Wasser absorbiert ist: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$. Aus Monokarbonaten oder den neutralen Karbonaten ist die Kohlensäure durch einfaches Kochen nicht zu entfernen; aus den sauren Karbonaten wird die Hälfte der Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben, wobei sich neutrale Karbonate bilden: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Die freie Kohlensäure wird durch andauerndes Kochen aus dem Wasser völlig ausgetrieben. Tillmanns unterscheidet noch sogenannte aggressive Kohlensäure, d. i. solche, die Metalle und Mörtelmaterial angreift. Die neutralen Karbonate des Kalziums und Magnesiums sind in Wasser wenig, die Bikarbonate verhältnismäßig leicht löslich, freie Kohlensäure ist sehr leicht löslich (z. B. bei 10° in 1 l: 1194 ccm oder 2316 mg CO_2).

Bestimmung der freien Kohlensäure.

1. Verfahren von Tillmanns und Heublein². Man läßt erst das Wasser eine Zeitlang ausfließen und entnimmt dann aus dem fließenden Wasser 200 ccm. Nun setzt man 1 ccm Phenolphthaleinlösung (0,35 g

¹ Herbig, Ztschr. ang. Chem. 1919, S. 216.

² Tillmanns und Heublein, Ztschr. Unters. Nahrungs- und Genußm. 1910, S. 617; Chem.-Ztg. Rep. 1911, S. 6.

in 1 l Alkohol 95proz.) zu und läßt aus einer Bürette titriertes Kalkwasser oder n/20 Natronlauge oder n/10 Sodalösung in das Kölbchen fließen. Nach jedem Zusatz verschließt man das Kölbchen zur Vermeidung von Kohlensäureverlust und mischt vorsichtig. Eine mindestens 5 Min. bestehende Rosafärbung zeigt das Ende der Titration an. Bei einer Wiederholung des Versuchs wird die zuerst gebrauchte Menge Alkali auf einmal zugesetzt und der etwaige Rest von Kohlensäure bis zur eben auftretenden, dauernden Rosafärbung austitriert. Bei einer Karbonathärte des Wassers (s. w. u.) über 10^0 d. wird eine Verdünnung des Wassers mit neutralisiertem dest. Wasser empfohlen. — Da durch etwa vorhandene freie Mineralsäure o. ä. das Ergebnis unrichtig wird, ist die Prüfung des Wassers mit dem gut ausgekochten Wasser zu wiederholen und gegebenenfalls der so gefundene Wert von dem ersten als Korrektur in Abzug zu bringen. 1 ccm n/10 Sodalösung = 0,0022 g CO_2 .

2. Verfahren von Winkler. Auch Wässer mit hoher Karbonathärte liefern direkt genaue Ergebnisse, wenn man zu 100 ccm des Wassers 0,01 g Phenolphthalein in Alkohol zusetzt und empirisch gefundene Korrektionswerte einsetzt. Von einer Lösung von 4,818 g bei $160\text{--}180^0$ getrocknetem, reinem Natriumkarbonat in 1 l entspricht jeder Kubikzentimeter = 2mg Kohlensäure (CO_2). 1 g reinstes Phenolphthalein wird zu 100 ccm in 90proz. Alkohol gelöst und bis zur beginnenden Rosafärbung mit Natronhydratlösung versetzt. Im übrigen arbeitet man wie nach Verfahren 1., wobei man sich vielleicht des für diese Untersuchung besonders gebauten Kastens bedient¹. Als Korrektur rechnet man zu den erhaltenen Werten noch den 50. T. der Karbonathärte hinzu. Bei 5^0 Karbonathärte beträgt die Korrektion also = + 0,1 ccm, bei 10^0 = + 0,2 ccm Sodalösung usw. Nur bei sehr kohlenäurereichen oder sehr harten Wässern (bei einer Karbonathärte über 40^0 d.) ist eine Verdünnung mit ausgekochtem dest. Wasser erforderlich. Zur Verschärfung des Farbumschlages wird seitens anderer Forscher eine Abkühlung des Wassers mit Eiswasser und ein Zusatz von Kochsalz empfohlen. Bei Gegenwart von Eisenoxydul werden vor der Titration 1—2 ccm gesättigte Seignettesalzlösung zugesetzt. Bei gefärbten Wässern verwendet man zweckmäßig eine zweite Wasserprobe zum Vergleich. Der Kohlensäuregehalt wird am besten in mg CO_2 pro Liter Wasser angegeben. Wasser, das bereits einige Zeit gestanden hat oder versandt worden ist, ist nicht mehr auf freie Kohlensäure zu untersuchen.

Bestimmung der halbgebundenen Kohlensäure.

250 ccm des Wassers werden mit n/10 Salzsäure und Methylorange als Indikator bei gewöhnlicher Temperatur bis zum Farbumschlag titriert. Je 1 ccm n/10 Salzsäure entspricht 2,2 mg gebundener, bzw. halbgebundener Kohlensäure oder 2,8 mg Kalk (CaO). Bei Anwendung von n/28 Säure und 100 ccm Wasser zeigt jeder verbrauchte Kubikzentimeter Säure 1^0 temporäre Härte, Ht, an. (Anzahl mg CO_2 im Liter $\times 0,12727$ oder g CO_2 im Liter $\times 127,27$ = temporäre Härte.)

¹ Bei Bleckmann und Burger, Berlin N 24, erhältlich.

Da halbgebundene Kohlensäure bzw. die im Wasser gelösten Bikarbonate des Kalziums und Magnesiums Säure zur Neutralisation verbrauchen und schwach alkalisch reagieren, spricht man auch von der Alkalinität des Wassers. Zur sogenannten Korrektur des Wassers verwendet man in der Regel die zur Neutralisation der Bikarbonate erforderliche Menge Essig- oder Ameisensäure und zwar etwa 70—80 ccm 30proz. technische Essigsäure für je 1^o temporärer Härte pro 1000 l Wasser.

Gewichtsanalytische Bestimmungen von Kieselsäure, Kalk, Magnesia, Schwefelsäure usw.

Kieselsäure. Zweimal je 1 l wird auf dem Wasserbade verdampft, mit wenig konzentrierter Salzsäure befeuchtet, eingedampft und 2 Std. auf 110—120° C erhitzt. Die Kieselsäure wird dadurch unlöslich. Liter I und II werden mit verdünnter heißer Salzsäure aufgenommen, die Kieselsäure auf aschefreiem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet, geglüht = SiO₂. Die Berechnung geschieht auf g in 100 l oder auf mg in 1 l.

Eisen und Tonerde. Liter I (Filtrat von SiO₂) wird mit Ammoniak in bekannter Weise gefällt, der größte Teil des Ammoniaks durch Erhitzen entfernt, absitzen gelassen, dekantiert, filtriert, heiß ausgewaschen, geglüht und als Fe₂O₃ + Al₂O₃ gewogen.

Eisen. Das Eisen kann in der Eisentonerdefällung durch Lösung, Reduktion und Chamäleon titration bestimmt werden. Die Differenz entspricht der Tonerde. In den meisten Fällen wird das Eisen kolorimetrisch bestimmt (s. a. u. Eisenbestimmung).

Kalk. Das Filtrat von Eisen und Tonerde (Liter I) wird mit Ammoniak und oxalsaurem Ammon versetzt, einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, nach 12 Std. filtriert, mit schwacher Ammonoxalatlösung ausgewaschen, getrocknet, geglüht, als CaO gewogen und auf g in 100 l oder auf mg im Liter berechnet. Bei stark Magnesium haltenden Wässern, insbesondere bei zu langem Stehenlassen der Fällung bis zur Filtration, können geringe Mengen Magnesium mit ausfallen. Die günstigsten Versuchsbedingungen und Korrekturwerte sind von Winkler ausgearbeitet¹. Zur Kontrolle kann der Kalk in schwefelsauren Kalk umgesetzt und als solcher gewogen werden. — Statt der gewichtsanalytischen Bestimmung kann der oxalsaure Kalk titrimetrisch mit Chamäleon bestimmt werden (s. u. Kalk).

Magnesia. Das Filtrat von Kalk wird mit Chlorammonium, Ammoniak und Natriumphosphat versetzt, 12—24 Stunden lang kalt stehen gelassen, filtriert, gut gewaschen, getrocknet, geglüht und als Mg₂P₂O₇ (Magnesiumpyrophosphat) gewogen. Die Berechnung geschieht auf Magnesiumoxyd (MgO). Mg₂P₂O₇ × 0,3621 = MgO.

Schwefelsäure. a) Im Filtrat von der Kieselsäure (Liter II) wird die Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt (s. u. Schwefelsäure)².

¹ Winkler, Ztschr. ang. Chem. 1918, S. 214.

² Über rechnerische Prüfung der Analysenergebnisse s. Winkler, Ztschr. ang. Chem. 1917, S. 113.

Härtebestimmung des Wassers.

Man unterscheidet: 1. Gesamthärte eines Wassers (H), welche von dem gesamten Kalk- und Magnesiumgehalt des Wassers herrührt; 2. temporäre, transitorische oder vorübergehende Härte (Ht), welche von den Bikarbonaten herrührt und heute fast allgemein Karbonathärte heißt (also äquivalent der an Kalk und Magnesia gebundenen Kohlensäure ist); 3. permanente oder bleibende Härte (Hp), welche von den übrigen Kalk- und Magnesiumsalzen, CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 u. ä. herrührt und heute auch Mineralsäure-, Gips-, Nichtkarbonat- oder Resthärte heißt. Demnach ist die Gesamthärte = temporäre + permanente Härte. — Früher wurde unter permanenter Härte eines Wassers diejenige verstanden, die nach einem 10—15 Min. langen Kochen des Wassers zurückblieb, unter temporärer Härte die Differenz zwischen Gesamthärte und dieser permanenten Härte¹.

Man gibt die Härte des Wassers in Graden an, und zwar in verschiedenen Ländern verschieden. Nachstehend ist die Rede immer nur von deutschen Graden (° d.).

Deutsche Grade: 1° = 1 T. CaO in 100 000 T. Wasser oder 10 mg CaO im Liter Wasser.

Französische Grade: 1° = 1 T. CaCO_3 in 100 000 T. Wasser oder 10 mg CaCO_3 im Liter Wasser.

Englische Grade²: 1° = 1 grain CaCO_3 in 1 gallon Wasser (1 grain = 0,0648 g; 1 gallon = 4,5436 l) = 1 T. CaCO_3 in 70 000 T. Wasser oder 10 mg CaCO_3 in 0,7 l Wasser.

deutsche °:	=	französische °:	=	englische °:
1°	=	1,79°	=	1,25°
0,56°	=	1°	=	0,7°
0,8°	=	1,43°	=	1°

Gewichtsanalytische Methode.

Die Gesamthärte wird aus dem Gesamtgehalt des Kalkes und der Magnesia, bestimmt auf gewichtsanalytischem Wege, berechnet. Hierbei hat eine Umrechnung der gefundenen Magnesia in die äquivalente Menge Kalk stattzufinden (1 T. MgO = 1,4 T. CaO). Die Summe dieser beiden, als Kalziumoxyd und auf 100 000 T. Wasser berechnet, ergibt die Gesamthärte in deutschen Graden. Die Karbonathärte wird direkt durch Titration des rohen Wassers mit n/10 Säure und Methylorange als Indikator festgestellt. Die Differenz zwischen Gesamt- und Karbonathärte ergibt alsdann die permanente Härte oder die Nichtkarbonathärte.

¹ Winkler schlägt vor (Ztsch. ang. Chem. 1917, S 113), stets die Namen Karbonathärte und Resthärte zu gebrauchen und von „vorübergehender“ bzw. „bleibender“ Härte nur dort zu sprechen, wo die Werte nach dem Kochverfahren ermittelt sind.

² In den Vereinigten Staaten von Nordamerika existiert der Begriff des Härtegrades nicht offiziell. Die Analysen werden daselbst meist in grains per U. S. gallon (= 3,785 l) angegeben. Man könnte demnach gewissermaßen 1 grain CaCO_3 in 1 U. S. gallon als amerikanischen Härtegrad annehmen, der dem deutschen ziemlich nahekommt. 0,56° d. = 0,58° amerik.

Diese gewichtsanalytische Härtebestimmung ist als die zur Zeit genaueste anzusehen. Immerhin genügen für technische Zwecke, insbesondere für laufende Kontrollversuche, auch die anderen titrimetrischen Verfahren. Von Fall zu Fall ist zu entscheiden, welches Verfahren angebracht ist.

Seifentitration nach Faißt-Knauß-Clark.

Die Gesamthärte wird durch Titration des ursprünglichen, oder viel besser, des mit Schwefelsäure neutralisierten Wassers mit Seifenlösung bestimmt. Die temporäre Härte (Karbonathärte) wird durch Titration mit Säure ermittelt. Die Differenz zwischen den beiden (H—Ht) ergibt die permanente oder Resthärte (Hp). Früher wurde die permanente Härte direkt durch Titration des Wassers nach 10—15 Min. langem Kochen, Filtrieren und Auffüllen auf das ursprüngliche Volumen festgestellt. Die Differenz zwischen Gesamthärte und permanenter Härte ergab dann die temporäre Härte (H—Hp = Ht). Die Ausführung geschieht in folgender Weise.

a) Nach v. Cochenhausen¹ werden 100 ccm eines klaren, alkali-freien Kalkwassers mit n/5 Schwefelsäure gegen Methylorange neutralisiert. Man erhält so eine vollkommen neutrale Gipslösung von bekanntem Gehalt, welche mit Wasser so verdünnt werden kann, daß sie genau 12° Härte hat. Wenn z. B. die angewendete Menge Kalkwasser, welche nicht einmal genau abgemessen zu werden braucht, 0,1335 g CaO enthält, so muß sie auf 1112,5 ccm verdünnt werden. Man erhält so ohne Benutzung der Wage eine Gipslösung, welche in 1 l 0,120 g CaO enthält, also die gewünschte Härte von 12° besitzt.

b) Die Seifenlösung, welche nach obiger 12° harten Gipslösung eingestellt und für die Titration der Wasser späterhin zur Verwendung gelangt, wird am besten aus Ölsäure hergestellt. Etwa 2,7 g Ölsäure werden in Alkohol gelöst und mit n/2 Kalilauge (Phenolphthalein) neutralisiert. Diese konzentrierte Lösung von Kaliseife wird dann mit Alkohol² so verdünnt, daß 45 ccm derselben mit 100 ccm der 12° harten Gipslösung einen bleibenden Schaum erzeugen. (Da 56 mg Kalk, CaO, 564 mg Ölsäure (2 C₁₈H₃₄O₂) oder 1 mg Kalk 10,08 mg Ölsäure bindet, so erhält man durch Lösen von 10,08 g Ölsäure in Alkohol, Neutralisieren der Lösung mit Ätzkali und Auffüllen auf 1 l eine Seifenlösung, in welcher jeder Kubikzentimeter einem mg CaO oder einem deutschen Härtegrad entspricht (= n/28 Seifenlösung). Zur Darstellung einer Seifenlösung, von welcher 45 ccm 12 deutschen Graden entsprechen, werden 12 ccm dieser Lösung zu 45 ccm oder 266,66 ccm zu 1 l Alkohol verdünnt, oder es werden von Anfang an statt 10,08 g Ölsäure 2,688 g Ölsäure zu 1 l gelöst.)

a) und b) werden gegeneinander gestellt, indem man 100 ccm der Gipslösung in eine Stöpselflasche von 200 ccm bringt und die Seifenlösung langsam hinzulaufen läßt, bis beim heftigen Schütteln ein sich

¹ v. Cochenhausen, Ztschr. ang. Chem. 1906, S. 2024.

² Winkler und Krieger empfehlen heute den billigeren und zu gleichen Ergebnissen führenden Isopropylalkohol (Tetralin-Gesellschaft, Berlin).

5 Min. lang haltender, feinblasiger, leichter Schaum entsteht; alsdann wird dem Seifenverbrauch entsprechend das Volumen der Seifenlösung derartig mit Alkohol verdünnt, daß 45 ccm derselben genau 100 ccm des 12° harten Wassers entsprechen. Vermittels der nun eingestellten Seifenlösung wird das zu prüfende Wasser nach dem Neutralisieren mit n/5 Schwefelsäure ebenso titriert und aus dem Verbrauch an Seifenlösung die Härte des Wassers aus der Tabelle abgelesen¹. — Die Härte des Wassers

Tabelle von de Koninck.

ccm Seife	Härtegrade	ccm Seife	Härtegrade	ccm Seife	Härtegrade
1,4	0	16	3,72	31	7,83
2	0,15	17	3,98	32	8,12
3	0,40	18	4,25	33	8,41
4	0,65	19	4,52	34	8,70
5	0,90	20	4,79	35	8,99
6	1,15	21	5,06	36	9,28
7	1,40	22	5,33	37	9,57
8	1,65	23	5,60	38	9,87
9	1,90	24	5,87	39	10,17
10	2,16	25	6,15	40	10,47
11	2,42	26	6,43	41	10,77
12	2,68	27	6,71	42	11,07
13	2,94	28	6,99	43	11,38
14	3,20	29	7,27	44	11,69
15	3,46	30	7,55	45	12,00

ist dem Seifenverbrauch nicht proportional. Bei Wässern über 12° H muß der Titration eine Verdünnung mit destilliertem Wasser voraufgehen.

Dieses alte, ursprünglich von Clark aufgestellte Verfahren liefert mit Benutzung der Tabelle von Faißt und Knauß oder derjenigen von de Koninck² (Volumina Seifenlösung in ganzen Kubikzentimetern) Ergebnisse, welche für viele rohere Zwecke, z. B. für die Beaufsichtigung einer Wasserreinigungsanlage, vollkommen genügend sind. Die Fehler des Verfahrens beruhen darauf, daß Kalk und Magnesia nur dann äquivalente Mengen von Seife verbrauchen, wenn man ihre Lösungen getrennt untersucht; sobald aber eine Mischung von Kalzium-

und Magnesiumsalzlösungen vorliegt, wird weniger Seifenlösung verbraucht, als der Summe der Bestandteile entspricht. Ferner gibt das Verfahren nur dann ein brauchbares Resultat, wenn neben dem Kalk die Menge der Magnesia sehr gering ist und die Summe beider 12° H nicht übersteigt. Die Ergebnisse werden ferner bei karbonathaltigen Wässern genauer, wenn man die Bikarbonate zuerst mit n/10 Schwefelsäure absättigt, die Kohlensäure durch Kochen austreibt und die erhaltene Lösung, welche fast allen Kalk als Gips enthält, zur Härtebestimmung verwendet. Das Verfahren ist jedoch für die Bestimmung der Härte, deren Kenntnis z. B. für die Ermittlung der zur Reinigung erforderlichen Zusätze nötig ist, nicht genau genug. Hierzu ist vor allem die gewichtsanalytische Bestimmung des Kalkes, der Magnesia und Bikarbonate erforderlich.

Verfahren von Wartha und Pfeifer.

a) Karbonathärte. Nach Wartha³ wird zunächst die „Alkalinität“, bzw. die Bikarbonathärte bestimmt, indem 100 ccm des zu prüfenden Wassers bei Siedehitze mit n/10 Salzsäure und Alizarin als Indikator titriert werden, bis die zwiebelrote Farbe dauernd in Gelb umgeschlagen ist. An Stelle von Alizarin wird heute fast immer Methylorange angewandt und dann kalt titriert. Falls das neutralisierte Wasser für andere Bestimmungen (s. w. u.) benutzt werden soll, empfiehlt es sich, statt 100 ccm

¹ Erwähnt sei der für solche Bestimmungen handlich konstruierte Apparat „Purfix“ von Dr. Huggenberg und Dr. Stadlinger in Chemnitz.

² de Koninck, Ztschr. ang. Chem. 1888, S. 570.

³ Wartha, Ztschr. ang. Chem. 1902, S. 193; s. a. Zink und Hollandt, ebenda 1914, S. 437.

250 ccm zu verwenden. Die Zahl der für 100 ccm Wasser verbrauchten ccm $n/10$ Säure ergibt die Alkalinität des Wassers und, mit 2,8 multipliziert, den Gehalt an CaO , der an Kohlensäure gebunden ist¹.

b) Gesamthärte (Wartha). 100 ccm des nach a) neutralisierten Wassers werden in einem 200 ccm-Meßkolben mit dem Doppelten der erforderlichen Menge einer Lösung aus gleichen Teilen $n/10$ Natronlauge und $n/10$ Sodalösung versetzt, einige Minuten (am besten in Porzellan) gekocht, abgekühlt und auf 200 ccm aufgefüllt. Die Lösung wird durch Filtrierpapier Nr. 605 von Schleicher und Schüll filtriert, der erste Teil des Filtrates verworfen und in 100 ccm des vollkommen klaren Filtrates das unverbrauchte Alkali mit $n/10$ Säure (Methylorange) bestimmt ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$). Das verbrauchte Alkali entspricht dem Gesamtgehalt des Wassers an Kalk- und Magnesiumsalzen. Da Kalziumkarbonat und Magnesiumhydrat in den hierbei vorhandenen Lösungen von Glaubersalz, Kochsalz, Soda, Ätznatron nicht ganz unlöslich sind, so erhält man Resultate, die je nach der Härte des Wassers um 0,6—0,3⁰ zu niedrig sind. Aus diesem Grunde wird zu der erhaltenen Gesamthärte im Mittel 0,4⁰ zugeschlagen (Löslichkeitskorrektur). Die verbrauchten Kubikzentimeter $n/10$ Alkalilösung, bezogen auf 200 ccm des Filtrates (= 100 ccm des Originalwassers), multipliziert mit 2,8, ergeben die Gesamthärte (H) in deutschen Graden. Gesamthärte minus temporäre Härte (a) = permanente Härte ($H - H_t = H_p$).

Winkler² vereinfacht das Warthasche Verfahren, indem er die Fällung in der Kälte vornimmt und einen aliquoten Teil der durch Absetzen klar gewordenen Flüssigkeit titriert. Er verwendet dazu einen Meßzylinder, schüttelt das Reaktionsgemisch gut durch, läßt bis zum anderen Tage bei Zimmertemperatur stehen, hebt mit einer engen Heberöhre 100 ccm der klaren Flüssigkeit ab und titriert gegen Methylorange mit $n/10$ Salzsäure. Die Menge des zuzusetzenden Laugenmisches hat sich nach der Härte zu richten. Ist die Laugenmenge zu klein, so ist die Fällung nicht vollständig, ist sie zu groß, so schließt der Niederschlag leicht etwas Alkali ein. In der Regel genügen 25 ccm $n/10$ Natron-Sodalösung, bei sehr hartem Wasser (bis zu 100⁰ d. H.) genügen 50 ccm. — Auch Bruhns empfiehlt diese Arbeitsweise³. Er ändert sie noch dadurch ab, daß er bei größerem Säureverbrauch (über 8 ccm $n/10$ Salzsäure auf 150 ccm Wasser) das Wasser nach dem Neutralisieren von dem größten Teil der Kohlensäure durch Schütteln befreit und dem so behandelten Wasser etwa 0,03—0,05 g reines, gefälltes Kalziumkarbonat zusetzt. Dieser Zusatz bewirkt eine rasche und grobflockige Fällung. Ferner bedient er sich nicht des Winklerschen Meßzylinders, sondern eines Kolbens. Wenn mindestens $\frac{2}{3}$ des Inhalts klar geworden sind (was oft in $\frac{1}{2}$ —1 Std. der Fall ist), werden mittels einer Pipette 25 oder 50 ccm der klaren, überstehenden Lösung sehr vorsichtig entnommen, ohne den Inhalt des Kolbens zu trüben, und es wird titriert. Als geeignetste Form des Kolbens bezeichnet er die Erlenmeyerform, weil hier das Absitzen am vollkommensten stattfindet.

c) Magnesiagehalt, Magnesiaihärte. J. Pfeifer⁴ und v. Cochenhausen⁵ vervollständigen die Warthasche Härtebestimmungs-

¹ Vorausgesetzt ist ein Wasser, das frei von kohlenurem Alkali ist, was fast immer der Fall ist.

² Winkler, Ztschr. ang. Chem. 1921, S. 115 u. 143.

³ Bruhns, Ztschr. ang. Chem. 1921, S. 279.

⁴ J. Pfeifer, Ztschr. ang. Chem. 1902, S. 198.

⁵ v. Cochenhausen, Ztschr. ang. Chem. 1906, S. 1990.

methode, indem sie außer der temporären und der Gesamthärte zugleich auch die Magnesia Härte bestimmen. 250 ccm des nach a) neutralisierten Wassers werden zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure 15 Min. lang gekocht (andere Analytiker kochen 25—30 Min. lang), mit ausgekochtem dest. Wasser in einen 500-ccm-Meßkolben gespült, der ermittelten Gesamthärte gemäß mit dem Doppelten des erforderlichen (genau titrierten) Kalkwassers versetzt, gekocht, mit einem Kautschukstopfen verschlossen, nach dem Abkühlen bis zur Marke aufgefüllt, durch Filter Nr. 605 von Schleicher und Schüll filtriert (150 ccm des Filtrates verworfen, weitere 200 ccm abfiltriert) und mit n/10 Säure titriert. Da die Kalksalze (CaCl_2 , CaSO_4 usw.) kein Kalkwasser verbrauchen, so kommt das verbrauchte Alkali auf Rechnung der Magnesia, woraus sich der Magnesiagehalt und die Magnesia Härte berechnen lassen. 1 ccm verbrauchter n/10 Kalklauge = 2,018 mg MgO bzw. 2,8 mg der Magnesia äquivalentes CaO , d. i. $2,8^0$ Magnesia Härte.

d) Gleichzeitige Bestimmung von Gesamthärte, Kalkhärte und Magnesia Härte (Pfeifer, Blacher, Basch). Anstatt Gesamthärte nach b) und Magnesia Härte nach c) einzeln zu bestimmen, können diese beiden Werte auf einmal festgestellt werden. 250 ccm des nach a) neutralisierten Wassers werden wie bei c) durch Kochen von der Kohlensäure befreit und wie bei b) mit n/10 Natron-Sodalösung versetzt, gekocht, abgekühlt, auf 500 ccm aufgefüllt und filtriert. In dem Filtrat wird nach Pfeifer das Ätzkali neben dem Karbonatalkali durch gleichzeitige Anwendung von Phenolphthalein und Methylorange titrimetrisch annähernd bestimmt. Wenn alles Ätzkali verbraucht und die Soda in Bikarbonat übergeführt ist, tritt Entfärbung des Phenolphthaleins ein (Punkt I: $\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3$); wenn alle Soda zersetzt ist, tritt Rötung des Methylorange ein (Punkt I bis II: $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3$). Das verbrauchte Gesamtalkali ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$) entspricht der Gesamthärte (MgO + CaO), das verbrauchte Ätznatron entspricht dem Magnesiagehalt oder der Magnesia Härte (Gesamt-MgO) und die verbrauchte Sodamenge dem Kalkgehalt oder der Kalkhärte (Gesamt-CaO).

Genauer ist die Chlorbariummodifikation: Das Filtrat mit dem überschüssigen Ätznatron und der Soda wird in einem aliquoten Teile (200 ccm des Filtrates = 100 ccm des ursprünglichen Wassers) mit überschüssiger Chlorbariumlösung versetzt (wodurch das Karbonat als Bariumkarbonat ausfällt) und die Lösung (unberücksichtigt des Niederschlages) mit n/10 Säure (Phenolphthalein) titriert, wobei allein das Ätzkali (NaOH) gemessen wird. Ein gleicher, anderer Teil des Filtrates wird ohne Zusatz von Chlorbarium mit n/10 Säure (Methylorange) titriert, wobei das Gesamtalkali ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$) bestimmt wird. — Blacher setzt Chlorbarium zu und titriert erst das kaustische Alkali (Phenolphthalein) mit n/10 Salzsäure und dann in derselben Lösung weiter das Bariumkarbonat unter Zusatz von Methylorange (= Soda).

Ohne sich mit der gewichtsanalytischen Härtebestimmung in bezug auf Genauigkeit messen zu können, kann das Wartha-Pfeifersche Verfahren für die meisten technischen Kontrollzwecke in den Händen exakt arbeitender Chemiker als ausreichend bezeichnet werden. Bei den vielfachen Nachprüfungen durch

andere Analytiker haben sich im allgemeinen Fehler bis zu 1⁰, im Mittel um 0,5⁰ d. H. ergeben. Nur Klut bezeichnet das Verfahren als unzureichend. Wesentlich in der Ausführung ist, daß genügender Laugenüberschuß zum Fällen der Erdalkalimetalle angewandt wird.

Blachers Kalium-Palmitat-Verfahren¹.

a) n/10 Kaliumpalmitatlösung. Man wägt 25,6 g reine Palmitinsäure ab (früher 28,4 g Stearinsäure) und löst diese warm in 400 cem 90proz. Alkohol² mit 250 g Glycerin, setzt Phenolphthalein zu, neutralisiert genau mit alkoholischem Kali und bringt mit 90proz. Alkohol auf 1 Liter. Diese n/10 Palmitatlösung ist haltbar und titerfest; sie gibt erheblich genauere Resultate als die von Blacher ursprünglich empfohlene Kaliumstearatlösung. Nach Blacher braucht diese Lösung nicht weiter eingestellt zu werden. Erforderlichenfalls geschieht die Titerstellung, indem man in 10—20 cem Kalkwasser, die mit 50—100 cem kohlenstoffreiem dest. Wasser verdünnt werden, den Kalkgehalt durch Titration mit n/10 Schwefelsäure bestimmt, die Lösung genau auf den Phenolphthalein-Neutralpunkt bringt und unter lebhaftem Schütteln die Palmitatlösung in Mengen von 0,1 cem bis zur dauernden und deutlichen Rotfärbung zufließen läßt.

Beispiel: In 10 cem Kalkwasser wurden durch Säuretiteration ermittelt 0,0098 g CaO. An Palmitatlösung wurden verbraucht 3,7 cem. 1 cem der letzteren entspricht also 0,00265 g CaO oder 2,65⁰ d. H. (statt der theoretisch erwarteten 2,8⁰)³.

b) Die Karbonathärte wird in der üblichen Weise durch Titration des zu untersuchenden Wassers mit n/10 Salzsäure (Methylorange) bestimmt (s. 3a).

c) Gesamthärte. 100 cem des Wassers (eine Verdünnung bei Wässern bis zu 40⁰ ist nicht erforderlich) werden nach Zusatz eines Tropfens einer 1proz. Dimethylamidoazobenzollösung (Methylorange ist nicht ganz so gut) mit n/10 Salzsäure bis zur deutlichen Rötlichviolett färbung versetzt und hierauf 10 Min. gekocht. (Blacher treibt die Kohlensäure aus, indem er Luft mit Hilfe eines kleinen Gummigebläses durch die Lösung preßt.) Nun kühlt man rasch ab, setzt etwa 1/2 cem einer 2proz. Phenolphthaleinlösung hinzu, dann n/10 Natronlauge bis zum Auftreten einer

¹ Blacher, Grünberg und Klasa, Chem.-Ztg. 1913, S. 56.

² Zink und Hollandt verwenden statt reiner Palmitinsäure nur technische Palmitinsäure (Kahlbaum) und statt reinen Alkohols nur denaturierten Spiritus 90proz.

³ Winkler (Ztschr. ang. Chem. 1916, S. 218) verwendet zur Einstellung der Kaliumpalmitatlösung eine Chlorkalziumlösung von 10⁰ d. H. Zu diesem Zwecke löst er 1,784 g isländischen Kalkspat unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln mit 50 cem Wasser und 25 cem 10proz. Salzsäure, verdampft in einer Platinschale zur Trockne und löst den Rückstand mit Wasser zu 1 l. Die so erhaltene Stammlösung von 100⁰ d. H. wird im Verhältnis 1 : 10 mit Wasser verdünnt, wodurch eine Chlorkalziumlösung von 10⁰ d. H. erhalten wird, die zur Einstellung der Palmitatlösung benutzt wird. Noll (Ztschr. ang. Chem. 1918, S. 5) verwendet statt dessen zur Einstellung der Palmitatlösung eine Chlorbariumlösung von 0,523 g im Liter, wie sie früher bei der Clarkschen Seifentitration zur Anwendung kam. Bei Verbrauch von 4,3 cem der Palmitatlösung auf 100 cem dieser Chlorbariumlösung ist die Palmitatlösung genau 1/10 normal (Faktor 2,8).

schwachen Rötung und sodann nochmals $n/10$ Salzsäure, bis die Rötung des Phenolphthaleins gerade verschwunden ist und die Lösung eine rein gelbe Farbe angenommen hat. Jetzt titriert man mit der $n/10$ -Palmitatlösung (a) unter Umschütteln bis zur deutlichen und bleibenden Rotfärbung. Die verbrauchten Kubikzentimeter der Palmitatlösung multipliziert man mit 2,8 bzw. dem jeweiligen Titer derselben und erhält so direkt die Gesamthärte. Nach Zink und Hollandt werden die Ergebnisse durch eisen- und manganhaltige Wässer beeinflusst. Nach Noll trifft das nicht zu.

Dieses verbesserte Blachersche Verfahren ist heute allen gebräuchlichen titrimetrischen Härtebestimmungsverfahren, was Einfachheit der Ausführung und Genauigkeit der Ergebnisse betrifft, überlegen und kommt der gewichtsanalytischen Härtebestimmung am nächsten. Nur soll die Gesamthärte des zur Kalkbestimmung bestimmten Wassers etwa 70° d. H. nicht übersteigen (Horn); andernfalls ist das Versuchswasser mit dest. Wasser entsprechend zu verdünnen.

d) Magnesiagehalt nach Blacher-Froboese-Noll. 100 ccm (bei magnesiaarmen Wässern 200 ccm) Wasser werden mit 2 Tropfen Methylorange versetzt und mit $n/10$ Salz- oder Schwefelsäure neutralisiert, bis die Farbe deutlich nach rot umgeschlagen ist, und dann 10 Min. gekocht. Dann werden nach Noll¹ 5 ccm einer gesättigten (5proz.) Natriumoxalatlösung hinzugefügt und noch ganz kurze Zeit (1—2 Min.) gekocht. Froboese² setzt statt dessen konzentrierte Oxalsäurelösung zu, dann 50proz. Kalilauge, bis das Methylorange nach Gelb umschlägt, was nach Noll aber weniger genau und umständlicher ist. Nach dem Abkühlen wird 1 ccm einer 1proz. Phenolphthaleinlösung zugesetzt und mit $n/10$ Natronlauge auf neutral eingestellt. Die schwache Rötung wird mit einem Tropfen $n/10$ Säure wieder beseitigt und dann die Titration mit Palmitatlösung vorgenommen, bis eine deutliche Rotfärbung eingetreten ist. Die verbrauchten Kubikzentimeter Palmitatlösung, mit 2,8 multipliziert, ergeben die Magnesiaihärte in deutschen Graden. Der Umschlag ist nicht so scharf wie bei der Bestimmung der Gesamthärte, da die auftretende Rötung anfangs langsam verschwindet. Bei einiger Übung verliert sich die Unsicherheit.

e) Die Nichtkarbonathärte ergibt sich durch Abzug der Karbonathärte von der Gesamthärte.

f) Schwefelsäuregehalt. Auch der Schwefelsäuregehalt kann nach Blachers Verfahren mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. Zunächst wird die Gesamthärte, wie vorstehend, bestimmt; dabei mögen z. B. a ccm Palmitatlösung verbraucht worden sein. Dann setzt man zu weiteren 100 ccm des mit Salzsäure schwach angesäuerten und zum Kochen erhitzten Wassers eine bestimmte, überschüssige Menge $n/10$ -Chlorbariumlösung (b ccm) zu, kocht auf etwa 50 ccm ein und titriert nach dem Erkalten und Einstellen auf den Phenolphthalein-Neutralpunkt, ohne den Bariumsulfatniederschlag abzufiltrieren, mit der Palmitatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung (Verbrauch c ccm). Hierbei

¹ Noll, Ztschr. ang. Chem. 1918, S. 6.

² Froboese, Ztschr. ang. Chem. 1914, S. 370.

wird (außer den Kalk- und Magnesiumsalzen) nur der Bariumchloridüberschuß durch die Palmitatlösung mitgemessen, während das verbrauchte und als Bariumsulfat niedergeschlagene Bariumchlorid kein Palmitat mehr verbraucht, so daß hieraus der verbrauchte Teil des Bariumchlorids berechnet werden kann. Mit anderen Worten: Das von den Sulfaten des Wassers verbrauchte Chlorbarium ergibt sich unmittelbar aus dem zugesetzten Gesamtquantum und dem Überschuß des Chlorbariums. $x = a + b - c$. Der Schwefelsäuregehalt des Wassers entspricht also x cem Palmitatlösung bzw. der äquivalenten Menge Chlorbarium.

Wasserreinigung.

Die Wasserreinigung¹ kann eine mechanische, eine chemische oder eine mechanisch-chemische sein. Die mechanische Reinigung bezweckt, die ungelösten Schwebeteilchen eines Wassers zu entfernen und wird vorzugsweise durch geeignete Filtration erzielt. Die chemische Reinigung bezweckt vor allem die Entfernung der gelösten Härtebildner und des Eisens. Die wichtigsten Reinigungszusätze sind: Soda, Ätzkalk und Ätznatron. Große Verbreitung hat auch das Permutitverfahren gewonnen.

Berechnung der Reinigungszusätze aus der Zusammensetzung des Wassers.

Die Reinigungszusätze lassen sich je nach den angewandten Reinigungsverfahren auf Grund folgender Hauptreaktionen berechnen, die indessen nicht immer glatt verlaufen. Die berechneten Zusätze sind deshalb im allgemeinen nur als Annäherungswerte zu betrachten.

a) Einwirkung von Kalk:

1. $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ und $2\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.
2. $2 \text{NaHCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$.
3. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2 \text{CaCO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$.
4. $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + 2 \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2 \text{CaCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.
5. $\text{MgCl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaCl}_2$ (andere Salze analog).
6. $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 + 2 \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2 \text{CaCO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

b) Einwirkung von Soda:

7. $\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NaHCO}_3$.
8. $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (Chloride usw. analog).
9. $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 \text{NaCl} + \text{CO}_2$ (Sulfate usw. analog).

c) Einwirkung von Ätznatron:

10. $\text{CO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaHCO}_3$ und $\text{CO}_2 + 2 \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
11. $\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
12. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2 \text{NaOH} = \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$.
13. $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + 4 \text{NaOH} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$.
14. $\text{MgCl}_2 + 2 \text{NaOH} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 \text{NaCl}$ (Sulfate usw. analog).
15. $2 \text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 + 8 \text{NaOH} + \text{O} = 2 \text{Fe}(\text{OH})_3 + 4 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

¹ Über die technische Durchführung und die Apparatur der Wasserreinigung s. die technologische Literatur z. B. bei Ristenpart a. a. O., Heermann, Technologie der Textilveredelung, 1926.

Die Kalk-Soda-Reinigung.

Pfeifer sowie Noll berechnen die Zusätze nach der Menge der gebundenen Kohlensäure, der permanenten Härte und dem Gesamtmagnesiumgehalt. Kalman und Wehrenpfennig benutzen zur Berechnung der erforderlichen Fällungsmittel die gebundene Kohlensäure, den Gesamtkalkgehalt und die Gesamthärte des Wassers.

Nach Pfeifer stellen sich die Reinigungszusätze wie folgt: Auf je 1 Molekül jeder doppeltkohlensaurer Verbindung (ob Kalk oder Magnesia) kommt ein Molekül CaO, ferner auf jedes Molekül Magnesia (unbeachtet in welcher Verbindungsform vorhanden) noch ein weiteres Molekül CaO. Außerdem kommt auf jedes Molekül der die permanente Härte verursachenden Verbindungen je ein Molekül Na₂CO₃. Da nun aber die doppeltkohlensaurer Salze die temporäre Härte bedingen, und zwar einem deutschen Grade 10 mg CaO im Liter entsprechen, so müssen auf jeden Grad temporärer Härte (1° Ht) 10 mg CaO zugesetzt werden; außerdem kommt auf jedes Molekül MgO noch ein weiteres Molekül CaO. In einer Formel ausgedrückt, berechnet sich der erforderliche Kalkzusatz in Milligrammen CaO pro Liter Wasser aus folgender Gleichung:

$$\text{Zusatz an CaO} = 10 \times \text{Ht} + 1,4 \times \text{MgO}.$$

(MgO = gefundene Milligramme MgO im Liter Wasser.)

Der erforderliche Sodazusatz in Milligrammen Na₂CO₃ pro Liter Wasser ergibt sich aus der Formel:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 18,9 \times \text{Hp}.$$

Diese Formel ergibt sich aus der Gleichung:

$$56 \text{ CaO} : 106 \text{ Na}_2\text{CO}_3 = 10 \text{ CaO (10 mg CaO im Liter} = 1^\circ) : x; x = 18,9.$$

Beispiel (nach Noll). Ein Wasser hat die Zusammensetzung:

$$\begin{aligned} \text{H} &= \text{Gesamthärte} = 12^\circ \\ \text{Ht} &= \text{Karbonathärte} = 6^\circ \\ \text{Hp} &= \text{Nichtkarbonathärte} = 6^\circ \\ &\text{Magnesiumgehalt} = 2 \text{ mg MgO im l.} \end{aligned}$$

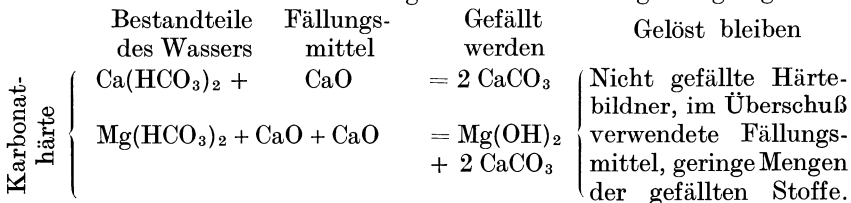
In diesem Falle würden an Chemikalien erforderlich sein:

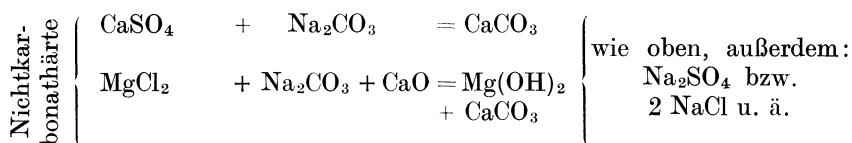
$$1. \text{ an CaO} = 10 \times 6 + 1,4 \times 2 = 62,8 \text{ mg pro l.}$$

$$2. \text{ an Na}_2\text{CO}_3 = 18,9 \times 6 = 113,4 \text{ mg pro l.}$$

Die unter 1. eingetragenen 62,8 mg CaO dienen dazu, die Bikarbonate in Monokarbonate und das Magnesium in Magnesiumhydroxyd überzuführen. Die unter 2. angegebenen 113,4 mg Na₂CO₃ bringen die Nichtkarbonathärtebildner zur Fällung. Zwecks möglichst weitgehender Entfernung der letzteren empfiehlt Noll etwa 10—20% (bei salzreichen Wässern weniger, bei salzarmen mehr) Überschuß an Soda zu nehmen, also z. B. für einen Härtegrad mehr zuzusetzen; bei vorstehendem Beispiel also nicht $6 \times 18,9$, sondern $7 \times 18,9 = 132,3$ mg Na₂CO₃ auf 1 l Wasser.

Schematische Darstellung der Enthärtungsvorgänge.





Die Kalk-Natriumhydroxyd- bzw. Soda-Natriumhydroxyd-Reinigung.

In späterer Zeit hat sich neben der Kalksodareinigung des Wassers in bestimmten Fällen eine Reinigung mit Hilfe von Natriumhydroxyd bewährt. Zwecks Feststellung der für die Enthärtung des Wassers nach diesem Verfahren erforderlichen Chemikalien müssen dieselben Härtebestimmungen zur Ausführung kommen, wie sie bei dem Kalksodaverfahren angegeben sind. Dem mitverwendeten Natriumhydroxyd fällt bei der Enthärtung des Wassers eine doppelte Rolle zu. Einerseits dient es dazu, die Karbonathärte zu beseitigen, andererseits wird durch die dabei gebildete Soda eine Ausfällung der Resthärtebildner bewirkt. In der Hauptsache kommt dieses Verfahren für solche Wässer in Betracht, bei denen die Karbonathärte höher liegt als die Nichtkarbonathärte. Bei anders gearteten Wässern kann sich der Kalkzusatz erübrigen, oder es muß neben Natriumhydroxyd noch Soda mit verwendet werden. Dieses erhellt aus den Äquivalenzverhältnissen von Kalk und Soda: Je ein Molekül Kalk und Soda sind zwei Molekülen Ätznatron äquivalent: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH}$. Man wird deshalb unter Umständen 106 T. Soda und 56 T. Kalk (CaO) durch 80 T. Ätznatron (NaOH) ersetzen können. Ein Wasser wird also mit Kalk-Ätznatron gereinigt werden können, wenn auf 106 T. Soda mehr als 56 T. Kalk zur Fällung erforderlich sind; mit Soda-Ätznatron wird es gereinigt werden können, wenn auf 106 T. Soda weniger als 56 T. Kalk kommen; mit Ätznatron allein kann es gereinigt werden, wenn zur Fällung der Härtebildner genau 106 T. Soda und 56 T. Kalk erforderlich sind.

Beispiele: 1. Zur Reinigung von 1 cbm Wasser sind 201,4 g Soda und 161,8 g Kalk berechnet worden. Hiervon können 201,4 g Soda und 106,4 g Kalk durch 152 g Ätznatron ersetzt werden. Zur Reinigung des Wassers gelangen also 152 g Ätznatron und 55,4 g Kalk ($161,8 - 106,4 = 55,4$). 2. Zur Reinigung von 1 cbm Wasser sind 201,4 g Soda und 80,5 g Kalk berechnet worden. Hiervon können 80,5 g Kalk und 152,4 g Soda durch 115 g Ätznatron ersetzt werden. Zur Reinigung des Wassers sind also erforderlich: 115 g Ätznatron und 49 g Soda ($201,4 - 152,4 = 49$).

Noll¹ hat die in Frage stehenden Wässer in vier Kategorien eingeteilt und die Berechnungen für die Zusätze an der Hand von vier Beispielen erläutert. An Chemikalien würden darnach erforderlich sein:

I. Bei einem Wasser, bei dem sowohl Karbonathärte plus Magnesia Härte, als auch Karbonathärte für sich höher liegen als die Nichtkarbonathärte:

Gesamthärte	=	18,0 ⁰
Karbonathärte	=	9,0 ⁰
Nichtkarbonathärte	=	6,0 ⁰
Magnesiahärte	=	3,0 ⁰

¹ Noll, Ztschr. ang. Chem. 1918, S. 9. Eine andere Berechnungsart der Zusätze findet sich bei Heermann, Technologie der Textilveredelung. S. 90. S. a. Braungard, Chem.-Ztg. 1920, S. 334.

a) Zusatz an Natriumhydroxyd: Nichtkarbonathärte $\times 14,3$; also $6 \times 14,3 = 85,8$ mg NaOH auf 1 l Wasser,

b) Zusatz an Kalk: Karbonathärte plus Magnesia­härte, minus Nichtkarbonathärte mal 10; also $9 + 3 - 6 = 6 \times 10 = 60$ mg CaO auf 1 l. Ein kleiner Überschuß ist, wie bemerkt, zu empfehlen.

II. Bei einem Wasser, bei dem die Karbonathärte plus Magnesia­härte höher liegen als die Nichtkarbonathärte und die Karbonathärte allein der Nichtkarbonathärte gleich ist oder niedriger liegt:

Gesamthärte	= 15,0 ⁰
Karbonathärte	= 6,0 ⁰
Nichtkarbonathärte	= 6,0 ⁰
Magnesiahärte	= 3,0 ⁰

a) Zusatz an Natriumhydroxyd: Nichtkarbonathärte mal 14,3; also $6 \times 14,3 = 85,8$ mg NaOH auf 1 l Wasser,

b) Zusatz an Kalk: Karbonathärte plus Magnesia­härte minus Nichtkarbonathärte mal 10; also $3 \times 10 = 30$ mg CaO auf 1 l.

III. Bei einem Wasser, bei dem Karbonathärte plus Magnesia­härte der Nichtkarbonathärte gleich sind, also die Karbonathärte niedriger liegt als die Nichtkarbonathärte:

Gesamthärte	= 12,0 ⁰
Karbonathärte	= 3,0 ⁰
Nichtkarbonathärte	= 6,0 ⁰
Magnesiahärte	= 3,0 ⁰

a) Zusatz an Natriumhydroxyd: Nichtkarbonathärte mal 14,3; also $6 \times 14,3 = 85,8$ mg NaOH auf 1 l Wasser,

b) Zusatz an Kalk: Karbonathärte plus Magnesia­härte, minus Nichtkarbonathärte mal 10; also $6 - 6 = 0$.

IV. Bei einem Wasser, bei dem Karbonathärte plus Magnesia­härte geringer sind als die Nichtkarbonathärte:

Gesamthärte	= 10,0 ⁰
Karbonathärte	= 2,0 ⁰
Nichtkarbonathärte	= 6,0 ⁰
Magnesiahärte	= 2,0 ⁰

a) Zusatz an Natriumhydroxyd: Karbonathärte plus Magnesia­härte mal 14,3; also $4 \times 14,3 = 57,2$ mg NaOH auf 1 l Wasser,

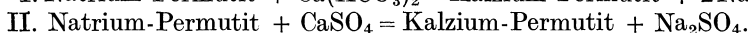
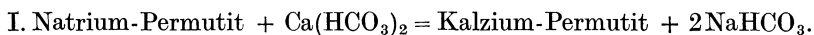
b) Zusatz an Kalk: Karbonathärte plus Magnesia­härte, minus Nichtkarbonathärte mal 10; also $4 - 6 = 0$.

c) Zusatz an Soda: Nichtkarbonathärte minus Karbonathärte minus Magnesia­härte mal 19; also $2 \times 19 = 38$ mg Na₂CO₃ auf 1 l Wasser. Bei diesen Wässern wird also der Natronzusatz nicht aus der Nichtkarbonathärte, sondern aus der Karbonat- plus Magnesia­härte berechnet.

Durch einen Sodaüberschuß, durch Wärme und längere Wirkungs­dauer werden die Härtebildner vollkommener gefällt.

Permutit-Reinigung.

Das Permutit-Reinigungsverfahren¹ unterscheidet sich grundlegend von den besprochenen Fällungsverfahren. Es beruht auf der Austauschbarkeit der im Natrium-Permutit (einem künstlich hergestellten Zeolith) enthaltenen Natriumbase durch Kalk und Magnesia und geht auf dem Wege der Filtration vor sich.



Bei der Reinigung bilden sich also im gereinigten Wasser (an Stelle eines Moleküls Kalzium-Bikarbonat im Rohwasser) zwei Moleküle doppeltkohlen-saures Natron; d. h. je 1⁰ Karbonathärte liefert 30 mg Natriumbikarbonat bzw. nach dem Kochen 19 mg Soda pro Liter Reinwasser. An Stelle von Gips im Rohwasser wird die äquivalente Menge Glaubersalz im Reinwasser wiedergefunden.

Der Reinigungsprozeß verläuft unter gewissen günstigen Verhältnissen quantitativ, d. h. sämtliche Härtebildner treten an die Stelle des Natriums in das Permutit und werden umgekehrt im Reinwasser durch das Natrium des Permutits ersetzt; das Wasser wird hierbei bis auf 0⁰ enthärtet. Die vollständige Enthärtung wird sich aber im praktischen Betriebe nicht durchführen lassen, da sich die Wirkung des Permutits infolge der Umsetzungen stark abschwächt und die Regenerierung mit Kochsalz naturgemäß nicht fortlaufend, sondern nur von Zeit zu Zeit stattfinden kann.

Ist das Permutit erschöpft, d. h. ist sämtliches Natrium des Permutits durch Kalzium und Magnesium ersetzt, so wird es wirkungslos. Seine Wirksamkeit wird durch die umgekehrte Umsetzung erneuert, indem das Kalzium und Magnesium durch Behandlung mit Kochsalzlösung aus ihm wieder entfernt und durch Natrium wiederersetzt wird:



Die großen Vorteile des Verfahrens bestehen in der leichten Handhabung des Permutitfilters und in der meist glatten Enthärtung des Wassers.

Diesen Vorteilen stehen andererseits folgende Nachteile gegenüber²:

1. Die Filtrationsgeschwindigkeit ist eine langsame. Es sind daher sehr große und teure Apparate notwendig.

2. Zur Regeneration muß 6—8mal so viel Kochsalz verwendet werden als Kalk von Permutit gebunden worden ist.

3. Ein zu hoher Chloridgehalt des zu reinigenden Wassers beeinträchtigt die Wirkung, wenn das Chlor an Alkalien gebunden ist, aber auch an Magnesium.

4. Die zu reinigenden Wasser müssen neutral sein, weil jeder Säuregehalt (freie Kohlensäure) die Wirkung des Permutits beeinträchtigt.

5. Die Anreicherung von Bikarbonat-Alkali bzw. Soda im gereinigten Wasser ist bisweilen nachteilig. Bei Verwendung des permutierten Wassers

¹ Permutitfilter-Co. G. m. b. H. der J. D. Riedel, A.-G., Berlin.

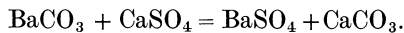
² S. a. Preu, Ztschr. ang. Chem. 1920, S. 61.

für Kesselspeisezwecke müssen deshalb täglich 1—2 cbm Wasser abgelassen, und alle 4 Wochen muß der ganze Kessel entleert und neu gefüllt werden.

Aus diesen und anderen Gründen ist eine ganz besondere Sorgfalt auf die Bedienung der Permutitfilter zu verwenden. Sie haben es deshalb auch nicht vermocht, die alte Kalksoda- und die Natronreinigung zu verdrängen. Die Kontrolle des permutierten Wassers gestaltet sich ähnlich wie diejenige bei anderen Reinigungsverfahren; insbesondere ist bei Betrieben, bei denen sodahaltiges Wasser schwere Schäden verursachen kann (Seidenstrangfärberei), die Anreicherung des Wassers an Soda dauernd scharf zu verfolgen.

Baryt-Reinigung.

Eine nur ganz untergeordnete Rolle in der Technik der Wasserreinigung spielt die Barytreinigung. Für normale Fälle ist sie viel zu kostspielig; nur in besonderen Fällen, wo es auf ein möglichst salzarmes Reinwasser ankommt, wird sie mitunter angewandt, so vorzugsweise für Lokomotivspeisezwecke. Diese Art Reinigung zeichnet sich, wie angedeutet, dadurch aus, daß das aus Gips sonst entstehende und in Lösung verbleibende Glaubersalz überhaupt nicht zur Bildung gelangt, statt dessen vielmehr das unlösliche Bariumsulfat entsteht. Die hier vor sich gehende Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Das Verfahren eignet sich also in erster Linie für gipsreiche Wässer. Die Fällung geht langsam vor sich. Auf nähere Einzelheiten über das Verfahren kann hier nicht eingegangen werden.

Grenzen der Wasserreinigung.

Da alle Fällungsprodukte zu einem geringen Teile wasserlöslich sind und nicht alle Fällungen quantitativ vor sich gehen, so behält nach den Fällungsverfahren gereinigtes Wasser einen geringeren oder größeren Teil seiner Härte noch zurück. Wieweit ein Wasser enthärtet werden kann, hängt von mancherlei Umständen ab: Von der ursprünglichen Härte und Zusammensetzung des Wassers, von der richtigen Dosierung der Zusätze, der Dauer des Wasserdurchlaufs, der Art und des Alters des Filters usw. Im allgemeinen kann angenommen werden, daß ein Wasser nach dem Fällungsverfahren bestenfalls bis auf etwa 2,5⁰ Härte enthärtet werden kann, ohne einen nennenswerten Überschuß von Fällungsmitteln zu enthalten¹.

Das nach dem Permutitverfahren gereinigte Wasser kann dagegen bestenfalls bis auf 0⁰ Härte enthärtet werden.

Beurteilung eines Kesselspeisewassers.

Welcher Härtegrad für Speisewasser noch zulässig ist, läßt sich allgemein nicht sagen, weil dieses von dem Kesselsystem, von der Beschaffen-

¹ Nach v. Cochenhausen 2,37⁰, nach Singer 1,5—5⁰, nach Drawe 2⁰ d. H.

heit des Wassers, sowie von der Betriebsdauer und der Beanspruchung des Kessels abhängt (Barth).

Die Aufgabe der Wasserreinigung für Speisezwecke läßt sich nach Pfeifer in folgendem zusammenfassen: Möglichst sämtliche Kohlensäure fix zu binden, sowie die Kalk- und Magnesiumsalze tunlichst vollkommen zu fällen. Entspricht ein Reinigungsverfahren diesen Anforderungen, resultiert nach demselben ein schwach alkalisches Speisewasser, das keinen nennenswerten Überschuß an Zusätzen enthält, dessen Härte 3—4° niemals übersteigt, so sind alle im Wasser verbliebenen oder demselben zugeführten löslichen Bestandteile völlig belanglos, seien sie Chlorverbindungen, schwefelsaure, salpetersaure Salze oder organische Substanzen, vorausgesetzt, daß diese durch periodisches Abblasen des Kessels sich nicht derart anhäufen, daß Salzausscheidungen erfolgen und Niete und Fugen gelockert werden. Schwerer als 3° Bé soll ein Kesselwasser nie werden¹.

Gelten diese Grundsätze für Kesselspeisewasser, dessen Dampf zum Antrieb von Maschinen und zur indirekten Erhitzung dient, so ändern sich die Verhältnisse grundlegend in den Fällen, wo der Dampf zur direkten Heizung von Arbeitsbädern dient. In salzreichen Kesselspeisewässern, deren Siedepunkt bis zu 110° liegen kann, wird leicht ein Überschäumen des Wassers hervorgerufen. Dadurch werden auch nichtflüchtige Bestandteile mit dem Dampf in die Dampfleitungen mitgerissen und in die Arbeitsbäder (Farbbäder usw.) übertragen. Hier kann unter Umständen ein gewisser Gehalt an Soda sehr bedenklich sein, besonders in der Färberei von feinen Seidengarnen, die äußerst empfindlich gegen Alkali sind. Bedenkt man noch, daß sich die Soda im Kessel unter hohem Druck (und bei Gegenwart von Magnesia?) zum Teil in Ätznatron umsetzen kann, was etwa die Hälfte der Wasseralkalität ausmachen könnte, so können diese Einwirkungen unter Umständen von verhängnisvollem Einfluß sein ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{CO}_2$). Dahingehende Versuche im Betriebe haben erwiesen, daß diese Übertragung des Ätznatrons durch die Dampfleitung in die Farbbäder nicht zu den Seltenheiten gehört. Bei Verwendung des Dampfes zur direkten Heizung der Arbeitsbäder ist also besondere Vorsicht in bezug auf die Alkalinität des Kesselwassers geboten.

Kontrolle der Wasserreinigung.

Zu den Obliegenheiten des Färbereichemikers gehört auch die regelmäßige Kontrolle des Reinwassers. Die Hauptbedingung ist, daß das Reinwasser möglichst geringe Schwankungen in seiner Zusammensetzung aufweist.

Die Prüfung in bezug auf stattgehabte Klärung, Enteisung usw. wird nach den bereits ausgeführten Verfahren ohne weitere Schwierigkeiten durchgeführt. Erheblich schwieriger ist die Kontrolle der Enthärtung und der richtigen Dosierung der Fällungsmittel.

¹ S. a. Basch, *Dampfkesselchemie*, Ztschr. ang. Chem. 1909, S. 1933; Chem.-Ztg. 1910, S. 645. Blacher, *Wasserchemie*, Chem.-Ztg. 1911, S. 353 u. a. m.

Kontrolle der Enthärtung.

Die Kontrolle des Reinwassers soll sowohl anzeigen, ob das Wasser richtig gereinigt ist, als auch, warum das Wasser gegebenenfalls schlecht und was an ihm versehen ist. Die in der Praxis heute noch vielfach üblichen Verfahren sind ungeeignet und fehlerhaft. Ristenpart empfiehlt folgende zwei Wege, die sich in der Praxis gut bewährt haben: Das Prüfungsverfahren von Reisert-Köln und ein von ihm selbst ausgearbeitetes Verfahren.

Reisersts Reinwasserkontrolle. a) Wenn das Wasser ätzalkalisch ist, wenn also zuviel Kalkwasser zugesetzt ist, so tritt nach Zugabe von Chlorbarium und Phenolphthalein Rotfärbung ein. Die Menge an Ätzalkali wird (nach Zugabe von Chlorbarium) direkt titrimetrisch mit Säure bis zum Verschwinden der Rötung gemessen. b) Ein zu großer Sodazusatz wird durch Bestimmung der Gesamtalkalität geprüft, indem unter Zusatz von Phenolphthalein (ohne Chlorbarium) wieder mit $n/10$ Säure titriert wird. c) Ein etwaiger Mangel an Soda wird durch die etwa verbliebene zu hohe Härte des Reinwassers erwiesen (Titration mit Seifenlösung o. ä.). Die drei Zahlenwerte müssen sich mit den erfahrungsgemäß festgelegten Zahlen bei normal gereinigtem Wasser decken.

Ristenparts Reinwasserkontrolle. Wenn das Wasser normal und richtig gereinigt ist, müssen drei Werte untereinander in einem ganz bestimmten Verhältnis stehen. Diese drei Werte sind: P = die zur Neutralisierung verbrauchten Kubikzentimeter $n/28$ Schwefelsäure (Phenolphthalein); M = die zur Neutralisierung verbrauchten Kubikzentimeter $n/28$ Schwefelsäure (Methylorange); H = die bei der Härtebestimmung benötigten Kubikzentimeter $n/28$ Seifenlösung (s. S. 67).

Das Verhältnis dieser drei Werte untereinander soll dann sein:

1. $P > 0,84$.
2. $M > 2P$.
3. $H < M$.

Ist P also größer, aber nicht erheblich größer als 0,84, M größer als $2P$, H kleiner als M, so ist nach Ristenpart¹ immer ein brauchbares, weiches Wasser gesichert, das frei von Ätzalkalien ist und nur Spuren Soda und Kalziumbikarbonat enthält. Ein solches Wasser muß auch den höchsten Anforderungen der Textilindustrie genügen.

Beispiele: Ein Wasser mit $6,5^0$ Karbonat- und $1,5^0$ Mineralsäurehärte wurde falsch gereinigt und ergab bei der Prüfung des Reinwassers folgende Ergebnisse.

- | | |
|-------------------------------|---------------------------------|
| a) P = 0,3; M = 5,5; H = 6. | Es floß zu wenig Kalk und Soda. |
| b) P = 2; M = 3; H = 4. | Es floß zu viel Kalk. |
| c) P = 0,8; M = 3; H = 5. | Es floß zu wenig Soda. |
| d) P = 1,8; M = 4,5; H = 2,5. | Es floß zu viel Soda. |

Bei richtiger Reinigung ergaben sich die Werte: P = 1; M = 3; H = 2,5.

¹ Ristenpart, „Das Wasser in der Textilindustrie“ und „Grundsätze der Wasserreinigung für die Textilindustrie“, Leipz. Mon. Text. 1909, S. 156; Ztschr. ang. Chem. 1910, S. 392.

Nach Noll findet die Reinwasserkontrolle statt, indem zunächst die Gesamthärte nach Blacher und die Karbonathärte durch Titration mit $n/10$ Salz- oder Schwefelsäure bestimmt wird. Wird die Karbonathärte höher gefunden als die Gesamthärte, so ist Soda im Überschuß vorhanden, wird dagegen die Gesamthärte höher gefunden, so ist die Nichtkarbonathärte nicht völlig zur Ausfällung gekommen. Bei gleich hoher Gesamt- und Karbonathärte besteht die Härte nur aus Karbonathärte. Bei der aus der Differenz zwischen Karbonat- und Gesamthärte gefundenen Soda-härte entspricht ein jeder Grad $19 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3$ im Liter Wasser. Will man sich davon überzeugen, in welcher Höhe die einzelnen Härtebildner im Wasser vorhanden sind, so wird die Magnesiabestimmung ausgeführt. Aus der Differenz der Gesamthärte und der Magnesia-härte ergibt sich dann die Kalkhärte.

Eine genaue Tabelle zur Beurteilung des Reinwassers gibt auch noch Singer¹.

Für die Kontrolle des Reinwassers eignet sich der bereits erwähnte Purfixapparat von Huggenberg und Stadlinger². Dieser Apparat, sowie das Ristenpartische System sind auch für die Untersuchung von Rohwasser und für Reinigungsversuche im kleinen geeignet.

Wasserreinigungsversuch im kleinen.

Den ersten Versuchen sollte stets eine wenn auch nur annähernde Wasseruntersuchung voraufgehen, auf Grund deren die ungefähren Reinigungszusätze berechnet werden. Das im kleinen gereinigte Wasser fällt stets erheblich härter aus als das im Großbetrieb gereinigte, weil die wirksame Kiesfilterschicht fehlt.

Ristenpart verwendet für die Versuche im kleinen mit Erfolg den Purfixapparat von Huggenberg und Stadlinger und verfährt wie folgt. Zwecks Bemessung des richtigen Kalkzusatzes versetzt er zunächst fünfmal je 1 l eines Wassers von bekannter Härte mit 15, 20, 25, 30 und 35 ccm Kalkwasser und untersucht, welches Wasser bei verhältnismäßig geringstem Kalkzusatz und -überschuß am weichsten geworden ist. Es mögen sich z. B. für P und H folgende Werte ergeben haben:

	15	20	25	30	35 ccm Kalkwasser
P =	1,2	1,4	1,7	1,8	1,9 ccm $n/28$ Säure
H =	10	9	8,6	8,5	8,5 ccm $n/28$ Seifenlösung.

Alsdann werden weiter zu je 1 l des Rohwassers jedesmal die als richtig befundenen 30 ccm Kalkwasser, sowie ferner ansteigend 10, 11, 12, 13 und 14 ccm einer 1 pro Mille Sodalösung zugesetzt. Je 100 ccm des Wassers werden mit $n/28$ Säure und Phenolphthalein bis zur Entfärbung titriert (P). Nun wird Methylorange zugegeben und weiter bis zum Farbumschlag mit derselben $n/28$ Säure titriert (M). Darauf wird in Abständen von 0,5 ccm $n/28$ Seifenlösung hinzugefügt, jedesmal kräftig

¹ Singer, Chem.-Ztg. 1918, S. 76.

² Stadlinger, Leitlinien der technischen Wasserreinigung (Seifenindustrie-Kalender 1910). S. a. v. Cochenhausen, Ztsch. ang. Chem. 1906, S. 1987. Weißenberger, ebenda 1913, S. 140.

umgeschüttelt und das Verhalten des Seifenschäumens beobachtet (H). Es ergaben sich nun folgende Werte:

	10	11	12	13	14 ccm Sodalösung
P = 2	2,3	2,5	3,2	2,8	ccm n/28 Säure (Phenolphthalein)
M = 6,3	6,6	6,8	7,4	7,8	ccm n/28 Säure (Methylorange)
H = 6,3	6	6,5	6,5	6,5	ccm n/28 Seifenlösung.

Alle fünf Wässer sind richtig gereinigt; die richtigsten Zusätze hat das erste Wasser erhalten, da der vermehrte Sodazusatz keine weitere Enthärtung bewirkt. Die Reinigung bis nur $6-6\frac{1}{2}^{\circ}$ ist nicht auffällig, da die letzten Reste der Härtebildner sich erst auf dem Wege durch das Kiesfilter abscheiden und bei den Kleinversuchen ohne ein solches Filter gearbeitet wird. Bei der Reinigung im großen würde das Reinwasser im Kiesfilter noch 3—4 Härtegrade verlieren und als vorzüglich weiches Wasser von $2-3^{\circ}$ aus demselben austreten.

Wasserkorrektur.

Unter Wasserkorrektur versteht man im Gegensatz zur Wasserreinigung vielfach die Neutralisation der Bikarbonathärte durch Essigsäure o. ä., wodurch die temporäre Härte eliminiert und die permanente Härte um denselben Betrag erhöht wird. Diese Operation wird in der Färberei vielfach vorgenommen, wo die Bikarbonathärte störend wirkt (z. B. beim Beizen mit Tannin). Die zur Wasserkorrektur benötigte Menge Säure hängt unmittelbar von der Alkalinität des Wassers ab, also von dem Verbrauch des Wassers beim Titrieren desselben mit n/10 Säure gegen Methylorange. Aus diesem Wert kann die erforderliche Menge Säure direkt berechnet werden. Auf je 10 ccm n/10 Säureverbrauch pro Liter Wasser werden pro 100 l Rohwasser benötigt rund:

20 g Essigsäure 6° Bé (= 30proz.) oder 15 g Essigsäure 7° Bé, oder 13 g Essigsäure 8° Bé.

Genauer berechnet, setzt man auf je 1° temporäre Härte 71,3 g 30proz. Essigsäure pro Kubikmeter (1000 l) Wasser zu.

Sind größere Mengen Wasser auf diese Weise zu korrigieren, so kann ein Teil der teureren Essigsäure (oder Ameisensäure) durch billigere Mineralsäure (Schwefelsäure) ersetzt werden und nur der Rest (etwa $\frac{1}{4}$ der insgesamt zuzusetzenden Säure) als Essig- oder Ameisensäure verwendet werden. Über die Äquivalenzverhältnisse zwischen Essig- und Ameisensäure siehe weiter unter Säuren.

Praktische Prüfung der Brauchbarkeit eines Wassers.

Ob sich ein bestimmtes Wasser für eine jeweilige Verwendung in der Färberei, Druckerei, Bleicherei usw. eignet und inwieweit es das Endresultat beeinflusst, kann außer nach den besprochenen chemischen Verfahren durch technische Versuche festgestellt werden. Solche Versuche werden zweckmäßig neben einem Parallelversuch ausgeführt, zu dem dest. oder als brauchbar erkanntes Wasser benutzt wird.

Die Versuche werden der jeweilig beabsichtigten Verwendung des Wassers angepaßt und können deshalb verschiedener Art sein. Handelt es sich um Färbereiwasser ganz allgemein ohne besondere Sonderbestimmung, so kann Baumwolle, Wolle und Seide mit Hilfe des Wassers fertiggestellt, gebeizt, gefärbt, gewaschen, eventuell auch bedruckt usw. werden. Weichen dabei die Farbtöne unvorteilhaft von dem mit gutem Wasser hergestellten Kontremuster ab, oder stellen sich sonst Nachteile beim Beizen usw. heraus, so ist das Wasser zu verwerfen oder einer Reinigung zu unterziehen; im anderen Falle ist es als brauchbar zu bezeichnen. Im allgemeinen eignen sich zu solchen Versuchen Farbstoffe wie Blauholz, Gelbholz, Vesuvin, Safranin, Alizarin auf Tonerde, Rhodamin u. a. m.¹. Zur Beurteilung des Eisengehaltes wird zweckmäßig ein Streifen unappretierten Kattuns mit dem betreffenden, mit etwas Soda versetzten Wasser ausgekocht, mit demselben gewaschen und in eine Tanninlösung eingelegt. Hat der Stoff nach mehrstündigem Liegen in derselben eine graue bis schmutziggraue Farbe angenommen, so deutet dieses auf vorhandenen bzw. zu großen Eisengehalt. Wenn der Streifen alsdann durch Brechweinsteinlösung gezogen und mit Fuchsin, Safranin o. ä. ausgefärbt wird, so tritt der Mißton noch deutlicher zutage.

Lohmann² verwendet zum Probefärben Baumwollgarn, das über Nacht eingebrüht, dann gut gewaschen und gebleicht wird. Je zwei Garnproben von etwa 5 g werden alsdann in eine Tanninlösung von 2 g im Liter und $\frac{1}{2}$ ccm Salzsäure von 10° Bé bei 40° während 6 Std. eingelegt, alsdann gut abgewunden, 20 Min. kalt in Brechweinstein (1:1000) behandelt und gut gewaschen. Schließlich wird in einer Farbflotte von $\frac{1}{2}$ l unter Zusatz von z. B. 20 ccm Auramin und 10 ccm Neu-Viktoria-grün (beides 1:1000) ausgefärbt. Man geht bei 20° ein und erwärmt in $\frac{1}{2}$ Std. allmählich auf 40°. Nach dem Spülen wird in einer Lösung von 1 g Marseiller-Seife und 3 g Türkischrot im Liter bei 30° $\frac{1}{4}$ Std. geseift und nach gutem Abwinden getrocknet. Zu sämtlichen vorbezeichneten Operationen wird neben dest. oder sonst brauchbarem Wasser das zu prüfende Wasser verwendet. Bei unbrauchbarem oder weniger geeignetem Wasser kommen deutliche Unterschiede in bezug auf Reinheit und Lebhaftigkeit des Farbtons zum Vorschein.

Säuren.

Schwefelsäure. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 98,07$; in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. Die Schwefelsäure kommt vor allem als 60grädige, als rohe 66grädige (93—95%), als gereinigte 66er Säure (97—98%), als technisches Monohydrat (99 $\frac{1}{2}$ %) und als rauchende Schwefelsäure in den Handel. Die in den Färbereien meist gebrauchte Schwefelsäure ist die 66er mit einem Schwefelsäuregehalt von rund 97,5—98%.

Gehaltsbestimmung. a) Der Gehalt einer Säure wird entweder aräometrisch oder analytisch (volumetrisch, gewichtsanalytisch) er-

¹ H. Lange, Färb.-Ztg. 1891, Nr. 23.

² Lohmann, Färb.-Ztg. 1895, S. 378.

mittelt. Für die aräometrische Prüfung kommen überall außer in England Baumé-Aräometer zur Verwendung. Für die höheren Grade sind aräometrische Bestimmungen unzuverlässig, da das höchste spez. Gew. der Schwefelsäure bei 97—98% liegt (1,8415), während chemisch reine 100proz. Säure bei 15° C ein spez. Gew. von nur 1,838 besitzt (s. Tabelle).

b) Zuverlässiger wird der Säuregehalt titrimetrisch festgestellt. In Mischungen mit anderen Säuren wird einerseits die Gesamtsäure, andererseits die Schwefelsäure gewichtsanalytisch oder nach einer besonderen Methode titrimetrisch gemessen. Zur Titration der Gesamtsäure werden 25 g Säure zu einem Liter verdünnt und 50 ccm dieser Lösung mit n. Natronlauge (Methylorange oder Phenolphthalein) titriert.

$$1 \text{ ccm n. Lauge} = 0,049 \text{ g H}_2\text{SO}_4 = 0,04 \text{ g SO}_3.$$

Verunreinigungen. In der gewöhnlichen Schwefelsäure des Handels können vorhanden sein: Sulfate des Natriums (seltener des Kaliums), des Ammoniums, des Kalziums, des Aluminiums, des Eisens und des Bleis, ausnahmsweise auch des Zinks und Kupfers; Arsen, Selen, Thallium, Titan; ferner Stickstoff-Sauerstoffverbindungen, Salzsäure, schweflige Säure, Flußsäure. Die meisten der genannten Verbindungen in geringen Mengen sind für die Zwecke der Färberei belanglos.

Schweflige Säure wird durch Entfärbung schwachgebläuter Jodstärkelösung oder durch Überführung der schwefligen Säure mittels Zink (oder Aluminium) zu Schwefelwasserstoff mit Bleipapier (oder einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium) nachgewiesen.

Salzsäure wird mittels Silberlösung bestimmt und nach Neutralisation der Gesamtsäure mit Silberlösung titriert (s. u. Salzsäure bzw. Chloriden).

Stickstoffsäuren werden mittels der Diphenylaminreaktion, salpetrige Säure mittels Jodkaliumstärkelösung oder Metaphenylen-diamin (s. Wasser) nachgewiesen.

Flußsäure ist nachzuweisen durch Erwärmen in einer Platinschale, die man mit einer Glasplatte bedeckt, welche in Wachs eingeritzte Figuren enthält.

Ammoniak läßt sich nach Verdünnung und Übersättigung mit reinem Kali- oder Natronhydrat mit Neßlers Reagens nachweisen.

Alkalisalze werden im Verdampf- und Glührückstande gefunden. Der Gehalt an denselben darf höchstens Zehntelprocente betragen.

Der Arsengehalt ist ein sehr schwankender. Derselbe kann nach Marsh oder Treadwell-Commert¹ oder mit Bettendorfs Reagens nachgewiesen bzw. bestimmt werden. Letzteres Reagens läßt noch 0,01mg Arsenik in 1 ccm Schwefelsäure auffinden.

Blei. Man verdünnt die Säure mit dem gleichen Volumen Wasser und dem doppelten Volumen Alkohol, läßt einige Zeit stehen, filtriert einen etwa vorhandenen Niederschlag von Bleisulfat ab, wäscht mit verdünntem Alkohol aus, trocknet und glüht in Porzellan.

$$1 \text{ g PbSO}_4 = 0,6832 \text{ g Pb.}$$

¹ S. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie.

Eisen kann kolorimetrisch (s. u. Wasser) oder bei größeren Mengen titrimetrisch (s. Eisenbeizen) bestimmt werden.

Bestimmung der Schwefelsäure in Sulfaten. Die Schwefelsäure in freier Säure gravimetrisch zu bestimmen, ist meist unnötig. Nur wenn es sich um Säuremischungen und Sulfate handelt, ist dieses zeitraubendere Verfahren angebracht. In solchen Fällen wird man sich vor allem der gewichtsanalytischen

Bariumsulfatmethode bedienen. Man fällt zu diesem Zwecke eine siedend heiße, stark verdünnte Lösung (1—2 g:300—400 ccm) mit wenig überschüssigem Bariumchlorid, läßt $\frac{1}{4}$ Std. stehen, filtriert, wäscht gut aus und glüht unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln. Es ist auf etwaig okkludiertes Bariumchlorid und gelöst gebliebenes Bariumsulfat Rücksicht zu nehmen.

Bei der Bestimmung der Schwefelsäure in Metallsalzen (z. B. Eisen-, Tonerdesulfaten u. a.) sind die Verhältnisse viel verwickelter, weil sich Bariumsulfat in Salzlösungen leichter löst als in saurem Wasser und besonders wegen der Fähigkeit des Bariumsulfats, außer Bariumchlorid noch andere Salze einzuschließen. So enthält Bariumsulfat aus Sulfaten der dreiwertigen Metalle, namentlich aus Ferri-, Aluminium- und Chromsulfat, erhebliche Mengen dieser Salze, die beim Glühen SO_3 abgeben und Oxyd hinterlassen. Das zurückbleibende Gemenge von $\text{BaSO}_4 + \text{R}_2\text{O}_3$ wiegt weniger, als wenn alle Schwefelsäure als Bariumsalz vorhanden wäre, wodurch die Ergebnisse zu niedrig ausfallen. Man muß also in diesen Fällen (Eisen-, Tonerde-, Chromsulfat usw.) vor der Abscheidung der Schwefelsäure die dreiwertigen Metalle von der Schwefelsäure trennen. Dieses geschieht bei Ferriverbindungen durch Fällen der verdünnten, schwach salzsäuren Lösung bei etwa 70^0 mit einem großen Überschuß von Ammoniak. Die zweiwertigen Metalle werden in der Regel nur in sehr geringem Grade von Bariumsulfat okkludiert, und es ist daher nicht nötig, das Metall vorher zu entfernen. Nur ist die Anwesenheit von viel Kalzium schädlich; es muß deshalb, wenn in größeren Mengen vorhanden, durch Fällen mit Ammoniumkarbonat und Ammoniak entfernt werden. Die Lösung wird hierauf angesäuert und das Bariumsulfat gefällt. — Etwa vorhandene Salpetersäure und Chlorsäure müssen vor der Schwefelsäurefällung durch Eindampfen mit Salzsäure zerstört werden. — Da ferner auch Alkalisalze und überschüssige Salzsäure Bariumsulfat verunreinigen bzw. lösend auf dasselbe einwirken, muß in ganz verdünnter Lösung und mit einem nur kleinen Salzsäureüberschuß gearbeitet werden. Für eine Schwefelsäuremenge, entsprechend 1—2 g Bariumsulfat, führt man nach Treadwell die Fällung am besten in einer Lösung aus, welche 350—400 ccm beträgt und 1 ccm konzentrierte Salzsäure enthält. Man erhitzt die Lösung zum Sieden und fügt in einem Gusse zum Sieden erhitzte Bariumchloridlösung unter beständigem Umrühren im Überschuß zu, läßt $\frac{1}{2}$ Std. stehen, filtriert, wäscht, glüht den Niederschlag und wägt. $1 \text{ g BaSO}_4 = 0,343 \text{ g SO}_3 = 0,4 \text{ g H}_2\text{SO}_4$.

Unlösliche Sulfate. Kalziumsulfat wird durch längere Digestion mit Ammonkarbonat zersetzt. — Bleisulfat wird mit Sodalösung (gekocht), die Lösung nach dem Erkalten mit Kohlensäure gesättigt und filtriert. Das Blei bleibt vollständig als Karbonat zurück, während das Filtrat alle Schwefelsäure enthält und direkt wie oben gefällt werden kann. — Silikate werden mit Soda geschmolzen, mit Wasser ausgelaugt, mit Salzsäure zur Trockne verdampft, mit heißem Wasser aufgenommen, von der Kieselsäure abfiltriert und die Schwefelsäure im Filtrate als Bariumsulfat gefällt.

Rauchende Schwefelsäure (Oleum). $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + x\text{H}_2\text{SO}_4$ bzw. $\text{H}_2\text{SO}_4 + x\text{SO}_3$. Die rauchende Schwefelsäure besteht aus einer Lösung von Schwefelsäureanhydrid (SO_3) in Schwefelsäurehydrat oder richtiger aus Pyroschwefelsäure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$) mit oder ohne Schwefelsäurehydrat (oder Anhydrid). Das sogenannte 45proz. Oleum besteht aus reiner Pyroschwefelsäure, bei Gehalten unter 45% liegt ein Gemenge von Pyroschwefelsäure mit Hydrat, bei Gehalten über 45%

Spez. Gewicht bei 15°	°Bé	Gewichts-% H ₂ SO ₄	Vol. % H ₂ SO ₄	Spez. Gewicht bei 15°	°Bé	Gewichts-% H ₂ SO ₄	Vol. % H ₂ SO ₄
1,000	0	0,09	0,1	1,570	52,4	66,09	103,8
1,010	1,4	1,57	1,6	1,580	53,0	66,95	105,8
1,020	2,7	3,03	3,1	1,590	53,6	67,83	107,8
1,030	4,1	4,49	4,6	1,600	54,1	68,70	109,9
1,040	5,4	5,96	6,2	1,610	54,7	69,56	112,0
1,050	6,7	7,37	7,7	1,620	55,2	70,42	114,1
1,060	8,0	8,77	9,3	1,630	55,8	71,27	116,2
1,070	9,4	10,19	10,9	1,640	56,3	72,12	118,2
1,080	10,6	11,60	12,5	1,650	56,9	72,96	120,4
1,090	11,9	12,99	14,2	1,660	57,4	73,81	122,5
1,100	13,0	14,35	15,8	1,670	57,9	74,66	124,6
1,110	14,2	15,71	17,5	1,680	58,4	75,50	126,8
1,120	15,4	17,01	19,1	1,690	58,9	76,38	128,9
1,130	16,5	18,31	20,7	1,700	59,5	77,17	131,2
1,140	17,7	19,61	22,3	1,710	60,0	78,04	133,4
1,150	18,8	20,91	23,9	1,720	60,4	78,92	135,7
1,160	19,8	22,19	25,7	1,730	60,9	79,80	138,1
1,170	20,9	23,47	27,5	1,740	61,4	80,68	140,4
1,180	22,0	24,76	29,2	1,750	61,8	81,56	142,7
1,190	23,0	26,04	31,0	1,760	62,3	82,44	145,1
1,200	24,0	27,32	32,8	1,770	62,8	83,51	147,8
1,210	25,0	28,58	34,6	1,780	63,2	84,50	150,4
1,220	26,0	29,84	36,4	1,790	63,7	85,70	153,4
1,230	26,9	31,11	38,2	1,800	64,2	86,92	156,5
1,240	27,9	32,28	40,0	1,805	64,4	87,60	158,1
1,250	28,8	33,43	41,8	1,810	64,6	88,30	159,8
1,260	29,7	34,57	43,5	1,815	64,8	89,16	161,1
1,270	30,6	35,71	45,4	1,820	65,0	90,05	163,9
1,280	31,5	36,87	47,2	1,821	—	90,20	164,3
1,290	32,4	38,03	49,0	1,822	65,1	90,40	164,7
1,300	33,3	39,19	51,6	1,823	—	90,60	165,1
1,310	34,2	40,35	52,9	1,824	65,2	90,80	165,6
1,320	35,0	41,50	54,8	1,825	—	91,00	166,1
1,330	35,8	42,66	56,7	1,826	65,3	91,25	166,6
1,340	36,6	43,74	58,6	1,827	—	91,50	167,1
1,350	37,4	44,82	60,5	1,828	65,4	91,70	167,7
1,360	38,2	45,88	62,4	1,829	—	91,90	168,1
1,370	39,0	46,94	64,3	1,830	—	92,10	168,5
1,380	39,8	48,00	66,2	1,831	65,5	92,43	169,2
1,390	40,5	49,06	68,2	1,832	—	92,70	169,8
1,400	41,2	50,11	70,2	1,833	65,6	92,97	170,4
1,410	42,0	51,15	72,1	1,834	—	93,25	171,0
1,420	42,7	52,15	74,0	1,835	65,7	93,56	171,7
1,430	43,4	53,11	75,9	1,836	—	93,90	172,2
1,440	44,1	54,07	77,9	1,837	—	94,25	173,0
1,450	44,8	55,03	79,8	1,838	65,8	94,60	173,9
1,460	45,4	55,97	81,7	1,839	—	95,00	174,8
1,470	46,1	56,90	83,7	1,840	65,9	95,60	175,9
1,480	46,8	57,83	85,6	1,8405	—	95,95	176,5
1,490	47,4	58,74	87,6	1,8410	—	96,38	177,4
1,500	48,1	59,70	89,6	1,8415	—	97,35	179,2
1,510	48,7	60,65	91,6	1,8410	—	98,20	180,8
1,520	49,4	61,59	93,6	1,8405	—	98,52	181,4
1,530	50,0	62,53	95,7	1,8400	—	98,72	181,6
1,540	50,6	63,43	97,7	1,8395	—	98,77	181,7
1,550	51,2	64,26	99,6	1,8390	—	99,12	182,3
1,560	51,8	65,20	101,7	1,8385	—	99,31	182,6

ein solches mit Anhydrid (SO_3) vor. Der Gehalt wird stets in Prozenten von überschüssigem Anhydrid angegeben. Oleumsorten von 0 bis etwa 40% und 60—70% SO_3 sind ölige Flüssigkeiten, die übrigen (40—60% und über 70% SO_3) sind fest. Für Hilfszwecke der Färberei kommen nur die flüssigen, meist schwach anhydridhaltigen Säuren in Betracht.

Der Wert des Oleums hängt vor allem von seinem Anhydridgehalt ab, ferner ist noch der Gehalt an schwelliger Säure, die in technischen Produkten fast nie fehlt, zu berücksichtigen. Zum Abwägen des Oleums sind viele Verfahren in Vorschlag gebracht worden, die ihren Zweck mehr oder weniger erfüllen¹. Am einfachsten dürfte wohl folgendes schnell und sicher auszuführende Verfahren sein. Ein gewöhnliches dünnwandiges trockenes Reagenzglas (etwa 18 mm breit) wird etwa 4 cm vom Boden zu einer 3—4 cm langen Kapillare ausgezogen, gewogen und mit der Kapillare in gut durchgeschütteltes Oleum getaucht, welches sich am besten in einer enghalsigen Flasche befindet. Dann wird der obere Teil des Reagenzglases mit einem Bunsenbrenner erhitzt, bis sich durch Luftverdrängung ein genügend großes Vakuum gebildet hat, um beim Erkalten 8—10 g Oleum aufzunehmen. Die Kapillare wird alsdann sofort zugeschmolzen, das Glas abgeputzt, wieder gewogen und in eine dickwandige, etwa 200—300 ccm Wasser haltende Literflasche mit eingeschliffenem Stöpsel gebracht. Hier wird das Gläschen durch Schütteln zertrümmert und der die Flasche anfangs erfüllende Anhydridampf in wenigen Min. vom Wasser absorbiert. Ist dieses geschehen und die Flasche abgekühlt, so wird vermittels eines Trichters von den Scherben getrennt, diese gut ausgewaschen, die Lösung auf 1000 ccm aufgefüllt und 100—250 ccm mit Normallauge titriert. Die Ergebnisse der Titrierung werden zuerst auf Procente Gesamt- SO_3 berechnet, wobei jedes Kubikzentimeter n. Natronlauge 0,04 g SO_3 anzeigt; die weitere Berechnung auf Hydrat und Anhydrid ergibt sich aus folgendem Beispiel: 9,7104 g Oleum : 1000 ccm gelöst, 250 ccm verbrauchen 52,38 ccm Normallauge; $52,38 \times 0,04 \times 4 = 8,3808$ g SO_3 in 9,7104 g Oleum = 86,3% SO_3 , demnach $100 - 86,3 = 13,7\%$ Wasser, das jedoch an SO_3 gebunden ist. 13,7 Wasser entsprechen $13,7 \cdot 4,44 = 60,82\%$ an Wasser gebundenem Schwefelsäureanhydrid, also sind $86,3 - 60,82 = 25,48\%$ SO_3 als freies Anhydrid vorhanden.

Findet man weiter bei der Titration der schwelligen Säure mit Jod z. B. 0,16% SO_2 , so bleiben (da $0,16 \text{ SO}_2 = 0,20 \text{ SO}_3$) $25,48 - 0,20 = 25,28\%$ SO_3 als freies Anhydrid.

Bei häufig vorkommenden Oleumanalysen bedient man sich zweckmäßig spezieller Tabellen, welche den Gehalt an freiem SO_3 aus dem analytisch gefundenen Gehalt an gesamtem SO_3 angeben².

Salzsäure. $\text{HCl} = 36,47$, bei 15° bis 39,11% in Wasser löslich. Der Wert der Salzsäure wird durch Gehalt und Reinheit bedingt. Unter den Verunreinigungen ist hauptsächlich auf Schwefelsäure und Eisen Rücksicht zu nehmen. Die wichtigste Handelsmarke ist 20grädige technische Salzsäure mit einem Salzsäuregehalt von etwa 30%.

Gehaltsbestimmung. a) Der Gehalt einer Salzsäure wird oft nur aräometrisch festgestellt, wozu die untenstehende Tabelle dient.

b) Genauer wird die Gehaltsbestimmung titrimetrisch ausgeführt. Etwa 10—20 g der Säure werden in ein genau mit Wasser (etwa 50 bis 100 ccm) gewogenes Gläschen eingeschüttet, abgewogen, auf 200—500 ccm aufgefüllt und 50 ccm der Lösung mit n. Natronlauge (Methylorange oder Phenolphthalein) titriert (= Gesamtsäure).

1 ccm n. Lauge = 0,03647 g HCl .

c) Enthält die Salzsäure noch andere freie Säuren als Verunreinigung, so muß sie als Chlorid bestimmt werden. Man bedient sich hierbei am

¹ Von weiteren Vorschlägen und Apparaten s. Vernon, Chem.-Ztg. 1910, S. 792; Finch, Ztschr. ang. Chem. 1910, S. 2093; Knorr, Chem.-Ztg. 1912, S. 1262.

² Z. B. Tabelle von Knietsch, Berl. Ber. 1901, S. 4114; s. a. Lunge-Berl.

besten der Silbertitrationsmethode. Etwa 10 ccm der obigen Stamm-lösung werden nach der Abtitrierung mit Normallauge mit $\frac{1}{10}$ n. Silber-lösung und neutralem Kaliumchromat als Indikator bis zur beginnenden Braunfärbung titriert (= Gesamtchlor).

1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Silberlösung = 0,003647 g HCl.

Nach diesem Verfahren werden etwaig vorhandene Chloride mitbestimmt. Sind solche vorhanden, so können sie im Abdampfrückstand gesondert durch Titration mit Silberlösung bestimmt und von dem ersten Befund (Gesamtchlor) in Abzug gebracht werden (= freie Salzsäure). Die Differenz zwischen b (Gesamtsäure) und c (freie Salzsäure) ergibt den Gehalt an fremden Säuren. Auch kann etwaig vorhandene Schwefelsäure gesondert bestimmt werden (s. S. 85).

Verunreinigungen, Schwefelsäure. Etwaig vorhandene Schwefelsäure wird vermittels Chlorbarium qualitativ nachgewiesen und (wie unter Schwefelsäure beschrieben) quantitativ bestimmt. Man nimmt in der Regel in roher Ware einen Schwefelsäuregehalt von 1% als zulässige Höchstmenge an; für besondere Zwecke (s. Chlorzinn) wird ein nur ganz geringer Schwefelsäuregehalt zugelassen.

Eisen. Technische Salzsäure ist stets eisenhaltig. Die Ermittlung des Eisengehaltes geschieht entweder nach voraufgegangener Oxydation etwaig vorhandenen Eisenoxyduls zu Eisenoxyd nach der kolorimetrischen Methode oder nach der volumetrischen Methode (s. u. Eisensalzen).

Der Eisengehalt soll möglichst gering sein. Er ist besonders da schädlich, wo er einen Farbenton beeinflussen kann, z. B. beim Absäuern gebleichter Ware, bei der Herstellung von Paranitranilinrot (zulässiger Maximalgehalt 0,02—0,03%), wo er Materialverlust bedingt (z. B. beim Berlinerblau-Prozeß) oder sonstwie fleckige Ware usw. erzeugen kann.

Andere Verunreinigungen sind mitunter: Freies Chlor und Salpetersäure, die vermittels der Diphenylamin- und Jodkaliumstärke-Reaktion o. ä. nachgewiesen werden können (s. u. Wasser). Ein geringer Arsengehalt, der bei guter Handelsware nicht wesentlich über 0,002% hinauszugehen pflegt, kommt in der Färberei kaum in Frage, wenn es sich nicht etwa um die Herstellung von Zinnbeizen o. ä. handelt. Ferner kommen organische Substanzen als Verunreinigung vor. Ein Verdampfungsversuch gibt Aufschluß über etwaig vorhandene nicht flüchtige Bestandteile. Gute technische Ware läßt nur minimale Spuren zurück. Schweflige Säure, welche seltener in störenden Mengen vorkommt, wird durch Entfärbung schwach gebläuter Jodstärke nachgewiesen und in größeren Mengen durch Jodtitration bestimmt. Schwefelwasserstoff ist auch bisweilen als Verunreinigung vorhanden.

Bestimmung des Chlors in Chloriden. Gravimetrische Methode. Das Chlor wird in der Technik selten gewichtsanalytisch bestimmt. Wo dieses nötig ist, bedient man sich bei löslichen Salzen der bekannten Silberfällung. Die Lösung wird in der Kälte schwach mit Salpetersäure angesäuert, worauf unter beständigem Umrühren Silbernitratlösung zugesetzt wird, bis sich der Niederschlag zusammengeballt hat und keine weitere Fällung entsteht. Nun erhitzt man zum Sieden, läßt den Niederschlag im Dunkeln absitzen, filtriert durch einen Goochtiegel und wägt nach dem Trocknen bei 130° C bis zum konstanten Gewicht.

1 g AgCl = 0,2474 g Chlor.

Enthält die Lösung Chloride von schweren Metallen, so können basische Salze mitgefällt werden. In hohem Grade ist dieses bei Stann- und Ferrisalzen der Fall. (Ferrosalze können bei Salpetersäuremangel das Silbernitrat in der Hitze zu Metall reduzieren.) Unter solchen Umständen fällt man in der Kälte ohne nachträgliches Erhitzen oder entfernt (noch sicherer) vorher das schwere Metall durch Ausfällen mit Ammoniak, Natronlauge oder Soda. Nach Winkler¹ verursacht die Gegenwart von fremden Salzen (auch von Ferrieisen; Zinnsalze werden nicht erwähnt) keine wesentliche Störung. Nur bei Gegenwart von Quecksilber kann keine auch nur annähernd richtige Chloridbestimmung ausgeführt werden. Bei Gegenwart von Ferroeisen werden der salpetersauren Lösung noch einige Kubikzentimeter Wasserstoffsuperoxyd konz. (Perhydrol) zugesetzt und dann die Bestimmung ohne weiteres vorgenommen.

Im übrigen empfiehlt Winkler für die Chloridbestimmung einen Wattebausch als Filter. Die 100 ccm betragende kalte Lösung wird mit 5 ccm (bei Gegenwart von Ferroeisen mit 10—20 ccm) n. Salpetersäure angesäuert und in mäßigem Überschuß mit annähernd n. Silbernitratlösung versetzt. Man läßt 1 Std. stehen und erhitzt dann bis zum Aufkochen. Tags darauf wird der Niederschlag im „Kelchtrichter“ auf den Wattebausch gebracht, nachdem der zusammengeballte Niederschlag mit einer sehr kleinen Federfahne gut verteilt worden ist. Als Waschwasser nimmt man 50 ccm kaltes dest. Wasser, das mit 2—3 Tropfen starker Salpetersäure angesäuert ist; schließlich wäscht man mit 50 ccm kaltem Wasser nach, dem einige Tropfen starker Essigsäure zugesetzt sind. Der Niederschlag wird abgesaugt, bei 132° getrocknet, gewogen und nach Winklers Tabelle korrigiert: Bei einem Chlorsilbergewicht von 1,5 g werden 0,9 mg, bei 1 g 0,8 mg, bei 0,5 g 0,3 mg, bei 0,4 g 0,1 mg abgezogen, dagegen bei 0,3 g 0,1 mg, bei 0,2 g und weniger 0,2 mg zugerechnet.

Titrimetrische Methoden. a) Die einfachste Methode ist die Mohrsche, wenn es sich um geringere Chlormengen handelt. Die eventuell neutralisierte Lösung wird mit einigen Tropfen Kaliumchromatlösung (oder nach Lunge besser mit Natriumarseniatlösung) versetzt und mit $\frac{1}{10}$ n. Silbernitratlösung titriert, bis eine bleibende rötliche Färbung der Flüssigkeit eintritt (Korrektur s. Chlor in Wasser).

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Silberlösung} \\ = 0,003546 \text{ g Chlor} = 0,005846 \text{ g Chlornatrium.}$$

b) Nach Volhard wird die Lösung des Chlorids, nachdem sie vorher schwach mit Salpetersäure angesäuert und mit einigen Kubikzentimetern Eisenalaunlösung als Indikator versetzt worden ist, mit einem gemessenen Überschuß an $\frac{1}{10}$ n. Silberlösung versetzt. Der Überschuß der Silberlösung wird darauf mit $\frac{1}{10}$ n. Rhodanammiumlösung zurücktitriert. Sobald alles Silber gebunden ist, tritt die Reaktion zwischen Rhodan und Ferrisalz ein, die sich durch rötlichbräunliche Färbung zu erkennen gibt. Die zugesetzte Menge Silberlösung, abzüglich der verbrauchten Menge Rhodanlösung, entspricht der zur Absättigung des Chlors verbrauchten Menge Silberlösung.

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Silberlösung} = 0,003546 \text{ g Chlor.}$$

¹ Winkler, Ztschr. ang. Chem. 1918, S. 101.

Bestimmung des Chlors in unlöslichen Salzen. Man kocht die Salze mit konzentrierter, chlorfreier Sodalösung bzw. mit Kali- oder Natronlauge, filtriert, neutralisiert das Filtrat und bestimmt das Chlor wie oben. — In Aschen oder Gesteinen wird das Chlor nach vorhergegangener Schmelze mit der 4—5fachen Menge Soda, in organischen Verbindungen durch Aufschließen im zugeschmolzenen Rohr nach Carius bestimmt.

Besondere Verfahren in sauren Salzen s. z. B. unter Chlorzinn.

Spez. Gewichte von Salzsäurelösungen (Lunge und Marchlewski).

Vol.-Gewicht bei 15°	° Bé	Gewichts-% HCl	Vol.-% HCl	Vol.-Gewicht bei 15°	Bé	Gewichts-% HCl	Vol.-% HCl
1,000	0,0	0,16	0,16	1,115	14,9	22,86	25,5
1,005	0,7	1,15	1,2	1,120	15,4	23,82	26,7
1,010	1,4	2,14	2,2	1,125	16,0	24,78	27,8
1,015	2,1	3,12	3,2	1,130	16,5	25,75	29,1
1,020	2,7	4,13	4,2	1,135	17,1	26,70	30,3
1,025	3,4	5,15	5,3	1,140	17,7	27,66	31,5
1,030	4,1	6,15	6,4	1,142	18,0	28,14	32,2
1,035	4,7	7,15	7,4	1,145	18,3	28,61	32,8
1,040	5,4	8,16	8,5	1,150	18,8	29,57	34,0
1,045	6,0	9,16	9,6	1,152	19,0	29,95	34,5
1,050	6,7	10,17	10,7	1,155	19,4	30,55	35,3
1,055	7,4	11,18	11,8	1,160	19,8	31,52	36,6
1,060	8,0	12,19	12,9	1,163	20,0	32,10	37,3
1,065	8,7	13,19	14,1	1,165	20,3	32,49	37,9
1,070	9,4	14,17	15,2	1,170	20,9	33,46	39,2
1,075	10,0	15,16	16,3	1,171	21,0	33,65	39,4
1,080	10,6	16,15	17,4	1,175	21,4	34,42	40,4
1,085	11,2	17,13	18,6	1,180	22,0	35,39	41,8
1,090	11,9	18,11	19,7	1,185	22,5	36,31	43,0
1,095	12,4	19,06	20,9	1,190	23,0	37,23	44,3
1,100	13,0	20,01	22,0	1,195	23,5	38,16	45,6
1,105	13,6	20,97	23,2	1,200	24,0	39,11	46,9
1,110	14,2	21,92	24,3				

Salpetersäure. $\text{NHO}_3 = 63,02$, bis 94—95% stark. Die Salpetersäure stellt im reinen Zustande eine wasserhelle, die technische Säure eine gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, die bei starker Konzentration raucht. Sie kommt in den verschiedensten Stärkegraden in den Handel, meist als 35/36grädige Ware vom spez. Gew. 1,32 mit einem Gehalt von rund 50% Salpetersäure. Die technische Säure ist durch mancherlei Stoffe (salpetrige Säure, Untersalpetersäure, Salzsäure, Eisen, Natriumsulfat, Jod usw.) verunreinigt. Bei der untergeordneten Rolle, welche die Salpetersäure in der Textilveredlungsindustrie spielt, kann von einer eingehenden Beschreibung der Untersuchungsmethoden abgesehen werden.

Verunreinigungen. Die meisten Verunreinigungen, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Eisen, werden nach bereits besprochenen Methoden ermittelt. — Im Abdampfrückstand werden außer Eisen Alkalisalze, Erdalkalisalze aufgefunden. — Zur Ermittlung der Untersalpetersäure verfährt man nach Lunge¹.

¹ S. a. Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.

Gehaltsbestimmung. a) Aräometrisch.

b) Volumetrisch. 50 g Säure werden zu 1 l gelöst und 50 ccm der Lösung mit Normalnatronlauge (Phenolphthalein oder Methylorange) titriert (Gesamtsäure).

1 ccm n. Lauge = 0,06302 g HNO_3 .

Da nach dieser Methode etwa vorhandene Salz- und Schwefelsäure mitbestimmt werden, müssen diese unter Umständen einzeln nach einer der beschriebenen Methoden ermittelt und von dem Gesamtsäuregehalt in Abzug gebracht werden. Bei Anwesenheit von salpetriger Säure, welche Methylorange zersetzt, wird Phenolphthalein angewandt.

c) Gravimetrische Nitronmethode nach Busch¹. Die von Busch entdeckte Base „Nitron“² bildet mit Salpetersäure ein schwer lösliches Salz, worauf die Bestimmung beruht. Störend wirken dabei: Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, salpetrige Säure, Chromsäure, Chlorsäure, Perchlorsäure, Rhodanwasserstoff, Ferro- und Ferrizyanwasserstoff, Pikrin- und Oxalsäure, die abwesend sein oder vorher entfernt werden müssen. Etwa 0,1 g Salpetersäure haltende Substanz löst man in 80—100 ccm Wasser, fügt 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu, erhitzt fast zum Sieden und gibt in einem Guß 10—12 ccm Nitronazetat-lösung (10 g Nitronbase in 100 ccm 5proz. Essigsäure gelöst) hinzu. Man läßt 1—2 Std. in Eiswasser stehen, filtriert dann (am besten durch einen Gooch-Neubauer-Plantiegel), saugt gut ab und wäscht noch mit 10—12 ccm Eiswasser nach. Man trocknet bei 110° und wägt das Nitronnitrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3 = 375,29$.

1 g Nitronnitrat = 0,168 g $\text{HNO}_3 = 0,144$ g N_2O_5 .

Die Löslichkeit des Nitronnitrates in schwach angesäuertem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur beträgt 0,0099 g (= 0,0017 g HNO_3) in 100 ccm. Trotzdem fallen die Resultate nicht zu niedrig aus, und eine Korrektur braucht nicht angebracht zu werden.

Winkler³ arbeitet ohne Eiswasser, läßt dafür 24 Std. bei Zimmerwärme stehen, wäscht mit reichlichem, mit Nitronnitrat gesättigtem Wasser, saugt gut ab und filtriert im „Kelchtrichter“ auf einen Wattebausch. 100 ccm der neutralen Lösung, die 0,01—0,05 g NHO_3 enthält, werden mit 1 ccm Eisessig angesäuert, auf 60—70° erwärmt und mit 10 ccm 10proz. Nitronazetatlösung versetzt. Man läßt im Dunkeln 24 Std. bei 15—20° stehen, sammelt den Niederschlag auf einem kleinen Wattebausch im Kelchtrichter und wäscht mit 50 ccm gesättigter Nitronnitratlösung aus; der letzte Anteil des Waschwassers wird scharf abgesaugt. Getrocknet wird 2—3 Std. bei 100°. — Reichliche Verunreinigungen von Schwefelsäure oder Jodsäure verursachen fast keine Störung, dagegen ist das Ergebnis bei Gegenwart von Chloriden etwas zu hoch, wofür er Korrektionswerte festgelegt hat.

d) Alkalische Reduktion zu Ammoniak. Das Nitrat wird entweder (Stutzer) in alkalischer Lösung mit Aluminium⁴ und Natron-

¹ Busch, Berl. Ber. 1905, S. 861; Ztschr. ang. Chem. 1905, S. 494; Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie.

² 1,4-Diphenyl-3,5-endanilodihydrotriazol.

³ Winkler, Ztschr. ang. Chem. 1921, S. 46.

⁴ Das hierzu verwendete Aluminium muß bestimmten Bedingungen entsprechen und wird von der Aluminium- und Magnesiumfabrik zu Hemelingen bei Bremen in richtiger Zusammensetzung geliefert.

lauge, oder (Sievert) in alkoholischer Kalilösung mit reinem (staubfreiem) Zink- und Eisenpulver, oder am besten¹ mittels der Devardaschen Legierung (in vorzüglicher Qualität von der Aluminiumfabrik in Neuhausen zu beziehen) zu Ammoniak reduziert. Nach der Reduktion wird die Lösung destilliert, das gebildete Ammoniak in titrierter, vorgelegter Säure aufgefangen, die überschüssige Säure mit titrierter Lauge zurückgemessen und aus dem Verbräuche an Säure das Ammoniak bzw. die Salpetersäure berechnet.

e) Ferner beschreibt Arnd² ein weiteres, alkalisches Reduktionsverfahren, das noch einfacher und sicherer arbeitet als das mit der Devardaschen Kupfer-Aluminium-Zinklegierung. Man ermittelt nach diesem Verfahren den gesamten Nitrat- und Nitritstickstoff als Ammoniak. Bei Anwesenheit von Ammoniak- und Amidstickstoff werden diese vorher durch Destillation mit Magnesiumoxyd entfernt bzw. gesondert ermittelt und nach Auffüllen des im Destillationskolben verbliebenen Rückstandes auf 250—300 ccm und Zugabe von Magnesiumchlorid und Legierung, die sich in der Porzellanschale leicht zu feinem Pulver zerreiben läßt, wird die Bestimmung des Nitrat- und Nitritstickstoffs ausgeführt. Arnd gibt seiner Methode folgende Ausführungsform.

Zu der etwa 50 mg Nitrat- oder Nitritstickstoff enthaltenden, 250 bis 300 ccm betragenden Lösung im Destillationskolben werden 5 ccm einer 20proz. Lösung von krist. Chlormagnesium und etwa 3 g der zu feinem Pulver zerriebenen Reduktionslegierung (bestehend aus 60 T. Kupfer und 40 T. Magnesium) zugesetzt. Durch sofortiges Erhitzen mit voller Flamme werden 200—250 ccm der Lösung abdestilliert; das übertriebene Ammoniak wird in titrierter Säure aufgefangen und in üblicher Weise bestimmt. Bei 100 mg Nitrat- bzw. Nitritstickstoff genügen 5 g Reduktionslegierung. Letztere wird von der Aluminium-Magnesiumfabrik A.-G. in Hemelingen bei Bremen bezogen.

f) Saure Reduktion zu Ammoniak. Vielfach wird bei Salpetersäureverunreinigungen auch nach Ulsch³ in verdünnter schwefelsaurer Lösung mittels Eisenpulver (*Ferrum hydrogenio reductum*) erst ohne Erwärmen reduziert; dann wird zur Beschleunigung bei mäßiger Flamme auf Asbest allmählich zum Sieden gebracht. In etwa 15 Minuten ist die Reduktion beendet. Nach dem Abkühlen wird mit 150 ccm Wasser verdünnt, mit Natronlauge bis zur deutlichen alkalischen Reaktion und mit einigen Körnchen Zink versetzt und destilliert. Das Destillat wird in vorgelegter, genau gemessener, überschüssiger Normalschwefelsäure aufgefangen und der Überschuß, wie unter d), nach Beendigung der Operation ($\frac{3}{4}$ — $1\frac{1}{4}$ Std.) mit n. Natronlauge zurücktitriert und berechnet:

1 ccm verbrauchter n. Schwefelsäure = 0,014 g N = 0,017 g NH₃ =
0,054 g N₂O₅ = 0,063 g HNO₃ = 0,085 g NaNO₃ = 0,101 g KNO₃.

Andere Analytiker nehmen statt Schwefelsäure-Eisenpulver zur Reduktion Zink-Eisenstaub und Eisessig. Bei der Bestimmung von Nitraten

¹ S. a. Treadwell.

² Arnd, Ztschr. ang. Chem. 1917, S. 169.

³ Ulsch, Ztschr. anal. Chem. 1891, S. 175.

löst man z. B. 20 g Salz zu 1 l und benutzt 50 ccm der Lösung zur Reduktion (= 1 g Nitrat), welche man in einem Literkolben mit 1 g Eisenpulver und 20 ccm Schwefelsäure (1:2) ausführt. Handelt es sich um die Bestimmung von Salpetersäure-Verunreinigungen in Beizen, so müssen wesentlich größere Mengen in Arbeit genommen werden als bei reinen Salzen.

Bei manchen Beizen ist Rücksicht darauf zu nehmen, ob sie nicht bereits Ammoniak bzw. Ammonsalze und Hydroxylamin als Verunreinigung enthalten (s. a. unter Chlorzinn). In solchen Fällen ist die Methode d) nicht anwendbar und die Ulsch'sche Methode die geeignetste. v. Knorre¹ arbeitete ein besonderes Verfahren für solche Fälle, wo Hydroxylamin und Ammoniak anwesend sind, aus. — Zu erwähnen ist ferner noch das Verfahren von Pelouze-Fresenius, das auf der Oxydation von Ferrochlorid zu Ferrichlorid durch Salpetersäure beruht.

Schweflige Säure (Schwefeldioxyd, Schwefelwasser). $\text{SO}_2 = 64,06$; in kaltem Wasser bis zu 10,75% SO_2 löslich. Die schweflige Säure kommt entweder als wässrige Lösung (auch Schwefelwasser genannt) oder komprimiert als flüssige schweflige Säure (Schwefeldioxyd) in den Handel, letztere in nahtlosen Stahlzylindern (Mannesmann-Verfahren) von 60 bis 100 kg Inhalt² mit einem Gehalt von 99,5—100% SO_2 . Die wässrige schweflige Säure kommt meist als 5—6proz. Ware auf den Markt, eignet sich aber wegen der Frachtkosten nicht zum Versand; ihre Herstellung ist demnach mehr oder weniger auf den Platz ihres Verbrauches beschränkt. Außerdem wird die schweflige Säure gasförmig von dem Verbraucher selbst durch Verbrennen von Schwefel³ hergestellt (Schwefelkammer, Schwefelkasten). — Die wässrige Säure unterliegt einer allmählichen Oxydation durch den atmosphärischen Sauerstoff, wobei sie zu Schwefelsäure oxydiert wird. Außerdem nimmt der Gehalt bei längerem Aufbewahren infolge der Verflüchtigung der Säure dauernd ab. Diesen beiden Umständen ist durch guten Verschluss der Behälter und Vermeidung längeren Lagerns entgegenzuwirken.

Gehaltsbestimmung. a) Aräometrisch. Reine wässrige Lösungen können annähernd aräometrisch bestimmt werden. Im allgemeinen wird man sich damit aber nicht zufrieden geben können, da sämtliche Verunreinigungen mitgemessen werden und die Zunahme des spez. Gew. bei höheren Konzentrationen sehr gering ist (s. Tabelle).

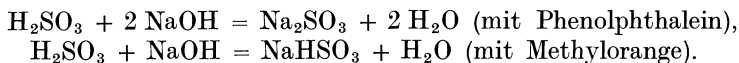
b) Azidimetrisch. Reine Lösungen können azidimetrisch bestimmt werden. Hierbei ist zu bemerken, daß 1. die Gesamtsäure, also etwaig vorhandene Schwefelsäure, mitbestimmt wird, und daß 2. nicht der gesamte Sulfitgehalt ermittelt wird, sondern je nach Wahl des Indikators entweder freie Säure und Bisulfit (Phenolphthalein) oder nur die freie

¹ v. Knorre, Ztschr. chem. Ind. 1899, S. 254.

² 1 kg flüssiges Schwefeldioxyd entspricht bei 0° und 760 mm Druck einem Gasvolumen von 348 l. S.P. bei 760 mm Druck: —10°; Schm.P.: —79°; spez. Gew. bei 0°: 1,434; amtliche Prüfung der Transportzylinder auf 30 at. Druck.

³ Schwefel kommt in Stangen und als sogenannte Schwefelblumen in den Handel. Letztere enthalten immer schweflige Säure. Beim Verbrennen des Schwefels soll ein möglichst geringer Rückstand übrig bleiben.

Säure (Methylorange). Von Wichtigkeit ist deshalb die Kenntnis des Verhaltens der Indikatoren zur schwefligen Säure und deren Alkalisalzen: Lackmus ist überhaupt nicht verwendbar, Phenolphthalein zeigt den Umschlag (unscharf!) in Rot bei Bildung des normalen Salzes (Na_2SO_3), Methylorange den Umschlag in Gelb bei Bildung des sauren Salzes (NaHSO_3).

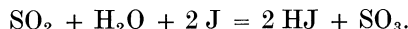


Genauer fallen die Titrationsen mit Methylorange aus, weil hierbei die fast stets vorhandene Kohlensäure ohne Einwirkung bleibt und Phenolphthalein keinen scharfen Umschlag gibt.

1 ccm n. Lauge (Methylorange) = 0,064 g SO_2 .

1 ccm n. Lauge (Phenolphthalein) = 0,032 g SO_2 .

c) Jodometrisch. Die jodometrische Methode läßt im Gegensatz zur azidimetrischen das Gesamt- SO_2 finden, gleichgültig ob als freie Säure, als Bisulfit oder als normales Sulfit vorhanden, während auf der anderen Seite Schwefelsäure und alle Verunreinigungen, die gegen Jod passiv sind, unberücksichtigt bleiben. Die Bestimmung beruht auf der Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure:



Diese Reaktion verläuft nur dann quantitativ, wenn die Lösung der schwefligen Säure höchstens 0,04 Gewichtsprocente SO_2 enthält. Bei größerem Gehalt werden schwankende Zahlen erhalten, wenn man die Jodlösung in die schweflige Säure einlaufen läßt. Läßt man aber umgekehrt die schweflige Säure (verdünnt oder konzentriert) unter ständigem Rühren zu der Jodlösung zufließen, so findet auch dann vollständige Oxydation statt. Bei der Analyse von Sulfiten läßt man deshalb die Sulfitlösung zu einer mit Salzsäure angesäuerten Jodlösung fließen.

Man verdünnt entweder 1. die schweflige Säure derart, daß 100 ccm höchstens 0,04 g SO_2 enthalten, säuert mit Schwefelsäure an und titriert mit $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung unter Zusatz von Stärkelösung bis zur beginnenden Blaufärbung. (Auch kann man einen Überschuß an Jodlösung zusetzen und mit $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung zurücktitrieren.) Oder man titriert 2. eine vorgelegte Menge (etwa 50 ccm) $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung mit einer Lösung der schwefligen Säure (beliebiger Konzentration) unter Zusatz von Stärkelösung bis zur Entfärbung. Die Stärkelösung wird vorteilhaft gegen Schluß der Titration zugegeben; die Konzentration der schwefligen Säure darf nicht so hoch sein, daß Verdunstung der schwefligen Säure stattfindet.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung = 0,0032 g SO_2 .

Die direkte Titration in bikarbonatalkalischer Lösung ergibt keine genauen Resultate; man müßte gegebenenfalls eine überschüssige Jodlösung $\frac{1}{4}$ Std. auf die schweflige Säure einwirken lassen und dann den Überschuß zurücktitrieren¹.

¹ Treadwell, a. a. O.

Bei der Untersuchung der flüssigen, schwefligen Säure wird das Druckgefäß mit einem gewogenen, mit verdünnter Natronlauge beschickten Absorptionsapparat (bestehend aus einem Erlenmeyerkolben und einem Kugelrohr) verbunden, einige Gramm Gas eingeleitet, die Zunahme des Apparates durch Wägung bestimmt, die alkalische Sulfitlösung zu 1 l mit ausgekochtem Wasser aufgefüllt und die schweflige Säure wie oben durch Einfließenlassen in eine vorgelegte Menge titrierter und mit Salzsäure angesäuerter Jodlösung bestimmt.

d) Kedesdy¹ bestimmt die schweflige Säure (auch in Mischung mit Schwefelsäure, z. B. in Oleum, oder mit Sulfaten) alkalimetrisch, indem er zuerst mit Natronlauge (Methylorange) bis zur Gelbfärbung titriert. Hierbei wird Schwefelsäure und schweflige Säure in Sulfat und Bisulfat übergeführt. Gibt man dann eine genügende Menge neutrales Wasserstoffsperoxyd zu, so wird das Bisulfit in Sulfat und freie Schwefelsäure (bzw. in Bisulfat) übergeführt, wodurch die Lösung wieder rot wird. Nun wird weiter titriert, wobei der bis zur erneuten Gelbfärbung erforderliche Zusatz von Natronlauge der Hälfte der ursprünglich vorhandenen schwefligen Säure entspricht. Beispiel: Bis zur ersten Gelbfärbung des Methylorange sind 16,0 ccm n/10 Natronlauge verbraucht. Nach Zusatz von H₂O₂ wurden bis zur zweiten Gelbfärbung weitere 0,8 ccm der Lauge (also im ganzen 16,8 ccm) verbraucht. Die Menge der ursprünglich vorhanden gewesenen schwefligen Säure entspricht dann 1,6 ccm Lauge (im Sinne des Phenolphthalein-Neutralpunkts: Na₂SO₃).

e) Gewichtsanalytisch. Die schweflige Säure kann mit Chlor, Brom, Wasserstoffsperoxyd (s. u. d.) u. a. zu Schwefelsäure oxydiert und letztere gravimetrisch als Bariumsulfat bestimmt werden. Man läßt beispielsweise zu einer Lösung von schwefliger Säure oder von Sulfit Chlor- oder Bromwasser zufließen, vertreibt den Überschuß des Halogens durch Kochen und fällt mit Chlorbarium.

Verunreinigungen. Die flüssige schweflige Säure wird außer nach der erwähnten jodometrischen Gehaltsbestimmung auch noch gasometrisch geprüft. Etwas Schwefligsäuregas wird in ein mit verdünnter Natronlauge gefülltes Eudiometer eintreten gelassen und beobachtet, ob alles absorbiert wird, also keine Luft bzw. Stickstoff enthalten ist. Außerdem werden die Druckgefäße nach dem Abblasen auf einen eventuell darin zurückgebliebenen Rückstand, Wasser oder Schwefelsäure, untersucht. Schwefelsäure ist die weitaus häufigste Verunreinigung der schwefligen Säure und ist in Mengen bis zu 20% beobachtet worden². Sie wird in bekannter Weise mit Chlorbarium nachgewiesen und bestimmt.

Im Abdampfrückstand werden alle metallischen, erdalkalischen und alkalischen Verunreinigungen gefunden. Es kommen hauptsächlich Natriumsalze, sowie Kalzium- und Magnesiumsulfit in Frage. Letztere meist dann, wenn die schweflige Säure einen Zusatz von sogenannter „Sulfitlauge“ der Zellulosefabriken erhalten hat oder mit Hilfe dieser Sulfitlauge hergestellt worden ist.

¹ Kedesdy, Chem.-Ztg. 1914, S. 601.

² Lunge-Berl, a. a. O.

Spezifische Gewichte der wässerigen schwefligen Säure bei 15,5° (Giles und Shearer).

Spez. Gew.	Gew. Proz. SO ₂	Spez. Gew.	Gew. Proz. SO ₂
1,0051	0,99	1,0399	8,08
1,0102	2,05	1,0438	8,68
1,0148	2,87	1,0492	9,80
1,0204	4,04	1,0541	10,75
1,0252	4,99	1,0597	11,65
1,0297	5,89	(bei 12,5°)	
1,0353	7,01	1,0668	13,09

Essigsäure. CH₃COOH = 60,04; mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Die Essigsäure kommt in verschiedenen Konzentrationen und Reinheitsgraden in den Handel. Die Färbereien verwenden größtenteils 30proz. synthetische Essigsäure, seltener Eisessig 96—98proz. Ausnahmsweise trifft man heute Holzessigsäure.

Roher Holzessig von Laubhölzern wiegt gewöhnlich 4—5° Bé und enthält, die Gesamtsäure auf Essigsäure berechnet, 8—11% Säure. Neben Essigsäure enthält dieses Produkt noch viele andere organische Stoffe. Holzessig von Nadelhölzern enthält weniger Essigsäure und Holzgeist, aber mehr teerige Produkte. Dest. Holzessig, das Destillat von rohem Holzessig, ist teearm, 1½—2° Bé schwer und enthält 6—9% Essigsäure (die Gesamtsäure auf Essigsäure berechnet); er ist auch meist holzgeistfrei, hat aber wie der rohe Holzessig einen stark brenzlichen Geruch. Rohe Essigsäure kommt wohl nicht mehr in den Handel. Die sogenannte technische Essigsäure von 30—60% ist mehr oder weniger vorgereinigt, frei von Metallen und Mineralsäuren.

Technische Essigsäure. Die technische Essigsäure wurde früher zum größten Teil durch Destillation von holzessigsäurem Kalk (Graukalk) mit Schwefelsäure erhalten; heute kommt im Inlande vorzugsweise die synthetisch hergestellte Karbidessigsäure zur Verwendung. Sie kommt meist als 30proz. Säure in den Verkehr. Mitunter wird sie nach Baumégraden gehandelt.

Gehaltsbestimmung der Essigsäure. a) Die aräometrische Prüfung bei rohen Essigsäuren und rohem Holzessig gibt keinen ausreichenden Aufschluß über den Gehalt, weil diese Produkte eine große Menge von Nebenbestandteilen führen. Bei der aräometrischen Prüfung reiner Ware (s. untenstehende Tabelle) muß bei einem spez. Gew. über 1,0553 näher geprüft werden, welchem Gehalt die Säure entspricht, indem die Säure mit etwas Wasser verdünnt und nochmals gespindelt wird. Nimmt das spez. Gew. zu, so war die Säure stärker als 78proz., nimmt es ab, so war sie schwächer als 78proz. (s. Tabelle).

b) Volumetrische Gehaltsbestimmung. Etwa 20—50 g der Säure (je nach der Stärke) werden zu einem Liter gelöst und 50 ccm der Lösung mit n. Natronlauge (Phenolphthalein) titriert.

1 ccm n. Natronlauge = 0,06 g Essigsäure (Gesamtsäure).

Rohe, stark gefärbte Säuren können mitunter durch direkte Titration nicht genau bestimmt werden. In solchen Fällen bedient man sich der Tüpfelmethode mit Lackmuspapier.

c) Mohrsche Methode (bei stark gefärbten Säuren). 5 g Essigsäure werden mit genau gewogenem, reinem, überschüssigem Kalziumkarbonat bei Siedehitze behandelt, filtriert, der Rückstand wird mit heißem Wasser ausgewaschen, das unzeretzte Kalziumkarbonat titriert und hieraus das verbrauchte Kalziumkarbonat berechnet.

1 g $\text{CaCO}_3 = 1,2$ g Essigsäure.

(1 ccm n. Säure = 0,05 g $\text{CaCO}_3 = 0,06$ g Essigsäure.)

d) Destillationsmethode. In vielen Fällen kann auch die Mohrsche Methode nicht angewandt werden, z. B. bei beträchtlichem Teergehalt, welcher mit der Kreide ausfällt, dieselbe okkludiert, die ganze Masse unlöslich macht oder dunkel färbt. In solchen Fällen bedient man sich der Destillationsmethode. Man neutralisiert eine gewogene Probe der Essigsäure mit Kalziumkarbonat, dampft zur Trockne und bringt den Trockenrückstand in einen Kolben. Dann fügt man für je 5 g desselben 50 ccm Phosphorsäure vom spez. Gew. 1,2 sowie 50 ccm Wasser zu, destilliert mit einem Liebig'schen Kühler, fängt das Destillat in einer Vorlage auf und titriert dasselbe nach Beendigung der Operation mit Normallauge (Phenolphthalein). S. a. u. Azetaten.

1 ccm n. Lauge = 0,06 g Essigsäure.

Verunreinigungen. Die synthetische Essigsäure der I. G. Farbenindustrie ist fast chemisch rein. Man prüft auf Aldehyd, Schwefelsäure und oxydable Substanzen. Mineralsäuren sollen fehlen.

Metalle werden ermittelt, indem die Säure zunächst stark verdünnt und dann Schwefelwasserstoff eingeleitet wird (Schwermetalle); ferner wird mit Schwefelammonium, Ammoniumoxalat (Kalk) usw. nach gewöhnlichen analytischen Methoden geprüft.

Im Abdampfdruckstand, welcher bei reiner Essigsäure nur wenige Milligramm pro 100 g Säure betragen darf, werden Alkalisalze, sowie alle Metalle (Eisen, Blei usw.), Teerstoffe u. a. gefunden. Grenzwerte für hohen Holzessig lassen sich im allgemeinen nicht geben. Ist freie Schwefelsäure neben Sulfaten vorhanden, so wird sie durch Aufnehmen des Abdampfdruckstandes mit Alkohol von den Salzen getrennt. Nach der Filtration und dem Auswaschen mit Alkohol wird die Schwefelsäure mit $\frac{1}{10}$ n. Lauge titriert oder mit Chlorbarium als Bariumsulfat bestimmt.

Gehalt an freier Mineralsäure. Nach Hilger¹. 20 ccm Essig bzw. etwa 2—3 g Essigsäure 30proz. werden mit Normalnatronlauge nach der Tüpfelmethode unter Anwendung von empfindlichem violetten Lackmuspapier genau neutralisiert, auf etwa $\frac{1}{10}$ des Vol. in einer Porzellanschale eingedampft und nach Zusatz einiger Tropfen Methylviolettlösung in der Siedehitze mit Normalschwefelsäure bis zum Farbenübergang titriert. Was an Normallauge mehr verbraucht wurde, als an Normal-säure bei der Rücktitration, entspricht der freien Mineralsäure in der Essigsäure.

Ameisensäure. Der Nachweis von Ameisensäure in Essigsäure und umgekehrt hat infolge der technischen Darstellung billiger Ameisensäure Bedeutung erlangt. Näheres s. u. Ameisensäure.

¹ S. Lunge-Berl, a. a. O.

Schweflige Säure, die mitunter in Essigsäure vorkommt, wird an der Entfärbung von Jodstärkekleister erkannt.

Empyreumatische Bestandteile (in rohem Holzessig) werden an dem brenzlichen Geruch, besonders nach dem Verdünnen und Neutralisieren erkannt. Außerdem wirken diese Stoffe reduzierend auf Chamäleonlösung. Aus dem Verbrauch an Chamäleon läßt sich die Menge der empyreumatischen Stoffe annähernd bestimmen. Reine Essigsäure reduziert Chamäleonlösung (im Gegensatz zu Ameisensäure) nicht. Der Nachweis der Ameisensäure (Guyot) vermittelt dieser Reaktion ist unsicher, wenn nicht das Fehlen anderer, Chamäleon reduzierender Stoffe erwiesen ist.

Arsen kann vermittelt der Bettendorfschen Reaktion (Zinnchlorür) nachgewiesen werden.

Volumgewicht der Essigsäure bei 15° nach Oudemann.

Vol.-Gew.	Proz.	Vol.-Gew.	Proz.	Vol.-Gew.	Proz.	Vol.-Gew.	Proz.
1,0007	1	1,0185	13	1,0571	45	1,0746	75
1,0022	2	1,0228	16	1,0615	50	1,0748	80
1,0037	3	1,0284	20	1,0653	55	1,0739	85
1,0052	4	1,0350	25	1,0685	60	1,0713	90
1,0067	5	1,0412	30	1,0712	65	1,0660	95
1,0098	7	1,0470	35	1,0733	70	1,0553	100
1,0142	10	1,0523	40				

Anmerkung. Das Dichtigkeitsmaximum der Essigsäure liegt bei 78—80% (1,0748). Volumengewichte über 1,0553 können zweierlei Konzentrationen entsprechen. Um festzustellen, ob eine Säure einen Gehalt an Essigsäure hat, der das Dichtigkeitsmaximum (80%) übertrifft, wird etwas Wasser zugesetzt und wieder gespindelt. Nimmt das Volumengewicht zu, so war die Säure stärker als 78—80%, im entgegengesetzten Falle schwächer.

Essigsprit und Essig. Unter dem Namen Essigsprit kommt in der Färberei eine Gärungssäure von 8—12% zur Anwendung. Während an die technische Essigsäure, was Empyreuma und Verunreinigungen betrifft, nicht so hohe Anforderungen gestellt werden, so sind diese Anforderungen an den Essigsprit um so höhere. Derselbe muß vor allen Dingen frei von Empyreuma und jeglichen Spuren von Mineralsäure sein, welche letztere Bedingung allerdings auch bei guter technischer Essigsäure zu stellen ist. Die Untersuchung des Essigsprits ist im allgemeinen dieselbe wie bei Essigsäure: Essigsäuregehalt, Mineralsäuren, Abdampfdruckstand, Metalle usw. Nachfolgend seien nur die besonderen Unterscheidungsmerkmale zwischen technischer Essigsäure und Gärungsessigsäure, sowie die qualitative Prüfung auf Mineralsäuren besprochen.

Freie Mineralsäuren. Zum Nachweis von freien Mineralsäuren in Essigsprit bedient man sich außer den bereits erwähnten Methoden einer Methylviolettlösung (0,1 g Methylviolett 2 B, Nr. 56 der I. G. Farbenindustrie in 1 l Wasser). Der Essigsprit wird bis auf einen Essigsäuregehalt von etwa 2% verdünnt, und zu 20—25 ccm dieser Lösung werden 4—5 Tropfen obiger Violettlösung zugesetzt. Bei Eintritt von

Grünfärbung ist auf viel, bei Eintritt von Blaufärbung auf wenig freie Mineralsäure zu schließen. Zweckmäßig wird zum Vergleich ein Parallelversuch mit reinem Essig, dem etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt ist, ausgeführt. Freie Schwefelsäure wird ferner durch Eindampfen von etwa 50 ccm des Musterns und Prüfung des Rückstandes mit Kongorotpapier oder durch Eindampfen von 50 ccm der Probe mit 0,01 g Stärke auf $\frac{1}{5}$ des Vol. nachgewiesen. Falls freie Schwefelsäure vorhanden ist, wird die Stärke invertiert und liefert mit Jodlösung keine Blaufärbung mehr. Oder es wird mit etwas Zucker bis zur Trockne eingedampft, wobei etwa vorhandene Schwefelsäure infolge der Verkohlung des Zuckers einen schwarzen Ring hinterläßt. — Freie Salzsäure wird im Destillat mit Silberlösung, Salpetersäure im Destillat mit Bruzin oder Schwefelsäure-Eisenvitriol nachgewiesen.

Charakteristische Bestandteile. Die Gärungsessigsäure enthält im allgemeinen einen größeren Abdampfrückstand als reine Essigsäure. Der Rückstand weist eine Anzahl charakteristischer Bestandteile auf: Weinstein, freie Weinsäure, Glycerin, Dextrin, Phosphorsäure (Wein-, Bier-, Malzessig). Der Spritessig weist dagegen einen geringeren Gehalt an Extrakt und Asche auf; letztere reagiert entweder neutral oder schwach alkalisch. Diese Merkmale sind aber keine untrüglichen Zeichen für die Echtheit eines Essigsprits oder einer Essigsorte, weil die Bestandteile auch in reinen Naturprodukten fehlen, bzw. künstlich zugesetzt sein können.

Unterscheidung der Gärungsessigsäure von Essigsäure¹, die durch Destillation von Hölzern bzw. aus essigsaurem Kalk hergestellt ist.

Die Unterscheidungsmethode durch Entfärbung von Chamäleonlösung ist sehr unzuverlässig. Der mikroskopische Nachweis von Essigpilzen in Gärungsessigsäure hat nur für schlecht filtrierten Essig Geltung.

a) Besser ist die Rothenbachsche Methode. 50 ccm Essig werden mit 20—30 ccm reinem Chloroform geschüttelt, die Chloroformschicht durch ein trockenes Filter filtriert und stark abgekühlt. Bei Gärungsessigsäure (bzw. Gärungsessig) wird dabei die Chloroformschicht trübe. Zu der abgekühlten Flüssigkeit werden 2—3 ccm Salpeterschwefelsäure (10 T. konzentrierte Schwefelsäure und 11 T. rauchende Salpetersäure) zugesetzt. Bei Gegenwart von Gärungsessigsäure tritt zwischen den zwei Schichten und auf der Oberfläche eine rötliche Färbung auf. Beim Mischen der Flüssigkeiten nimmt das Chloroform allmählich eine ziegelrötliche Färbung an, die um so intensiver ist, je stärker die Essigsäure ist. Chemisch reine Essigsäure bzw. Destillationssigsäure (Essigessenz usw.) bleibt bei dieser Probe ungefärbt.

b) Eine andere Methode von Rothenbach² beruht auf der Parowschen Reaktion und besteht darin, daß man zu 1 ccm Essig 0,1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung und 0,2 ccm konzentrierte Schwefelsäure zusetzt, vorsichtig umschüttelt und 5—10 Min. lang abkühlt. Konzentrierte Essenz wird dabei rot, verdünnte Essigsäure gelb, Gärungsessig dunkelrot gefärbt, und die Lösung wird bald trübe und undurchsichtig; auf der Oberfläche erscheint eine grünliche Schicht. Mischungen ergeben gelblich-rote Zwischenfarben.

c) Kraszewski und Schmidt vervollständigen diese Methode, indem sie den Essig zuerst alkalisch machen und mit Amylalkohol ausschütteln, letzteren verdampfen, den Rest mit Wasser verdünnen, mit Schwefelsäure ansäuern und Jodjodkaliumlösung zusetzen. Nach dem Abkühlen treten bei Gärungsessigsäure die unter b) erwähnten Reaktionen ein, bei Essigessenzessig nicht, bei Mischungen

¹ Schmidt, Ztschr. ang. Chem. 1906, S. 1610.

² Rothenbach, Die Deutsche Essigindustrie 1909, S. 293 u. 305; Chem.-Ztg. Rep. 1909, S. 571.

schwach. Wenn die untersuchte Essigsäure weder Niederschlag noch Trübung gibt, so kann dennoch ein geringer Teil Gärungsessigsäure zugegen sein. Zum Nachweis desselben werden 100 ccm bis auf einen kleinen Rückstand abdestilliert und der letztere mit Jod geprüft. Schmidt erhält nach dieser Methode bei einem Mischessig (1 T. Gärungsessig und 2 T. Essigessenz) noch einen bedeutenden Niederschlag, während nach Methode a) nur minimale Trübung erzeugt wird; bei einem Mischessig von 1 T. Gärungs- und 6 T. Essenzessig erhält er noch eine bedeutende Trübung (nach der Rothenbachschen Prüfung dagegen keine Reaktion). Bei einiger Übung läßt sich demnach in einem Gemisch annähernd die Menge der beiden Produkte bestimmen. Die Reaktion verdankt ihr Entstehen gewissen Bakterienprodukten.

Bestimmung der Essigsäure in Azetaten. Qualitativ kann gebundene Essigsäure durch Erhitzen des Salzes mit Schwefelsäure an dem Geruch der entweichenden Dämpfe erkannt werden.

Quantitativ. a) Wasserlösliche, ungefärbte Azetate können beispielsweise nach der Hilgerschen Methode (s. S. 97) bestimmt werden. Genau neutralisierte Lösung eines Azetats wird in der Siedehitze mit Normalschwefelsäure und Methylviolett als Indikator bis zum Farbumschlag titriert. Hierzu eignen sich am besten Alkalisalze der Essigsäure; die Methode ist also keine allgemeine. Bei essigsäuren Salzen, welche mit Schwefelsäure sauer reagierende Salze liefern, z. B. Tonerde, versagt die Methode.

1 ccm n. Schwefelsäure = 0,06 g Essigsäure.

b) Verdrängungsmethode. Ullrich¹ bestimmt die Essigsäure in essigsäurem Natrium mit gutem Erfolge, indem er 5 g desselben mit 50 ccm n. Schwefelsäure übergießt und die Essigsäure auf dem Wasserbade verjagt, was nach 2—3maliger Aufnahme des Rückstandes mit dest. Wasser erreicht ist. Sodann wird mit Wasser aufgenommen und das gebildete Bisulfat mit n. Lauge (Methylorange) titriert.

1 ccm der verbrauchten n. Schwefelsäure = 0,06 g Essigsäure
= 0,082 g essigsäures Natron ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$).

Die Abwesenheit anderer flüchtiger Säuren (Salzsäure, Kohlensäure usw.) muß festgestellt sein; andernfalls sind sie in Abrechnung zu bringen.

c) Eine allgemein anwendbare Methode ist die Destillationsmethode. Sie beruht auf der Flüchtigkeit der Essigsäure, die durch stärkere Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure usw., aus ihren Salzen frei gemacht wird. Nach Fresenius wird beispielsweise wie folgt verfahren. Etwa 5 g des zu prüfenden Salzes (z. B. Kalziumazetat) werden mit 50 ccm Wasser und 50 ccm Phosphorsäure (frei von flüchtigen Säuren) vom spez. Gew. 1,2 aus einer tubulierten Retorte mit sich anschließendem Liebig'schen Kühler bis fast zur Trockne destilliert. Nach Erkalten des Retorteninhaltes werden nochmals 50 ccm Wasser hineingegeben und nochmals bis fast zur Trockne abdestilliert. Dieselbe Operation wird dann noch ein drittes Mal ausgeführt. Das Destillat wird in einem 250-ccm-Kolben aufgefangen, nach Schluß der dritten Destillation auf 250 ccm ergänzt und 50 ccm der Lösung mit n. Lauge (Phenolphthalein) titriert. Genauere Resultate werden nach Wenzel und andererseits

¹ Ullrich, Chem.-Ztg. 1905, S. 1207.

Heuser¹ erhalten, wenn man zur Zurückhaltung der Luftkohensäure und der Phosphorsäure vor dem Destillierkolben eine Waschflasche mit Natronlauge und hinter demselben ein mit Glasperlen gefülltes Sicherheitskölbchen einschaltet, den Destillationsinhalt rechtzeitig verdünnt, durch den Destillierkolben Luft durchsaugt und unter vermindertem Druck arbeitet.

1 ccm n. Natronlauge = 0,06 g Essigsäure = 0,079 g Kalziumazetat.

Nach dieser Methode werden auch etwaig vorhandene andere flüchtige Säuren, wie Ameisensäure, mitbestimmt.

Ameisensäure. HCOOH = 46,02; mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Die Ameisensäure ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 100° siedet, unter 0° erstarrt, bei 8,5° schmilzt und das spez. Gew. 1,227 hat. Beim Erwärmen mit Silbernitrat wird metallisches Silber, mit Quecksilberchlorid Quecksilberchlorür ausgeschieden; beim Erwärmen der Ameisensäure mit gelbem Quecksilberoxyd entsteht zunächst eine farblose Lösung, die bei weiterem Erhitzen unter Entwicklung von Kohlensäure metallisches Quecksilber abscheidet. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser oxydiert, worauf die Wegenersche Ameisensäurebestimmung aufgebaut ist².

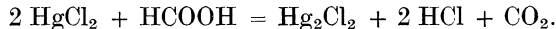
Die Säure kommt in verschiedenen Konzentrationen, meist als 80 bis 85proz. Ware von vorzüglicher Reinheit in den Handel.

Gehaltsbestimmung. a) Volumetrische Methode. 20 g Ameisensäure werden zu 500 ccm gelöst und 50 ccm der Lösung mit n. Natronlauge (Phenolphthalein) titriert (= Gesamtsäure).

1 ccm n. Lauge = 0,046 g Ameisensäure.

b) Volumetrisch-aräometrische Methode. Neben der Titration der freien Säure wird zweckmäßig zugleich auch das spez. Gew. bestimmt. Weicht dieses bei dem gegebenen Gehalt wesentlich von dem normalen spez. Gew. ab, so ist auf Verunreinigungen oder Verfälschungen, besonders auf Abdampfdruckstand und fremde Säuren zu prüfen (s. untenstehende Tabelle).

c) Quecksilbermethode. Diese Methode beruht auf der quantitativen Umsetzung der Ameisensäure mit Quecksilberchlorid zu Kohlensäure und Quecksilberchlorür:



Die Ameisensäure wird neutralisiert, verdünnt und mit sechsfach überschüssiger Quecksilberchloridlösung auf dem Wasserbade mehrere Stunden erwärmt. Das entstandene unlösliche Quecksilberchlorür wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Auch in Mischungen mit Essigsäure anwendbar.

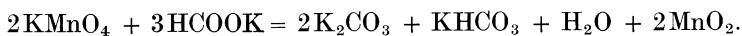
1 g Hg₂Cl₂ = 0,0975 g Ameisensäure.

¹ Heuser, Chem.-Ztg. 1915, S. 57.

² Wegener, Ztschr. anal. Chem. 1903, S. 427.

Franzen und Egger stellen sich für laufende Untersuchungen eine Lösung her aus: 200 g Sublimat, 300 g Natriumazetat und 80 g Kochsalz in 1 l, schütten nach 2 Tagen vom Bodensatz ab und verwenden für 0,5 g Ameisensäure 50 ccm dieser Lösung. Sie erhitzen das Gemisch 3—3½ Std. auf dem Wasserbade und saugen den Niederschlag im Gooch-tiegel ab.

d) Chamäleonmethode nach Lieben¹. Die Ameisensäure wird in sodaalkalischer Lösung bei Wasserbadtemperatur mit 1/5 n. Chamäleonlösung titriert, bis nach dem Absitzen des Niederschlages die überstehende Lösung rötlich erscheint.



1 ccm 1/5 n. Kaliumpermanganatlösung = 0,00276 g Ameisensäure.

Verunreinigungen. Die Ameisensäure kommt heute fast ganz rein in den Handel. Freie und gebundene Mineralsäuren werden wie bei Essigsäure nachgewiesen und bestimmt. Besonders ist auf Salzsäure zu fahnden. Gesamtsäure minus Mineralsäure entspricht dem Ameisensäuregehalt (+ Essigsäure). Starke Ameisensäure reagiert auf Tropäolin. Abdampfrückstand. 20 ccm Ameisensäure werden auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand gewogen. Eine gute Ware enthält nur Spuren Rückstand. Anorganische Stoffe. Im Rückstand können Alkalisalze (Sulfat), sowie Blei-, Kupfer- und Eisenverbindungen gefunden werden. Ameisensäure (1:20) soll nach dem Übersättigen mit Ammoniak durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. Oxalsäure ist nach dem Übersättigen mit Ammoniak vermittlels Chlorkalziumlösung nachweisbar. Akrolein, Allylkalkohol, brenzlige Stoffe werden an dem Geruche nach Übersättigen mit Natronlauge erkannt.

Ameisensäure-Essigsäure-Mischungen. a) Schon aus dem spez. Gew. bei gegebenem Säuregehalt kann eine starke Verfälschung nachgewiesen werden. Zur genaueren Orientierung verfährt man nach folgenden Methoden.

b) Erwärmt man 1 ccm Ameisensäure mit 20 ccm Wasser und 6 g gelbem Quecksilberoxyd unter öfterem Umschütteln so lange auf dem Wasserbade, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, und filtriert, so ist das Filtrat bei reiner Ameisensäure neutral, bei Gegenwart von Essigsäure sauer. Über die quantitative Bestimmung der Essigsäure nach dieser Methode liegen noch keine Mitteilungen vor.

c) Verfahren von Macnair². Die Ameisensäure wird 10 Min. lang mit einem Gemisch von 12 g Kaliumbichromat, 30 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser mit aufgesetztem Kühler gekocht, wobei die Ameisensäure zerstört, die Essigsäure (und Buttersäure) unverändert bleibt. Die Essigsäure kann abdestilliert und im Destillat titriert werden. Die Differenz zwischen dem Gesamtsäurebefund und dem Essigsäurebefund entspricht dem Ameisensäuregehalt. Die Methode ergibt nach Ost und Klein ungenaue Resultate, weil Essigsäure verloren geht. Sie titrieren

¹ Treadwell, a. a. O.

² Macnair, Ztschr. anal. Chem. 1888, S. 398. Ost und Klein, Chem.-Ztg. 1908, S. 815.

deshalb lieber den Überschuß von Chromsäure mit Jodkalium und Thio-sulfat zurück. Oder sie verwenden stark verdünnte Lösungen, die 8fache der berechneten Menge von Chromkali, erwärmen $\frac{1}{2}$ Std. auf dem Wasserbade und gewinnen so die gesamte Menge Essigsäure im Destillat wieder.

d) Verdrängungsmethode nach Heermann¹. Sie beruht darauf, daß die Ameisensäure die Essigsäure aus ihren Salzen freimacht und die Essigsäure durch Eindampfen entfernt wird. Aus dem resultierenden Gewicht des ameisen-sauren Natriums läßt sich der Essigsäuregehalt berechnen. — Eine bestimmte Menge des Säuregemisches wird mit n. Natronlauge neutralisiert, auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, bei 125° getrocknet und der Rückstand gewogen. Darauf wird die Essigsäure mit überschüssiger, reiner Ameisensäure freigemacht und durch Eindampfen (sowie wiederholtes Aufnehmen mit Wasser) verjagt. Der Rückstand wird gewogen und aus der Gewichts-differenz der Essigsäuregehalt berechnet.

Beispiel: 2,050 g krist. essigsäures Natrium, puriss. Merck ergaben nach dem Trocknen bei 120—130°: 1,2360 g wasserfreies Natriumazetat. Mit reiner Ameisensäure eingedampft und bei 120—130° getrocknet, wurden erhalten: 1,0240 g ameisen-saures Natrium. Verlust = 0,2120 g = 17,15 %. Molekulargewicht des wasserfreien Natriumazetats = 82,08, des Natriumformiat = 68,07. Der theoretische Verlust wäre demnach 17,07 %; gefunden 17,15 %. — Koeffizient = 5,858 ($5,858 \times 17,07 = 100$). Der Gewichtsverlust, in Prozenten ausgedrückt, mit 5,858 multipliziert, ergibt den Gehalt an Azetat (oder je 1 % Gewichtsverlust = 5,858 % Azetat), mit 4,2843 multipliziert, den Prozentgehalt an wasserfreier Essigsäure.

Bestimmung der Ameisensäure in Formiaten. Die Ameisensäure in Formiaten kann u. a. bestimmt werden nach: a) der Destillationsmethode², wie Essigsäure (s. d.), b) der Ullrichschen Methode für Essigsäure (s. d.), c) der Liebenschenschen Chamäleonmethode (s. Ameisensäure), d) der Heermannschen Verdrängungsmethode (s. Ameisensäure).

Die Methode a) kann für sämtliche Formiate angewandt werden, die Methoden b) und c) sind hauptsächlich für Alkalisalze und die Methode d) für Mischungen von Alkaliformiaten mit Alkaliazetaten geeignet.

Spezifische Gewichte von Ameisensäure bei 15°.

Volum.-Gew.	Gew.-Proz. Säure	Volum.-Gew.	Gew.-Proz. Säure	Volum.-Gew.	Gew.-Proz. Säure
1,0025	1	1,0390	15	1,1570	65
1,0050	2	1,0530	20	1,1700	70
1,0075	3	1,0665	25	1,1820	75
1,0100	4	1,0800	30	1,1900	80
1,0125	5	1,0925	35	1,2020	85
1,0150	6	1,1050	40	1,2130	90
1,0175	7	1,1150	45	1,2170	92
1,0200	8	1,1240	50	1,2190	94
1,0225	9	1,1380	55	1,2230	97
1,0250	10	1,1470	60	1,2270	100

¹ Heermann, Chem. Ztg. 1915, S. 124. Laufmann, Chem. Ztg. 1915, S. 575.

² Heuser, Chem. Ztg. 1915, S. 57.

Oxalsäure. $\text{COOH} \cdot \text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} = 126,06$; L. k. W. = 10:100; L. h. W. = 40:100. Die kristallisierte Oxalsäure (auch Zuckersäure, Klee-säure genannt) kommt meist sehr rein in den Handel.

Gehaltsbestimmung. a) Azidimetrisch (Gesamtsäure). 20 bis 25 g Oxalsäure werden zu 500 ccm gelöst und 25—50 ccm der Lösung mit n. Natronlauge (Phenolphthalein) titriert.

1 ccm n. Lauge = 0,063 g Oxalsäure krist. (Gesamtsäure).

b) Oxydimetrisch (Gesamtoxalsäure + Oxalat). Von obiger Lösung werden 20—25 ccm mit 20 ccm Schwefelsäure (1:3) versetzt, auf etwa 70° auf dem Wasserbade erwärmt und mit $\frac{1}{2}$ n. Chamäleonlösung titriert.

1 ccm $\frac{1}{2}$ n. Chamäleonlösung = 0,0315 g Oxalsäure krist.

Enthält die Oxalsäure freie Schwefelsäure und ist aschefrei, so entspricht die Differenz der beiden Bestimmungen (a—b) der vorhandenen Schwefelsäure. Ist sie dagegen schwefelsäurefrei aber oxalathaltig, so entspricht die Differenz beider Bestimmungen (b—a) der gebundenen Oxalsäure, a = der freien Oxalsäure.

Verunreinigungen. Als Hauptverunreinigungen kommen vor: Schwefelsäure, Alkalisalze, Kalksalze (welch letztere die Trübung der wässerigen Lösung zu verursachen pflegen). Die Schwefelsäure wird nach den unter Schwefelsäure besprochenen Methoden bestimmt. Alkalisalze können in der Asche aufgefunden und näher bestimmt werden. Kalksalze werden ebenfalls in der Asche gefunden. Außerdem können sie direkt nachgewiesen werden. Nur ganz geringe Mengen Kalksalze sind in oxalsaurer Lösung löslich; sie werden beim Übersättigen der Oxalsäure mit Ammoniak vollständig gefällt und können so quantitativ bestimmt werden. Als sonstige Verunreinigungen werden mitunter geringe Mengen Kupfer, Blei, Eisen, Chloride, Salpetersäure gefunden.

Bestimmung der Oxalsäure in Oxalaten. Diese geschieht am besten nach der oxydimetrischen Methode nach Übersättigung mit Schwefelsäure durch Titration mit Chamäleonlösung bei etwa 70° (s. o.). Sie kann aber auch auf gewichtsanalytischem Wege durch Fällung mit Kalziumchlorid erfolgen. Die neutrale Alkalioxalatlösung wird zu diesem Zwecke mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, zum Sieden erhitzt und mit kochender Chlorkalziumlösung gefällt. Nach 12 Std. wird filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, das Kalziumoxalat im Platintiegel naß verbrannt, das Kalziumoxyd gewogen und die Oxalsäure berechnet. 56 T. CaO = 63 T. krist. Oxalsäure = 45 T. wasserfreie Oxalsäure.

Liegen statt oder neben Alkalioxalaten Oxalate schwerer Metalle vor, so wird es sich empfehlen, die Metalle zunächst zu entfernen und die Oxalsäure dann erst zu fällen.

Weinsäure, Weinstein-säure. $\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COOH})_2 = 150,07$; L. k. W. = 135:100. Die raffinierte Weinsäure kommt in Kristallen oder gemahlen in den Handel. Sie ist meist recht rein, die gemahlene eher verunreinigt als die Kristalle. Als Verunreinigungen kommen vor: Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und Spuren von Metallen (Blei, Eisen, Kalk).

Gehaltsbestimmung. a) Volumetrisch. In den allermeisten Fällen genügt eine azidimetrische Titration. 25 g Säure werden zu 500 ccm gelöst und 25—50 ccm der Lösung mit Normallauge (Phenolphthalein) titriert (= Gesamtsäure).

1 ccm n. Lauge = 0,075 g Weinsäure.

Starkgefärbte Ware kann durch Tüpfelung (Lackmuspapier) bestimmt werden.

b) Gewichtsanalytisch nach Scheurer-Kestner. Kommt besonders bei stark verunreinigten Waren oder Salzen in Betracht. Die Säure wird mit Natronlauge neutralisiert und mit Chlorkalziumlösung als weinsaurer Kalk gefällt. Der Niederschlag wird filtriert, gewaschen, getrocknet und kalziniert. Der so erhaltene kohlen saure Kalk kann volumetrisch bestimmt oder durch Erhitzen vor dem Gebläse in Kalziumoxyd übergeführt werden.

1 g CaO = 2,6765 g Weinsäure.

c) Nach Meigen und Schnerb¹ kann man Weinsäure auch direkt mit Permanganatlösung titrieren, die gegen reine Weinsäure eingestellt ist. Man titriert die Weinsäurelösung nahezu kochendheiß unter Zusatz von Schwefelsäure. 1 Mol. Weinsäure verbraucht 3 Atome O.

Verunreinigungen. Gute Weinsäure soll klarlöslich sein, der Glührückstand betrage nur geringe Spuren. Schwefelsäure wird mit Chlorbarium, Oxalsäure mit Gipswasser, Kalk mit oxalsaurem Ammon in bekannter Weise nachgewiesen. Geruch nach verbranntem Zucker und die Form von blätterigen, flachen Kristallen weisen darauf hin, daß die Säure aus überhitzten und verunreinigten Laugen gewonnen ist. Die mit Ammoniak übersättigte Lösung von 3 g darf mit frisch vorbereitetem Schwefelwasserstoffwasser keine Färbung oder Fällung geben.

Bestimmung der Weinsäure in Tartraten. a) In wasserlöslichen, sauren Alkalitartraten, die hinreichend rein sind, kann das Bitartrat durch direkte Titration mit n. Lauge (Phenolphthalein) bestimmt werden.

1 ccm n. Lauge = 0,1882 g Weinstein (= Gesamtsäure).

b) Einer allgemeineren Anwendung fähig ist die Scheurer-Kestnersche Kalkmethode (s. o.). Schwermetalle, wie beim Brechweinstein, werden zunächst entfernt (z. B. durch Schwefelwasserstoff), die Weinsäure nach Neutralisierung des Filtrates als Kalziumsals gefällt und, wie oben beschrieben, weiter behandelt.

c) Fresenius² bestimmt die Weinsäure als Weinstein und titriert diesen mit n. Lauge. Diese Methode ist besonders für Rohweinstein geeignet. Man kocht z. B. 10 g Weinstein mit 7 g Kaliumkarbonat und 150 ccm Wasser 20—30 Min. lang, füllt auf 200 ccm auf, filtriert 100 ccm ab, dampft auf 25 ccm ein, setzt 5 ccm Essigsäure zu, rührt um und

¹ Meigen und Schnerb, Ztschr. ang. Chem. 1924, S. 208.

² Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1883, S. 270. S. a. Chem. Fabr. vorm. Goldenberg, Geromont & Co., Zur Untersuchung von Weinstein und weinsäurehaltigen Rohmaterialien. Ztschr. anal. Chem. 1923, S. 111.

erwärmt 15 Min. lang zugedeckt auf dem Wasserbade. Nun fügt man 100 ccm absoluten Alkohol zu, rührt kräftig um und läßt wieder 15 Min. stehen. Der ausgeschiedene reine Weinstein wird abgesaugt, mit 96proz. Alkohol gewaschen und mit n. Lauge titriert (wie unter a).

Milchsäure. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} = 90,06$; in Wasser zerfließlich. Die Milchsäure (Gärungsmilchsäure) kommt als gelblich gefärbte, sirupdicke Flüssigkeit meist mit einem Gehalt von 50 und 80% Milchsäure¹ in den Handel. Die chemisch reine Milchsäure bildet bei 18° schmelzende, hydoskopische Kristalle. Als bester Identitätsnachweis gilt die Kristallbildung ihrer Zink- und Kaliumsalze. Meist benutzt man die einfachere Probe: Erwärmt man 3 ccm Milchsäure mit 10 ccm Chamäleonlösung (1:1000), so entwickelt sich ein charakteristischer Geruch nach Aldehyd.

Gehaltsbestimmung. a) Volumetrisch. Die technische Milchsäure enthält meist neben freier Milchsäure auch mehr oder weniger Milchsäureanhydrid, das als wirksamer Bestandteil mitgemessen werden muß. Durch direkte Titration wird der Gehalt an freier Säure, durch Aufkochen mit überschüssiger Lauge und Rücktitration des Alkaliüberschusses der Rest des Milchsäureanhydrids bestimmt. 25 g Milchsäure werden zu 500 ccm gelöst und 50 ccm der Lösung mit n. Lauge (Phenolphthalein) titriert (= freie Säure); alsdann werden weitere 3—5 ccm n. Lauge zugesetzt, aufgekocht und der Rest des Alkalis mit n. Schwefelsäure zurücktitriert (= Gesamtsäure).

1 ccm n. Lauge = 0,09 g Milchsäure.

Nach Klapproth und andererseits Besson² arbeitet man heute zweckmäßiger wie folgt. Die genau abgewogene Milchsäure (etwa 1—2 g, ev. ein aliquoter Teil einer Generallösung) wird mit n. Natronlauge und Phenolphthalein bis zum Neutralpunkt titriert (= freie Säure, d. h. Milchsäure + $\frac{1}{2}$ Milchsäureanhydrid). Alsdann wird ein kleiner Überschuß von der n. Natronlauge zugegeben (1—3 ccm), aufgekocht, mit n. Schwefelsäure zurücktitriert, ein weiterer Überschuß der Säure (1—3 ccm) zulaufen gelassen und mit n. Lauge bis zur Rotfärbung fertigtitriert. Der Gesamtverbrauch an Normallauge, vermindert um die verbrauchte Menge n. Säure, gibt den Gesamtsäuregehalt (freie Säure + Milchsäureanhydrid) an.

b) Nach Ulzer-Seidel³ wird die Milchsäure durch Permanganat in Oxalsäure übergeführt und diese dann titrimetrisch bestimmt. 1 ccm der Probe wird mit 100 ccm Wasser gelöst, hierzu wird eine wässrige Lösung von 3 g Ätzkali und dann soviel einer 5 proz. Permanganatlösung zugesetzt, bis die grüne Färbung in eine nicht mehr verschwindende, blauschwarze umschlägt. Dann wird zum Kochen erhitzt, wobei die blauschwarze Färbung bleiben muß und ein Niederschlag von Mangansuperoxyd entsteht. Nach dem Abkühlen setzt man soviel Wasserstoffsuperoxyd zu, bis die über dem braunen Niederschlag stehende Flüssigkeit farblos wird, man filtriert und wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser aus. Im Filtrat titriert man schließlich die gebildete Oxalsäure nach dem

¹ Für Gerbereizwecke wird noch eine Milchsäure von 50 Vol.% = 43,5 Gew.% gehandelt.

² Klapproth, Chem. Ztg. 1911, S. 1026. Besson, Ledermarkt, Kollegium 1910, S. 73 und Chem. Ztg. 1911, S. 26; 1911, S. 1210.

³ Ulzer und Seidel, Chem. Ztg. 1897, S. 204.

Ansäuern mit Schwefelsäure in der Hitze mit $\frac{1}{10}$ n. Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung. 1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Chamäleonlösung = 0,0045 g Milchsäure.

c) Durch Erhitzen der Milchsäure mit verdünnter Chromsäurelösung wird Milchsäure quantitativ zu Essigsäure oxydiert. Diese kann alsdann durch Destillation und Titration des Destillates bestimmt und in Milchsäure umgerechnet werden. Andere organische, nichtflüchtige Säuren wie Zitronensäure, Oxalsäure, Äpfelsäure usw. werden durch die Chromsäurebehandlung zu Kohlensäure verbrannt und können nach diesem Verfahren von Milchsäure genau differenziert werden.

Szeberényi¹ arbeitet mit gutem Erfolge wie folgt. Zunächst werden die flüchtigen Säuren (Essigsäure, Ameisensäure usw.) sowie etwa vorhandener Alkohol, Azeton und Ester durch Destillation mit Wasserdampf abdestilliert. Die nichtflüchtigen organischen Säuren wie Weinsäure, Zitronensäure, Oxalsäure und fast die gesamte Milchsäure bleiben zurück. Von diesem Rückstande wird eine, etwa 20—40 ccm n. Lauge entsprechende Menge in einen $\frac{1}{2}$ l-Kolben gebracht, mit einem Überschuß von 50proz. wässriger Chromsäurelösung (etwa 10—30 ccm) sowie mit 20 ccm Schwefelsäure (1 : 1) versetzt, mit Wasser auf etwa 100 ccm ergänzt und 15 Min. unter dem Rückflußkühler gekocht. Falls zu wenig Chromsäurelösung zugesetzt war (was leicht an der Färbung der Lösung erkannt wird), so wird ein neuer Versuch mit mehr Chromsäure angesetzt. Hierbei werden die genannten, nichtflüchtigen Säuren, außer der Milchsäure, glatt zu Kohlensäure verbrannt, während Milchsäure zu Essigsäure oxydiert wird. Nur etwa 3% der Milchsäure werden zu Kohlensäure verbrannt, wofür eine Korrektur angebracht werden kann. Nach der Oxydation destilliert man die gebildete Essigsäure mit Wasserdampf ab, titriert das Destillat und rechnet auf Milchsäure um (1 Molekül Milchsäure = 1 Molekül Essigsäure). — Da Milchsäure mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist, so kann die etwa übergegangene Milchsäure im Vordestillat (zur Entfernung der flüchtigen Säuren) besonders bestimmt werden. Szeberényi titriert zu diesem Zwecke das Vordestillat mit n. Lauge gegen Phenolphthalein ab (L ccm n. Lauge, wobei x ccm auf Essigsäure und y ccm auf Milchsäure kommen mögen), trocknet bei 130—140° C (G g Trockensubstanz) und berechnet den Anteil an Essig- bzw. Milchsäure nach den Gleichungen:

$$\begin{aligned} 82x + 112y &= G \\ x + y &= L. \end{aligned}$$

Nach Szeberényi² ist dieses Verfahren demjenigen von Ulzer und Seidel, nach dem Milchsäure mit kochender alkalischer 5proz. Chamäleonlösung zu Oxalsäure oxydiert und letztere bestimmt wird, vorzuziehen.

Verunreinigungen. Fremde Säuren. Es kommen in Betracht: Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Buttersäure. Die Gesamtschwefelsäure (freie Säure und Sulfat) wird mittels Chlorbarium nachgewiesen und bestimmt. Freie Schwefelsäure bestimmt Eberhard folgendermaßen: 1 T. Milchsäure wird mit 5 T. 96proz. Alkohol durchgeschüttelt, 15 Min. stehen gelassen, filtriert und 5—10 ccm des klaren Filtrates nach Zusatz von etwas Salzsäure mit 10proz. Chlorkalziumlösung versetzt und gekocht. Wenn auf diese Weise nicht sofort oder nach kurzer Zeit eine Trübung entsteht, so ist die Milchsäure technisch frei von freier Schwefelsäure. Geringere Mengen werden in bekannter

¹ Szeberényi, Ztschr. anal. Chem., 1917, S. 505.

² Szeberényi, Monatsh. f. Chem. 1897, S. 138; s. a. Rosenthaler, Der Nachweis organischer Verbindungen.

Weise mit Chlorbarium nachgewiesen oder bestimmt. Gesamtchlor (freie Salzsäure und Chlorid) wird in bekannter Weise vermittels Silbernitrat nachgewiesen und bestimmt.

Flüchtige Säuren in Milchsäure werden nach den Vorschriften der für die Analyse eingesetzten Kommission in der Weise bestimmt, daß 100 ccm der 1 : 5 verdünnten Säure auf dem Wasserbade dreimal bis auf 50 ccm eingedampft und jedesmal mit Wasser wieder zu 100 ccm ergänzt werden. Der nun nach dreimaligem Eindampfen ermittelte Säuregehalt wird von dem im Originalmuster ermittelten Säuregehalt in Abzug gebracht, und diese Differenz entspricht dem Gehalt an flüchtiger Säure.

Eisen, Kupfer, Blei und Zink werden in bekannter Weise mit Schwefelwasserstoffwasser, mit Ferrozyankalium oder in der Asche nachgewiesen. Kalzium wird durch Ammoniumoxalat nach Übersättigen mit Ammoniak gefällt. Zucker: 5 ccm Milchsäure werden vorsichtig über 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure geschichtet, wobei eine Temperatursteigerung über 15° zu vermeiden ist, da andernfalls auch reine Milchsäure Bräunung verursacht. Wenn innerhalb 15 Min. keine Bräunung stattfindet, so ist Zucker nicht vorhanden. Bei der Prüfung mit Fehlingscher Lösung muß eine sehr geringe Ausscheidung von Kupferoxydul vernachlässigt werden, die auf Kosten der Milchsäure erfolgen kann. Glycerin: Man erwärmt 5 ccm Milchsäure mit einem Überschuß von Zinkkarbonat und trocknet die Mischung bei 100°. Die Masse wird mit kaltem, absolutem Alkohol ausgezogen und der Alkohol verdampft. Ein süß schmeckender Rückstand deutet auf die Anwesenheit von Glycerin. — Reine Milchsäure ist in Äther klar löslich; darauf beruht der Nachweis mancher Beimengungen wie Mannit, Milchzucker, Rohrzucker, Glycerin. 1 ccm Milchsäure wird in 2 ccm Äther getropft; reine Milchsäure gibt weder vorübergehende, noch bleibende Trübung. — Fleischmilchsäure verursacht durch Zusatz von Kupfersulfatlösung zu 10proz. Milchsäure eine Trübung, desgleichen Äpfelsäure und Glykolsäure durch Zusatz von Bleiessig zu 10proz. Milchsäure.

Bestimmung der Milchsäure in Laktaten. Dieselbe wird in den meisten Fällen nach der obenerwähnten Methode von Ulzer und Seidel ausgeführt. Es kommt ferner die technische Prüfung, wie sie unter Hilfsbeizen (s. Chromkali) beschrieben ist, in Frage.

Zitronensäure und Zitronensaft. $C_3H_4(OH)(COOH)_3 + H_2O = 210,11$; L. k. W. = 133:100; L. h. W. = 200:100. Die kristallisierte Säure ist selten verunreinigt. Als Verunreinigungen kommen in Frage: Kalziumnitrat (Übersättigen mit Ammoniak und Fällen mit Ammonoxalat), Blei, Kupfer, Eisen (Schwefelwasserstoff auf nahezu neutralisierte Säurelösung), Schwefelsäure, Zucker, Weinsäure, Oxalsäure, Glührückstand. Löst man 0,1 g Säure in 1 ccm Wasser und gibt 40—50 ccm Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion zu, so bildet Zitronensäure beim Kochen einen weißen, flockigen Niederschlag, der sich beim Abkühlen innerhalb 3 Std. wieder löst.

Der Zitronensaft kommt als dickflüssige, dunkelbraun gefärbte Lösung in den Handel. Er wird aus dem Saft der Früchte der echten Zitrone (*Citrus medica*), der Bergamotte (*Citrus Bergamia*) und einiger anderer Citrusarten (*Citrus Limonum* u. a.) gewonnen. Der frisch gepreßte und durch eine Art Gärung von Eiweißsubstanzen befreite und geklärte Saft enthält im Liter etwa 45—75 g krist. Zitronensäure und kommt entweder in dieser Verdünnung oder für Exportzwecke meist in eingedampfter Form auf den Markt: Der italienische Zitronensaft meist mit etwa 32% (spez. Gew. 1,25), der Bergamottesaft mit etwa 25—25½%

krist. Zitronensäure¹. Beide Sorten finden in der Textilindustrie Verwendung; häufiger der 25 proz. Bergamottensaft, der ebenfalls unter dem Sammelnamen Zitronensaft gehandelt wird.

Gehaltsbestimmung. a) Volumetrisch (= Gesamtsäure). 50 g Zitronensaft oder 20 g krist. Zitronensäure werden zu 500 ccm gelöst und 50—100 ccm der Lösung mit n. Natronlauge (Phenolphthalein) titriert (= Gesamtsäure).

1 ccm n. Lauge = 0,07 g krist. Zitronensäure.

Bei sehr stark gefärbtem Saft ist man mitunter gezwungen, ein geringeres Quantum der Titration zu unterwerfen, um den Farbenumschlag deutlich beobachten zu können. In besonderen Fällen wird man sich auch der Tüpfeltitration mit Lackmuspapier bedienen müssen. Etwaig andere vorhandene freie Säuren werden von dem so ermittelten Gehalt an Gesamtsäure in Abzug gebracht.

b) Fällungsmethoden nach Warington. Diese gründet sich auf der Schwerlöslichkeit des zitronensauren Kalkes und ist da anwendbar, wo keine anderen, mit Kalzium schwerlösliche Salze liefernde Säuren (wie Oxalsäure, Weinsäure, Schwefelsäure) zugegen sind. Trotz der Mängel der Methode² ist sie bis heute durch keine bessere ersetzt worden. 3 g konzentrierten Saftes (etwa 1 g krist. Säure) werden genau mit verdünnter Kalilauge ($\frac{1}{5}$ n.) neutralisiert. Die etwa 50 ccm betragende Lösung wird zum Sieden erhitzt, mit überschüssiger Chlorkalziumlösung gefällt, $\frac{1}{2}$ Std. im schwachen Sieden erhalten, filtriert und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden (nach eventueller Neutralisation mit einem Tropfen Ammoniak) auf 10—15 ccm eingedampft, durch ein zweites kleines Filterchen abfiltriert und das Filter fünf- bis sechsmal mit kleinen Mengen kochenden Wassers ausgewaschen. Zur Kontrolle kann nochmals eingedampft und filtriert werden. Die Niederschläge des Kalziumzitrates ($(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$, werden mit den Filtern vorsichtig im Platintiegel verascht. Die Asche wird in genau gemessener $\frac{1}{5}$ n. Salzsäure gelöst und mit $\frac{1}{5}$ n. Alkalilauge zurücktitriert.

c) Fällungsmethode nach Creuse. Eine 1 g Zitronensäure entsprechende Menge Saft wird, wie oben, mit Kalilauge neutralisiert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 20—30 ccm Alkohol von 63% aufgenommen, wobei Kaliumzitat in Lösung geht, Kaliumsulfat u. ä. ungelöst bleiben. Man filtriert, wäscht mit 63proz. Alkohol, fällt das neutrale Filtrat (nach eventueller Neutralisation mit einem Tropfen Essigsäure bzw. Ammoniak) mit einem geringen Überschuß einer neutralen, alkoholischen Lösung von Bariumazetat und versetzt noch mit dem doppelten Vol. 95proz. Alkohols. Der Niederschlag von Bariumzitat ($(C_6H_5O_7)_2Ba_3$, wird filtriert, mit Alkohol von 63% gewaschen, verascht und entweder das Barium als Sulfat oder durch Lösen in genau gemessener $\frac{1}{5}$ n. Salzsäure und Rücktitration mit titrierter Alkalilauge bestimmt.

Verunreinigungen. Schwefelsäure wird in bekannter Weise nachgewiesen und bestimmt. Zur Erkennung und Bestimmung von Oxalsäure (und größeren Mengen Weinsäure) dient die Unlöslichkeit des Kalziumoxalates in kalten Lösungen, aus denen Kalziumzitat nicht ausfallen

¹ Die in Italien üblichen Angaben verstehen sich auf Unzen (1 Unze = 28,35 g) in einer Imperial-Gallone (à 4,536 l). Der Zitronensaft mit etwa 32 Gew.% ist also ein Saft mit 64 Unzen in 1 Gallone, ein solcher mit etwa 25 Gew.% ein Saft mit 48 Unzen in 1 Gallone. Die Preisnotierungen in den Handelsberichten beziehen sich auf 1 Pipe (= 108 Gallonen = 490 l) auf Basis von 64 Unzen Zitronensäure in der Gallone, also auf 196 kg Zitronensäure. Auch in der Zitronensäure-Industrie wird vielfach nach Volumen-Prozenten gerechnet.

² v. Spindler, Chem. Ztg. 1903, S. 1263.

wird (die neutralisierte Lösung wird mit Chlorkalzium versetzt). Die Unterscheidung und Trennung von der Weinsäure wird mit Hilfe des schwerlöslichen Kaliumbitartrates nach den Weinsäurebestimmungsmethoden vorgenommen. Alkalisalze, Kalksalze (auch direkt mit Ammonoxalat aus ammoniakalischer Lösung fällbar), Schwermetalle (Blei, Kupfer, Eisen auch durch Schwefelwasserstoff nachweisbar) werden in dem Glührückstände bestimmt. Zucker wird vermittels der bekannten Schwefelsäurebräunung erkannt (s. u. Milchsäure). Die krist. Zitronensäure ist meist rein, der Saft durch vielfache Beimengungen verunreinigt, die zum großen Teile aus der Zitrone selbst bzw. der Bergamotte stammen.

Bestimmung der Zitronensäure in Zitraten. Dieselbe wird nach einer der oben erwähnten Fällungsmethoden ausgeführt. Bei Abwesenheit von Sulfaten und Schwefelsäure wird die Waringtonsche, im anderen Falle die Methode von Creuse vorzuziehen sein.

Ammoniak und Ammoniumsalze.

Ammoniak, Ammoniakwasser, Kaustisches Ammoniak, Ätzzinn, Salmiakgeist. $\text{NH}_3 = 17,03$; 1 l Wasser absorbiert bei 0° 1050 l NH_3 -gas. $(\text{NH}_4)\text{OH}$; wässrige Lösung, bei 15° bis 35% NH_3 enthaltend. Das Ammoniak kommt als wässriges und in Stahlbomben als verdichtetes Ammoniak in den Handel. Wegen des genügend hohen Gehaltes der wässrigen Lösungen wird das komprimierte Ammoniak in der Färberei wohl kaum angewendet. Meist wird ein Salmiakgeist vom spez. Gew. 0,91, entsprechend 25% NH_3 , bisweilen auch, wo Frachtkosten nicht in Frage kommen, die officinelle Lösung vom spez. Gew. 0,96, etwa 10% stark, gebraucht. Der Preis richtet sich nach Grädigkeit und Reinheit.

Gehaltsbestimmung. a) Aräometrisch. S. untenstehende Tabelle.

b) Volumetrisch. 25 g des Musters werden unter Vorsichtsmaßregeln (unter Vermeidung von Verdunstung) zu 500 ccm gelöst und 50 ccm der Lösung mit n. Säure (Lackmus oder Methylorange) titriert. Phenolphthalein ist für die Titration des Ammoniaks unbrauchbar, da es keinen scharfen Farbumschlag gibt.

1 ccm n. Säure = 0,017 g NH_3 .

Verunreinigungen. Das technische Ammoniak kommt meist in genügender Reinheit in den Handel. Bei dem garantierten Gehalt an Ammoniak ist eine farblose (nicht gelblich gefärbte) Ware meist für alle Zwecke der Färberei hinreichend rein genug. Zur näheren Prüfung nehme man einen Verdampfungsversuch und einen Glühversuch des Abdampfrückstandes vor; es dürfen dabei kaum wägbare Rückstände hinterbleiben. Als anorganische Verunreinigungen kommen in Betracht: Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, wenn es bei der Destillation an Kalk fehlte; Chlor, Kalk, Eisen, Kupfer, Schwefelsäure; Man prüft hierauf der Reihe nach qualitativ mit folgenden Reagenzien: ammoniakalische Bleiazetatlösung, Chlorkalzium, Gemisch von Essigsäure und Silberlösung, Oxalsäurelösung, Schwefelammonium, Rhodan-ammonium. Vom Salmiakgeist des Handels kann verlangt werden, daß

er von den genannten Verunreinigungen nahezu frei ist. Dagegen fehlen empyreumatische Bestandteile selten vollkommen, d. s. pyridinartige Körper, welche dem Salmiakgeist den schlechten Geruch verleihen und die auch das mitunter auftretende Nachdunkeln der ursprünglich farblosen Flüssigkeit verursachen. Durch Eintauchen eines Stückes Filtrierpapier in den Salmiakgeist kann man nach Verflüchtigung des Ammoniaks den empyreumatischen Geruch wahrnehmen; in kurzer Zeit verfliegt indes auch dieser. Viel deutlicher tritt der Geruch in die Erscheinung, wenn man den Salmiakgeist genau mit Schwefelsäure neutralisiert (Ost). Pfeiffer¹ versetzt mit Lackmustinktur, übersäuert wenig mit Schwefelsäure und bindet den Säureüberschuß durch etwas Schlammkreide. Wittstein weist teerige Stoffe bzw. organische Basen im Salmiakgeist nach durch tropfenweises Hinzufügen desselben zu Salpetersäure, die mit $\frac{1}{4}$ ihres Volumens mit Wasser verdünnt ist. Es tritt alsdann eine rosenrote Färbung auf, die bei weiterem Zutropfen wieder verschwindet. — Wasserfreies Ammoniak enthält mitunter bis zu 3% Verunreinigungen. Letztere bestehen u. a. aus Methyl-, Äthyl-, Isopropylalkohol, Azeton, Azetonitril, Aminen, Pyridin, Benzin, Naphthalin, kohlensaurem Ammoniak, Schmieröl und festen Körpern, wie Eisenoxyd und Sand.

Bestimmung des Ammoniaks in Salzen. a) Destillationsmethode. Das abgewogene Ammonsalz bringt man in einen Kolben, löst die Substanz in etwa 200 ccm Wasser, fügt überschüssige (etwa 10 ccm), ausgekochte, 10proz. Natronlauge hinzu, destilliert und fängt das Destillat in der mit einer gemessenen überschüssigen Menge Normalsäure beschickten Vorlage auf. Der Überschuß der Säure wird unter Anwendung von Methylorange mit Normalalkali zurücktitriert und das Ammoniak aus dem Rest der Säure berechnet².

$$1 \text{ ccm verbrauchter n. Säure} = 0,017 \text{ g NH}_3.$$

Von technisch reinen Salzen, z. B. Ammonsulfat, nimmt man zweckmäßig $\frac{1}{10}$ des Grammäquivalents des Ammoniaks, also 1,7034 g (oder löst 17,034 g zu 500 und verwendet 50 ccm der Lösung). Bei diesem Quantum werden 10 ccm 10proz. Natronlauge zum Zersetzen des Ammonsalzes und 25 ccm n. Schwefelsäure als Vorlage am Platze sein. Bei stark verdünnten Salzen, Lösungen u. ä. wird entsprechend mehr angewandt.

b) Verdrängungsmethode. Etwa 1—2 g des neutralen, eventuell neutralisierten Salzes werden mit gemessener, überschüssiger n. Natronlauge versetzt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und nochmals zur Trockne gedampft, bis alles Ammoniak verschwunden ist. Als dann wird mit Wasser aufgenommen und mit

¹ Lunge-Berl, a. a. O.

² Es ist eine Reihe verschiedener Apparatvorrichtungen für die Ammoniakdestillation empfohlen worden. Erwähnt seien u. a. folgende Veröffentlichungen: Destilliertisch für Ammoniakbestimmungen der Deutschen Ammoniak-Verkaufsvereinigung (Chem. Ztg. 1912, S. 710), Dittmer (Ebenda, 1912, S. 848), Grimme (Ebenda, 1914, S. 404), van Eyndhoven (Ztschr. ang. Chem. 1913, S. 472), Knublauch (Ebenda, 1913, S. 425), Lickfett (Ebenda, 1913, S. 688), Delattre (Ebenda, 1914, S. 14), Wempe (Ebenda, 1914, S. 624).

n. Schwefelsäure und Methylorange titriert. Das so ermittelte Manko an Alkali entspricht dem Ammoniakgehalt.

1 ccm verschwundener n. Lauge = 0,017 g NH_3 .

c) Kolorimetrisch. Bei geringen Mengen bzw. Verunreinigungen (s. u. Wasser).

Spezifische Gewichte von Ammoniaklösungen bei 15° C. (Lunge und Wiernik).

Spez. Gew. bei 15°	Proz. NH_3	Spez. Gew. bei 15°	Proz. NH_3	Spez. Gew. bei 15°	Proz. NH_3
1,000	0,00	0,956	11,03	0,912	24,33
0,996	0,91	0,952	12,17	0,908	25,65
0,992	1,84	0,948	13,31	0,904	26,98
0,988	2,80	0,944	14,46	0,900	28,33
0,984	3,80	0,940	15,63	0,896	29,69
0,980	4,80	0,936	16,82	0,892	31,05
0,976	5,80	0,932	18,03	0,888	32,50
0,972	6,80	0,928	19,25	0,886	33,25
0,968	7,82	0,924	20,49	0,884	34,10
0,964	8,84	0,920	21,75	0,882	34,95
0,960	9,91	0,916	23,03		

Ammoniaksalze.

Die meisten Ammoniumsalze, wie Sulfat, Chlorid, Karbonat usw., hinterlassen beim Glühen keinen Rückstand; Verunreinigungen mit Alkalisalzen werden hierbei aufgefunden. Salze, wie Ferrozyanammonium, vanadinsaures Ammonium u. ä., sind nicht ohne Rückstand flüchtig. Quantitativ wird der Ammoniakgehalt, wie bereits unter Ammoniak beschrieben, festgestellt. Die Säurereste werden gleichfalls nach unter den betreffenden Säuren besprochenen Methoden bestimmt. Hydroskopische Salze sind auf Feuchtigkeitsgehalt besonders zu prüfen.

Die gewöhnlichen Verunreinigungen technischer Präparate sind: Wasserunlösliches, Schwefelsäure, Salzsäure, Kalk, organische Substanz. Man löst 50 g in Wasser, sammelt das Unlösliche auf einem getrockneten und gewogenen Filter und wägt nach dem Trocknen (= Unlösliches). Das Filtrat wird zum Liter verdünnt; je 250 ccm desselben dienen zur Bestimmung gelegentlicher Verunreinigung durch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure und durch Kalk. Findet man mehr SO_3 oder Cl, als das gefundene CaO zu binden vermag, so verrechnet man den Überschuß auf Ammoniumsalz. Andernfalls würde der vorhandene Kalk als Chlorkalzium bzw. Gips anzusprechen sein. Weitere 250 ccm der Stammlösung werden mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, zum Kochen erhitzt und mit einer etwa 0,1 proz. Chamäleonlösung zur Ermittlung der organischen Substanz titriert. Da es nur auf Vergleichswerte ankommt, kann man annehmen, daß ein Gewichtsteil Chamäleon fünf Gewichtsteile organische Substanz oxydiert¹.

¹ Lunge-Berl, a. a. O.

Ammoniumsulfat. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 132,14$. Etwa 24,5—25% Ammoniak enthaltend. Das Salz kommt fast immer in etwas feuchtem Zustande in den Handel, oft auch noch etwas sauer und durch organische Basen schwach gefärbt. Die Feuchtigkeit wird ermittelt durch zweistündiges Trocknen von etwa 5 g Salz auf einem Uhrglas bei 110°C und Rückwägung. Für die Ammoniakbestimmung (s. S. 111) wird etwa 1 g angewandt; chemisch reines Salz enthält 25,8% Ammoniak; das Destillat von 1 g Salz würde also 15,13 ccm n. Schwefelsäure verbrauchen. Freie Schwefelsäure wird durch Titration von 1 g Substanz mit $\frac{1}{10}$ n. Lauge und Methylorange bestimmt und darf nicht über 1% enthalten sein. Der Glührückstand wird durch Wegrauchen und Glühen von etwa 2 g Salz in bedecktem Platintiegel festgestellt und soll nur gering sein.

100 T. Wasser lösen:

bei t° :	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100 ^o
T. A.:	71	73,7	76,3	79	81,6	84,3	86,9	89,6	92,2	94,6	97,5 T.

Gehalt und spez. Gew. der wässer. Lösungen von A. bei 19° (Schiff).

% A.:	1	2	4	8	16	32	40	50
spez. Gew.:	1,006	1,012	1,023	1,046	1,092	1,183	1,228	1,289

Chlorammonium, Salmiak. $\text{NH}_4\text{Cl} = 53,5$. Kommt in Kuchen oder kleinen Kristallen in den Handel. Die Lösung reagiert neutral. Das feste Salz ist hyroskopisch. Die technische Ware enthält etwa 94—95% Chlorammonium. Seine Hauptverunreinigungen sind: Ammoniumsulfat, Eisen, Feuchtigkeit. Das Eisen verleiht der Ware ein schlechtes Aussehen und ist in der Färberei oft schädlich. Die Einzelbestimmungen sind wie bei Sulfat auszuführen (Ammoniakgehalt, Glührückstand); der Chlorgehalt wird durch Titration mit Silberlösung bestimmt (s. Chloride); der Feuchtigkeitsgehalt wird bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur ermittelt. Der Eisengehalt wird nach Reduktion mit Zink vermittels $\frac{1}{100}$ n. Chamäleonlösung oder kolorimetrisch festgestellt. Die Löslichkeit des Salzes ist geringer als die des Sulfates. Die gesättigte Lösung vom spez. Gew. 1,07375 enthält 26% Chlorammonium. 100 T. Wasser lösen:

bei t° :	0	10	20	40	60	80	100	110 ^o
T. A.:	28,4	32,8	37,3	46,2	55	64	72,8	77,2 T. Salz.

Gehalt u. spez. Gew. der wässer. Lösungen von A. bei 15° (Gerlach).

% A.:	1	2	4	8	16	26,3 (gesättigt)
spez. Gew.:	1,003	1,006	1,013	1,025	1,048	1,077

Kohlensaures Ammoniak, Hirschhornsalz, flüchtiges Laugensalz. Man unterscheidet je nach dem Sättigungsgrad neutrales Salz $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, halbsaures Salz, $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$, saures Salz, $(\text{NH}_4)\text{H}(\text{CO}_3)$, karbaminsaures Salz, $(\text{NH}_4)\text{CO}_2(\text{NH}_2)$. Das käufliche kohlensaure Ammoniak, das Hirschhornsalz des Handels, kann als in der Mitte zwischen den beiden letztgenannten stehend aufgefaßt werden: $(\text{NH}_4\text{HCO}_3) \cdot (\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2)$; es enthält etwa 31% Ammoniak. Ein englisches Produkt, das im Handel anzutreffen ist (modo anglico), nähert sich mehr der Zusammensetzung des sauren Salzes mit nur 21—23% Ammoniak. Die Analyse dieser Salze beschränkt sich im allgemeinen auf

die Ammoniakbestimmung und den Glührückstand. Der an Kohlensäure gebundene Ammoniakgehalt kann außer nach der Destillationsmethode auch direkt titrimetrisch mit Säure und Methylorange bestimmt werden, wobei Chlorid und Sulfat nicht mitbestimmt werden.

Das Salz löst sich langsam in Wasser, die Lösung reagiert stark alkalisch. Da das Salz an der Luft Ammoniak abgibt, muß es verschlossen aufbewahrt werden. Eine konzentrierte Lösung von 44,9% Hirschhornsalz hat das spez. Gew. 1,1414 oder 17,9^o Bé.

Gehalt und spez. Gew. der wässer. Ammonkarbonatlösungen.								
% Ammonkarbonat:	6,6	9,96	14,75	19,83	25,7	29,7	35,85	44,9
spez. Gew.:	1,022	1,034	1,05	1,067	1,086	1,1	1,117	1,141

Essigsäures Ammoniak. $\text{CH}_3\text{COONH}_4 = 77,1$. Es wird durch Neutralisieren technischer Essigsäure mit Ammoniak meist vom Verbraucher selbst bereitet und stellt eine ammoniakalisch (und mitunter brenzlich) riechende Flüssigkeit dar. Beim Kochen wird Ammoniak abgespalten.

Gehalt u. spez. Gew. der wässer. Ammonazetatlös. bei 16 ^o (Hager).								
% Ammonazetat:	3	6	9	12	15	20	30	40 50
spez. Gew.:	1,008	1,014	1,02	1,026	1,032	1,042	1,062	1,077 1,092

Oxalsäures Ammoniak. $(\text{COONH}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} = 142,1$. Es wird durch Neutralisieren von Ammoniak mit einer konzentrierten Oxalsäurelösung erhalten. Das feste Salz löst sich in 20 T. Wasser. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmus neutral.

Rhodanammonium. $\text{NH}_4 \cdot \text{SCN} = 76,12$. Das Rhodanammonium bildet farblose, zerfließliche Kristalle. Der Rhodangehalt bedingt den Wert des Präparates und muß kontrolliert werden.

Bestimmung des Rhodangehaltes. a) Volumetrisch nach dem Prinzip der Volhardschen Chloridbestimmung. Man versetzt die Rhodanlösung (z. B. 20 ccm einer Lösung von 7,6 g:1000, zu 100 ccm verdünnt) mit einem Überschuß von $\frac{1}{10}$ n. Silberlösung (20 ccm), säuert mit Salpetersäure an, fügt Eisenammoniumalaun hinzu und titriert den Überschuß des Silbers mit $\frac{1}{10}$ n. Rhodankaliumlösung zurück. Reines Salz enthält 76,28%—CNS.

$$1 \text{ ccm verbrauchte } \frac{1}{10} \text{ n. Silberlösung} = 0,005908 \text{ g HCNS} \\ (0,005807 \text{ g—CNS}).$$

b) Treadwell und Meyr¹ versetzen eine rhodanhaltige Lösung mit einer gemessenen Menge von überschüssigem Bromat und Bromid, säuern dann mit Salzsäure an und titrieren nach Beendigung der Oxydation das überschüssige Brom zurück, indem sie Jodkalium zufügen und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat und Stärke zurückmessen. Kaliumbromat und -bromid liefern in saurer Lösung freies Brom, durch das Rhodanwasserstoff glatt zu Schwefelsäure und Blausäure oxydiert wird.

c) Gravimetrisch als Kuprorhodanid, $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$. Man versetzt die neutrale oder schwach salz- oder schwefelsaure Lösung des Alkali-rhodanids mit 20—50 ccm gesättigter schwefliger Säure und fügt solange

¹ Treadwell und Meyr, Ztschr. anorg. Chem. 1915, S. 127.

Kupfersulfatlösung unter Umrühren hinzu, bis die Lösung schwach grünlich gefärbt erscheint (also ein Überschuß wahrnehmbar ist), läßt einige Std. stehen, filtriert durch einen Gooch-Neubauer-Platintiegel, wäscht mit kaltem SO_2 -haltigen Wasser, dann einige Male mit Alkohol nach, trocknet bei $130\text{--}140^\circ$ bis zum konstanten Gewicht und wägt. (Man kann auch auf getrocknetem, tariertem Filter filtrieren.)

1 g Kupferrhodanür = 0,4857 HCNS (0,4775 g—CNS).

d) Gravimetrisch als Bariumsulfat. 1 g Substanz wird in Wasser gelöst und mit etwas Salzsäure und Chlorbarium versetzt. Falls durch vorhandene Schwefelsäure Trübung entsteht, wird filtriert, das klare Filtrat erhitzt und nun tropfenweise soviel Bromwasser (das Rhodanwasserstoff quantitativ zu Schwefelsäure oxydiert) zugesetzt, bis ein kleiner Überschuß davon durch Gelbfärbung der Flüssigkeit bemerkbar wird. Der ausgefallene schwefelsaure Baryt wird zur Wägung gebracht.

1 g Bariumsulfat = 0,2488 g—CNS.

Bestimmung des Ammoniakgehaltes. Man ermittelt denselben nach der Destillationsmethode unter Anwendung von Magnesia (an Stelle von Ätznatron). Reines Salz enthält 22,4% NH_3 .

Vanadinsaures Ammoniak. NH_4VO_3 . Weißes oder schwach gelblich gefärbtes Kristallpulver. Es wird bei dem hohen Preise nur sehr sparsam gebraucht, um so mehr als eine katalytische Wirkung als Sauerstoffüberträger schon in äußerst verdünnten Lösungen zur Geltung kommt. Bei seiner Beurteilung kommt lediglich die Löslichkeit und der Vanadinsäuregehalt in Frage.

Gehaltsbestimmung. a) Gravimetrisch nach Fresenius. Das Ammonvanadat wird durch gesättigte Chlorammoniumlösung aus der hergestellten Stammlösung gefällt, wobei etwaige Verunreinigungen in Lösung bleiben; darauf wird filtriert, mit Chlorammonlösung nachgewaschen und geglüht. Der Glührückstand besteht aus Vanadinsäureanhydrid, V_2O_5 .

Über die b) oxydimetrische und c) jodometrische Bestimmungsmethoden s. Treadwell.

Ammoniumpersulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. S. Peroxyde.

Ammoniumbisulfit, $\text{NH}_4 \cdot \text{HSO}_3$. S. Natriumsalze.

Ammoniumhydrosulfit, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4$. S. Natriumsalze.

Ammoniumphosphat, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. S. Natriumsalze.

Ferrosyanammonium. $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, wird nach Kertes z wie folgt bereitet: 1800 g Ferrosyankalium werden in 32 l Wasser und 9000 g Ammoniumsulfat in 13 l Wasser gelöst; die Lösungen werden kochend vereinigt und das Kaliumsulfat auskristallisieren gelassen. S. Natrium Salz.

Ammoniumtartrat. Aus Weinsäure und Ammoniak hergestellt.

Ammoniumformiat. Konzentrierte Lösungen mit einem annähernden Gehalt von 50% an reinem Salz. Ameisensäurebestimmung s. u. Ameisensäure. 1 g $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 0,098$ g Ameisensäure = 0,1339 g ameisen-saures Ammonium (HCOONH_4).

Natriumverbindungen.

Ätznatron, Natronhydrat, Natriumhydroxyd, Kaustische Soda, Kaustisches Natron (Seifenstein). $\text{NaOH} = 40,01$; leicht wasserlöslich (s. Tabelle). — **Natronlauge, kaustische Lauge** = wässrige Lösung von NaOH . Das Ätznatron kommt als geschmolzene, weiße Masse in eisernen Trommeln in den Handel. Es zieht aus der Luft begierig Wasser und Kohlensäure an. Die Handelsware enthält zwischen 77—97% (gewöhnlich 94%) Natriumhydroxyd. Die Natronlauge ist eine wässrige Lösung des Ätznatrons und kommt meist in einer Stärke von 38/40⁰ Bé in den Handel. Die Hauptverunreinigungen der kaustischen Soda sind Wasser, Karbonat, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumsilikat und Natriumaluminat, welche den Wert des Ätznatrons verringern.

Bei der Probenahme des Ätznatrons ist zu beachten, daß der Inhalt einer Trommel keine gleichförmige Zusammensetzung in allen seinen Teilen zeigt. Die schnell erstarrten, dem Boden und den Seitenwänden der Trommel zunächst befindlichen Teile repräsentieren am besten die durchschnittliche Zusammensetzung. Anders dagegen ist es mit der langsamer erstarrten, im Innern befindlichen Masse. Hier haben die Verunreinigungen, besonders das Chlorid und Sulfat, Zeit, sich in den am längsten flüssig bleibenden Kern zurückzuziehen, wodurch die Zusammensetzung ungleichmäßig wird. Man muß deshalb die Proben an möglichst vielen Stellen entnehmen. Ein Pulvern der Probe vor dem Abwiegen ist nicht ratsam, weil bei noch so rascher Manipulation Feuchtigkeit und Kohlensäure angezogen werden und dadurch erheblich größere Fehler als 1% verursacht werden können¹.

Die chemische Prüfung der kaustischen Soda beschränkt sich in der Regel auf die Ermittlung der Gesamtalkalinität und des Ätznatrons (oder richtiger des nutzbaren Natrons, einschließlich Natriumsilikat und Natriumaluminat). Außerdem kann man auf Chlornatrium, Natriumsulfat, Wasser, Silikat und Aluminat prüfen.

Bestimmung des „Gesamt-titers“. Man löst etwa 50 g Substanz zu einem Liter, pipettiert 50 ccm der Lösung heraus (= 2,5 g Substanz) und titriert mit n. Säure und Methylorange. Der Gehalt wird verschieden zum Ausdruck gebracht:

$$1 \text{ ccm n. Säure} = 0,04 \text{ g NaOH} = 0,031 \text{ g Na}_2\text{O} = 0,053 \text{ g Na}_2\text{CO}_3.$$

Die „Grädigkeit“ der kaustischen Soda und Soda wird in verschiedenen Ländern verschieden ausgedrückt. In Deutschland bedeuten die „Grade“ Prozente Natriumkarbonat, so daß z. B. chemisch reines Ätznatron 132,4⁰, die beste technische Ware 128⁰ zeigen würde. Unter „englischen Graden“ versteht man den Gehalt der Gesamtalkalinität, berechnet auf Prozente Na_2O . Diese von Gay-Lussac vorgeschlagene Bezeichnung nach Graden von „nutzbarem“ Natron (englisch: available soda) umfaßt alles, was auf die Normalsäure wirkt, also Hydrat, Karbonat, Silikat, Aluminat. Chemisch reines Ätznatron würde danach 77,5

¹ Lunge-Berl, a. a. O.

Gay-Lussac-Grade, chemisch reine Soda 58,53 solcher Grade zeigen. Diese Bezeichnung ist in England nur nominell allgemein angenommen worden; in Wirklichkeit werden dort die Grade höher angegeben, bestenfalls unter Annahme des Äquivalentes für $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 54$ (statt 53), für $\text{Na}_2\text{O} = 31,6$ (statt 31) (= Newcastler Grade). Für den „Liverpool test“ läßt sich vollends gar keine Tabelle aufstellen, weil er von den Handelschemikern ganz willkürlich ausgeführt wird. In Frankreich und Belgien bezeichnet man Soda, Ätznatron (auch Pottasche, Baryt usw.) nach Graden Descroizilles. Diese geben die Menge von Schwefelsäuremonohydrat (H_2SO_4) an, welche von 100 T. des betreffenden Ätznatrons (Soda usw.) neutralisiert werden (gleichgültig, ob als Hydrat, Karbonat o. a. vorhanden). Die „Descroizilles-Schwefelsäure“ enthält genau 100 g reine H_2SO_4 im Liter. Da nun 10 g chemisch reine Soda (bzw. 7,55 g chemisch reines Ätznatron) 9,252 g H_2SO_4 äquivalent sind, so brauchen 5 g chemisch reine Soda oder 3,775 g chemisch reines Ätznatron genau 46,26 cem der Descroizilles-Säure.

Bestimmung des wirklichen Ätznatrongehaltes. Bei der Bestimmung des Gesamttiters wird neben dem Ätznatron auch das Karbonat, Silikat und Aluminat mitgemessen. Zur Bestimmung des wirklichen Ätznatrongehaltes eignet sich am besten die Chlorbariummethode. Sie beruht darauf, daß das Karbonat durch überschüssiges Bariumchlorid ausgefällt und das in Lösung verbleibende Natriumhydroxyd bzw. Barythydrat mit n. Säure (Phenolphthalein) titriert wird.

1 cem n. Salzsäure = 0,031 g Na_2O = 0,04 g NaOH.

Das Abfiltrieren des gefällten Bariumkarbonates (aus einem aliquoten Teil der Lösung) ist hierbei unnötig.

Aräometrische Bestimmung. Diese gibt bei technischer kaustischer Lauge nicht so genaue Resultate wie bei Säuren, weil die kaustische Lauge stärker verunreinigt zu sein pflegt. S. untenstehende Tabelle.

Bestimmung des Sodagehaltes. Da die praktisch vorkommenden Verunreinigungen von Silikat und Aluminat verschwindend klein sind, begnügt man sich in der Regel mit der Differenzbestimmung. Man bestimmt einerseits die Gesamtalkalinität, andererseits das wirkliche Ätznatron nach oben beschriebenen Verfahren. Die Differenz beider Bestimmungen wird als Sodagehalt angenommen.

Nicht ganz zuverlässig, aber in der Praxis häufig ausgeführt, ist die Titration einerseits mit Phenolphthalein, andererseits mit Methylorange als Indikator, wobei die Lösung tunlichst auf 0^0 abgekühlt werden muß. Man titriert z. B. 50 cem der Stammlösung (2,5 g Substanz) unter Zuhilfenahme von Phenolphthalein mit n. Säure bis zum Verschwinden der Rotfärbung (a cem), was eintritt, wenn alles NaOH neutralisiert und das vorhandene Na_2CO_3 in NaHCO_3 übergeführt ist (= NaOH + Hälfte des Na_2CO_3); dann setzt man derselben Lösung Methylorange zu und titriert (kalt oder bei Zimmertemperatur) weiter bis zum Auftreten der Rotfärbung (weitere b cem), was eintritt, wenn sämtliches NaHCO_3 in NaCl (bzw. Na_2SO_4) übergeführt ist.

$a + b$ = Gesamtalkalinität. $2b$ = Sodaalkalinität.

$a - b$ = Ätznatronalkalinität.

Tillmanns und Heublein titrieren in stark verdünnter Lösung in geschlossenem Kölbchen zur Vermeidung des Entweichens von Kohlensäure. Noch bessere Resultate erhalten sie, wenn sie erst mit Methylorange titrieren und dann erst auf Zusatz von Phenolphthalein die freigeordnete Kohlensäure mit Lauge bis zur Rotfärbung zurücktitrieren. Näheres hierüber s. u. Natriumbikarbonat.

Bestimmung des Wassergehaltes. Festes Ätznatron kann bis zu 25—30% Wasser enthalten. Die Bestimmung desselben durch direktes Erhitzen im Porzellantiegel verursacht Verluste durch Verspritzen. Das Erhitzen im Trockenschrank bei 140° bringt infolge Kohlensäureaufnahme Gewichtszunahme. Böckmann¹ wägt etwa 5 g kaustische Soda in einen (14—15 cm hohen, 1/4 l fassenden) trockenen, nebst aufgesetztem Trichter taxierten Erlenmeyer-Kolben hinein und trocknet mit aufgesetztem Trichter 3—4 Std. auf dem Sandbade bei 150°. Er läßt den Kolben schließlich samt aufgesetztem Trichter an freier Luft auf einer Marmorplatte erkalten und wägt zurück.

Verunreinigungen. Die Hauptverunreinigungen sind außer der erwähnten Soda: Chloride, Sulfate, Aluminate und Silikate. Außerdem ist Ätznatron oft durch Eisenoxyd verunreinigt, das den Wert des Produktes herabsetzt.

Spezifische Gewichte von Ätznatronlösungen (15°).

Spez. Gew.	Grade Baumé	Proz. NaOH	Spez. Gew.	Grade Baumé	Proz. NaOH	Spez. Gew.	Grade Baumé	Proz. NaOH
1,007	1	0,61	1,142	18	12,64	1,320	35	28,83
1,014	2	1,20	1,152	19	13,55	1,332	36	29,93
1,022	3	2,00	1,162	20	14,37	1,345	37	31,22
1,029	4	2,71	1,171	21	15,13	1,357	38	32,47
1,036	5	3,35	1,180	22	15,91	1,370	39	33,69
1,045	6	4,00	1,190	23	16,77	1,383	40	34,96
1,052	7	4,64	1,200	24	17,67	1,397	41	36,25
1,060	8	5,29	1,210	25	18,58	1,410	42	37,47
1,067	9	5,87	1,220	26	19,58	1,424	43	38,80
1,075	10	6,55	1,231	27	20,59	1,438	44	39,99
1,083	11	7,31	1,241	28	21,42	1,453	45	41,41
1,091	12	8,00	1,252	29	22,64	1,468	46	42,83
1,100	13	8,68	1,263	30	23,67	1,483	47	44,38
1,108	14	9,42	1,274	31	24,81	1,498	48	46,15
1,116	15	10,06	1,285	32	25,80	1,514	49	47,60
1,125	16	10,97	1,297	33	26,83	1,530	50	49,02
1,134	17	11,84	1,308	34	27,80			

Natriumsuperoxyd (Natriumperoxyd). $\text{Na}_2\text{O}_2 = 78$; theoretisch = 20,51% O. In Wasser nicht unzersetzt löslich. Das Natriumsuperoxyd kommt als weißes bis schwach gelbliches Pulver in starken Blechbüchsen mit luftdicht schließendem Deckel in den Handel. Es ist wegen Explosionsgefahr sorgfältig geschlossen zu halten und besonders vor Verunreinigung durch Stroh, Holz, Papier usw. zu schützen. Es kommt mit einem durchschnittlichen Gehalt von 95% Na_2O_2 bzw. 19,5% O auf den Markt.

¹ Lunge-Berl, a. a. O.

Als Verunreinigungen kommen darin hauptsächlich vor: Ätznatron, Soda, Spuren Eisen und Tonerde, Sulfat, Chlorid, Phosphat. Der Eisen- und Tonerdegehalt beträgt bei guter Ware etwa 0,01% ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$). Der Wert der Handelsware hängt in erster Linie von dem Gehalt an Natrium-superoxyd ab. Während die gasvolumetrische Methode etwas höhere Werte ergibt (den wirklichen Gehalt an Superoxyd), wird in der Technik meist der technische Wirkungswert ermittelt, wobei die Analysenmethode bereits den beim Ansetzen der Natrium-superoxydbäder eintretenden geringen Sauerstoffverlust berücksichtigt.

Gehaltsbestimmung (Wirkungswert). a) 0,2—0,3 g Na_2O_2 werden in einem Wäggläschen schnell abgewogen und in 300 ccm 10proz. Schwefelsäure vorsichtig unter Umrühren eingetragen. Die so erhaltene stark saure Wasserstoffsuperoxydlösung wird mit $\frac{1}{5}$ n. Chamäleonlösung bis zur Rosafärbung titriert. Milbauer trägt etwa 0,5 g Natriumperoxyd in eine Lösung von 5 g Borsäure und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure in 100 ccm Wasser unter Umrühren ein und titriert mit Permanganat¹.

1 ccm $\frac{1}{5}$ n. Chamäleonlösung = 0,0078 g Na_2O_2 .

b) Oder man trägt die Substanz in eine Lösung von 2 g Jodkalium in 200 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) ein und titriert mit Thiosulfat.

c) Man zersetzt das Natriumperoxyd mittels Wasser und mißt das Sauerstoffgas volumetrisch. Hierbei wird vorteilhaft statt Kobaltnitrat Kupfersulfat (0,05%) als Katalysator benutzt.

Alle drei Methoden liefern zufriedenstellende Ergebnisse; die erste ist die einfachste und gebräuchlichste, aber nicht immer anwendbar, z. B. bei Betriebsbleichbädern, die stark verunreinigt sind. In solchen Fällen kommt Methode b) zur Anwendung. S. a. u. Wasserstoffsuperoxyd. Das Abwägen hat rasch zu geschehen, da sich das Natrium-superoxyd, besonders an feuchter Luft, schnell zersetzt.

Natriumsalze.

Die Natriumbase wird in den allerseltensten Fällen quantitativ bestimmt. Man wird sich meist, wo andere Alkalisalze ausgeschlossen sein sollen, des umgekehrten Weges bedienen und die Verunreinigungen ermitteln. In besonderen Fällen kann das Natrium in Form des Chlorids oder Sulfats bestimmt werden. Bei Anwesenheit von Kalium wird die Summe der Chloride festgelegt, alsdann das Kalium z. B. als Kaliumchloroplatinat abgeschieden und daraus die entsprechende Menge Chlor-kalium berechnet, die man dann von der Summe beider Chloride abzieht und so die Menge des Chlornatriums erhält (Differenzmethode).

Kochsalz, Chlornatrium, Steinsalz. $\text{NaCl} = 58,46$.

% NaCl:	5	10	15	20	25	26,4
spez. Gew.:	1,0362	1,0733	1,1114	1,1510	1,1923	1,2043

Das Kochsalz wird entweder rein oder, um die bedeutende Salzsteuer zu ersparen, als (unter steueramtlicher Kontrolle) denaturiertes und

¹ Milbauer, Journ. f. prakt. Chem. 1918, S. 1. Chem. Zentralbl. 1919, II, S. 318.

steuerfreies „Gewerbesalz“ oder „Viehsalz“ gebraucht. Als für die Färberei am besten geeignete Denaturierungsmittel sind Seife, Petroleum ($\frac{1}{4}\%$) und Lösungen von Anilinfarbstoffen zu bezeichnen. Für andere Zwecke wird Kochsalz außerdem denaturiert mit: Eisenoxyd, Wermutpulver (Geruch!), Kienruß (graue Färbung), Eisenvitriol (grünliche Färbung), Kienöl u. a. Bei der Beurteilung eines Kochsalzes kommen hauptsächlich folgende Momente in Frage: Der Feuchtigkeitsgehalt (Erhitzen im Erlenmeyerkolben wie bei Ätznatron), Klarlöslichkeit, Unlösliches in Wasser, seltener: Säure, Kalkgehalt, Magnesiagehalt, Eisengehalt, Sulfat, organische Substanz. Zänker und Weyrich¹ fanden in einem Kochsalz die eigentümliche Verunreinigung durch Mangan, die Anlaß zu Störungen in der Färberei gab. Das Denaturierungsmittel schließt unter Umständen den Gebrauch des Gewerbesalzes für Färbereizwecke aus.

Glaubersalz Natriumsulfat, schwefelsaures Natron, Sulfat. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ aq} = 322,22$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142,06$.

100 T. Wasser lösen:

	bei 0	10	15	20	25	30	33	40	103° C
	5	9	13	19	28	40	50	49	42,6 T. Na_2SO_4 .
% Na_2SO_4 :	1	2	3	4	6	8	10	11	12
spez. Gew.:	1,009	1,018	1,027	1,036	1,055	1,073	1,093	1,102	1,112.

Das Glaubersalz kommt als krist. Glaubersalz und als kalziniertes Glaubersalz, letzteres kurzweg auch „Sulfat“ genannt, in den Handel. 1 T. des letzteren entspricht $2\frac{1}{4}$ T. des ersteren. Die krist. Ware kommt ziemlich rein in den Handel und enthält 44,1% wasserfreies Salz und 55,9% Wasser; sie verwittert an der Luft und verändert dadurch ihren Wirkungswert. Das „Sulfat“ ist wesentlich unreiner als die Kristallware. Seine Hauptverunreinigung ist freie Säure bzw. Bisulfat. 4 g Sulfat werden mit n. Lauge (Methylorange) titriert, wobei jedes Kubikzentimeter der Lauge je 1% SO_3 entspricht. Man berechnet die ganze Azidität auf SO_3 , wobei auch Salzsäure und sauer reagierende Eisen- und Tonerdesalze mitgemessen werden. Man trifft oft Sulfate von mehr als 1% SO_3 in dem Handel an. Der Gehalt an Eisen ist ebenfalls manchmal recht beträchtlich (bis 0,5% Fe_2O_3), in der Regel aber nur 0,03—0,15%. Das Eisen wird titrimetrisch, gravimetrisch oder kolorimetrisch bestimmt. Ferner kommen in Frage: Chlornatrium, Wasserunlösliches, Kalk, Magnesia, Tonerde, Feuchtigkeitsgehalt (normaler Glühverlust: 1—2%).

Natriumbisulfat, Weinsteinpräparat, Präparat. $\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 138,08$, bzw. $\text{NaHSO}_4 = 120,1$; leicht wasserlöslich. Weiße Brocken bis grobkörniges Pulver. Die Reinheitsprüfung geschieht nach denselben Grundsätzen wie beim Glaubersalz. Allenfalls käme noch eine Verunreinigung durch Salpetersäure in Frage. 8 T. krist. Glaubersalz und 3 T. Schwefelsäure von 60° Bé liefern 7 T. Präparat.

Gehaltsbestimmung. Etwa 2 g der Substanz werden unter Zusatz von Methylorange mit n. Lauge titriert.

1 ccm n. Lauge = 0,13808 g $\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

¹ Zänker und Weyrich, Färb. Ztg. 1912, Nr 16.

Soda, Natriumkarbonat, kohlensaures Natron. Na_2CO_3 (kalzierte Soda) = 106; $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$ (Kristallsoda oder Feinsoda) = 286,16. Soda kommt als weißes Pulver (kalz. Soda, Solvaysoda, Ammoniak-soda) oder in Form von Kristallen (Kristallsoda, Kristallkarbonat) in den Handel. 100 T. Kristallsoda entsprechen rund 37 T. kalz. Soda; 100 T. kalz. Soda rund 270 T. Kristallsoda. In kleinen Kristallen hergestellte Soda heißt auch Feinsoda. Erstere ist wasserfrei und luftbeständig, letztere enthält etwa 63% Kristallwasser und verwittert an der Luft, indem sie allmählich in wasserfreie bzw. wasserärmere Soda übergeht und zu Pulver zerfällt. An feuchter Luft ballt sich die kalz. Soda ohne wesentliche Wasseraufnahme zu harten Klumpen zusammen. Soda löst sich in Wasser am reichlichsten bei $32,5^\circ \text{C}$.

100 T. Wasser lösen bei:

0	5	10	15	20	30	32,5	34	und 79	100 ⁰ C
7,1	9,5	12,6	16,5	21,4	38,1	59		46,2	45,1 T. Na_2CO_3 .

Grädigkeit. Der Gehalt der Soda wird in Graden ausgedrückt, und zwar unterscheidet man deutsche Grade (Prozente Natriumkarbonat), englische Gay-Lussac-Grade (Prozente Na_2O) und französische, sogenannte Grade Descroizilles, genau wie bei der kaustischen Soda. Die zwei Haupthandelsprodukte sind Kristallsoda (36—37⁰) und Solvay-soda (95—98⁰). Außerdem kommt noch kalz. Soda in anderen Stärkegraden vor, die aber von untergeordneter Bedeutung sind: Soda mit 81% und 88—95% Natriumkarbonat.

Reinheit der Soda. Die Verunreinigungen hängen zum Teil von den Fabrikationsmethoden ab. So wird z. B. eine nichtkarbonisierte Leblanc-Soda (Kristallsoda) etwas Ätznatron und Schwefelnatrium enthalten können, was bei der Ammoniak-soda (Solvaysoda) so gut wie unmöglich ist. Dagegen wird die letztere ein wenig Bikarbonat enthalten können, was bei der Leblanc-Soda nicht vorkommt. Die letztere enthält als Hauptverunreinigung Sulfat, die Ammoniak-soda Chlorid. Es ist auch zu beachten, daß Kristallsoda bisweilen in der Zwischenfabrikation aus kalz. Soda, die sich billiger stellt, bereitet wird. In solchen Fällen wird man in der Kristallsoda (die dann aber nicht Leblanc-Soda, sondern nur umkrist. Solvaysoda darstellt) zum Teil mit den spezifischen Verunreinigungen der kalz. Soda zu rechnen haben.

Die chemische Untersuchung der Handelssoda umfaßt in den meisten Fällen nur die Ermittlung ihres alkalimetrischen Gehaltes, Titors oder ihrer Grädigkeit; ausnahmsweise werden auch noch weitere Bestimmungen ausgeführt. So enthält die Soda z. B. bisweilen kleine schwarze Splitter unregelmäßig verteilt, die aus metallischem Eisen bestehen.

Bestimmung des Gehaltes oder Titors. 20 g wasserfreie Soda oder 50 g Kristallsoda werden zu 1 l gelöst und 50 ccm der Lösung mit n. Salz- oder Schwefelsäure (Methylorange) in der Kälte bis zum Farbumschlag titriert.

1 ccm n. Säure = 0,053 g Na_2CO_3 = 0,14308 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$
 = 0,031 g Na_2O = 0,036 g Newcastler- Na_2O .

1^o deutsch = 1% Na₂CO₃; 1^o Gay-Lussac-englisch = 1% Na₂O; 1^o Newcastle-englisch = 1% Na₂O (Wertigkeitsgewicht 31,6); 1^o Descroizilles = 1% H₂SO₄, die durch die Soda neutralisierbar ist.

1^o Gay-Lussac = 1,81^o deutsch = 1,02^o Newcastle = 1,58^o Descroizilles.

Nach den Vereinbarungen der deutschen Sodafabrikanten sowie Lunges Vorschriften wird kalzinierte Soda stets nach dem Glühen titriert und der Gehalt für den geglühten, trockenen Zustand angegeben; dies ist der eigentlich maßgebende Titer. Für den Zwischenhandel kommt dieses Verfahren wohl weniger in Betracht, da oft gerade überschüssige Feuchtigkeit eine Ware entwertet und Soda mit einem Wassergehalt bis zu 18% im Handel vorkommt. Lunge verwendet zur Titration 2,65 g der geglühten Soda, löst und titriert ohne zu filtrieren mit n. Salzsäure, wobei jedes Kubikzentimeter Normalsäure 2% Na₂CO₃ anzeigt. Nach diesem „deutschen Verfahren“ wird also alles Unlösliche (kohlenaurer Kalk, kohlenaurer Magnesia, Eisenoxyd usw.) im Titer mitgefaßt. Nach dem „englischen Verfahren“ wird dagegen auf Volumen gefüllt, ein aliquoter Teil filtriert und dieser titriert. Einen wesentlichen Unterschied bedeutet dieses bei einem Produkte wie Soda, deren Gesamtunlösliches nicht über 1/4% zu betragen pflegt, nicht.

Aräometrische Gehaltsbestimmungen von Sodalösungen nach untenstehender Tabelle leisten im Betriebe oft schnelle Hilfe, doch kann niemals der Titer der Lösung mit Bestimmtheit daraus berechnet werden, da unlösliche Verunreinigungen wie Chloride und Sulfate das Resultat verschieben.

Verunreinigungen. Nach bereits besprochenen Verfahren können in bestimmten Fällen Wasserunlösliches, Kochsalz, Sulfat, Feuchtigkeit, Ätznatron (Bariumchloridfällung s. u. Ätznatron) bestimmt werden. Im Wasserunlöslichen können weiter Eisenoxyd, Sand, Kohle, Tonerde, kohlenaurer Kalk und kohlenaurer Magnesia festgestellt werden. Vor dem etwaigen Glühen ist auf Ätznatron, Schwefelnatrium und schwefligsaures Natrium zu prüfen. Qualitativ wird Ätznatron, das in geringen Mengen unschädlich ist, nachgewiesen, indem Sodalösung mit überschüssigem Chlorbarium gefällt und filtriert und das Filtrat mit empfindlichem Lackmuspapier geprüft wird. Eine weitere Portion Sodalösung wird mit einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium oder mit Bleipapier auf Schwefelnatrium und eine dritte nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Jod-Stärkelösung auf Sulfit geprüft. Kleine Mengen Bikarbonat lassen sich schwer nachweisen¹. Kristallsoda enthält vielfach etwas überschüssiges Wasser, welches aber 1% nicht überschreiten sollte. Nicht selten ist sie etwas verwittert und enthält dann einen Wasserüberschuß, was dem Konsumenten trotz des etwas unscheinbaren Aussehens zugute kommt. Der Sulfatgehalt der Kristallsoda soll 1—2% nicht übersteigen. Im Zwischenhandel wird aus kalz. Soda hergestellte Kristallsoda angetroffen, die mitunter stark mit Glaubersalz bis zu 10, 20 und mehr Prozent verfälscht ist. Man kann verlangen, daß Kristallsoda, mit Rücksicht auf alle Verunreinigungen, nicht unter 34% Na₂CO₃ titrieren soll;

¹ Näheres s. u. Bikarbonat, S. 123.

meist wird sie 35% zeigen. Der Gehalt an Kochsalz sollte 0,5% nicht übersteigen. Die gelbliche Farbe der Kristallsoda rührt entweder von Eisen oder bisweilen von organischer Substanz her.

Spezifische Gewichte von Sodalösungen (15°).

Spez. Gew.	°Bé	Gew.-%		Spez. Gew.	°Bé	Gew.-%	
		Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ , 10 aq.			Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ , 10 aq.
1,007	1	0,67	1,807	1,083	11	7,88	21,252
1,014	2	1,33	3,587	1,091	12	8,62	23,248
1,022	3	2,09	5,637	1,100	13	9,43	25,432
1,029	4	2,76	7,444	1,108	14	10,19	27,482
1,036	5	3,43	9,251	1,116	15	10,95	29,532
1,045	6	4,29	11,570	1,125	16	11,81	31,851
1,052	7	4,94	13,323	1,134	17	12,61	34,009
1,060	8	5,71	15,400	1,142	18	13,16	35,493
1,067	9	6,37	17,180	1,152	19	14,24	38,405
1,075	10	7,12	19,203				

Natriumbikarbonat, doppelkohlensaures Natron. NaHCO₃ = 84,01; L. k. W. = 11 : 100. Weißes, wasserlösliches Pulver oder harte, weiße, poröse Krusten. Es reagiert, selbst wenn es mit Kohlensäure vollständig gesättigt ist, gegenüber Lackmus alkalisch, gegenüber Phenolphthalein in konzentrierten Lösungen nahezu neutral, in verdünnten Lösungen infolge von Hydrolyse schwach alkalisch. Beim Lagern an der Luft verliert das Pulver und die Lösung allmählich Kohlensäure und geht in normales Karbonat über. Die technische Ware ist meist durch Soda verunreinigt, außerdem durch etwas Ammoniak (Ammoniakverfahren). Chlorid und Sulfat sind nur in Spuren vorhanden. Thiosulfat dürfte heute wohl kaum noch darin vorkommen.

100 T. Wasser lösen (Dibbitts):

bei t°: 20 30 40 50 60° C

T. N.: 9,6 11,1 12,7 14,45 16,4.

Bestimmung des nutzbaren Natrons (alkalimetrischer Titer) und der Soda. a) Man löst 5 g in etwa 100 ccm ausgekochtem und auf 15—20° abgekühltem dest. Wasser unter Vermeidung von Umschütteln durch vorsichtiges Zerdrücken mittels eines Glasstabes, setzt etwa 10 g reines Chlornatrium zu, kühlt auf etwa 0° ab, gibt Phenolphthalein zu und titriert mit n. Salzsäure¹, bis die Rötung eben verschwunden ist (= Sodagehalt); Verbrauch *a* ccm n. Säure.

$$1 \text{ ccm n. Säure} = 0,106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3.$$

Darauf setzt man Methylorange zu und titriert mit der Säure bis zum Farbumschlag weiter; Verbrauch weitere *b* ccm n. Säure. *b*—*a* ccm zeigen das ursprünglich vorhanden gewesene Bikarbonat an.

$$1 \text{ ccm n. Säure} = 0,084 \text{ g NaHCO}_3.$$

$$a + b = \text{Gesamtalkalität.}$$

¹ Nach Lunge soll die Bürettenspitze in die Lösung eintauchen.

Bei Vernachlässigung des Sodagehaltes kann direkt gegen Methylorange titriert werden, auch sind dann die Lösungstemperatur und die übrigen Vorsichtsmaßregeln belanglos.

Nach Tillmanns und Heublein¹ wird in stark verdünnter Lösung mit n/10 Salzsäure, und zwar im geschlossenen Kölbchen titriert, um keine Kohlensäure entweichen zu lassen. Noch genauere Ergebnisse erhält man nach letztgenannten Beobachtern, wenn man erst die Methylorange-Alkalität feststellt, dann die hierbei verbrauchte Säuremenge zu einer neuen Portion der zu untersuchenden Lösung zusetzt und mit Natronlauge und Phenolphthalein die in Freiheit gesetzte Kohlensäure im geschlossenen Kölbchen zurücktitriert. Der Umschlag in Rot ist dabei schärfer als der Umschlag in Farblos bei der umgekehrten Titration. Die Berechnung findet wie oben statt, indem der Phenolphthaleinwert (in diesem Falle die Differenz zwischen Gesamtsäureverbrauch mit Methylorange und Rücktitrationslaugeverbrauch bis zur Rotfärbung des Phenolphthaleins), mit 2 multipliziert (= 0,106 g Na₂CO₃ pro Kubikzentimeter n. Säure), auf das Karbonat, der Rest auf das Bikarbonat (= 0,08405 g NaHCO₃ pro Kubikzentimeter n. Säure) verrechnet wird.

b) Nach Böckmann bestimmt man das Bikarbonat neben dem Karbonat auch in der Weise, daß man die Ware mit einer überschüssigen, genau gemessenen, karbonatfreien Menge n/2 Natronlauge versetzt, das hierbei gebildete und das ursprünglich vorhanden gewesene Karbonat mit Chlorbarium fällt und, ohne zu filtrieren, den Überschuß der Natronlauge mit titrierter Säure und Phenolphthalein zurückmißt. Nach Lunge² arbeitet man noch zuverlässiger, wenn man mit Ammoniak versetzt und den Überschuß des Ammoniaks durch Titration zurückmißt. Die sich hierbei abspielenden Prozesse sind folgende:

1. $\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{BaCl}_2 = \text{BaCO}_3 + 2 \text{NaCl}$.
2. $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_3 + \text{BaCl}_2 = \text{BaCO}_3 + \text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Sowohl das ursprünglich vorhandene als das erzeugte Karbonat wird durch die Chlorbariumfällung ausgeschaltet. Das jeweils überschüssig zugesetzte Ammoniak oder Ätznatron wird gemessen und hieraus der Verbrauch an demselben ermittelt, der auf Kosten des Bikarbonats zu verrechnen ist.

Natriumbisulfit, doppelschwefligsaures Natron³. NaHSO₃ = 104,07; L. k. W. = 25 : 100. Auch mit 3 Molekülen Wasser kristallisierend⁴: NaHSO₃ + 3 H₂O. Das saure schwefligsaure Natrium kommt in verschiedener Form und Zusammensetzung in den Handel, fest und flüssig, mit geringerem und größerem Überschuß an freiem Schwefeldioxyd. Das feste Bisulfit bildet weiße Kristalle, die sich an der Luft unter Er-

¹ Tillmanns und Heublein, Ztschr. ang. Chem. 1911, S. 874.

² Lunge, Handbuch der Soda-Industrie.

³ Der veraltete Name „Leukogen“ dürfte wohl kaum mehr angetroffen werden. Lignorosin ist ein schwefligsäurehaltiges Produkt, das in der Wollbeizerei Verwendung findet und aus der Sulfitablauge gewonnen wird.

⁴ Schüler und Wilhelm, Ztschr. ang. Chem. 1919, S. 198.

hitzen zersetzen; es wird auch als Meta-Sulfit und Pyro-Sulfit bezeichnet. Die wässrige Lösung bildet eine farblose oder gelbliche (durch Spuren von Eisen gefärbte), stark nach Schwefeldioxyd riechende Flüssigkeit und wird meist mit einem Gehalt von 24—25% Schwefeldioxyd, 38/40° Bé schwer, gehandelt. Das feste Bisulfit enthält in der Regel 60—62% SO₂.

Im Handel kommen zweierlei feste Bisulfite vor:

Bisulfit fest (Natriumbisulfit krist.), Gesamt-SO₂-Gehalt = 61—62%.
Bisulfit in Pulver (Natriumpyrosulfit krist., Metasulfit), Gesamt-SO₂-Gehalt = 66—67%.

Außerdem bringt die I. G. Farbenindustrie zwei Lösungen, „Bisulfit A“ und „B“, in den Handel. Beide Lösungen, Bisulfit A und B, sind hinsichtlich ihrer Konzentration (38/40° Bé), sowie ihres Gesamtgehaltes an Schwefeldioxyd, der 24—25% beträgt, gleich; unterscheiden sich aber dadurch voneinander, daß Marke A ein saures, freie schweflige Säure haltendes Bisulfit darstellt, während Bisulfit B gewöhnlich noch 0,5—1% neutrales Sulfit enthält. Infolge seines Gehaltes an freier schwefliger Säure kann die Marke A nicht (wie B) in eisernen Gefäßen verschickt werden, sondern gelangt in Emballagen aus Holz zum Versand. „Bisulfit fest“ (s. o.) ist eine feuchte Kristallmasse, die 60—62% Schwefeldioxyd enthält und stark danach riecht. Der Luft ausgesetzt, verliert das Produkt unter gleichzeitiger Oxydation beständig an schwefliger Säure, hält sich dagegen unter Verwendung geeigneter Emballage, z. B. in verlöteten Bleiblechtrommeln, ziemlich gut. „Bisulfit in Pulver“ (s. o.) ist ein vollkommen trockenes, sandiges Kristallpulver, das trotz seines Gehaltes von 66—67% SO₂ geruchlos und an trockener Luft völlig beständig gegen Oxydation ist. Es kommt daher in hölzernen Emballagen zum Versand und kann unverändert aufbewahrt werden, sofern nur für trockene Lagerung gesorgt wird.

Gehalt und spez. Gew. der Bisulfitlösungen:

% Bisulfit:	1,6	3,6	6,5	8,0	11,2	14,6	18,5	23,5	28,9	34,7	38
° Bé:	1	5	9	11	15	19	23	27	31	35	37

Gehaltsbestimmung. Jodometrisch, s. u. schweflige Säure. Normal-sulfit kann mit Normalsäure und Methylorange bis zum Umschlag in Gelb titriert werden (NaHSO₃-Bildung).

Verunreinigungen. Als Hauptverunreinigungen kommen Eisen und Schwefelsäure vor. Der Eisengehalt soll bei gutem Handelsbisulfit 0,008% nicht überschreiten, bleibt aber meist hinter dieser Zahl zurück. Über den Schwefelsäuregehalt lassen sich keine Normen aufstellen. In frischem Bisulfit ist Schwefelsäure mitunter nur in geringen Spuren vorhanden, in älteren Fabrikaten oft in sehr großen Mengen von 5 bis 10% und mehr. Man verwendet deshalb mit Vorliebe möglichst frische Ware.

Natriumthiosulfat, unterschwefligsaures Natron, Antichlor. Na₂S₂O₃ + 5 H₂O = 248,2; L. k. W. = 102 : 100. Reines Salz soll sich ohne alle Trübung in Wasser lösen, mit Chlorbarium keinen Niederschlag geben

(was auf Sulfat, Sulfit oder Karbonat deuten würde) und Phenolphthalein nicht röten (Karbonat). Auch Chlorid und Sulfid sind höchstens in Spuren zugegen. Aus der Lösung des Thiosulfats wird durch Zusatz von Salzsäure Schwefel als feinst präzipitiertes Pulver (Schwefelmilch) abgetrennt.

Gehaltsbestimmung. Der Gehalt an Thiosulfat wird durch Titration mit Jodlösung festgestellt: $2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2 \text{J} = 2 \text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$. 25 g des Salzes werden zu 1 l gelöst und 25 ccm der Lösung mit $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung unter Zusatz von Stärkelösung titriert.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung = 0,02482 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$.

Natriumhydrosulfit, Hydrosulfit, hydroschwefligsaures Natrium. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} = 210,2$. Farblose, an feuchter Luft sich lebhaft oxydierende Kristalle. In Wasser leicht löslich und sich schnell oxydierend. Stark reduzierende Eigenschaften. Natriumsulfoxylat, $\text{NaHSO}_2 = 88,1$. Kommt in zahlreichen Formen und Marken in den Handel. Außer dem Natriumsalz kommt auch das Zinksalz vor. Die wichtigsten Hydrosulfitverbindungen sind folgende:

1. Hydrosulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), wasserhaltiges Natriumhydrosulfit,
2. Hydrosulfit konz. Pulver ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), wasserfreies Hydrosulfit,
3. Natriumhydrosulfit-Formaldehyd ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{CH}_2\text{O}$), Formaldehydverbindung,
4. Natriumsulfoxylat (NaHSO_2),
5. Natriumformaldehydsulfoxylat ($\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$), sowie Zinksulfoxylatverbindungen.

Früher wurde das Hydrosulfit von dem Verbraucher selbst hergestellt¹, die Selbstherstellung tritt aber immer mehr in den Hintergrund, seitdem im Handel haltbare Hydrosulfite bzw. Formaldehyd-Hydrosulfite zu haben sind. Die haltbaren Handelsprodukte besitzen vor Hydrosulfitlösungen den Vorteil des gleichbleibenden Wirkungswertes. Besonderen Wert haben die Hydrosulfite auch durch die haltbaren, heute für den Zeugdruck unentbehrlich gewordenen Formaldehydverbindungen erlangt, deren wirksamer Bestandteil das Formaldehyd-Natriumsulfoxylat ($\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NaHSO}_2$) ist. In nachfolgender Zeit sind weitere wertvolle Beobachtungen gemacht worden, dahingehend, daß ein Zusatz aromatischer Amidobasen (Anilin, o-Tolidin, Xylidin, o-Anisidin, α -Naphthylamin usw.) in Gemeinschaft mit Natriumsulfoxylat-Formaldehyd die Wirkung des letzteren noch erhöht. Ferner wurde das Acetaldehydsulfoxylat als ein wirkender Körper erkannt. Für das Abziehen von Farben haben auch die Zinkverbindungen große Bedeutung erlangt.

Handelsmarken. Ein Teil der früheren Handelsmarken der Farbfabriken ist gestrichen. Heute werden von der I. G. Farbenindustrie folgende Einheitsmarken auf den Markt gebracht.

¹ 1 kg Zinkstaub wird allmählich in ein Gemisch von 10 l Bisulfit 35° und 10 l Wasser in der Kälte eingetragen, gut gerührt, absitzen gelassen und die klare Lösung abgossen. Zum Abziehen der Farben nimmt man auf 100 l Wasser 5—6 l Hydrosulfitlösung und $\frac{1}{2}$ l Essigsäure und zieht die Ware bei 50—60° $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Std. um. Die Lösungen oxydieren sich an der Luft und müssen gut verschlossen aufbewahrt werden. Durch Zusatz von Soda zu diesem Zinkhydrosulfit wird das Natriumsalz erhalten.

Handelsmarken:	Hauptbestandteile und Verwendungszwecke:
Hydrosulfit konz. Plv.	Natriumhydrosulfit techn., wasserfrei (Küpfärberei).
Blankit	Reines, etwa 90proz. Natriumhydrosulfit (Zuckerindustrie u. a.).
Blankit I	Natriumhydrosulfit, rein, hitzebeständig (Spezialzwecke der Textilbleicherei).
Burmol	Natriumhydrosulfit (Spezialprodukt für Abzieh- und Bleichzwecke).
Rongalit C	Natrium-Sulfoxylat-Formaldehyd (Ätzzwecke).
Rongalit CW	Natrium-Sulfoxylat-Formaldehyd (Wollätzzwecke).
Rongalit CL, CL extra	Natrium-Sulfoxylat-Formaldehyd mit Leukotropzusatz (für stärkere Ätzen, z. B. Naphthylaminordeaux).
Dekrolin	Wasserunlösliches Zink-Sulfoxylat-Formaldehyd (in Säure löslich).
Dekrolin AZA	Wasserunlösliches Zink-Sulfoxylat-Acetaldehyd (in Säure löslich), Abziehmittel.
Dekrolin lösl. konz.	Wasserlösliches Zink-Sulfoxylat-Formaldehyd (Abziehmittel).

Die Hauptverunreinigungen der Hydrosulfitverbindungen sind überschüssiges Wasser und Bisulfit, sowie Sulfit und Sulfat. So fanden Baumann, Thesmar und Frossard in einem Handelsprodukt (allerdings vor längeren Jahren) 42,1% $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$, ferner 54,5% $\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (während ein äquimolekulares Gemenge nur 41,6% ergeben sollte) und 3,4% Beimengungen (Sulfit, Sulfat) und Wasser, welches Produkt also einem Gehalt von 83,7% (42,1 + 41,6) Hydrosulfit-Formaldehyd ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{CH}_2\text{O} + 4 \text{H}_2\text{O}$) entsprechen würde. — Bosshard und Grob (s. w. u.) fanden in den von ihnen analysierten Präparaten kein Sulfid und nur sehr geringe Spuren Thiosulfat. Sulfit und Bisulfit waren dagegen in meßbaren Mengen vorhanden.

Chemische Untersuchung. Die Feststellung, ob ein reines Natrium- oder ein Zink-, kalkhaltiges o. ä. Hydrosulfit vorliegt, geschieht auf gewöhnlichem analytischen Wege nach dem Zersetzen mit Säure usw. — Formaldehyd läßt sich beim Erhitzen durch den Geruch erkennen. Bei 120° beginnt das reine Hydrosulfit-Formaldehyd sein Kristallwasser abzugeben und bei 125° beginnt Formaldehyd (und Schwefelwasserstoff) zu entweichen. — Die Hauptbestimmung ist die des Gehaltes an Hydrosulfit bzw. Sulfoxylat. Die Berechnung kann verschieden erfolgen: bei Natriumhydrosulfit auf $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, bei der Formaldehydverbindung auf das wirksame Agens $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$ oder als Wirkungswert auf das Quantum reduzierten Indigotins; in letzterem Falle wird das von 1 T. Hydrosulfit reduzierte Indigotin angegeben. Diese Berechnungsart, die sich einer Hauptverwendung des Produktes anpaßt, dürfte für praktische Zwecke die zweckmäßigste sein. Ein bestimmter Gehalt wird von den Fabriken meist nicht garantiert, sondern nach bestimmtem, feststehendem Typ gehandelt.

Quantitative Bestimmungen. Für die quantitative Bestimmung des Hydrosulfits existiert eine recht große Zahl von Verfahren. Sie sind meist zeitraubend und erfordern eine komplizierte Apparatur. Eine Zusammenstellung der heutigen Verfahren haben Bosshard und Grob¹ gegeben, auf die zwecks speziellen Studiums verwiesen wird. Nachstehend sollen nur die wichtigsten Verfahren beschrieben werden.

¹ Bosshard und Grob, Chem. Ztg. 1913, S. 423.

I. Indigomethoden. Die genaueste und meist ausgeführte Untersuchung der Hydrosulfite ist die Indigomethode. Für Natriumhydrosulfit, Formaldehyd-Sulfoxylat usw. sind verschiedene Ausführungsarten von der I. G. Farbenindustrie empfohlen.

a) Natriumhydrosulfit. Die Bestimmung des Hydrosulfits mit Indigolösungen entspricht der Indigobestimmung mit Hydrosulfitlösung (s. Indigobestimmung, Hydrosulfitverfahren, S. 328). Nur geht man hier von einer Indigolösung von bekanntem Gehalt aus, die mit der Natriumhydrosulfitlösung titriert wird. Außerdem verwendet man aus praktischen Gründen Indigolösungen von anderem Gehalt als bei den Indigotitrationen. Da

$$0,1505 \text{ g Indigotin} = 0,1 \text{ g Natriumhydrosulfit (Na}_2\text{S}_2\text{O}_4)$$

entsprechen, wägt man zweckmäßig 1,505 g Indigotin, bzw. eine entsprechende Menge Indigokarmin, z. B. 3,1684 g Indigokarmin mit einem Gehalt von 47,5% Indigotin ab ($47,5 : 100 = 1,505 : x$; $x = 3,1684$), und löst diese Menge mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure zu 1 l auf. 100 ccm dieser Indigolösung entsprechen dann 0,1505 g Indigotin bzw. 0,1 g Natriumhydrosulfit. Die Natriumhydrosulfitlösung wird durch Lösen von 10 g Hydrosulfit bzw. Blankit in schwach alkalisch gemachtem Wasser zu 1 l hergestellt. Mit dieser Lösung werden 100 ccm vorgelegter Indigolösung bei Zimmertemperatur im Stickstoff- oder Leuchtgasstrom, wie bei der Indigoanalyse (s. d.) titriert.

Berechnung: Bei Einhaltung obiger Lösungsverhältnisse von Indigokarmin und Hydrosulfit enthalten die verbrauchten Kubikzentimeter Hydrosulfitlösung = 0,1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Werden n ccm Hydrosulfitlösung verbraucht, so enthält die Probe Hydrosulfit = $1000/n\%$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

b) Formaldehyd-Sulfoxylate. Die Sulfoxylate werden in ähnlicher Weise bestimmt wie die Natriumhydrosulfite. Da hier aber

$$0,1701 \text{ g Indigotin} = 0,1 \text{ g Sulfoxylat (NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2 \text{H}_2\text{O)}$$

entsprechen, löst man zweckmäßig eine 1,701 g Indigotin enthaltende Menge Indigokarmin von bekanntem Gehalt, und zwar ohne Säurezusatz, zu 1 l auf. Man gibt dann zu 100 ccm der Indigolösung (= 0,1701 g Indigotin) 15 ccm Eisessig zu, erhitzt unter Gasabschluß und titriert heiß mit der 1proz. Formaldehyd-Sulfoxylatlösung, am besten wieder im Stickstoff- oder Leuchtgasstrom bis zur Entfärbung der Indigolösung. Soweit die Produkte nicht klar löslich sind, läßt man die Lösungen vor dem Einfüllen in die Bürette klar absitzen.

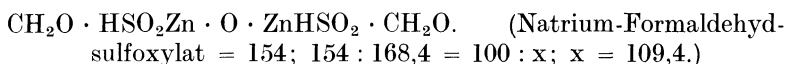
Berechnung. Die verbrauchten Kubikzentimeter Sulfoxylatlösung entsprechen bei Einhaltung der Lösungsverhältnisse 0,1 g Natrium-Formaldehydsulfoxylat ($\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Wenn n ccm Sulfoxylatlösung verbraucht sind, so entspricht das Sulfoxylat einem Gehalt von $1000/n\%$ Natrium-Formaldehyd-Sulfoxylat.

Formaldehydbestimmung. Zur Bestimmung des Gesamtformaldehyds (a) verdünnt man 25 ccm der Sulfoxylatlösung (10 : 1000) zu 500 ccm mit Wasser (= 0,25 g Sulfoxylat : 500), läßt von dieser verdünnten Lösung 50 ccm in 50 ccm $n/10$ Jodlösung einlaufen und macht mit 25 ccm n. Lauge alkalisch. Man läßt 5—10 Min. stehen, säuert dann

mit 30 ccm n. Salzsäure an und titriert den Jodüberschuß mit n/10 Thio-sulfatlösung zurück (= Gesamtformaldehyd, s. a. u. Formaldehyd, S. 226). Das als Sulfoxylat gebundene Formaldehyd (b) bestimmt man durch unmittelbare Titration von 25 ccm der Sulfoxylatlösung (5 : 1000) mit n/10 Jodlösung in neutraler Lösung. Die Differenz zwischen a und b (a — b) entspricht dem Gehalt an freiem Formaldehyd (c).

c) Zinkverbindungen (Dekrolinmarken).

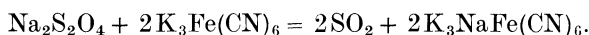
Dekrolin, Dekrolin AZA. 10 g der Probe, 68 g Chlorammonium und 40 g Ammoniak (25proz.) werden zu 1 l gelöst und in eine Bürette gegeben. 100 ccm Indigolösung (= 0,1701 g Indigotin) und 25 ccm Schwefelsäure (1 : 5) werden unter Gasabschluß erhitzt und heiß mit obiger Dekrolinlösung titriert. Werden n ccm Dekrolinlösung verbraucht, so entspricht das Dekrolin = $1000/n$ % Natrium-Sulfoxylatformaldehyd oder $1094/n$ % basisches Zink-Sulfoxylat-Formaldehyd. Hierbei wird das basische Salz vom Mol. Gew. 336,8 und dem Äquivalentgewicht 168,4 zugrunde gelegt:



Dekrolin lösl. konz. 10 g der Probe werden zu 1 l gelöst und in eine Bürette gefüllt. 100 ccm Indigolösung (= 0,1701 g Indigotin) und 15 ccm Eisessig werden unter Gasabschluß erhitzt und heiß mit obiger Dekrolinlösung titriert. Werden n ccm Dekrolinlösung verbraucht, so entspricht das Dekrolin lösl. konz. = $1000/n$ % Natrium-Formaldehyd-sulfoxylat, bzw. $829/n$ % Zinksulfoxylat-Formaldehyd, wobei das basische Salz vom Molekulargewicht 255,4 und dem Äquivalentgewicht 127,7 zugrunde gelegt wird, $\text{Zn}(\text{HSO}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{O}$. (Natrium-Formaldehydsulfoxylat = 154; $154 : 127,7 = 100 : x; x = 82,9$.)

d) Rongalit CL, CL extra (mit Leukotropzusatz). Man löst 20 g der Probe unter Zusatz von 10 ccm Ammoniak (25proz.) schnell zu 1 l auf und titriert mit dieser Lösung heiß auf 100 ccm Indigolösung (= 0,1701 g Indigotin). Werden n ccm Rongalitlösung verbraucht, so entspricht das Rongalit CL, bzw. CL extra = $2000/n$ % Natrium-Formaldehydsulfoxylat.

II. Ferrizyankalium-Methode. Bruhns¹ schlägt ein vereinfachtes Schnellverfahren vor, das einheitliche Werte ergibt und auf der Reduktion des Ferrizyankaliums durch Hydrosulfit gemäß der Gleichung beruht:



Wird eine schwach alkalisch gemachte Auflösung des Hydrosulfits in ausgekochtem Wasser, der man etwas Ferrosulfat als Indikator zusetzt, mit Ferrizyankaliumlösung titriert, so tritt Blaufärbung durch Bildung von Turnbulls Blau ein, sobald alles Hydrosulfit oxydiert und Ferrizyankaliumlösung im Überschuß vorhanden ist. Bei dieser Art der Titration einer Hydrosulfitlösung mit Ferrizyankaliumlösung leidet indes die Genauigkeit infolge des Sauerstoffgehaltes der Lösungen und der

¹ Bruhns, Ztschr. ang. Chem. 1920, S. 92.

Luft. Bruhns modifiziert deshalb das Verfahren, indem er die Auflösung des Hydrosulfit vermindert und eine kleine Menge von 0,5—0,8 g des trockenen, gut gepulverten und gewogenen Hydrosulfit (auf einer kleinen Blechschaukel) in eine abgemessene Menge einer bekannten Ferrizyankaliumlösung vorsichtig unter gutem Umrühren hineinstreut, bis die ursprüngliche blaue Färbung durch einen sehr geringen Mehrzusatz von Hydrosulfit über Blaugrün plötzlich in Rotgelb umschlägt. Vom Hydrosulfit ist zweckmäßig nur soviel abzuwägen, daß bei Beendigung der Messung nur ein kleiner Teil zurückbleibt. Alsdann wird der Rest des abgewogenen Hydrosulfit zurückgewogen und daraus der Verbrauch ersehen. Man verwendet beispielsweise 20 ccm einer Ferrizyankaliumlösung (80:1000) und wägt etwa 0,8 g trockenes Hydrosulfit ab. Da 174 T. reines Natriumhydrosulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 658,5 T. Ferrizyankalium entsprechen, so sind zur Reduktion von 20 ccm der Lösung 0,4228 g Hydrosulfit erforderlich. Werden z. B. 0,7675 g des technischen Hydrosulfit verbraucht, so berechnet sich demnach der Gehalt des Versuchsmaterials zu 55,1% an reinem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Die Ergebnisse fallen wegen der unvermeidlichen Sauerstoffwirkung um etwa 0,5% zu niedrig aus, liefern aber gut vergleichbare Werte bei verschiedenen Vergleichsobjekten. Auch kann mit Vorteil im Stickstoff- oder Leuchtgasstrom gearbeitet werden (s. Indigomethode). Formhals¹ titriert unmittelbar mit n/10 Ferrizyankaliumlösung (32,92:1000) unter Zusatz von Ferroammonsulfatlösung bis zur Blaufärbung. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,0096 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Vom Ferrosalz darf nur so wenig zugesetzt werden, daß keine flockige Ausfällung von Turnbulls Blau entsteht, sondern nur kolloidale Blaufärbung.

Rupp² vereinfacht die Bruhnsche Methode dadurch, daß er das Ferrizyankalium durch Eisenalaun ersetzt und als Indikator Rhodanlösung verwendet. 1 g krist. Ferriammoniumsulfat (= 0,1158 g Fe) entspricht 0,1805 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Man löst 2,00 g zerriebenen krist. Eisenalaun in einem Becherglas von 100—150 ccm Inhalt in 15 ccm Wasser und 10 ccm 20proz. Schwefelsäure (bei Reihenversuchen verwendet man 25 ccm einer Lösung von 80 g Eisenalaun und 65 g konzentrierte Schwefelsäure im Liter) und rötet mit 3—4 Tropfen einer 10proz. Rhodanlösung an. Hierauf setzt man allmählich und unter dauerndem gelinden Umschwenken aus tariertem Wägeröhrchen kleine, schließlich nur nadelkopfgroße Portionen des zerriebenen Hydrosulfit bis zur Entfärbung der Lösung zu. 2,00 g Eisenalaun entsprechen 0,3610 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Der Luftfehler beträgt hierbei 0,3% Hydrosulfit. Will man diesen vermeiden, so wird die Eisenalaunlösung vorher unter gelindem Kochen um etwa 10 ccm eingengt, dann wieder entsprechend verdünnt, erkalten gelassen und die luftfreie Lösung unmittelbar titriert.

III. Kupfermethode. Die ursprünglich von Schützenberger und Risler angegebene, von Bernthsen und Jellinek weiter ausgebildete, von Baumann, Thesmar und Frossard empfohlene Methode ist zuletzt von Bosshard und

¹ Formhals, Chem. Ztg. 1920, S. 869.

² Rupp, Chem. Ztg. 1925, S. 42. Vgl. auch das Verfahren von H. Roth (Titration mit Eisenalaunlösung), Ztschr. ang. Chem. 1926, S. 645.

Grob¹ weiter ausgebildet und vereinfacht worden. Sie beruht auf der Gleichung: $2 \text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 4 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, so daß $2 \text{Cu} = 1 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ entsprechen. Wegen ihrer Umständlichkeit wird diese Methode nur selten ausgeführt.

Die Hauptschwierigkeiten des Verfahrens bestehen darin, daß 1. der Reduktionsprozeß von Kupferoxyd zu Kupferoxydul leicht noch weiter bis zur Bildung von metallischem Kupfer gehen kann (nach der Gleichung: $\text{Cu}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{NH}_3 = 2 \text{Cu} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$) und 2. daß aller Luftsauerstoff aus dem Reaktionsgemisch ferngehalten werden muß. Die erste Schwierigkeit hatte bereits Bernthsen dadurch überwunden, daß er überschüssige Kupferlösung anwandte und den Überschuß mit titrierter Hydrosulfitlösung zurückmaß. Dadurch wurde das Verfahren aber wieder umständlicher. Bosshard und Grob ist es nun gelungen, ohne Kupferüberschuß zu arbeiten. Die Fernhaltung des Luftsauerstoffes wird durch Arbeiten in einer Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre erreicht.

Die von Bosshard-Grob gegebene Ausführungsform ist folgende. Genau abgewogenes Hydrosulfit (etwa 0,1 g) wird trocken (also ungelöst) und unter weitgehendstem Luftabschluß derartig in einen vollkommen trockenen, doppelhalsigen Erlenmeyer-Kolben eingebracht, daß die Substanz auf einer Bodenseite des Kolbens (also nicht in der Mitte) zu liegen kommt. (Vorher muß der ganze Apparat und Kolben luftfrei hergerichtet werden. S. w. u.) Zur Titration wird eine stark mit Ammoniak übersättigte Kupfersulfatlösung (von etwa 5 g krist. Kupfervitriol im Liter frisch ausgekochten, destillierten Wassers) verwendet, deren Kupfergehalt, am besten elektrolytisch, genauestens bestimmt ist. Von dieser Kupferlösung wird eine bestimmte, für die eingebrachte Hydrosulfitmenge fast ausreichende² Menge vorsichtig auf die der Substanz entgegengesetzte Seite des Kolbenbodens (was durch Neigung des Kolbens leicht erreichbar ist) einlaufen gelassen, ohne daß beim Einlaufen eine Berührung der Lösung mit dem Hydrosulfit stattfindet. Dann erst wird Hydrosulfit und Kupferlösung durch Umschütteln auf einmal zusammengebracht. Da Hydrosulfit im Überschuß vorhanden ist, wird die Kupferlösung entfärbt. Man setzt nun 1—2 Tropfen Indigokarminlösung (1:1000), die sich ebenfalls entfärben bzw. hellgelb werden, zu und titriert den Rest des Hydrosulfits mit derselben Kupferlösung tropfenweise zu Ende, was an dem Umschlag des Indigokarmins in Hellblau scharf zu erkennen ist.

Der Berechnung wird das Verhältnis von 2 Cu zu 1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zugrunde gelegt. Enthält 1 cem der Kupferlösung c gramm Cu, sind im ganzen t cem der Kupferlösung verbraucht und a g Hydrosulfit eingewogen worden, so berechnet sich die absolute Menge $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in der eingewogenen Substanz nach der Gleichung: $2 \text{Cu} : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = t \cdot c : x$; $x = \frac{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot t \cdot c}{2 \text{Cu}}$, und der Prozentgehalt beträgt entsprechend: $\frac{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot t \cdot c \cdot 100}{2 \text{Cu} \cdot a}$, oder: $\frac{136,95 \cdot t \cdot c}{a}$. Beispiel: a = 0,0896 g, t = 42,71 cem, c = 0,001332 g. Prozentgehalt = 86,95% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Bei der Apparatur ist vor allem Bedacht darauf zu nehmen, daß jeglicher Luftsauerstoff (sowie Kohlensäure und Wasserdampf) vom Kolbeninhalt ferngehalten wird. Bosshard-Grob verwenden mit Vorliebe Stickstoff, weniger bequem finden sie die Verwendung von Wasserstoff³. Nachstehend ist die von den Verf. vorgeschlagene Apparatur in einer Skizze (s. Abb. 3) wiedergegeben, die der Reihe nach folgende Einzelteile aufweist: Kippscher Wasserstoffapparat (mit Heber zur Luftentleerung), Waschflasche mit KOH (zur Absorption von H_2S , AsH_3 , CO_2),

¹ Bosshard und Grob, Chem. Ztg. 1913, S. 423.

² Durch orientierende Vorprüfung oder Berechnung nach dem ungefähren Hydrosulfitgehalt läßt sich dieser Kupferzusatz leicht so regeln, daß 2—3 cem zu wenig (für die Oxydation) zugesetzt werden, d. h. daß bei der Endtitration noch 2—3 cem Kupferlösung erfordert werden.

³ Durch Verwendung von in geeigneter Weise gewaschenem Leuchtgas dürfte die Apparatur für technische Laboratorien eine Vereinfachung erfahren, ohne daß das Verfahren dadurch an technischer Genauigkeit einbüßen würde.

Waschflasche mit alkalischer Hydrosulfitlösung und U-Rohr mit $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und KOH (beides zur Absorption von Sauerstoff), Chlorkalzium-U-Rohr und Waschflasche mit konz. Schwefelsäure (beides zur Absorption von Feuchtigkeit). Nach einstündigem Durchleiten von Wasserstoff ist der Apparat frei von Sauerstoff, und dann kann erst mit der Einbringung der Substanz usw. begonnen werden.

Der Einfluß von technischen Verunreinigungen des Hydrosulfits auf die Ergebnisse des Verfahrens ist sehr gering. Sulfid und Thiosulfat sind praktisch ohne Belang, weil sie im Hydrosulfit nicht oder in ganz geringen Mengen vorkommen. Ein etwaiger Bisulfitgehalt hat einen meßbaren Einfluß, derselbe beträgt jedoch nach Bosshard-Grob bei hohem Bisulfitgehalt höchstens 0,3%.

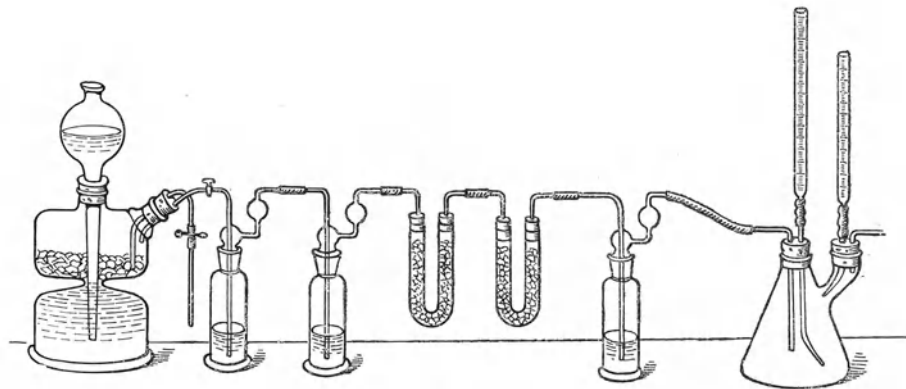
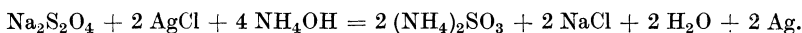


Abb. 3.

IV. Silber-Reduktionsmethode. Nach Seyewetz und Bloch¹ läßt sich der Hydrosulfitgehalt durch Reduktion einer Lösung von Chlorsilber in Ammoniak und Wägung des ausgeschiedenen Silbers bestimmen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Smith² arbeitet volumetrisch, indem er das Silber auf dem Goochtiiegel sammelt, in Salpetersäure löst und nach Volhard (s. S. 89) titriert. Statt Chlorsilber in Ammoniak zu lösen, verwendet er ammoniakalische Silbernitratlösung, erwärmt nicht die Flüssigkeit bis zur vollständigen Ausscheidung des Silbers, wäscht das fein verteilte Silber mit Ammoniumnitratlösung und löst das Silber kochend in verdünnter Salpetersäure.

Schwefelnatrium, Natriumsulfid. $\text{Na}_2\text{S} = 78,16$; $\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O} = 240,2$; leicht wasserlöslich. Das Schwefelnatrium kommt entweder als krist., wasserhaltiges, gelbbraunes Produkt (als 30/32 proz. Ware bezeichnet), oder auch als kalzinierte Ware (als 60/62 proz. Ware bezeichnet), in Form von grauen bis grauschwarzen, unregelmäßigen Stücken in den Handel. Es zieht aus der Luft Wasser, Kohlensäure und Sauerstoff an und zerfließt dabei unter teilweiser Umwandlung in kohlen-saures und schwefelsaures Natron. Es ist daher gut verschlossen und nicht zu lange zu lagern. Die gewöhnlichen Verunreinigungen bestehen aus freiem Alkali, Glaubersalz, Soda und Thiosulfat. Bei seiner Beurteilung kommt es auf Klarlöslichkeit, den Gehalt an Sulfid und möglichstes Fehlen von Eisen

¹ Seyewetz und Bloch, nach Chem. Zentralbl. 1906, II, S. 358.

² Smith, nach Chem. Zentralbl. 1922, II, S. 110.

und größeren Mengen freien Alkalis an. In neuerer Zeit kommt fast chemisch reine Kristallware in den Handel; sie ist ganz farblos, gibt klare, farblose Lösungen, enthält etwa 32% Na_2S , nur Spuren Sulfit und Thiosulfat sowie keine Schwermetalle und nur 0,001% Eisen.

Gehalt und spez. Gew. der wässrig. Lösung an wasserfr. Salz bei 18,4° (Bock).

% Na_2S :	2,02	5,03	9,64	14,02	16,12	18,15
spez. Gew.:	1,021	1,056	1,110	1,158	1,181	1,216

Gehaltsbestimmung.

a) Jodtitration. Die Titration mit Jodlösung stellt einen Oxydationsprozeß nach der Gleichung dar: $\text{H}_2\text{S} + 2\text{J} = 2\text{HJ} + \text{S}$. Man löst 11—12 g wasserfreies Schwefelnatrium zu 1 l und titriert damit 25 ccm n/10 Jodlösung, die zu 100 ccm mit Wasser verdünnt, mit etwas Salzsäure angesäuert und mit etwas Stärkelösung versetzt sind, bis Entfärbung der Jodlösung stattfindet. 1 ccm n/10 Jodlösung = 0,01201 g $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$ bzw. = 0,003903 g Na_2S wasserfrei. Hierbei wird das etwa vorhandene Thiosulfat mitgemessen und als Sulfid angegeben (s. w. u.).

Genauer wird die Bestimmung, wenn man zu einer abgemessenen Menge Sulfidlösung einen Jodüberschuß zusetzt und diesen Überschuß mit Thiosulfat zurückmißt. 11—12 g kalziniertes oder 36—38 g krist. Natriumsulfid wird zu 1 l gelöst und die Lösung mehrere bis 24 Std. zwecks Absetzung des meist vorhandenen Eisensulfids stehen gelassen. Alsdann werden 25 ccm der klaren Sulfidlösung zu 25 ccm einer mit Salzsäure angesäuerten n/10 Jodlösung zufließen gelassen und der Jodüberschuß unter Zusatz von Stärkelösung (am besten gegen Schluß der Titration) mit n/10 Thiosulfatlösung zurücktitriert. Berechnung wie vorher.

Ist außer Sulfid auch Thiosulfat zugegen, so wird aus einer neuen Portion der Stammlösung das Sulfid z. B. mit Kadmiumpkarbonat ausgefällt und im Filtrat das Thiosulfat allein mit Jodlösung titriert. Zu 5 g mit 100 ccm Wasser angeriebenem Kadmiumpkarbonat werden langsam 10 ccm der obigen Natriumsulfidlösung und 10 ccm n/10 Schwefelsäure zugegeben, das Ganze gut gemischt und nach 15 Min. filtriert. Man wäscht den Rückstand auf dem Filter mit Wasser gut aus und titriert das Filtrat mit dem Thiosulfat mit n/100 Jodlösung. Die Differenz beider Titrationen entspricht dem Sulfidgehalt des Schwefelnatriums. Etwa vorhandenes Sulfit kann gleichfalls in dem Schwefelkadmiumfiltrat nach der Methode von Finkener-Volhard¹ ermittelt werden.

Auf einfachere Weise kann das Sulfid wohl mit Hilfe von Zinkvitriollösung entfernt werden. Hierzu werden etwa 100 ccm der Schwefelnatriumlösung in einen 250 ccm-Meßkolben gebracht, mit 50 ccm Zinkvitriollösung (50 : 1000) gefällt, aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtriert, wobei die ersten Aufgüsse verworfen werden. 100 ccm dieses sulfidfreien Filtrates werden dann ebenfalls mit Jodlösung titriert. Aus der Differenz der verbrauchten Jodmengen beider Titrationen ergibt sich der Schwefelnatriumgehalt.

b) Kadmiump-Tüpfelmethode von Battégay². Das Verfahren beruht auf der Fällungstitration mit Zinkvitriollösung, wobei Kadmiump-

¹ Näheres s. Treadwell, II. T., ferner Sander, Chem.-Ztg. 1915, S. 945.

² Battégay, Ztschr. Farben- u. Textil-Ch. 1903, S. 349.

sulfatpapier als Indikator dient. Man löst 40—50 g der Kristallware zu 1 l und titriert in 50 ccm dieser Lösung nach Zusatz von etwas Phenolphthalein zunächst das überschüssige Alkali bis zum Verschwinden der Rotfärbung mit verdünnter Essigsäure ab, damit kein Zinksalz durch Alkali absorbiert wird. Alsdann läßt man so lange Zinkvitriollösung ($\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$) von bestimmtem Gehalt zufließen, bis alles Natriumsulfid in das unlösliche Zinksulfid übergeführt ist. Diesen Augenblick erkennt man am zweckmäßigsten durch Kadmiunsulfatpapier. Man betupft weißes, dickes Löschpapier (kein gewöhnliches Filtrierpapier) mit einer konzentrierten Lösung von Kadmiunsulfat und bringt von Zeit zu Zeit einen Tropfen der titrierten Flüssigkeit auf die frisch erzeugten Flecke. Solange Alkalisulfid vorhanden ist, entsteht gelbes Kadmiunsulfid. Man erkennt bei einiger Übung das Ende der Reaktion sehr genau. Die Anwendung von Kadmiunsulfatpapier ist alkalischer Bleilösung vorzuziehen. Die Tüpfelprobe mit letzterer muß nach Lunge¹ so geschehen, daß je ein Tropfen beider Lösungen nebeneinander auf Filtrierpapier aufgetragen wird, so daß sich nur die Ränder der auslaufenden Flüssigkeiten berühren. — Zur Titration verwendet Battégay $\frac{1}{5}$ und $\frac{2}{5}$ n. Zinkvitriollösung, doch dürfte für technische Analysen eine $\frac{1}{2}$ n. Lösung genügen. Zur Herstellung einer $\frac{1}{2}$ n. Zinkvitriollösung löst man 71,875 g chemisch reines Salz ($\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$) zu 1 l, 1 ccm $n/2$ Zinkvitriollösung = 0,06 g $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O} = 0,0195$ g Na_2S .

An Stelle der Tüpfelung mit Kadmium- oder Bleipapier kann die Titration mit Zinksulfatlösung direkt gegen Nitroprussidnatrium als Indikator ausgeführt werden. Nach Herbig (s. w. u.) ist der Farbenumschlag dabei derart, daß bei Zugabe von 1—2 Tropfen einer 2,5proz. Nitroprussidnatriumlösung die zunächst rein violette Färbung in Blau und am Ende der Titration in Rötlichgelb übergeht. Vorteilhaft ist es hierbei, gegen Ende der Titration mit kleinen Tröpfchen der Nitroprussidlösung zu prüfen, ob beim Einfallen des Indikatortröpfchens noch ein violetter Farbton zu beobachten ist. Der Endpunkt ist bei reinen Lösungen — im Gegensatz zu gebrauchten Farbbädern — gut zu erkennen. Die Ergebnisse stimmen gut mit denjenigen der Jodtitration überein.

c) Formaldehydverfahren von Podreschetnikoff². Man löst 9—10 g Sulfid in 500 ccm dest., frisch ausgekochtem Wasser. 10 ccm dieser Lösung werden mit 150 ccm Wasser verdünnt und mit $n/10$ Schwefelsäure gegen Phenolphthalein auf Farblos titriert (Verbrauch a ccm). Hierauf werden zu dieser titrierten Lösung 10 ccm neutrale Formaldehydlösung zugesetzt, worauf die ursprüngliche Rotfärbung wieder auftritt. Jetzt titriert man wieder mit $n/10$ Säure weiter auf Farblos (b ccm). Während der ersten Titration (a ccm) wird das freie Alkali (das sich im käuflichen Produkt stets findet) und die Hälfte des Schwefelnatriums (bis zur Bildung von NaHS) gemessen. Nach Zusatz von Formaldehyd wird aus dem NaHS Ätznatron, NaOH , frei gemacht, und somit die andere Hälfte des Schwefelnatriums gemessen, das bis zur Bildung von Na_2SO_4 titriert wird. $a-b$ entspricht dem Ätznatrongehalt, $2b$ dem Schwefelnatriumgehalt und jedes Kubikzentimeter verbrauchter $n/10$ Säure entspricht = 0,003903 g Na_2S bzw. 0,01201 g $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$. Bei

¹ Lunge, Handbuch der Sodaindustrie.

² Podreschetnikoff, Ztsch. Farben-Ind. 1907, S. 388.

der ersten Titration wird das aus Schwefelnatrium und Wasser hydrolytisch gebildete NaOH titriert ($\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHS} + \text{NaOH}$); bei der zweiten bildet sich aus $\text{NaHS} + \text{HCOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{COHSH} + \text{NaOH}$, wclch letzteres mit Säure abtitriert wird.

Von gewisser Bedeutung für das Färbereilaboratorium ist mitunter die Bestimmung des Schwefelnatriumgehaltes in den stehenden Farbbädern der Schwefelfarbstoffe. Durch die verschiedene Natur und Zusammensetzung der Schwefelfarbstoffe, die sich hier abspielenden, noch nicht aufgeklärten Vorgänge und die vielfach dunklen Färbungen der selbst ausgesalznen Farbbäder stehen dieser Bestimmung aber erhebliche Schwierigkeiten im Wege. Nach Herbig's¹ Versuchen versagt die Jodbestimmung hier völlig, während die Zinktitration mit Nitroprussidnatrium untereinander ziemlich übereinstimmende Werte liefert, und zwar merkwürdigerweise nur bei gebrauchten, nicht aber bei frisch angesetzten Farbbädern. Herbig bringt 100 ccm des Farbbades in einen 200 ccm-Meßkolben, versetzt zwecks Ausfällung der Soda mit 30 ccm Chlorbariumlösung (5:100), alsdann zwecks Aussalzung der Farbstoffe mit 50 g Kochsalz, füllt auf und läßt absitzen. Die je nach Art des Farbbades sehr verschieden gefärbte Lösung wird auf Zusatz von Nitroprussidnatrium mehr oder weniger tief- bzw. graublau und schlägt beim Titrieren in ein helleres Blau und schließlich nach Graublau bis Grauviolett um. Bei einiger Übung und gutem Tageslicht soll der Übergang leidlich gut erkennbar sein. Zu bemerken ist noch, daß Herbig keine Betriebsfarbbäder, sondern Laboratoriumsbäder geprüft hat.

Chlorsaures Natron, Natriumchlorat. $\text{NaClO}_3 = 106,46$; L. k. W. = 100:100. Das chlorsaure Natrium ist nicht immer von so großer Reinheit wie das entsprechende Kaliumsalz; immerhin kommt heute ein Produkt auf den Markt, welches allen technischen Anforderungen genügt. Seine Hauptverunreinigungen sind Alkalichloride und Kalziumchlorid, eventuell auch Eisensalze. Es hat vor dem Kaliumsalz den Vorzug größerer Wasserlöslichkeit.

100 T. Wasser lösen (Kremers):							
bei t°:	0	20	40	60	80	100	120°
T. NaClO_3 :	81,9	99	123,5	147,1	175,6	232,6	333,3

Gehalt und spez. Gew. der wässer. Lösungen von Natriumchlorat (14,5°):

% NaClO_3 :	10	15	20	25	30	35
spez. Gew.:	1,07	1,108	1,147	1,190	1,235	1,282

Gehaltsbestimmung. Wie beim Kaliumchlorat.

Unterchlorigsaures Natron, Natriumhypochlorit, Chlorsoda, Eau de Javelle. $\text{NaOCl} = 74,46$; nur in Lösung verwendet. Die Natriumhypochloritlauge, auch „Bleichlauge“ genannt, war früher das ursprüngliche „Eau de Labarraque“, während die entsprechende Kaliumlauge das ursprüngliche „Eau de Javelle“ war. Heute wird die das Natronsalz zugrunde habende Lauge fast allgemein auch als Eau de Javelle bezeichnet. Das reine, wasserfreie Salz ist nicht darstellbar; beim Erhitzen zerfällt das Hypochlorit in Chlorid und Chlorat.

Bereitung der Bleichlauge. a) Zur Herstellung 1° Bé starker Lauge wird 1 kg Chlorkalk in einem geeigneten Gefäße mit $2\frac{1}{2}$ l Wasser angelegt und gut zerrieben; dann wird unter fortwährendem Umrühren

¹ Herbig, Ztsch. ang. Chem. 1921, S. 89.

eine konzentrierte Lösung von 700 g kalz. Soda zugegeben. Der Brei wird mit 3 l Wasser versetzt, gut umgerührt und der Kreidebrei absitzen gelassen. Die klare Flüssigkeit gießt man ab, preßt und laugt den Niederschlag aus und stellt mit Wasser auf 1° Bé ein. Nach denselben Verhältnissen können auch stärkere Lösungen bereitet werden.

b) Obige Bereitung der Alkalihypochlorite ist fast vollständig durch die elektrolytisch aus Kochsalz hergestellte „Elektrolytlaug“ verdrängt, wo es sich um regelmäßigen Gebrauch handelt¹.

c) Nach einem Patentverfahren der Deutschen Solvaywerke, Bernburg, wird die Natronbleichlaug am billigsten durch Einleiten von Bombenchlor in Sodalösung hergestellt. Es werden so Bleichbäder mit etwa 15—16 g aktivem Chlor im Liter gewonnen. Die Herstellung kann so reguliert werden, daß Bäder mit freier unterchloriger Säure, mit oder ohne einen Gehalt an Natriumbikarbonat, erzeugt werden und beliebige Alkalisierung stattfinden kann.

Natronbleichlaug (I. G. Farbenindustrie, Griesheimer Werk). Unter dem Namen „Natronbleichlaug“ bringt die I. G. Farbenindustrie, Griesheimer Werk, eine konzentrierte, ziemlich gut haltbare Natriumhypochloritlösung von 25° Bé mit etwa 150—160 g aktivem Chlor im Liter in den Handel, die gute Einführung gefunden hat.

Untersuchung von Bleichflüssigkeiten. Die „Bleichflüssigkeiten“ bestehen im wesentlichen aus Gemengen von Hypochloriten und Chloriden, in vielen Fällen mit freier unterchloriger Säure. Die Basis derselben kann Kalk, Kali oder Natron sein. Gleichviel, ob sie durch Doppelzersetzung von Chlorkalk mit anderen Salzen oder durch Einleiten von Chlor in Kalkmilch, Soda u. a. oder durch Elektrolyse von Chloriden dargestellt worden sind, werden wir als ihre Bestandteile finden: Hypochlorit, Chlorid, freie unterchlorige Säure, Chlorat, mit den Basen: Alkalien, Kalk usw., und zwar können Karbonate und Ätzalkalien vorhanden sein.

Von den technisch verwendeten Hypochloritflüssigkeiten sind nach Herstellung und Zusammensetzung zu unterscheiden: a) Chlorkalklösung, durch Lösen von käuflichem, festem Chlorkalk in Wasser erhalten; wirksamer Bestandteil: $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. b) Sogenannter flüssiger Chlorkalk, durch Einleiten von Chlor in Kalkmilch erhalten; wirksamer Bestandteil: $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. c) Natronbleichlaug und Eau de Javelle (richtiger Eau de Labarraque), aus Chlorkalk und Soda erhalten; wirksamer Bestandteil: NaOCl . d) Elektrolytbleichlaug, durch Elektrolyse von Kochsalzlösungen erhalten; wirksamer Bestandteil: NaOCl . Am wichtigsten ist das Kalzium und Natriumhypochlorit, andere Salze werden nur vereinzelt in der Technik angewandt². Alle diese Bleichlaugen enthalten eine große Anzahl von Verbindungen, die durch den Bleichprozeß noch weiter vermehrt werden. Diese Fremdkörper können ohne Wirkung sein, sie können auch den Bleichprozeß günstig oder ungünstig beeinflussen oder die Haltbarkeit bzw. Selbstzersetzung der Hypochlorite beeinflussen beschleunigen oder verzögern. Die Kenntnis dieser Fremdkörper ist deshalb für die Praxis von Wichtigkeit, ebenso wie diejenige ihrer Wirkung auf den gesamten Arbeitsgang.

¹ Näheres s. Ebert und Nußbaum, Hypochlorite und elektrische Bleiche; Heermann, Technologie der Textilveredelung.

² Tonerde-, Zink- und Magnesiableichflüssigkeiten spielen heute keine Rolle mehr in der Bleicherei.

Chlorkalklösungen können enthalten: $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, HOCl , freies Cl und CaSO_4 . Ferner können noch Salze anderer Basen zugegen sein, z. B. von Magnesium, in gewissen Fällen auch organische Stoffe und wohl auch wasserlösliche, organische Kalkverbindungen. — Eau de Javelle-Laugen können enthalten: NaOCl , NaCl , NaClO_3 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaOH , HOCl , CO_2 , Na_2SO_4 , ferner, wenn zu wenig Soda genommen wurde, Kalzium- und auch Magnesiumsalze, schließlich auch durch das Bleichen hineingelangende organische Stoffe und Salze organischer Säuren. — In der Elektrolytbleichlauge sind im allgemeinen dieselben Stoffe enthalten wie in Eau de Javelle, wenn auch in anderen Verhältnissen, sie können neben NaOCl insbesondere reichliche Mengen von NaCl enthalten, ferner NaClO_3 und wahrscheinlich auch NaClO_2 , ferner Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaOH , Na_2SO_4 , HOCl , CO_2 . Außerdem können in geringen Mengen Salze anderer Basen, sowie anderer Säuren aus Verunreinigungen des Kochsalzes, des Wassers usw. zugegen sein.

Im allgemeinen wird man den Wert einer Bleichlauge zunächst nach ihrem wichtigsten Bestandteil, dem Natrium- oder Kalziumhypochlorit bemessen, bzw. nach dem Gehalt an aktivem Chlor. Hierunter versteht man den chlorometrisch meßbaren Chlorgehalt oder diejenige Menge Chlor, die man durch Ansäuern mit Salzsäure in Form von freiem Chlor erhält. Neben Hypochlorit erhält man bei der chlorometrischen Messung auch etwa vorhandenes Chlorit (chlorigsaures Salz). — Von den Fremdkörpern a) erhöhen manche die Haltbarkeit der Laugen, vor allem die Alkalien, b) andere verringern sie, vor allem sauer reagierende Stoffe, Neutralsalze in größeren Mengen, Schwermetallverbindungen (die katalytisch wirken), c) andere sind wieder indifferent, wie Neutralsalze in kleineren Mengen. Im allgemeinen wirken diejenigen Stoffe, die die Haltbarkeit der Hypochloritlösungen erhöhen, auf den Bleichprozeß selbst verzögernd, und umgekehrt. Besonders ist zu erwähnen, daß freie unterchlorige Säure nach Foerster und Jorre die Hauptursache der Selbstzersetzung von Bleichlaugen ist; andererseits ist sie in geringen Mengen für das Bleichen selbst notwendig.

Gleichgültig, ob Kalzium- oder Natriumbleichlaugen vorliegen, kann sich die Untersuchung vor allem auf folgende Bestimmungen erstrecken:

1. Die Bestimmung des aktiven Chlors (Hypochlorits, neben etwa vorhandenen Chlorits und freien Chlors),
2. Die Bestimmung der Alkalität (überschüssiges Alkali) bzw. der Azidität (freier unterchloriger Säure),
3. Die Bestimmung der fremden Salze,
4. Die Prüfung auf Erdalkaliverbindungen,
5. Die Bestimmung des Chlorats,
6. Die Prüfung auf freies Chlor.

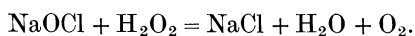
1. Die Bestimmung des aktiven Chlors geschieht nach einer der unter Chlorkalk beschriebenen Methoden, am besten nach der Bunsenschen jodometrischen oder der Penotschen Arsenmethode (s. d.). Ebert und Nußbaum empfehlen für die Praxis die jodometrische Methode in nachfolgender Ausführungsart. Einige Körnchen Jodkalium werden in Wasser gelöst, unter Umrühren 10 ccm Bleichlauge in diese Lösung einfallen gelassen und alsdann ein paar Kubikzentimeter verdünnter Salzsäure (1:2) zugegeben. Die mehr oder weniger gelb, bräunlich oder dunkelrotbraun gefärbte Lösung soll völlig klar sein, andernfalls ist noch Jod-

kalium bis zur Klärung zuzugeben. Das ausgeschiedene Jod wird nun mit Thiosulfatlösung, zuletzt unter Zusatz von etwas ganz dünn gekochtem, frischem Stärkekleister, auf Farblos titriert. Wurde nun zur Titration von 10 ccm Bleichlauge eine Natriumthiosulfatlösung verwendet, die genau 70 g reines Natriumthiosulfat im Liter enthält, so entspricht je 1 ccm dieser Lösung genau 0,01 g aktives Chlor.

2. Die Bestimmung der Alkalität bzw. Azidität.

a) Annähernde Prüfung nach Blattner. Man versetzt 10 ccm der Bleichlauge mit etwas Phenolphthaleinlösung. Tritt dabei keine Rötung ein oder verschwindet sie sofort beim Umschütteln, so ist freie unterchlorige Säure vorhanden. Tritt Rotfärbung ein, die nach etwa 5 Sek. langem Schütteln verschwindet (Hydrolyse des Hypochlorits), so liegt Hypochlorit vor, das höchstens Spuren von freier, unterchloriger Säure oder überschüssigen Alkalis enthält. Bleibt die Rötung dagegen längere Zeit bestehen und verschwindet nur allmählich, so ist mehr oder weniger überschüssiges Alkali zugegen. Im letzteren Falle kann dieses überschüssige Alkali annähernd bestimmt werden, indem 10 ccm der Bleichlauge mit 150 ccm frisch ausgekochtem und wieder abgekühltem dest. Wasser verdünnt, mit Phenolphthalein versetzt und unter Schütteln mit $n/10$ Säure titriert werden, bis nach Zusatz eines Tropfens Säure die Färbung durch 5 Sek. langes Schütteln verschwindet. In diesem Moment ist alles überschüssige Alkali abgesättigt und jedes verbrauchte Kubikzentimeter $n/10$ Säure entspricht 0,0031 g Na_2O . Durch Verwendung von Methylorange bzw. Fällung des Karbonates mit Chlorbarium können weiter Alkalikarbonat und Alkalihydrat unterschieden werden (s. u. Soda).

b) Verfahren von Foerster und Jorre¹. Erheblich genauer ist das nachstehende Verfahren. Zu demselben sind erforderlich: Genau aufeinander eingestellte $n/5$ Lösungen von Ätznatron und Salzsäure, ferner eine etwa 10 proz. Wasserstoffsuperoxydlösung. Mit letzterer wird das gesamte Hypochlorit nach der Gleichung zerstört:

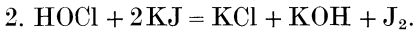
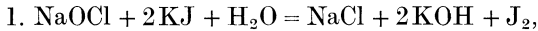


Zu der genau abgemessenen Menge Bleichlauge (etwa 50 ccm) gibt man 2—5 ccm $n/5$ Natronlauge, dann 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd von etwa 10% Gew. (Perhydrol verdünnt) und färbt nun mit Phenolphthalein schwach rot. Alsdann wird mit der $n/5$ Salzsäure bis zur Entfärbung des Indikators titriert. In gleicher Weise ermittelt man die Azidität des Wasserstoffsuperoxydes (ohne Bleichlauge) und bringt den Säuregehalt desselben als Korrektur an. Aus dem Verbrauch an Säure oder Alkali ergibt sich die Azidität oder Alkalität der Bleichlauge. Liegt also genau neutrales Hypochlorit vor, so wird genau soviel Säure wieder nötig sein, wie an Natronlauge ursprünglich zugesetzt war. Ist die Bleichlauge sauer (enthält also freie unterchlorige Säure,) so wird nach dem jeweiligen Grade der Azidität der Bleichlauge mehr oder weniger Alkali verbraucht, immer wird aber zum Zurücktitrieren weniger Säure erforderlich sein, als an Natronlauge zugesetzt war. Enthält die Bleichlauge umgekehrt

¹ Foerster und Jorre, Ztschr. ang. Chem. 1900, S. 181.

überschüssiges Alkali (Soda, Ätznatron), so wird mehr Säure zum Zurücktitrieren gebraucht, als an Alkali zugesetzt war. — Zur Differenzierung des überschüssigen Alkalis (als Soda, Ätznatron usw.) wird nach den an anderer Stelle beschriebenen Verfahren (s. u. Ätznatron, Soda, Seife) z. B. nach dem Chlorbariumfällungsverfahren gearbeitet.

c) Nach Lunge ließe sich auch noch ein Verfahren darauf begründen, daß bei der Einwirkung von Jodkalium auf Hypochlorit 2 Moleküle Basis, bei der Einwirkung von Jodkalium auf unterchlorige Säure nur 1 Molekül Basis frei wird.



Man kann also nach Entfernung des freigewordenen Jods durch Thio-sulfat den Fall 1. von 2. alkalimetrisch unterscheiden. Aber man muß dann die Gegenwart von etwa vorhandenem kohlen-sauren Salz beim Titrieren in Rechnung ziehen.

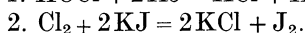
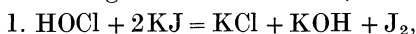
3. Die Bestimmung des Salzgehaltes. Da fremde Salze in größeren Mengen für den Bleichprozeß nachteilig sein können, so ist auch ihre Bestimmung von Interesse. In Frage kommt vor allem der Kochsalzgehalt in Elektrolytbleichlaugen. Indes kommt es in den meisten Fällen der Praxis nicht auf eine exakte Bestimmung an; man wird sich deshalb in der Regel auf die Ermittlung des spez. Gew. mit Hilfe eines genauen Aräometers (Spindelung) beschränken. Aus dem spez. Gew. kann man dann (unter Berücksichtigung des Hypochloritgehaltes und des durch diesen bedingten spez. Gew.) mit hinreichender Sicherheit auf den Salzgehalt schließen. Will man den genauen Chloridgehalt bestimmen, so arbeitet man zweckmäßig nach Lunges Methode. Zuerst wird das bleichende Chlor nach Penot (s. Chlorkalk) festgestellt, wobei alles Hypochlorit in Chlorid und das Arsenit in Arseniat übergeht, welches letzteres wie Kaliumchromat bei der Silbertitration des Chlorids verwendet werden kann. Man braucht also nur den Überschuß des Alkalis annähernd durch Salpetersäure wegzunehmen und mit Silberlösung, eventuell einen aliquoten Teil, zu titrieren, bis der Niederschlag durch Bildung von Silberarseniat rötlich wird. Eine Korrektur wie bei Kaliumchromat ist bei Anwendung von Arseniat nicht nötig. Die Differenz beider Bestimmungen entspricht dem Chloridchlor. Eine gewichtsanalytische Bestimmung des Gesamtchlors ist zeitraubender und kommt seltener in Frage.

4. Die Prüfung auf Kalk und Magnesia. Bisweilen wird es von Interesse sein, zu prüfen, ob in Elektrolytlaugen größere Mengen von Kalk- und Magnesiasalzen zugegen sind. Einen ungefähren Einblick in diese Verhältnisse erhält der praktische Bleicher, wenn er der klaren Bleichlauge etwas Sodalösung zusetzt; aus dem Grade der etwa eintretenden Trübung oder Fällung ersieht man, ob und etwa wieviel Erdalkalisalze vorhanden sind. Im einzelnen können Kalk- und Magnesiasalze nach den an anderer Stelle beschriebenen Verfahren getrennt und quantitativ bestimmt werden.

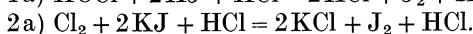
5. Die Bestimmung des Chlorats. Zunächst wird das bleichende oder aktive Chlor nach einem der unter Chlorkalk beschriebenen Ver-

fahren ermittelt (= a %). Alsdann wird Hypochlorit- und Chloratchlor zusammen bestimmt, entweder a) durch Destillation mit konzentrierter Salzsäure im Bunsenschen Chlordestillationsapparat, Auffangen des entweichenden Chlors in Jodkaliumlösung und Titration des ausgeschiedenen Jods nach der bekannten Weise mit Thiosulfat (= b %), oder aber b) durch Kochen mit einer genau bekannten, überschüssigen Menge Ferrosulfatlösung und Zurücktitrieren des Ferrosulfats mit Permanganat (= b %). Die Differenz b—a entspricht dem Chloratchlor.

6. Die Prüfung auf freies Chlor. a) Lunge gründet eine einfache Methode zur Unterscheidung von unterchloriger Säure und freiem Chlor, und weiterhin zur Bestimmung von unterchloriger Säure (gesondert von freiem Chlor) auf der Beobachtung, daß HOCl aus neutraler Jodkaliumlösung Ätzkali frei macht, was bei freiem Chlor nicht zutrifft.



Wenn man von Anfang an eine bestimmte Menge titrierter Salzsäure zusetzt, so wird die Sekundärreaktion zwischen dem KOH und J_2 (der 1. Gleichung) verhindert, und man kann die überschüssige Säure alkalimetrisch feststellen.



Bei unterchloriger Säure wird also auf jedes Molekül derselben ein Molekül Salzsäure neutralisiert, bei freiem Chlor bleibt die zugesetzte Menge Säure unverändert. Im Falle 1a) wird man also, wenn man zuerst mit $\frac{1}{10}$ n. Thiosulfat und dann mit $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge (Methylorange) titriert, von dem ersten doppelt soviel brauchen, als dem Unterschiede zwischen der ursprünglich zugesetzten und der zuletzt wiedergefundenen Salzsäure entspricht (Säureverbrauch); im Falle 2a) wird kein solcher Unterschied auftreten. In den dazwischen liegenden Fällen ist dann das Verhältnis zwischen HOCl und Cl_2 leicht zu berechnen, da für jedes Kubikzentimeter der verschwundenen $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure immer 2 ccm $\frac{1}{10}$ n. Thiosulfat auf Hypochlorit kommen. Die Differenz zwischen dem aktiven Gesamtchlor und dem so ermittelten Hypochloritchlor entspricht dem freien Chlor. Auf freies oder kohlen-saures Alkali braucht nicht Rücksicht genommen zu werden, da in solchen Fällen freies Chlor nicht gut anzunehmen ist.

b) Nach Dienert und Wandenbulke¹ bestimmt man das freie Chlor in Hypochloritlösungen, indem man 5 ccm einer Hypochloritlösung mit dest. Wasser so weit verdünnt, daß die Konzentration des freien Chlors 500 mg Chlor im Liter nicht übersteigt, nach und nach Ammoniumsulfat und einige Kristalle Jodkalium zusetzt und das durch das Chlor in Freiheit gesetzte Jod mit titrierter arseniger Säure titriert. Nimmt man 150 T. Ammoniumsulfat auf 1 T. Chlor zum Titrieren, so wird die Bildung von Jodat verhindert, und man kann das Chlor in alkalischer Lösung direkt mit arseniger Säure bestimmen.

¹ Dienert und Wandenbulke, nach Ztschr. ang. Chem. 1918, II, S. 411.

Natriumnitrit, salpetrinsaures Natrium, Nitrit. $\text{NaNO}_2 = 69$; leicht wasserlöslich. Kleine, leicht lösliche, nicht hygroscopische, gelbliche bis fast schneeweiße Kristalle. Der Gehalt an NaNO_2 in der guten technischen Ware beträgt 96—98%. Seine Verunreinigungen bestehen aus Nitrat, Chlorid, Sulfat und Feuchtigkeit. Den Wert des Produktes bedingt der Gehalt an NaNO_2 ; deshalb wird wohl in den meisten Fällen nur diese eine Bestimmung ausgeführt; nebenbei wird auf weißes Aussehen und Klarlöslichkeit Rücksicht genommen.

Gehaltsbestimmung. a) Chamäleon titration nach Lunge¹. Die direkte Titration einer angesäuerten Nitritlösung mit Chamäleon bis zur Rotfärbung führt zu Verlusten und ergibt zu niedrige Werte. Nach Lunge wird deshalb die Nitritlösung in eine abgemessene Menge von Chamäleonlösung, die mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und auf 40—50° erwärmt ist, einlaufen gelassen, wobei langsam titriert und gut umgeschüttelt werden muß. Das Ende der Reaktion ist eingetreten, sobald die Rosafarbe eben verschwunden ist. Man verwendet z. B. 20 ccm $\frac{1}{2}$ n. Chamäleonlösung, mit Schwefelsäure angesäuert und auf 40—50° erwärmt, und läßt eine Lösung von 1 g Natriumnitrit in 100 ccm aus einer Bürette einlaufen, bis eben Entfärbung eingetreten ist. $5 \text{NaNO}_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{KMnO}_4 = 5 \text{NaNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{MnSO}_4$.

1 ccm $\frac{1}{2}$ n. Chamäleonlösung = 0,01725 g NaNO_2 .

Die Methode ist auf + 0,1% genau. Bei Gegenwart von Ameisensäuren Salzen werden nach Wegner zu hohe Resultate erhalten.

b) Nach Raschig² erhält man noch genauere Ergebnisse, wenn man die Nitritlösung mit einem geringen Überschuß an Chamäleonlösung versetzt, dann erst ansäuert und nach 2 Min. Jodkaliumlösung zusetzt, wodurch eine klare Jodlösung ohne Braunsteinausscheidung entsteht. Die Jodlösung wird durch Thiosulfat unter Zusatz von Stärkelösung zurücktitriert. Man mischt z. B. 50 ccm n/10 Chamäleonlösung mit 34—35 ccm Nitritlösung (5:1000) und setzt dann aus einer Bürette sehr vorsichtig und tropfenweise unter Umschütteln 20 ccm n/5 Schwefelsäure ohne Erwärmen zu. Nach 2—3 Min. fügt man 5 ccm einer 10 proz. Jodkaliumlösung zu und titriert den Jodüberschuß mit n/10 Thiosulfatlösung zurück, wobei man zweckmäßig nicht mehr als 1—3 ccm der letzteren verbrauchen sollte. Schließlich stellt man den Wirkungswert der Thiosulfatlösung gegen Chamäleonlösung fest, indem man 1—3 ccm n/10 Permanganatlösung unter denselben Verhältnissen nach Zusatz von Jodlösung usw. mit der Thiosulfatlösung titriert, ohne eine besondere Titerstellung der Jodlösung vorzunehmen.

c) Nach der Methode der Vereinigten deutschen Nitritfabrikanten³, die in Handelskreisen am meisten eingeführt sein dürfte, wird zunächst der ungefähre Gehalt festgestellt und dann fast die gesamte nötige Menge Chamäleonlösung zu der angesäuerten Nitritlösung auf einmal zugegeben, um nur die letzten Reste salpetriger Säure abzutitrieren.

¹ Lunge, Ztschr. ang. Chem. 1891, S. 629; Chem.-Ztg. 1904, S. 501.

² Raschig, Berl. Ber. 1905, S. 3913.

³ Privatmitteilung.

100 g Nitrit werden zu 1 l gelöst, von dieser Lösung werden wiederum 100 ccm zu 1 l verdünnt (= 10 g Salz in 1 l, oder 1 ccm Lösung = 0,01 g Salz). Die zur Verwendung kommende Lösung von Kaliumpermanganat ist so eingestellt, daß 100 ccm derselben genau 1 g NaNO_2 entsprechen¹, also die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter direkt die Prozente NaNO_2 angibt. Zur endgültigen Analyse werden 100 ccm der Nitritlösung (= 1 g Salz) mit Wasser zu 1 l verdünnt, die durch Vorprüfung festgestellte Menge der Kaliumpermanganatlösung hinzugegeben, dann mit reiner Schwefelsäure stark angesäuert und nach jedesmaliger Entfärbung tropfenweise noch so viel Chamäleonlösung hinzulaufen gelassen, bis eine schwache, mindestens 3 Min. bleibende Rötung entsteht.

Je 1 ccm Chamäleonlösung = 1% NaNO_2 .

d) Sulfanilsäuremethode. Von Schultz, Vaubel² u. a. wird die Titration mit sulfanilsaurem Natron empfohlen. Sie steht bezüglich Einfachheit der Chamäleonmethode nach. 14,4375 g sulfanilsaures Natron werden zu 250 ccm gelöst. Von dieser Lösung entspricht je 1 ccm 0,01725 g NaNO_2 . 50 ccm der Lösung werden auf 250 ccm verdünnt, mit 10 ccm Salzsäure versetzt und mit Nitritlösung (etwa 20 g im Liter) titriert, bis Jodkaliumstärkepapier gebläut wird. Hierbei ist der Moment maßgebend, wo beim Auftropfen die Reaktion sofort eintritt und einige Min. anhält. Die zur Anwendung gelangende Stärkelösung muß frisch sein. Zur Darstellung eines reinen Sulfanilates wird mehrmals umkristallisiertes, zwischen Fließpapier gut getrocknetes, sulfanilsaures Natrium 2 Tage im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Nach Muhlert³ kann die Sulfanilsäure mit Vorteil durch die Amidobenzoësäuren ersetzt werden. Der Endpunkt der vollkommenen Diazotierung ist sehr scharf, die Diazoverbindungen sind beständig, und die Amidobenzoësäuren sind leicht rein zu erhalten und in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich. Von den drei Isomeren dürfte die o-Amidobenzoësäure, die Anthranilsäure, am leichtesten rein im Handel zu haben und deshalb die geeignetste sein.

Natriumphosphat, phosphorsaures Natron (Kuhkotsalz). $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O} = 358,24$. Das gewöhnliche Natronphosphat des Handels ist das sekundäre, einfachsaure oder Dinatriumphosphat. Für wenige Zwecke wird auch das tertiäre, normale, gesättigte oder Trinatriumphosphat (Na_3PO_4), sowie das Pyrophosphat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$) gebraucht. Das Produkt kommt in kleineren bis größeren, leicht verwitternden Kristallen von sehr verschiedener Reinheit in den Handel.

100 T. Wasser lösen:

bei 15° rund 5, bei 100° rund 100 T. wasserfreies Salz.

Gehalt und spez. Gew. der wässer. Lösungen an wasserhalt. Salz (Schiff).

%:	2	4	6	8	10	12
spez. Gew.:	1,0083	1,0166	1,025	1,0322	1,0418	1,0503

¹ Eine solche Lösung würde 9,1611 g chemisch reines KMnO_4 im Liter enthalten.

² Vaubel, Ztschr. Farben- u. Textil-Ch. 1902, S. 37, 149, 339.

³ Muhlert, Ztschr. ang. Chem. 1921, S. 448.

Verhalten zu Indikatoren. Die dreibasische Phosphorsäure gibt mit Methylorange die Neutralreaktion, wenn das erste Wasserstoffatom gesättigt ist, also die Verbindung NaH_2PO_4 entstanden ist. Sie verhält sich gegen diesen Indikator also wie eine einbasische Säure, während sie gegenüber Phenolphthalein zweibasisch ist, d. h. der Farbenumschlag bei der Bildung von Na_2HPO_4 eintritt. Lackmus ist bei Phosphaten unbrauchbar.

Die Basizität des Salzes kann demnach azidimetrisch mit Phenolphthalein einerseits und mit Methylorange andererseits bestimmt werden. Das Handelsprodukt enthält in der Regel etwas tertiäres Salz und reagiert dann gegen Phenolphthalein deutlich alkalisch. Titriert man also mit Normalsäure bis zur Entfärbung des Phenolphthaleins, so erhält man $\frac{1}{3}$ des als Na_3PO_4 gebundenen Natriums. 1 ccm n. Säure = 0,031 g Na_2O tertiär. Setzt man nun zu der entröteten Flüssigkeit Methylorange zu, so reagiert das sekundäre Natriumphosphat, Na_2HPO_4 , gegen diesen Indikator alkalisch. Titriert man jetzt mit n. Säure weiter, so bleibt die Lösung gelb, bis alles sekundäre Salz in das primäre NaH_2PO_4 übergeführt ist und schlägt dann in Rot um. Man erhält so die Hälfte des als Na_2HPO_4 gebundenen Natriums: 1 ccm n. Säure = 0,031 g Na_2O sekundär. Würde das Salz kein tertiäres, sondern primäres Phosphat enthalten, so würde einerseits Phenolphthalein nicht gerötet, andererseits Methylorange nicht gelb, sondern gleich rot gefärbt werden. Man könnte dann das primär gebundene Natrium direkt mit n. Lauge bis zur Gelbfärbung von Methylorange und bis zur Rotfärbung des Phenolphthaleins titrieren. Die stehenden Phosphatbäder bei der Seidenschwörung werden allmählich saurer, indem die Seide kleine Mengen Salzsäure in die Bäder verschleppt. Diese Bäder müssen dann durch Alkalizusatz bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein auf die ursprüngliche Basizität gebracht werden.

Nach Smith¹ verfährt man noch genauer, indem man wie folgt arbeitet. Tritt auf Zusatz von Phenolphthalein keine Rosafärbung ein, so sind Triphosphat und Soda nicht anwesend. Dann wird die Lösung auf 55° erwärmt und nach Zugabe von etwas Kochsalz mit n. Natronlauge bis schwachrosa titriert. Die zu diesem Endpunkt A verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter wird mit a bezeichnet. Nunmehr titriert man mit n. Salzsäure und Methylorange zurück bis zu dem zweiten Endpunkt B mit einem Verbrauch von b ccm zwischen A und B. Ist nur Di- und Monophosphat oder Monophosphat und Phosphorsäure oder nur einer dieser Körper vorhanden, so entspricht, wenn a größer ist als b, die Menge $a-b$ der Phosphorsäure und b dem Monophosphat. Wenn b größer ist als a, so ist $b-a =$ Diphosphat und $a =$ Monophosphat. Ist $a = b$, so ist jedes gleich der Monophosphatmenge, während, wenn $a = 2b$, nur Phosphorsäure vorliegt. — Um alle Gemische von Phosphorsäure und deren Alkalisalze sowie etwa vorhandenes Karbonat und Natriumoxyd bestimmen zu können, wird noch eine dritte Titration ausgeführt, indem man noch eine etwa gleichgroße Menge Salzsäure wie b (b') zugibt und 15 Min. stark kocht. Dadurch gehen alle Metaphosphate in die Orthoform über und gleichzeitig werden alle Karbonate zerstört. Man kühlt wieder auf 55° ab und titriert mit n. Natronlauge bis zum Endpunkt B mit b' ccm zurück und schließlich weiter bis zu einem dritten Punkt C, wo die Rosafärbung des Phenolphthaleins wieder auftritt, c ccm. b' ist praktisch, außer bei Gegenwart von Polyphosphaten, fast gleich b'. Fällt C wieder zusammen mit

¹ Smith, J. Soc. Chem. Ind. 1917, S. 415. Ztschr. ang. Chem. 1918, S. 311.

B, so sind Metaphosphate und Karbonate nicht vorhanden. Wenn c größer ist als b , so liegt Metaphosphat vor, während bei Anwesenheit von Karbonaten, die sich im Triphosphat fast immer vorfinden, c kleiner als b sein wird. In letzterem Falle, wenn auch a kleiner als b ist, ergibt sich: $\text{Na}_3\text{PO}_4 = a + c - b$; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 = b - a$ und $\text{Na}_2\text{CO}_3 = b - c$. Sind keine Karbonate vorhanden, und ist a größer als b , so wird $\text{Na}_3\text{PO}_4 = b$ und $\text{Na}_2\text{O} = \frac{1}{2}(a - b)$ sein. Ist bei Gegenwart von Kohlensäure a größer als b , so berechnet sich $\text{Na}_2\text{CO}_3 = b - c$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 = c$ und $\text{Na}_2\text{O} = \frac{1}{2}(a - b)$.

Die Hauptverunreinigungen des Natronphosphates bestehen aus Sulfat, Chlorid und Karbonat, welche den Wert eines Phosphates oft recht erheblich herabsetzen. Feubel¹ fand auch Verunreinigungen durch arsensaures Natron. Gute Handelsware enthält meist 98% $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$ oder etwa 19,4—19,5% P_2O_5 . Der theoretische Gehalt des reinen Salzes = 19,83% P_2O_5 .

Gehaltsbestimmung. Zur Wertbestimmung eines Natronphosphates gehört (außer der Klarlöslichkeit, Farblosigkeit und Basizität) der Gehalt an Phosphorsäure.

a) Als pyrophosphorsaure Magnesia². (Bei Abwesenheit von alkalischen Erden, Schwermetallen usw.) 25 g Salz werden zu 1 l gelöst, 20 ccm (0,5 g Salz) der klaren, eventuell filtrierten Lösung mit etwas Salzsäure, einem großen Überschuß Magnesiamixtur (55 g kristallisiertes Magnesiumchlorid und 105 g Ammoniumchlorid zu 1 l gelöst) und 10 bis 20 ccm gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt. Darauf wird bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Nun läßt man 2 $\frac{1}{2}$ proz. Ammoniak unter beständigem Umrühren langsam zufließen, bis der Niederschlag anfängt sich abzuscheiden, und reguliert dann den Ammoniakzufluß so, daß etwa 4 Tropfen pro Minute der Lösung zugesetzt werden. Entsteht eine milchartige Trübung, so muß diese in Salzsäure wieder gelöst werden. Man muß also sehr darauf achten, daß der zuerst ausfallende Niederschlag kristallinisch ist³. In dem Maße, wie der Niederschlag sich ausscheidet, beschleunigt man den Zufluß des Ammoniaks, bis die Flüssigkeit nach Ammoniak riecht. Nun läßt man erkalten, fügt dann $\frac{1}{5}$ des Flüssigkeitsvolumens an konzentriertem Ammoniak hinzu und kann schon nach 10 Min. filtrieren. Der Niederschlag wird mit 2 $\frac{1}{2}$ proz. Ammoniak dreimal durch Dekantation, dann auf dem Filter gewaschen, zuletzt bei 100° getrocknet, gegläht und gewogen. Noch besser ist es, den Niederschlag durch einen Gooch-Neubauer-Tiegel zu filtrieren. Das so erhaltene Magnesiumpyrophosphat ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) muß absolut weiß sein.

$$1 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,6379 \text{ g P}_2\text{O}_5.$$

Nötigenfalls kann das Pyrophosphat durch Lösen in überschüssiger Salzsäure und Erhitzen auf dem Wasserbade (3—4 Std.) — wobei die Pyrophosphorsäure in die Orthosäure übergeht — und Wiederfällen gereinigt werden.

¹ Feubel, Färb.-Ztg. 1912, S. 235.

² Treadwell, II. Methode von Schmitz. S. a. Winkler, Ztschr. ang. Chem. 1919, S. 99.

³ Unter diesen Bedingungen wird stets $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ zur Fällung gebracht. Unter anderen Bedingungen bildet sich zum Teil $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$.

b) Wie a) nach voraufgegangener Fällung als Ammonphosphormolybdat. Bei Anwesenheit von alkalischen Erden, schweren Metallen, oder bei sehr geringen Mengen Phosphorsäure ist es nötig, die Phosphorsäure zunächst als Ammonphosphormolybdat zu fällen. Hierzu eignet sich vorzüglich die Methode von Woy¹. Dieselbe ist immer anwendbar, wenn die Phosphorsäure als Orthosäure vorliegt, auch bei Gegenwart beliebiger Metalle. Kieselsäure, organische Substanz (Weinsäure, Oxalsäure) und merkliche Mengen Chloride dürfen nicht zugegen sein. Auf 1 g P_2O_5 müssen ferner mindestens 11,6 g HNO_3 angewandt werden. Woy bedient sich folgender Lösungen: 1. 120 g Ammonmolybdat zu 4 l gelöst (1 ccm fällt 0,001 g P_2O_5), 2. 340 g Ammonnitrat zu 1 l, 3. Salpetersäure 1,153 spezifisches Gewicht oder 25proz., 4. 200 g Ammonnitrat und 160 ccm Salpetersäure zu 4 l als Waschwasser. 50 ccm Lösung mit höchstens 0,1 g P_2O_5 werden zu 400 ccm verdünnt, mit 30 ccm Ammonnitratlösung und 10—20 ccm Salpetersäure versetzt und bis zum Blasenwerfen erhitzt. In diese heiße Lösung werden 120 ccm ebenso erhitzte Ammonmolybdatlösung in dünnem Strahle unter stetem Umschwenken eingegossen. Das gelbe Ammoniumphosphormolybdat,



scheidet sich augenblicklich quantitativ ab. Man schwenkt 1 Min. um, läßt $\frac{1}{4}$ Std. stehen, gießt die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter, dekantiert mit 50 ccm heißer Waschflüssigkeit (4.), löst den Niederschlag hierauf in 10 ccm 8proz. Ammoniak, fügt 20 ccm Ammonnitrat, 30 ccm Wasser und 1 ccm Ammonmolybdat hinzu, erhitzt bis zum Blasenwerfen und setzt 20 ccm heiße Salpetersäure tropfenweise unter Umschwenken zu. Der Niederschlag scheidet sich wieder ab und ist nunmehr rein. Nach 10 Min. wird filtriert, dann in warmem, $2\frac{1}{2}$ proz. Ammoniak gelöst und die Lösung mit Salzsäure so lange versetzt, bis der entstehende gelbe Niederschlag sich nur langsam wieder löst. Nun fügt man nach Schmitz (a) einen Überschuß saurer Magnesiamixtur hinzu und erhitzt zum Sieden. Nach Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthalein läßt man unter beständigem Umrühren etwa $2\frac{1}{2}$ proz. Ammoniak schnell bis zur schwachen Rötung zufließen und erkalten, fügt dann $\frac{1}{3}$ des Volumens an konzentriertem Ammoniak hinzu und kann schon nach 10 Min. filtrieren usw. wie bei a).

c) Als Ammonphosphormolybdat nach Finkener. Der nach b) abgeschiedene gelbe Niederschlag wird durch einen Goochtiiegel filtriert, mit der Waschflüssigkeit (b4.) gewaschen, bis das Filtrat mit Ferrozyankalium keine Braunfärbung mehr erzeugt, in einem Luftstrome bei 160° (Paulscher Trockenschrank) bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen. Die so erhaltene Verbindung hat die Zusammensetzung $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12 MoO_3$ und enthält theoretisch 3,784% P_2O_5 . Durch Multiplikation des gefundenen Gewichtes mit 0,03753², also nicht genau theoretisch, wird die vorhandene Menge P_2O_5 erhalten.

¹ Woy, Chem.-Ztg. 1897, S. 442 und 469. Treadwell, II, a. a. O.

² Finkener benutzt den Faktor 0,03794; Hundeshagen und Treadwell 0,03753.

d) Schnellmethode nach Schultze¹. Sie beruht auf der Alkaliabsorption des Ammonphosphormolybdates nach folgender Gleichung: $2(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 + 23\text{K}_2\text{O} = 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 23\text{K}_2\text{MoO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Wenngleich der Reaktionsverlauf nicht genau in diesem Sinne verläuft, so läßt sich darauf dennoch eine praktisch genaue Methode aufbauen. 0,25 g Salz entsprechende Lösung wird nach b) als Ammonphosphormolybdat gefällt, einmal mit 1% Salpetersäure haltendem Wasser, dann zweimal mit kaltem Wasser dekantiert, filtriert und bis zur neutralen Reaktion im Filtrate (6—8maliges Aufspritzen) gewaschen. Der Trichter wird alsdann auf den Erlenmeyer, in welchem sich der Niederschlag zuerst befand, zurückgesetzt, das Filter durchstoßen, der Niederschlag in den Erlenmeyer gespritzt und das Filter gleichfalls in denselben gegeben. Zu dem Niederschlage im Erlenmeyer werden 25 ccm n. Kalilauge (genauestens gegen Phosphorsäurelösung eingestellt) zulaufen gelassen, bis zur Lösung des Niederschlages umgeschwenkt, Phenolphthaleinlösung zugesetzt und mit n. Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert (a ccm). 25—a, mit dem für die Kalilauge festgestellten Phosphorsäurefaktor multipliziert, ergibt den Phosphorsäuregehalt. Bei n. Kalilauge beträgt der Faktor 0,003—0,0031.

Je 1 ccm verbrauchte n. Kalilösung = 0,00305 g P_2O_5 .

Technische Untersuchung der Phosphatbäder der Seidenfärbereien (nach Ley²). Die Phosphatbäder der Seidenfärbereien sind stehende Bäder mit einem Gehalt von meist 130—150 g krist. Phosphat im Liter, mitunter von 200 : 1000. Die technische Untersuchung derselben erstreckt sich auf a) den Phosphorsäuregehalt, b) Sodagehalt, c) Zinngehalt, d) sonstige Verunreinigungen.

a) Außer den angegebenen Bestimmungen der Phosphorsäure ist folgende Betriebsmethode in Gebrauch. 25 ccm Phosphatbad von etwa 50° C werden mit 25 ccm dest. Wasser verdünnt und gegen Methylorange mit n. Schwefelsäure bis zur Rosafärbung titriert und aufgeköcht. Nach dem Erkalten fügt man Phenolphthaleinlösung (nicht mehr als einen Tropfen) zu und titriert mit n. Natronlauge bis zur Rosafärbung zurück. Je 1 ccm n. Natronlauge = 0,35824 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{aq}$, bzw. 0,14205 g Na_2HPO_4 wasserfrei.

b) Die Differenz zwischen dem Säureverbrauch gegen Methylorange und dem Laugenverbrauch gegen Phenolphthalein nach a) entspricht dem Gehalt des Bades an Soda, Bikarbonat u. ä. Berechnet wird in der Regel auf wasserfreie Soda, wobei die Differenz von je 1 ccm n. Säure = 0,053 g Na_2CO_3 bzw. 0,143 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{aq}$ entspricht. Nach Ley fällt der so ermittelte Gehalt an Soda in alten Bädern immer höher aus, als an Soda zugesetzt worden war, weil sich die Bäder je nach der Arbeitsweise mit mehr oder weniger Bikarbonat anreichern.

c) Zinngehalt. 10 ccm Bad werden mit 5 ccm Schwefelnatriumlösung (1 : 5) versetzt und 2—3 Min. gekocht. Nach dem Abkühlen wird bis zur stark sauren Reaktion Salzsäure zugesetzt. Das mit reichlichem Schwefel verunreinigte Zinnsulfid wird abfiltriert, getrocknet, geglüht, der Glührückstand mit etwas Salpetersäure abgeraucht und nochmals geglüht. Beim direkten Einleiten von Schwefelwasserstoff in das angesäuerte Phosphatbad wird das Zinn selbst bei stundenlangem Einleiten nur unvollkommen abgeschieden.

d) Kochsalzgehalt. 5 ccm Bad werden mit Wasser verdünnt, mit Salpetersäure stark angesäuert, mit 10—20 ccm $\frac{1}{10}$ n. Silbernitratlösung sowie mit etwas Eisenalaunlösung versetzt und mit $\frac{1}{10}$ n. Rhodanamonlösung bis zur bleibenden Rotfärbung zurücktitriert. Die zugesetzte Menge Silberlösung, abzüglich der verbrauchten Menge Rhodanlösung, entspricht der zur Absättigung des Chlors verbrauchten Menge Silberlösung (Volhards Verfahren, s. S. 89).

¹ Schultze, Chem.-Ztg. 1905, S. 509.

² Ley, Die neuzeitliche Seidenfärberei.

Der Sulfatgehalt wird in bekannter Weise durch Fällung mit Chlorbarium bestimmt (s. S. 85).

Salpetrige Säure wird nachgewiesen, indem eine Probe mit Schwefelsäure angesäuert und mit Jodzinkstärkelösung versetzt wird, wobei bei Gegenwart von salpetriger Säure Blaufärbung auftritt.

Ammoniak wird in bekannter Weise mit Neßlers Reagens nachgewiesen.

Arsen. 1 ccm Bad wird mit 5 ccm Bettendorfs Reagens (Zinnsalz in Salzsäure, s. S. 11) versetzt und $\frac{1}{2}$ —1 Std. stehen gelassen. Bei Anwesenheit von Arsen tritt bräunliche Färbung oder dunkler Niederschlag auf.

Die Betriebsphosphatbäder sollen möglichst farblos (durch Seidenbast und unreine Wässer sind sie mitunter gelblich bis gelbbraun gefärbt) und klar sein. Eine Trübung kann von Rohseiden herrühren und ist dann harmlos. Weniger harmlos ist die durch Ausscheidung von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia verursachte Trübung, die die zu behandelnde Seide trüben kann. Noch nachteiliger können Trübungen des Phosphatbades auf die Seide einwirken, die auf ausgeschiedenes Zinnphosphat zurückzuführen sind. Bis zu einem Betrage von $1\frac{1}{2}$ —2% Zinn können Phosphatbäder in Lösung halten; steigt der Zinngehalt darüber, so treten leicht Ausscheidungen von Zinnphosphat ein, die die Seide schädigen und trüben können. — Bäder von 5—7⁰ Bé sollen etwa 130—150 g krist. Natronphosphat im Liter enthalten. Die Alkalität soll mindestens derjenigen des frischen Dinatriumphosphates entsprechen. Um diese Alkalität zu erhalten, muß den Betriebsbädern nach Gebrauch Soda zugesetzt werden, deren Menge von der Art der Erschwerung abhängt, im allgemeinen etwa 1% vom Gewicht der gepinkten Seiden. Der Zusatz von Ammoniak anstatt Soda hat sich nicht bewährt, weil Ammoniumphosphat angeblich mehr Zinn von der Faser abzieht. Eigentümlicherweise geben alte Phosphatbäder vielfach sowohl die Reaktion auf salpetrige Säure (Jodzinkstärke), als auch die Salpeterreaktion mit Diphenylaminschwefelsäure, ohne daß zu ersehen ist, woher diese Körper stammen (Eisengehalt ist z. B. ausgeschlossen). Ein Zinngehalt der Phosphatbäder über 0,1% bei Strang- und über 0,2% bei Stückerschwerung ist nach Ley zu verwerfen und soll auf die Haltbarkeit der Seide sehr nachteilig wirken. Sowohl die Alkalität der Phosphatbäder als auch die Höhe der Pinkzüge sollen die Anreicherung des Bades mit Zinn beschleunigen. Phosphatbäder mit Zinngehalten, die über die genannte Grenze hinausgehen, müssen regeneriert werden. Chloride und Sulfate wirken nicht unmittelbar schädlich auf die Seide ein, verschleiern aber den wirklichen Phosphatgehalt bei dem üblichen Spindeln der Lösungen und müssen von Zeit zu Zeit kontrolliert werden. Arsenhaltiges Phosphat ist wegen der Giftigkeit mit Vorsicht zu verwenden, möglichst zu verwerfen. Der Phosphatierprozeß bildet die Grundlage für das Auftreten der verschiedensten Fehler und Flecke in der Ware und ihm sollte besondere Beachtung gewidmet werden.

Wasserglas, Natronwasserglas, Natriumsilikat. Gemisch von $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ und $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$. Das feste Handelsprodukt stellt weißliche glasartige Stücke dar; durch Eisengehalt ist es häufig grünlich (Eisenoxydul) oder graugelb (Eisenoxyd) gefärbt. Das feste Glas kommt, weil nicht unmittelbar löslich, für die Färberei nicht direkt in Betracht, sondern die wässrige, sirupartige Lösung von meist 37—40⁰ Bé. Die Lösungen müssen unter Luftabschluß aufgehoben werden, da sich unter dem Einfluß der Luftkohensäure, besonders in Betriebsbädern, gallertartige Kieselsäure abscheidet.

Bei der Beurteilung eines Wasserglases kommt es an auf: Gesamtkieselsäure, gebundenes Natron, Verunreinigungen wie Unlösliches, Kochsalz, Neutralsalze. Das Wasserglas soll ferner möglichst klar, farblos und in Wasser klar löslich sein. Der Kieselsäuregehalt der 38grädigen Lösung soll 25% betragen, das Gesamtalkali etwa $\frac{1}{3}$ der Kieselsäure ausmachen. Vor allem wichtig erscheint dieses Verhältnis von Kieselsäure zu gebun-

denem Natron, weil der Wirkungswert davon abhängt. Man kann im allgemeinen das Verhältnis von SiO_2 zu gebundenem $\text{Na}_2\text{O} = 3,3 : 1$ als normal annehmen, d. h. man kann von einem Ia Wasserglas verlangen, daß der Kieselsäuregehalt etwa das $3\frac{1}{3}$ fache des Na_2O -Gehaltes beträgt. Ein solches Wasserglas stellt ein Gemisch von Natriumtri- und Natriumtetrasilikat¹ dar; es hält sich zwar in den Gebrauchsbädern weniger gut als ein alkalireicheres, dafür ist seine Wirkung, speziell diejenige der Kieselsäureabgabe an die Faser bei der Seidenschwemmung, eine um so günstigere. Der Kieselsäuregehalt des handelsüblichen Wasserglases von 38° Bé beträgt etwa 25,5% SiO_2 , der Natrongehalt etwa 7,7% Na_2O .

Gebundenes + freies Alkali. 15—20 g Wasserglas werden zu 500 ccm gelöst. Die Lösung sei absolut klar und setze auch bei mehrtägigem Stehen nicht ab. 100 ccm der Lösung werden mit n. Salz- oder Schwefelsäure (Methylorange) titriert.

1 ccm n. Säure = 0,031 g Na_2O , bzw. 0,04 g NaOH.

Kieselsäure. Weitere 100 ccm der Stammlösung werden mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure in der Platinschale zersetzt, auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, mit konzentrierter Salzsäure und zweimal mit Wasser befeuchtet und eingedampft, zuletzt $1\frac{1}{2}$ —2 Std. im Trockenschranke bei 110—120° C getrocknet, mit warmer, ganz verdünnter Salzsäure (1—2 Tropfen konzentrierte Salzsäure auf 1 l Wasser) aufgenommen, filtriert, gut ausgewaschen, getrocknet, stark geglüht und gewogen = SiO_2 . Als Probe auf die Reinheit der Kieselsäure kann diese mit reiner Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht werden. Bei Wiederholung dieser Operation etwa zurückbleibende, nichtflüchtige Bestandteile werden von dem anfänglich als Kieselsäure gefundenen Wert in Abzug gebracht.

Kochsalz, Neutralsalze. Das Filtrat von der Kieselsäure wird mit Ammoniak, kohlen-saurem Ammonium und oxalsaurem Ammonium versetzt, auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt, 24 Stunden stehen gelassen, filtriert (Eisen, Tonerde, Kalk) und eingedampft; die Ammonsalze werden alsdann durch schwaches Glühen verjagt, der Rückstand bis zum konstanten Gewicht schwach geglüht und gewogen = NaCl u. ä. Nach Abzug des zu berechnenden, aus der Natronbase des Wasserglases durch Neutralisation mit Salzsäure (Alkalitätsbestimmung) entstandenen Kochsalzes wird das überschüssige Kochsalz ermittelt.

Verunreinigungen. Außer den erwähnten Verunreinigungen (Wasserunlösliches und Chloride) finden sich in der technischen Ware mitunter beträchtliche Mengen von Soda, Eisen-, Tonerde (Aluminat), ferner geringe Mengen Phosphorsäure und Sulfate der Alkalien, die auf gewöhnliche analytische Weise ermittelt werden. Von diesen Verunreinigungen werden in der Regel nur Kochsalz und Tonerdeverbindungen in größeren Mengen im Wasserglas vorgefunden. Ley fand z. B. bis zu 6,5% Kochsalz und bis zu 2,6% wasserfreie Tonerde.

¹ Das Verhältnis von SiO_2 zu Na_2O in den verschiedenen Natriumsilikaten beträgt z. B. bei Monosilikat, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 = 0,97 : 1$; bei Disilikat, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 = 1,95 : 1$; bei Trisilikat, $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7 = 2,92 : 1$; bei Tetrasilikat, $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 = 3,89 : 1$; bei Pentasilikat, $\text{Na}_2\text{Si}_5\text{O}_{11} = 4,86 : 1$.

Freies Alkali. Früher wurde bei Wasserglas auch das freie Alkali bestimmt¹. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß diese Prüfung zwecklos und anzweifelbar ist und daß das Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ die Alkalität ausreichend zum Ausdruck bringt. Nach dem Verfahren von Heermann, das in der Praxis doch zum Teil noch ausgeführt wird, wird das Silikat mit Chlorbarium gefällt und im Filtrate das freie Ätznatron titrimetrisch bestimmt. Es gleicht im Grundsätze dem Verfahren von Heermann zur Bestimmung des freien Alkalis in Seifen (s. daselbst). 10 g Wasserglas werden in einem 250-ccm-Meßkolben in etwa 100 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit einer konzentrierten Lösung von 10 g Chlorbarium in Wasser unter fortwährendem Schütteln in dünnem Strahl versetzt. Hierbei werden Silikat und Karbonat als Barytsalze gefällt, während das freie Ätznatron in Lösung bleibt. Nach Auffüllung auf 250 ccm wird filtriert, und nach Verwerfung des ersten Aufgusses werden 100 ccm des Filtrates mit $n/10$ Säure gegen Phenolphthalein titriert. 1 ccm verbrauchte $n/10$ Säure = 0,004 g freies NaOH.

Borax, Natriumborax. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O} = 381,44$; L. k. W. = 6 : 100; L. h. W. = 200 : 100. Der Borax kommt in weißen Kristallen mit Kristallwasser oder als weißes Pulver ohne Kristallwasser² in den Handel. Der Rohborax enthält neben Chloriden und Sulfaten beträchtliche Mengen unlöslicher Bestandteile; außerdem die Verunreinigungen der Rohborsäure: Eisenoxyd, Tonerde, Kalk, Magnesia, Kieselsäure und organische Stoffe. In der Färberei wird nur der raffinierte Borax (aber auch nur wenig) angewandt, welcher meist von guter Beschaffenheit ist.

100 T. Wasser lösen krist. Borax (mit $10\text{H}_2\text{O}$)

bei t°:	0	10	20	40	60	80	100°
T. krist. Salz:	2,83	4,65	7,88	17,9	40,43	76,2	201,43.

Gehaltsbestimmung. Nach der Methode von Jörgensen³ werden 30 g des Salzes zu 1 l gelöst. In 50 ccm der klaren Lösung bestimmt man mit Hilfe von Methylorange und $1/2$ n. Säure das Alkali. Zu dieser gegen Methylorange neutralen Lösung, welche nunmehr alle Borsäure in freiem Zustande enthält, werden 2–3 Tropfen Phenolphthaleinlösung und 50 ccm Glycerin zugesetzt, und nun wird mit $1/2$ n. Lauge bis zur Rotfärbung titriert. Man setzt nun so lange je 10 ccm Glycerin und $1/2$ n. Lauge zu, bis ein erneuter Glycerinzusatz die Violettfärbung nicht mehr zum Verschwinden bringt. Jedes verbrauchte Kubikzentimeter $1/2$ n. Lauge entspricht 0,0175 g B_2O_3 , bzw. 0,09554 g kristallisiertem Borax.



Natriumperborat, Perborat⁴. $\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} = 154$; L. k. W. = 2,5 : 100; 10,4% aktiver Sauerstoff. Durch die Versuche von Riesenfeld

¹ Heermann, Chem. Ztg. 1904, S. 879.

² Sogenannter „gebrannter Borax“, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 202,1$, wird seltener verwendet.

³ Jörgensen, Ztschr. ang. Chem. 1897, S. 5, modifiziert von Hörig und Spitz, Ztschr. ang. Chem. 1896, S. 549; Ztschr. anal. Chem. 1903, S. 119.

⁴ Über Darstellung s. a. Bosshard und Zwicky, Ztschr. ang. Chem. 1912, S. 938. Zeitweise wird auch Perkarbonat mit 10% akt. O technisch hergestellt.

ist erwiesen, daß das Natriumperborat ein Additionsprodukt von Borat und Wasserstoffsuperoxyd ist. Weißes Kristallpulver. Im reinen (frei von Chlor und Schwermetallen) und trockenen Zustande ist das Produkt sehr gut haltbar. Die wässerige Lösung entwickelt langsam Sauerstoff, beim Erhitzen schnell. Dabei zerfällt das Perborat in Borat und Sauerstoff: $\text{NaBO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$. Katalysatoren beschleunigen den Zerfall, insbesondere Kupfer- und Manganverbindungen. Andere Salze, z. B. Natriumpyrophosphat, Wasserglas u. a. m., schützen mehr oder weniger vor dem Zerfall, spielen die Rolle der sogenannten Stabilisatoren oder Antikatalysatoren. Es wird als mildes Bleichmittel, Ersatz für Wasserstoffsuperoxyd, verwendet (Enka IV des Handels). Insbesondere findet es weitgehende Verwendung als Zusatz zu Waschpulvern und Seifenpulvern (Persil u. a.).

Perborax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_8$, enthält nur etwa 4% aktiven Sauerstoff und ist mit dem weit höherwertigen Perborat nicht zu verwechseln.

Die Gehaltsbestimmung¹ erstreckt sich meist nur auf den Gehalt an aktivem Sauerstoff. 0,2—0,5 g Perborat werden in 100 ccm lauwarmem bis 50—60° warmem Wasser gelöst, stark mit Schwefelsäure (etwa 20 ccm 25proz. Schwefelsäure) angesäuert und mit n/10 Chamäleonlösung titriert. Je 1 ccm n/10 Chamäleonlösung = 0,0008 g aktiver Sauerstoff = 0,003904 g $\text{Na}_2\text{O}_2 = 0,007704$ g $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; $20 \text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 + 8 \text{KMnO}_4 + 17 \text{H}_2\text{SO}_4 = 8 \text{MnSO}_4 + 4 \text{K}_2\text{SO}_4 + 17 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 20 \text{O}_2$.

Die Gehaltsbestimmung von Perborat in Seifenpulvern u. ä. Erzeugnissen (s. a. u. Seifen) wird entweder durch unmittelbare Titration der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit Kaliumpermanganat oder nach Abscheidung der Fettsäure ausgeführt. Letzteres Verfahren ist genauer. Grün und Jungmann² schütteln die Fettsäure mit Tetrachlorkohlenstoff aus und titrieren den wirksamen Sauerstoff jodometrisch. Die jodometrische Titration hat besonders bei saponinhaltigen Präparaten den Vorteil, daß der zähe Saponinschaum nicht störend wirkt. Fuhrmann löst eine abgewogene Menge des Präparates in einem besonderen Fläschchen mit 100 ccm Wasser, versetzt mit 10 ccm Chloroform und dann mit 30 ccm 10proz. Schwefelsäure und säuert an. Die abgeschiedene Fettsäure wird durch Umschütteln in dem Chloroform gelöst, das sich zu Boden setzt. Nach kurzer Zeit wird die Chamäleonlösung titriert. Nach diesem Verfahren wird, wie Bosshard und Zwicky fanden, zuviel aktiver Sauerstoff gefunden; auch Litterscheid-Guggiari³ fanden 0,2—0,4% Sauerstoff zuviel. Letztere verbesserten das Verfahren, indem sie das Chloroform ausschalteten. Sie lösen das abgewogene Waschmittel durch Schütteln im Maßkolben mit Wasser von 50—60°, soweit dies möglich, geben nach 5 Min. vorsichtig nach und nach 10proz. Schwefelsäure in einem zur Neutralisation der Soda und zur Zersetzung der Seife weit ausreichenden Überschuß und alsdann 1 g ausgeglühte Kieselgur hinzu. Die umgeschüttelte Mischung wird zur Marke aufgefüllt und ein

¹ S. a. Litterscheid und Guggiari, Chem. Ztg. 1913, S. 677.

² Grün und Jungmann, Seifenfabrikant 1916, S. 753.

³ Litterscheid und Guggiari, Ztschr. ang. Chem. 1910, S. 1153.

aliquoter Teil des klaren Filtrates mit Permanganat titriert. Beispiel: 2—4 g Waschpulver, 500 ccm-Meßkolben, 100 ccm Wasser, 100 ccm 10proz. Schwefelsäure, Auffüllen auf 500 ccm, 100—250 ccm des Filtrates titrieren.

Natriumwolframat, Wolframsaures Natron. $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = 330,03$; L. k. W. = 25 : 100; L. h. W. = 50 : 100. Gehaltsbestimmung. Bei Anwesenheit von Alkali wird mit Salpetersäure nahezu neutralisiert (z. B. in Sodaschmelzen der Wolframsäure). Reines Salz wird direkt mit Merkuronitratlösung gefällt, bis keine weitere Fällung entsteht. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, der Niederschlag absitzen gelassen, filtriert, mit merkuronitrathaltigem Wasser gewaschen, getrocknet und unter gut ziehendem Abzug geglüht, zuletzt zweckmäßig vor dem Gebläse. Der Rückstand, WO_3 , wird gewogen.

Essigsäures Natrium, Natriumazetat, Rotsalz. $\text{CH}_3 \cdot \text{COONa} + 3 \text{H}_2\text{O} = 136,08$. Farblose oder schwach gelbliche, nadelförmige Kristalle, die nur wenig verwittern. Sein Wert hängt von seinem Gehalt an Essigsäure, sowie von dem Fehlen von Verunreinigungen, wie Eisen u. a. ab. Gehaltsbestimmung s. u. Essigsäure.

100 T. Wasser lösen bei $15^0 = 35$ T., bei $100^0 = 150$ T. wasserfreies Salz.

Gehalt und spez. Gew. der wässrigen Lösungen von wasserfreiem Salz (Franz).

% :	5	10	15	20	25	30
spez. Gew.:	1,029	1,054	1,08	1,107	1,137	1,171.

Ameisensaures Natron, Natriumformiat. Dieses Salz kommt neuerdings in sehr reiner Form in den Handel, auch als „Beizsalz AN“. Es enthält nur Spuren Verunreinigungen, die in dem zur Fabrikation benutzten Ätznatron zugegen waren. Gehaltsbestimmung s. u. Ameisensäure. Wenn außer Ameisensäure keine flüchtigen Säuren vorliegen, behandelt man am besten mit gemessener titrierter Schwefelsäure, dampft ein und titriert den Überschub an Schwefelsäure zurück (s. Ullrichsches Verfahren unter Essigsäure).

Zitronensaures Natron, Natriumzitat. $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 = 258,07$; leicht wasserlöslich. Über Gehaltsbestimmung s. u. Zitronensäure. In vielen Fällen wird das Salz vom Verbraucher selbst durch Neutralisation der Zitronensäure mit Alkali gewonnen.

Kaliumverbindungen.

Bestimmung des Kaliums.

Während die Bestimmung der Natronbase nur selten direkt ausgeführt wird, wird das teurere Kali bisweilen zu bestimmen sein, wenn es sich darum handelt, festzustellen, ob dasselbe nicht zum Teil durch Natronbase verunreinigt oder verfälscht ist. Es muß dann eine Trennung des Kaliums vom Natrium ausgeführt werden. Bei Abwesenheit von Natrium wird das Kalium indes als Sulfat oder Chlorid bestimmt. Da ersteres viel weniger flüchtig ist als das Chlorid, so empfiehlt es sich, das Kalium möglichst als Sulfat zu bestimmen.

Trennung des Kaliums vom Natrium. Wie unter Natriumsalzen ausgeführt, verwandelt man (nachdem alle Basen außer Ammonium entfernt sind) Kalium und Natrium z. B. in die Chloride, ermittelt die Summe derselben, scheidet das Kalium als Kaliumchloroplatinat ab und berechnet aus der Differenz. Die Abscheidung des Kaliums beruht auf der praktischen Unlöslichkeit des Kaliumplatinchlorides, $K_2(PtCl_6)$, im Gegensatz zur Löslichkeit des entsprechenden Natriumsalzes in absolutem Alkohol. Die Lösungen der Chloride des Kaliums und des Natriums (nach eventuellem Ausfällen der Schwefelsäure mit Bariumchlorid) werden mit einem geringen Überschuß an Platinchloridlösung versetzt und bei möglichst niedriger Temperatur auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne verdampft. Nun versetzt man nach dem Erkalten mit einigen Kubikzentimetern absoluten Alkohols, zerdrückt die Salzmasse gut zu feinem Pulver und dekantiert mehrmals durch ein mit Alkohol befeuchtetes Filter, bis der abfließende Alkohol absolut farblos ist. Dann spült man den Niederschlag auf das Filter und trocknet bei 80—90°. Der Hauptniederschlag wird vom Filter auf ein Uhrglas gebracht, und die im Filter zurückbleibenden Reste werden durch heißes Wasser gelöst, das in einer gewogenen Porzellan- oder Platinschale gesammelt wird. Man verdampft bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockne, bringt die Hauptmenge des Niederschlages vom Uhrglas gleichfalls in die Schale, trocknet bei 160° C und wägt.

1 g des so erhaltenen $K_2(PtCl_6)$ = 0,3056 g KCl.

(Hierbei ist das alte Atomgewicht für Platin = 197,2 zugrunde gelegt; bei Berechnung mit dem neu kontrollierten Atomgewicht für Platin = 195,2 usw. würde sich der Faktor 0,3067 ergeben, welcher aber nicht so gut stimmende Werte ergibt¹).

Man kann auch² das Platindoppelsalz direkt auf einem bei 120 bis 130° getrockneten und gewogenen Filter sammeln, trocknen und wägen. Die Trocknungstemperatur des Niederschlages beträgt gleichfalls 120 bis 130° C und die Trocknungsdauer etwa 20 Min. Das Filter wird vor- und nachher im warmen Zustande gewogen. Die Menge der angewandten Substanz sei je nach dem Kaligehalt 0,2—0,5 g.

Ätzkali, Kalihydrat, Kaliumhydroxyd, kaustisches Kali. KOH = 56,1; leicht wasserlöslich. Das in Textilbetrieben kaum noch angewandte Ätzkali wird genau so untersucht wie das Ätznatron. Auch kommen dieselben Verunreinigungen in Frage.

1 ccm n. Säure = 0,0561 g KOH.

Pottasche, Kaliumkarbonat, kohlen-saures Kali. K_2CO_3 = 138,2; $K_2CO_3 + 2H_2O$ = 174,33; L. k. W. = 100 : 100. Im wasserfreien Zustande stellt die auch nur beschränkt verwendete Pottasche ein weißes Pulver dar, im hydratisierten Zustande krümelige Stücke oder Klumpen. Sie ist im Gegensatz zur Soda stark hy-droskopisch.

¹ Treadwell, a. a. O.

² Methode der Staßfurter Laboratorien, Lunge.

Die reinere, aus den Chlorkaliumsalzen von Staßfurt usw. hergestellte Pottasche enthält etwa 96—98% K_2CO_3 ; die unreinere, Melassen- oder Schlempekohlenpottasche ist wesentlich gehaltärmer, meist etwa 92proz. und in der Regel charakterisiert durch einen merklichen Gehalt an Kaliumphosphat; außerdem enthält letztere häufig: Ätzkali, verschiedene Schwefel- und Zyanverbindungen. Die hochkonzentrierte Ware enthält als gewöhnliche Verunreinigungen: Soda ($1/2$ — $2\frac{1}{2}$ %), Chlorkalium ($1/2$ bis $2\frac{1}{2}$ %), Kaliumsulfat ($1/2$ —3%), sowie Spuren von Tonerde und Kieselsäure. Da Pottasche begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, so kommt auch überschüssiges Wasser in Betracht (10 g im Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz erhitzen).

Gehalt und spez. Gew. der wässerigen Lösungen von Pottasche bei 15⁰ (Lunge).

% :	4	8,1	12,4	17	26,6	37	48,9
spez. Gew.:	1,037	1,075	1,116	1,162	1,263	1,383	1,530.

Die Gesamtalkalinität und die übrigen Einzelbestimmungen (Ätzkali usw.) werden wie bei Soda ausgeführt.

1 ccm n. Säure = 0,0691 g K_2CO_3 .

Grobe Verfälschungen der Pottasche mit Soda können leicht durch den Säuretiter nachgewiesen werden, da gleiche Mengen Soda mehr Säure verbrauchen als dieselben Mengen Pottasche. Z. B. werden 3,455 g reine, wasserfreie Pottasche gegen Methylorange 50 ccm n. Salzsäure verbrauchen, während 3,455 g reine, wasserfreie Soda 65,1 ccm n. Salzsäure beanspruchen. Werden also bei der Titration von 3,455 g der Ware 50 ccm n. Salzsäure verbraucht, so ist Soda nicht von vornherein anzunehmen. Für jedes Kubikzentimeter Mehrverbrauch an n. Säure sind rund 6,62% Sodagehalt anzusetzen. Etwaige Verunreinigungen und deren Minderverbrauch an Säure sind hierbei zu berücksichtigen bzw. in Abzug zu bringen (Wassergehalt, Chloride, Sulfate usw.).

Chlorsaures Kali, Kaliumchlorat. $KClO_3 = 122,56$; L. k. W. = 6,5 : 100; L. h. W. = 50 : 100. Dieses Salz kommt meist in Form von harten, farblosen, glänzenden Kristallen, zuweilen auch in Pulverform in den Handel. Es ist luftbeständig. Infolge Sauerstoffabgabe wirkt es kräftig oxydierend; diese oxydierende Wirkung ist bisweilen von solcher Heftigkeit, daß Explosion eintritt. Es muß daher besonders beim Zusammenbringen mit oxydablen Körpern, aber auch für sich allein, mit großer Vorsicht behandelt werden, da es schon durch Reiben, durch Stoß oder Druck, z. B. beim Öffnen eines Fasses, explodieren kann. Gartenmeister¹ schreibt der Verunreinigung des chlorsauren Kalis durch Chloroxyd bzw. Kaliumhypochlorit die Explosionsfähigkeit zu, während er mit Couleru² die Perchloratverunreinigung für unbedenklich hält.

Das Produkt kommt in der Regel in fast chemisch reinem Zustande in den Handel. In Betracht kommen als Verunreinigungen: 1. Chlorid, meistens in Spuren von etwa 0,05%. Zum Nachweis so kleiner Mengen müssen etwa 50 g in absolut chlorfremem Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt werden; 2. Metalle wie Eisen, Mangan und Blei (Schwefelammonium darf absolut keine Färbung geben); 3. Salpeter kann nur als

¹ Gartenmeister, Chem. Ztg. 1907, S. 174; 1908, S. 677.

² Couleru, Chem. Ztg. 1907, S. 217.

Verfälschung vorkommen. Die deutsche Pharmakopöe will diesen durch die alkalische Reaktion der geschmolzenen Masse nachweisen, was aber trügerisch ist, da auch reines Kaliumchlorat nach dem Schmelzen alkalisch reagiert. Besser ist Krauchs Vorschrift: Man erwärmt 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge und treibt eventuell vorhandenes Ammoniak durch Kochen aus. Sodann bringt man in die erkaltete Flüssigkeit je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver und erwärmt von neuem. Jetzt auftretendes Ammoniak rührt von einem Gehalte an Nitrat her. 4. Aktives Chlor, niedere Chloroxyde. Nach Carlson und Gelhaar¹ ist die Prüfung auf Chloroxyd bzw. Hypochlorit mit äußerster Vorsicht auszuführen, da auch Chlorat durch stärkere Säuren u. ä. leicht aktives Chlor abspalten kann. Genannte Autoren lösen 5 g Chlorat in 100 ccm kaltem Wasser und geben 1 Tropfen Jodidstärke zu. Tritt dann eine Blaufärbung nicht sofort ein, so ist Hypochlorit nicht zugegen. Darauf werden 2 ccm n/10 Schwefelsäure zugefügt. Tritt Blaufärbung auch jetzt nicht augenblicklich ein, so ist auch kein Chlorit vorhanden. Chlorit reagiert in größeren Verdünnungen träger als Hypochlorit. Bei 0,001% Kaliumchloritgehalt der Lösung tritt die Färbung augenblicklich, bei 0,0001% in einigen Sekunden ein; bei 0,0002% Hypochlorit in der Lösung tritt noch sofort deutliche, bei 0,00002% noch schwache, nach einigen Minuten wahrnehmbare Reaktion ein. Größerer Gehalt an Eisenoxysalzen wirkt nicht störend.

Gehalt und spez. Gew. der wässerigen Lösungen von Kaliumchlorat.					
% :	2	4	6	8	10
spez. Gew.:	1,014	1,026	1,039	1,052	1,066.

Gehaltsbestimmung. a) Gravimetrisch als Chlorid. 0,3 g des Chlorats werden in 100 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 5 g Ferrosulfat versetzt, unter beständigem Umrühren zum Sieden erhitzt, 15 Minuten lang gekocht, erkalten gelassen, das basische Ferrosulfat wird durch Salpetersäure in Lösung gebracht und das entstandene Chlorid mit Silberlösung gefällt, filtriert und gewogen. Etwaiger Chloridgehalt des Chlorats ist in Abzug zu bringen.

1 g Silberchlorid = 0,855 g KClO_3 .

b) Titrimetrisch mit Ferrosulfat. Man kocht die Lösung des Chlorats mit n/10 schwefelsaurer Ferrosulfatlösung im Kölbchen mit Bunsenventil (am besten unter Sauerstoffabschluß). Der Überschuß des abgemessenen Ferrosulfats wird mit n/10 Permanganatlösung unter Zusatz von 40 ccm einer 10proz. Mangansulfatlösung zurücktitriert². 1 ccm n/10 Ferrosulfatlösung = 0,0020433 g KClO_3 . Der Prozeß verläuft: $\text{KClO}_3 + 4 \text{H}_2\text{SO}_4 + 6 \text{FeSO}_4 = 3 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KHSO}_4 + \text{HCl} + 3 \text{H}_2\text{O}$.

c) Jodometrisch. Das Chlorat wird mit Salzsäure unter Chlorabscheidung zersetzt und dieses jodometrisch bestimmt³.

Bromsaures Kali, Kaliumbromat. $\text{KBrO}_3 = 167$; L. k. W. = 7 : 100; L. h. W. = 50 : 100. Findet nur sehr beschränkte Anwendung. Das

¹ Carlson und Gelhaar, Chem. Ztg. 1908, S. 604 u. 633.

² Lunge, Handbuch der Sodaindustrie. ³ Näheres s. bei Treadwell, II. T.

Bromat wird in ähnlicher Weise bestimmt wie das Chlorat. Hierbei wird etwa vorhandenes Chlorat mitbestimmt. Die Trennung von Bromid und Chlorid wird gegebenenfalls nach Treadwell¹ ausgeführt.

Übermangansaures Kali, Kaliumpermanganat, Chamäleon. KMnO_4 = 158,03; L. k. W. = 6,5 : 100; L. h. W. = 33 : 100. Das Chamäleon bildet tiefviolettrote, nadelförmige Kristalle, die sich in Wasser mit tiefpurpurvioletter Farbe lösen. Es ist ein starkes Oxydationsmittel und vermag Oxydulsalze, schweflige Säure, Hydrosulfit, Oxalsäure, Ameisensäure usw. zu oxydieren. Für seine Beurteilung ist außer der Klarlöslichkeit fast lediglich sein Wirkungswert bestimmend.

Gehaltsbestimmung. Man löst 15,803 g zu 1 l. Bei chemisch reiner Ware würde diese Lösung genau $\frac{1}{2}$ normal sein. In bekannter Weise werden nun 20 ccm n. Oxalsäurelösung² mit 6 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt auf 60—70° erwärmt und mit der Chamäleonlösung titriert. Aus dem Verbrauch an Permanganatlösung berechnet sich direkt der Gehalt an reinem KMnO_4 . Von chemisch reinem Chamäleon würden 40 ccm der Lösung verbraucht werden. Wenn a ccm verbraucht sind, so enthält das Muster $4000/a\%$ KMnO_4 .

Rhodankalium. KCNS = 97,18; zerfließlich. Wasserhelle, an der Luft sich leicht rötende und zerfließliche Kristalle. Seine Gehaltsbestimmung erfolgt wie beim Ammoniumsalz (s. d.).

Ferroyankalium, Kaliumferrozyanid, gelbes Blutlaugensalz, Gelbkali, gelbes blausaures Kali, Blaukali³. $\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6 + 3 \text{H}_2\text{O} = 422,38$. **Ferroyannatrium.** $\text{Na}_4\text{FeC}_6\text{N}_6 + 10 \text{H}_2\text{O} = 484,09$; leicht wasserlöslich. Wohlausgebildete, luftbeständige Prismen von bernstein- oder zitronengelber Farbe und meist sehr großer Reinheit. Das Kaliumsalz ist in der Regel 97—98proz., das Natriumsalz weniger rein; soll aber mindestens 95proz. sein. Die Lösung liefert mit Eisenoxydsalzlösungen die bekannte und sehr empfindliche Berlinerblaureaktion.

100 T. Wasser lösen bei 15° = 22, bei 100° = 75 T. wasserfreies Salz.

Gehalt und spez. Gew. der wässerigen Lösungen bei 15° an krist. Salz (Schiff).

% :	2	5	10	15	20
spez. Gew.:	1,0116	1,0295	1,0605	1,0932	1,1275.

Als Verunreinigungen können auftreten: Schwefelsaures Kalium (Natrium), kohlen-saures Kalium (Natrium) und Chlorkalium (Chlor-natrium). Chlorid wird durch Kochen der wässerigen Lösung mit chlor-freiem Quecksilberoxyd, Abfiltrieren, Ansäuern mit Salpetersäure und Versetzen des Filtrates mit Silberlösung erkannt. Schwefelsäure und Karbonat werden in gewöhnlicher Weise nachgewiesen.

Gehaltsbestimmung. Man bedient sich fast stets der ebenso ein-fachen wie zuverlässigen Methode von de Haën⁴. Danach wird die stark verdünnte Lösung (etwa: 1 : 1000) mit Schwefelsäure angesäuert und

¹ Treadwell, II.

² Bzw. 1,3410 g Natriumoxalat-Sörensen, bei 240° getrocknet.

³ Die mitunter gebrauchte Bezeichnung „Blausäures Kali“ ist zu verwerfen.

⁴ de Haën, Annalen d. Chem. u. Pharm. 90, S. 160.

mit Permanganatlösung titriert. Man löst etwa 20 g Salz zu 1 l, verdünnt 20 ccm dieser Lösung (= 0,4 g Salz) zu etwa 400 ccm mit Wasser, setzt 20 ccm Schwefelsäure (1 : 4) zu und titriert mit $\frac{1}{5}$ n. Chamäleonlösung bis zur beginnenden Rotfärbung.

1 ccm $\frac{1}{5}$ n. Chamäleonlösung = 0,08448 g $K_4FeC_6N_6 + 3 H_2O$

1 ccm $\frac{1}{5}$ n. Chamäleonlösung = 0,09682 g $Na_4FeC_6N_6 + 10 H_2O$.

Um den Farbumschlag am Endpunkt der Titration zu verschärfen, setzt Gintl¹ der Lösung eine Spur Ferrichlorid zu und titriert auf Verschwinden der Blaufärbung. Kielbasinski² benutzt zu diesem Zweck Indigosulfosäure. Er versetzt die Lösung mit 5 ccm einer 1proz. Indigosulfosäurelösung und erkennt das Ende der Reaktion an dem Verschwinden der grünen Färbung. Der Verbrauch der zugesetzten 5 ccm Indigo-lösung an Permanganat wird besonders bestimmt und in Abzug gebracht.

Gemischte Kalium-Natriumsalze. Es sind drei Ferrozyankalium-Natriumdoppelverbindungen existenzfähig³. Die Untersuchung derartiger Salze bietet keine Schwierigkeiten. Der Ferrozyangehalt wird nach obiger de Haënschen Methode, Kalium und Natrium in bekannter Weise bestimmt.

Ferrizyankalium, rotes Blutlaugensalz, Rotkali, rotes blausaures Kali. $K_3FeC_6N_6 = 329,23$. Es kristallisiert ohne Kristallwasser in Prismen von braunroter Farbe. Die Lösungen färben sich am Lichte dunkler und scheiden einen blauen Niederschlag aus. Mit Eisenoxydsalzlösungen gibt es keinen, dagegen mit Eisenoxydulsalzlösungen sofort einen Niederschlag von Turnbills Blau.

100 T. Wasser lösen bei $15,6^0 = 39,4$, bei $100^0 = 77,5$ T. des Salzes.

Gehalt und spez. Gew. der wässerigen Lösungen bei 15^0 (Schiff).

% :	5	10	15	20	25	30
spez. Gew.:	1,026	1,054	1,083	1,114	1,145	1,180.

Die in dem technischen Produkt vorkommenden Verunreinigungen sind dieselben wie in dem gelben Blutlaugensalz, aus dem es durch Oxydation gewonnen wird, also: Sulfate, Chloride usw. Sie werden ebenso wie beim Ferrozyansalz nachgewiesen und bestimmt. Außerdem kommt unoxydiertes Ferrozyansalz als Verunreinigung vor, welches durch direkte Titration mit $\frac{1}{5}$ n. Chamäleonlösung bestimmt werden kann. Infolge der dunklen Färbung der Ferrizyankaliumlösungen kann diese Bestimmung nur in ganz verdünnten Lösungen ausgeführt werden, weswegen sie in dieser Form auch wegen des schlecht erkennbaren Farbumschlages keine sehr hohen Anforderungen auf Genauigkeit erheben kann. Vielleicht leistet hier die Ruppische jodometrische Methode wegen der deutlicher auftretenden Jodstärkereaktion bessere Dienste.

Gehaltsbestimmung. Der Gehalt an Ferrizyanid wird nach Reduktion zu Ferrozyanid durch Titration mit Chamäleonlösung ermittelt (= Ferrizyanid + Ferrozyanid), von dem ein etwa vorher bestimmter Ferrozyanidgehalt in Abzug gebracht wird. Eine Lösung von 2 g rotem

¹ Gintl, Ztschr. anal. Chem. 6, S. 446.

² Kielbasinski, Ztschr. Farben- u. Textil-Chem. 1903, S. 114.

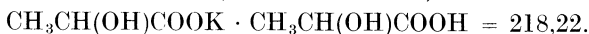
³ Lunge-Berl, a. a. O.

Blutlaugensalz in 100 ccm Wasser wird mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge versetzt und hierauf so viel Eisenvitriollösung in kleinen Portionen zugesetzt, bis die Farbe des Niederschlages schwarz erscheint, ein Zeichen, daß sich Eisenoxyduloxyd niedergeschlagen hat. Ein Überschuß ist zu vermeiden und führt zu falschen Resultaten. Man verdünnt nunmehr die Lösung auf 500 ccm, filtriert 250 ccm ab (= 1 g Substanz), säuert mit Schwefelsäure an und titriert nach de Haën mit $\frac{1}{5}$ n. Chalméonlösung wie gelbes Blutlaugensalz.

1 ccm $\frac{1}{5}$ n. Permanganatlösung = 0,1317 g Ferrizyankalium.

Außer der Reduktion vermittelt Eisenvitriol wird z. B. nach Gintl in sehr einfacher Weise mit Natriumamalgam reduziert. Einige erbsengroße Stücke Amalgam werden in die neutrale oder alkalische Lösung gebracht, welche in 10 Min. quantitativ reduziert wird. Nun säuert man an und titriert wie oben.

Saures milchsaures Kali, Kaliumbilaktat, Laktolin.



(Laktolin A¹ = saures, milchsaures Natron, Laktolin B¹ = saures, milchsaures Ammonium.) Das gewöhnliche Laktolin des Handels stellt eine Mischung von milchsaurem Kali und freier Milchsäure dar. Es kommt als bräunlichgelbe, dicke Flüssigkeit mit einem Gehalt von 50 Gew.% in den Handel und wird von C. H. Boehringer Sohn neben zwei anderen Marken, Laktolin A und Laktolin B, welche das entsprechende Natrium- bzw. Ammoniumsalz repräsentieren, hergestellt.

Die im Laktolin vorkommenden Verunreinigungen sind die nämlichen wie in der technischen Milchsäure, die Prüfung erfolgt demgemäß nach den unter Milchsäure dargelegten Methoden.

Gehaltsbestimmung. a) Basizität. Die Basizität des Laktolins wird durch Titration mit n. Alkali (Phenolphthalein) ermittelt. Hierbei wird lediglich die freie Milchsäure titriert. Zur Feststellung eines Milchsäureanhydridgehaltes wird, wie bei Milchsäure, mit überschüssigem Alkali aufgeköcht und der Überschuß mit Säure zurücktitriert.

1 ccm n. Alkali = 0,09 g Milchsäure.

Etwas vorhandene andere freie Säuren werden hierbei mitbestimmt. Ein Schluß aus dem Gehalt an freier Milchsäure auf denjenigen an milchsaurem Salz kann nicht gezogen werden, da nicht immer auf ein Molekül Milchsäure ein Molekül Alkalilaktat zugegen zu sein braucht. So gibt A. Ganswindt² beispielsweise das Verhältnis von 43,57% Gesamtmilchsäure und 14,62% Kali an. Die Basizität eines Produktes kann also nur auf Grund der azidimetrischen Titration (bei Abwesenheit anderer freier Säuren) in Verbindung mit einer Gesamtmilchsäurebestimmung ermittelt werden.

b) Gesamtmilchsäure. Die Gesamtmilchsäure wird mangels besserer

¹ Fabrikationsmarken der Firma C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh.

² Ganswindt, Einführung in die moderne Färberei, S. 108.

und einfacherer Methoden nach der Methode von Ulzer und Seidel festgestellt (s. u. Milchsäure).

c) Basen. Die Basen (Kalium, Natrium, Ammonium) werden nach den unter den entsprechenden Salzen besprochenen Methoden ermittelt.

Technische Prüfung des Wirkungswertes. Neben der analytischen Prüfung des Laktolins wird man zweckmäßig eine technische Wertbestimmung ausführen und sich hierbei genau den Anwendungsbedingungen der Technik anpassen (s. u. Chromkali).

Weinstein, Kaliumbitartrat, saures weinsaures Kali, Cremor Tartari.
 $C_2H_2(OH)_2COOHCOOK = 188,16$; L. k. W. = 0,5 : 100; L. h. W. = 5 : 100. Der Weinstein kommt in sehr verschiedenen Reinheitsgraden in den Handel; als roher Weinstein, als „Halbkristall“ und als raffinierte Ware. Die Untersuchungsmethoden haben sich zum Teil nach der Reinheit und der Färbung des Salzes zu richten. Der rohe Weinstein kommt meist in Form von grau bis rötlichgrau gefärbten, kristallinen Krusten, als Pulver oder auch als sogenannte Halbkristalle in den Handel. Der in beschränktem Maße in Färbereien gebrauchte, gereinigte oder raffinierte Weinstein ist farblos und bildet harte Kristalle oder ein Pulver (gemahlener Weinstein). Für die Beurteilung des Weinsteins ist der Bitartratgehalt und der Gesamtweinsteinsäuregehalt wichtig.

Als Verunreinigung kommt überschüssiges Wasser (Trocknen bei 100°), Kalk, Tonerde, Eisen und Phosphorsäure vor. Man verascht, löst die Asche in Salzsäure und prüft in bekannter Weise mit Ammoniak, oxalsaurem Ammonium und Molybdänsäurelösung.

Bitartratbestimmung. a) Direkte Titration. Reiner Weinstein kann direkt mit n. Alkali (Phenolphthalein) titriert werden.

1 ccm n. Alkali = 0,18816 g Kaliumbitartrat.

Niedere und mittlere Qualitäten liefern nach dieser Methode nur annähernde Resultate, eventuell muß mit Lackmuspapier getüpfelt werden. Etwaige Verfälschungen und Verunreinigungen durch saure Salze, z. B. Alaun, Oxalsäure, Bisulfat u. a. werden hierbei mitgemessen.

b) Oulmansche Methode. Man bringt 3,76 g des feingepulverten Weinsteins in eine Literflasche, fügt 750 ccm Wasser hinzu, erhitzt zum Sieden und kocht höchstens 5 Min. Dann füllt man auf 1 l auf, filtriert und dampft 250 ccm zur Trockne. Der noch heiße Rückstand wird mit 5 ccm Wasser angefeuchtet und nach dem Erkalten mit 100 ccm Alkohol (95proz.) gründlich verrührt. Nach $\frac{1}{2}$ Std. dekantiert man den Alkohol durch ein trockenes Filter und löst nach völligem Abtropfen des Alkohols den etwa auf das Filter gekommenen Weinstein durch siedendes Wasser in die Schale zum Hauptquantum des Weinsteins zurück, bringt das Volumen der Flüssigkeit auf etwa 100 ccm und titriert mit $\frac{1}{5}$ n. Alkali. Zu der Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter addiert man als Korrektur 0,2 ccm.

1 ccm $\frac{1}{5}$ n. Alkali = 0,03763 g Weinstein.

Gesamtweinsteinsäurebestimmung. Goldenbergsche Salzsäuremethode¹. 6 g Weinstein werden mit 9 ccm Salzsäure (spez. Gew.

¹ Goldenberg, Ztschr. ang. Chem. 1908, S. 1507.

1,1) angerührt und 1 Std. stehen gelassen; dann verdünnt man mit 9 ccm Wasser, läßt wieder unter zeitweiligem Umrühren 1 Std. stehen und füllt auf 100 ccm. 50 ccm des Filtrates werden mit 18 ccm Pottaschelösung (enthaltend 3,6 g K_2CO_3) 10 Minuten gekocht, auf 10—20 ccm eingedampft und mit 5 ccm Eisessig $\frac{1}{4}$ Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Der gebildete Weinstein wird durch Einrühren von 100 ccm 95proz. Alkohol gefällt, mit 90proz. Alkohol mehrmals gewaschen, in siedendem Wasser gelöst und mit Natronlauge und Phenolphthalein titriert. In den sogenannten Ersatzprodukten des Weinstein (Redarin, Tartarin, Wollsalz, Veradin, Krematin usw.) werden nach diesem Verfahren Zusätze von geringerem Werte wie Oxalsäure, Weinsteinpräparat, Bittersalz, Glaubersalz u. a. nicht mitbestimmt.

Kaliumsulfid, K_2SO_3 . S. das Natriumsalz.

Kaliumpyrosulfid (Metasulfid) $K_2S_2O_5$.

Kaliumhypochlorit, $KOCl$. S. Eau de Javelle.

Kaliumbioxalat, $C_2O_4HK + H_2O$.

Überbleisures Kali wird durch Lösen von Bleisuperoxyd in kochender Kalilauge erhalten und kann zur Erzeugung des Bonnetschen Bleibisters auf Baumwolle verwendet werden. Durch überschüssiges Wasser wird Bleisuperoxyd auf der Faser fixiert.

Magnesiumverbindungen.

Bestimmung der Magnesia.

a) Als Pyrophosphat. Nach B. Schmitz¹ versetzt man die saure, ammonsalzhaltige Magnesiumsalzlösung, die außer Alkalimetallen keine anderen Metalle enthält, mit überschüssigem Alkaliphosphat, erhitzt zum Sieden und gibt zu der heißen Lösung sofort $\frac{1}{3}$ ihres Vol. 10proz. Ammoniak zu, läßt erkalten, filtriert nach einigem Stehen, wäscht mit $2\frac{1}{2}$ proz. Ammoniak, trocknet, glüht und wägt als $Mg_2P_2O_7$ (s. a. u. Natronphosphat).

Nach der Methode von Gibbs erhält man ebenso genaue Resultate: Die neutrale Magnesiumsalzlösung wird bei Siedehitze mit einer n. Lösung von Natriumammoniumphosphat



versetzt, bis keine weitere Fällung mehr entsteht. Man läßt erkalten und fügt unter Umrühren $\frac{1}{3}$ des Volumens 10proz. Ammoniak hinzu. Nach 2—3 Std. wird dekantiert, filtriert, wie oben gewaschen, getrocknet, geglüht und als $Mg_2P_2O_7$ gewogen.

$$1 \text{ g } Mg_2P_2O_7 = 0,3627 \text{ g } MgO.$$

b) Als Magnesiumammoniumphosphat. Nach Winkler² werden in 100 ccm, die höchstens 0,5 g Magnesium enthalten, 3 g Ammoniumchlorid gelöst und die Lösung bis zu eben beginnendem Sieden erhitzt. Das Becherglas wird von der Flamme abgenommen und mit 10 ccm

¹ Treadwell, II. ² Winkler, Ztschr. ang. Chem. 1918, S. 211.

10proz. Ammoniak versetzt, dann werden bei 80—90° unter fortwährendem Umschwenken in dünnem Strahle 10 ccm 10proz. Dinatriumphosphatlösung einfließen gelassen. Der anfänglich amorphe Niederschlag beginnt bereits nach 10 Min. kristallinisch zu werden. Nach 24 Std. wird im Kelchtrichter über einem Wattebausch filtriert, mit 50 ccm 1proz. Ammoniak gewaschen, gut abgesaugt, mit 10 ccm Methylalkohol nachgewaschen, trocken gesaugt und im Exsikkator mit Chlorkalzium getrocknet. Nach weiteren 24 Std. ist das Gewicht konstant und wird im Wäagegläschen festgestellt. (Die sonst üblichen großen Mengen Ammoniak sind nach Winkler überflüssig und belästigend. Das Trocknen bei 100° verursacht bei Verwendung des Wattebausches Verluste von einigen Milligrammen.) Nach diesem Verfahren wird das Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat bestimmt, das genau der Formel $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ entspricht.

c) Kolorimetrische Bestimmung¹ kleiner Mengen. Die Magnesia wird wie oben als Magnesiumammoniumphosphat gefällt, dieses in Salpetersäure gelöst und die in dem Niederschlag enthaltene Phosphorsäure kolorimetrisch durch Fällen mit Ammoniummolybdat bestimmt. Die störende Wirkung der Kalksalze wird dadurch beseitigt, daß die untersuchende Lösung vor der Fällung mit Phosphat mit einigen Tropfen Ammoniumoxalatlösung versetzt wird.

Magnesiumoxyd, gebrannte Magnesia. $\text{MgO} = 40,32$. Es bildet ein weißes, amorphes Pulver, das zur Herstellung von Magnesiumsalzen und zum Abstumpfen von Säuren bei Vermeidung einer alkalischen Lösung dient.

Chlormagnesium, Magnesiumchlorid. $\text{MgCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} = 203,34$; L. k. W. = 166 : 100; L. h. W. = 333 : 100. Zerfließliche, farblose Kristalle (oder Kristallmasse), welche meist noch kleine Anteile von Bittersalz, Glaubersalz, Kochsalz und Chlorkalium enthalten. Durch Behandeln mit absolutem Alkohol, in dem Chlormagnesium löslich ist, können die Verunreinigungen leicht getrennt und bestimmt werden. Das Salz sei möglichst klar löslich und von neutraler Reaktion.

Gehalt und spez. Gew. der wässerigen Lösungen an krist. Salz bei 24° (Schiff).

% :	2	4	6	8	10	15	20	40	60	80
spez. Gew.:	1,007	1,014	1,021	1,028	1,035	1,052	1,070	1,144	1,225	1,316.

Chlormagnesium dient u. a. als Appreturzusatz (bis zu 100 g auf 1 kg Appreturmasse). Pflanzenfasern, insbesondere Baumwollwaren, die hinterher höheren Temperaturen ausgesetzt werden (Kalandern, Bügeln, Formen usw.) leiden durch die sich aus dem Chlormagnesium abspaltende Salzsäure mehr oder weniger, je nach der Menge des Chlormagnesiums, der Höhe und der Dauer der Erhitzung. Diese Faserschädigung geht vielfach bis zur völligen Vermorschung. Die Gefahrengrenze liegt nach Ristenpart bei 106°; bei 120° tritt sehr schnell Faserzerstörung ein².

¹ Schreiner und Ferris, Ztschr. ang. Chem. 1905, S. 903.

² Ristenpart, Ztschr. ang. Chem. 1912, S. 289; s. a. Lummerzheim, Leipz. Mon. Text. 1921, S. 51 u. ff. Nrn.

Schwefelsaure Magnesia, Magnesiumsulfat, Bittersalz. $\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O} = 246,5$. Farblose Kristalle, die vielfach durch Chloride und Alkalisulfat verunreinigt sind.

100 T. Wasser lösen bei $15^\circ = 33,8$, bei $25^\circ = 38,5$, bei $50^\circ = 50,3$, bei $100^\circ = 73,8$ T. krist. Salz.

Gehalt und spez. Gew. der wässerigen Lösungen an krist. Salz bei 15° (Gerlach).

% :	4,1	8,18	12,29	16,39	20,49	28,68	36,88	45,07	51,73
spez. Gew.:	1,021	1,041	1,062	1,084	1,105	1,151	1,198	1,247	1,288.

Salpetersaure Magnesia, Magnesiumnitrat. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 = 148,34$. Meist durch Sättigen verdünnter Salpetersäure mit kohlenaurer Magnesia vom Verbraucher selbst hergestellt. Zum Schluß wird noch etwas gebrannte Magnesia zugesetzt, gelinde erwärmt, absitzen gelassen und auf 15° B \acute{e} gestellt.

Kohlensaure Magnesia, Magnesiumkarbonat. $\text{MgCO}_3 = 84,32$; wasserunlöslich. Leichtes, schaumiges Pulver, das nur in geringem Maße gebraucht wird.

Magnesiumhypochlorit, unterchlorigsaurer Magnesia, Ramsays Bleichflüssigkeit, Grouvelles Bleichflüssigkeit. $\text{MgOCl}_2 = 111,24$. Die Lösung wird durch Wechselwirkung von Chlorkalk und Bittersalz gewonnen und ist eine dem Chlorkalk analoge Verbindung. Sein Wirkungswert wird wie bei Chlorkalk oder Alkalihypochloriten bestimmt. Später wurde von E. Merck, Darmstadt, unter der Bezeichnung „Magnocid“ ein im wesentlichen aus basischem Magnesiumhypochlorit bestehendes, pulverförmiges Produkt hergestellt, das etwa 40% aktives Chlor enthält, sehr gut haltbar und schwer wasserlöslich ist. Seine Verwendung ist besonders für sehr milde und schonende Bleiche geeignet.

Essigsäure Magnesia, Magnesiumazetat. $\text{Mg}(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2 = 142,4$; $\text{Mg}(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2 + 4 \text{H}_2\text{O} = 214,46$. Das Salz wird durch Sättigen von Essigsäure mit kohlenaurer Magnesia erhalten und dient ähnlichen Zwecken wie essigsaurer Kalk. H. Koechlin benutzt diese Verbindung im Zeugdruck in Kombination mit essigsaurer Tonerde und essigsauerm Chrom als „Doppelbeize“ oder „gemischte Beize“.

Magnesiumperborat. Die dem Natriumperborat entsprechende Magnesiaverbindung, Enka V des Handels. Enthält 10—11% aktiv. Sauerstoff. Die Untersuchung erfolgt wie beim Natriumsalz. Die Zersetzungstemperatur liegt höher (über 50°) als bei letzterem.

Kalziumverbindungen.

Bestimmung des Kalks.

a) Gravimetrisch als Kalk, CaO . Die neutrale oder schwach ammoniakalische Lösung, welche außer Alkalien keine anderen Metalle enthalten darf, wird mit Chlorammonium versetzt, zum Sieden erhitzt und mit einer siedenden Lösung von Ammonoxalat gefällt. Nach 4 bis 12std. Stehen dekantiert man dreimal mit warmem, ammonoxalathaltendem Wasser, filtriert und wäscht mit heißem, ammonoxalathaltigem

Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im Filtrate. Das so erhaltene Kalziumoxalat wird getrocknet und im Platintiegel vorsichtig verbrannt, dann bei bedecktem Tiegel kräftig, zuletzt 20 Min. vor dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht geglüht und als CaO gewogen.

b) Gravimetrisch als Kalziumoxalat, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Winkler¹ gibt der unmittelbaren Bestimmung des Kalkes als Oxalat in bestimmten Fällen den Vorzug, z. B. bei Gegenwart von Sulfaten. In diesem Falle soll sich zum Teil Gips bilden, der wegen des fast gleichen Mol.Gew. wie Kalkoxalat bei dieser Bestimmung keinen Fehler verursacht, wohl aber bei der Überführung des Oxalates in Kalk, wobei der Gips unverändert bleibt und das Endgewicht erhöht. 100 ccm der neutralen Lösung (eventuell gegen Methylorange zu neutralisieren), die höchstens 0,1 g Kalzium enthalten soll, werden mit 3 g Chlorammonium und 10 ccm n. Essigsäure versetzt, zum Aufkochen erhitzt, mit 20 ccm 2,5proz. Ammoniumoxalatlösung tropfenweise versetzt und weitere 5 Min. in gelindem Sieden erhalten. Der Niederschlag fällt bei dieser Arbeitsweise körnig aus. Bei genauen Untersuchungen, besonders bei kleinen Kalkmengen, läßt man über Nacht stehen, sonst genügen einige Stunden. Der Niederschlag wird auf einem Wattebausch, Papierfilter oder im Goochtiegel gesammelt, mit 50 ccm kaltem Wasser ausgewaschen, bei 100° bis zur Konstanz getrocknet und als Kalkoxalat, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gewogen. — Zur Kontrolle kann dieser Niederschlag nach a) geglüht und nach c) titriert werden usw.

c) Alkalimetrisch. Der nach a) erhaltene Kalk wird in Wasser gelöst und mit $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure (Phenolphthalein) titriert.

1 ccm n. Salzsäure = 0,028035 g CaO.

d) Oxydimetrisch. Man fällt das Kalzium nach a) als Oxalat, filtriert, wäscht mit heißem Wasser vollständig aus, spült den noch feuchten Niederschlag mit Wasser in ein Becherglas, läßt mehrmals verdünnte warme Schwefelsäure durch das Filter laufen, um alles Kalziumoxalat sicher zu zersetzen, fügt noch 20 ccm Schwefelsäure (1 : 1) zu der trüben Lösung, verdünnt auf etwa 300—400 ccm mit heißem Wasser und titriert mit $\frac{1}{10}$ n. Chamäleonlösung bei 60—70°.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Chamäleonlösung = 0,0020035 g Ca = 0,0028035 g CaO.

e) Differenztitrationmethode. 0,25—0,5 g Substanz werden in einem $\frac{1}{4}$ l-Meßkolben mit genau gemessener, titrierter Ammonoxalatlösung (z. B. 50 ccm einer Lösung von 25 g zu 1 l, gegen Permanganat eingestellt) im Überschuß wie oben gefällt, auf Marke aufgefüllt und in einem aliquoten Teil des klaren Filtrates (etwa 100 ccm, entsprechend 0,1—0,2 g Substanz) die überschüssige Oxalsäure nach Zusatz von Schwefelsäure bei 60—70° mit Chamäleonlösung zurücktitriert. Aus dem Überschuß der Oxalsäure wird der Verbrauch (reduziert auf das Gesamtquantum) und hieraus der Kalkgehalt berechnet.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Chamäleonlösung = 0,0028 g CaO.

¹ Winkler, Ztschr. ang. Chem. 1918, S. 187.

Großfeld¹ hat beobachtet, daß feinporiges Kieselgurfiltrierpapier (Lieferanten: Macherey, Nagel & Co., Düren), auch kaltgefälltes Kalziumoxalat, das durch andere Papiere trübe durchläuft, unter Bildung eines ganz klaren Filtrates zurückhält. Hierauf gründet er ein Verfahren, indem er den Kalk als Kalziumoxalat mit einer bekannten Menge Ammoniumoxalat kalt fällt und den Überschuß des Oxalates nach dem Filtrieren durch ein Filter aus Kieselgurfiltrierpapier, wie oben beschrieben, mit Permanganatlösung zurückmißt.

Trennung der Magnesia vom Kalk. Bei der gewöhnlichen Kalkfällung als Oxalat wird etwa anwesende Magnesia meist in beträchtlichen Mengen okkludiert und muß durch wiederholtes Lösen und Wiederfällen entfernt werden. Nach folgender Vorschrift Treadwells² wird der Kalk rein gefällt und enthält höchstens 0,1—0,2% Magnesia, welcher Betrag durch ein Manko an Kalk, das bei der Magnesia gefunden wird, gerade kompensiert wird. Man verdünnt die Lösung mit heißem Wasser so, daß das Magnesium in einer Konzentration von höchstens $\frac{1}{50}$ n. vorhanden ist und fügt eine reichliche Menge Ammonchlorid zu. Zu dieser Lösung gießt man eine hinreichende Menge kochender Oxalsäurelösung, die mit der 3—4fach äquivalenten Menge Salzsäure versetzt ist. Zu der kochenden mit etwas Methylorange gefärbten Lösung setzt man unter Rühren allmählich — innerhalb $\frac{1}{2}$ Std. — sehr verdünntes Ammoniak bis zur Gelbfärbung zu. Alsdann wird ein großer Überschuß an heißer Ammonoxalatlösung hinzugegeben, 4 Std. stehen gelassen, filtriert und mit warmer 1proz. Ammonoxalatlösung gewaschen, bis das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keine Chlorreaktion zeigt. Schließlich wird wie bei a) weiter verfahren.

Ätzkalk, gebrannter Kalk, ungelöschter Kalk, Kalk. CaO = 56,07; L. k. W. = 1 : 778; L. h. W. = 1 : 1270. Gelöschter, abgelöschter Kalk, Ca(OH)₂ = 74,16. Ein gut gebrannter Kalk bildet harte, staubig trockene, graulich oder gelblich weiße Stücke, welche in der Hauptsache aus Ätzkalk bestehen, aber je nach dem Ursprung des zum Brennen verwendeten Kalksteines mit wechselnden Mengen Magnesia, Tonerde und Eisenoxyd verunreinigt sind. Beim Liegen an feuchter Luft wird er allmählich bröcklig und zerfällt zu einem weißen Pulver, welches zum Teil aus Kalkhydrat, zum Teil aus kohlen-saurem Kalk besteht. Beim Übergießen mit wenig Wasser erhitzt er sich erheblich und zerfällt unter Ausstoßung reichlicher Wasserdämpfe und Verbreitung eines laugenartigen Geruches unter Wasseraufnahme zu Kalkhydrat oder gelöschtem Kalk; bei weiterem Wasserzusatz bildet der Kalk einen zarten, weißen Brei, den Kalkbrei, und, weiter verdünnt, die sogenannte Kalkmilch. Der in Wasser klar gelöste Kalk liefert das sogenannte Kalkwasser, welches bei einem Gehalte von etwa 1,28 g CaO in 1 l gesättigtes Kalkwasser darstellt. Charakteristisch für den Kalk ist, daß er sich in heißem Wasser viel schwerer löst als in kaltem.

Von einem guten Kalk wird verlangt, daß er beim Löschen ein feines Pulver ergibt und sich weich anfühlt, daß er ferner beim Anrühren mit

¹ Großfeld, Chem. Ztg. 1917, S. 842. ² Treadwell, a. a. O.

wenig Wasser einen zähen und glatten, schlüpfrigen Brei liefert, d. h. daß er „fett“ ist. Im anderen Falle nennt man den Kalk „mager“, was auf größeren Gehalt an Magnesia und Tonerde hinweist. Er darf vor allen Dingen nicht beträchtliche Mengen Steine enthalten, die nicht nur völlig wertlos, sondern meist äußerst störend sind. Der Kalk muß sich ferner in Salpetersäure bis auf einen geringen Rückstand klar lösen und zwar ohne oder fast ohne Aufbrausen.

Die Probenahme eines Kalkes ist meist recht schwierig, da er keine homogene Masse darstellt. Deshalb muß ein möglichst großer Posten für das Durchschnittsmuster herangezogen werden.

Bestimmung des freien Ätzkalks. Man wägt 100 g des gut gezogenen Durchschnittsmusters ab, löscht sorgfältig, bringt den Brei in einen Halbliterkolben, füllt mit kohlenstofffreiem Wasser zur Marke auf und pipettiert unter Umschütteln 100 ccm heraus, läßt diese in einen Halbliterkolben fließen, füllt auf und nimmt von dem gut gemischten Inhalt 25 ccm (= 1 g Substanz) zur Untersuchung. Man setzt Phenolphthalein zu und titriert mit n. Salzsäure, bis die Rosafärbung verschwunden ist. Dieses tritt ein, wenn aller freie Kalk gesättigt, aber CaCO_3 noch nicht angegriffen ist. Sehr genaue Resultate werden nur erhalten, wenn die Entnahme der Lösungen aus dem Meßkolben unter gutem Umschütteln stattfindet.

$$1 \text{ ccm n. Salzsäure} = 0,028035 \text{ g CaO.}$$

Nach einem anderen Verfahren¹ wird freier Kalk in Ätzkalk und Kalklaugen ermittelt, indem zuerst etwa vorhandenes Ammoniak durch Kochen vertrieben und dann ein bestimmtes Quantum des Kalkes oder der Lauge mit überschüssigem Chlorammonium in eine Säurevorlage destilliert wird, wobei die dem freien Ätzkalk entsprechende Menge Ammoniak frei wird, in die Vorlage übergeht und titrimetrisch bestimmt wird (s. a. Ammoniakbestimmung).

Bestimmung der Kohlensäure. Man bestimmt CaO und CaCO_3 zusammen durch Auflösen in überschüssiger n. Salzsäure und Zurück-

Gehalte von Kalkmilch nach Blattner.

Grad Baumé	CaO im l g	Grad Baumé	CaO im l g	Grad Baumé	CaO im l g
1	7,5	11	104	21	218
2	16,5	12	115	22	229
3	26	13	126	23	242
4	36	14	137	24	255
5	46	15	148	25	268
6	56	16	159	26	281
7	65	17	170	27	295
8	75	18	181	28	309
9	84	19	193	29	324
10	94	20	206	30	339

titrieren des Überschusses mit n. Alkali und Methylorange. Nach Abzug des vorher gefundenen CaO-Gehaltes erhält man die Menge des CaCO_3 .

Bestimmung des Wassers in gelöschtem Kalk. Man wägt aus einem verschlossenen Wägeröhrchen etwa 1 g

ab und erhitzt im Platintiegel allmählich, zuletzt bis zur starken Rotglut, läßt im Exsikkator erkalten und wägt zurück. Der Gewichtsverlust = Wasser + Kohlensäure.

¹ Ztschr. ang. Chem. 1908, S. 2080.

Kohlensaurer Kalk, Kalziumkarbonat, Kreide, Schlämmkreide. $\text{CaCO}_3 = 100,07$; 1 l kohlensäurefreies Wasser löst bei $18^\circ = 0,013$ g Kreide. Kohlensäurehaltiges Wasser löst erheblich mehr; z. B. löst 1 l mit Kohlensäure gesättigtes Wasser unter gewöhnlichem Druck 0,9 g, bei höherem Druck bis zu 3 g Kreide zu Bikarbonat auf. Kommt meist in geschlammtem Zustande als weiches, in Wasser fast unlösliches, sehr fein verteiltes Pulver auf den Markt, welches fast ganz aus kohlensaurem Kalk mit geringem Gehalt an kohlensaurer Magnesia besteht. Die Kreide darf keine harten, steinigen Stücke enthalten und muß in Salzsäure und Essigsäure ohne Rückstand löslich sein. Für manche Verwendungsarten kommt ein etwaiger Eisengehalt in Betracht. Bei einer vollständigen Analyse kann noch das Unlösliche (in Salzsäure), das organisch Unlösliche und der Magnesiumgehalt bestimmt werden.

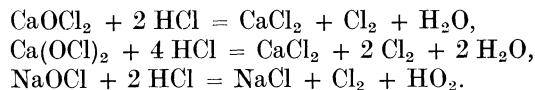
Gehaltsbestimmung. Wie beim Ätzkalk der Karbonatgehalt. Man löst 1 g in 25 ccm n. Salzsäure und titriert den Überschuß mit n. Alkali zurück. 1 ccm verbrauchte n. Salzsäure = $0,028035$ g $\text{CaO} = 0,050035$ g CaCO_3 .

Kalziumsulfat, schwefelsaurer Kalk, Gips. $\text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = 172,16$; 100 T. Wasser lösen bei $18^\circ = 0,259$, bei $99^\circ = 0,222$ T. krist. Salz. Ist mitunter mit Karbonat (Aufbrausen mit Säure), Alkalisulfat und Chlorid verunreinigt. Es kommt als geschlammtes, höchst feines, weißes Pulver in den Handel. Das wasserfreie Salz wird auch „Anhydrid“ genannt.

Kalziumbisulfit. $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$. Aus Kalziumbisulfit bzw. der „Sulfitlauge“ wird das Lignorosin hergestellt. Letzteres dient als Reduktionsmittel beim Chromsud der Wolle (3% Lignorosin, $1\frac{1}{4}\%$ Chromkali, 1% Schwefelsäure). Für die Beurteilung des Produktes kommt in erster Linie ein technischer Versuch in Frage (s. Chromkali).

Chlorkalk, Bleichkalk. Der Zusammensetzung des technischen Chlorkalks trägt wohl am besten die Formel von Ditz¹ Rechnung; sie lautet: $\text{CaOCl}_2 + \text{CaO} \cdot \text{CaOCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Der wirksame Bestandteil hierbei ist CaOCl_2 , der aus $\text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{CaCl}_2$ zusammengesetzt gedacht werden kann; nicht klar löslich. Der technische Chlorkalk ist ein wechselndes Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk, Chlorkalzium, Kalziumhydroxyd und Wasser. Gute technische Ware enthält etwa 37—39% wirksames Chlor und 1% überschüssiges Chlorkalzium. Auch kommt das Kalziumhypochlorit als trockenes Pulver mit etwa 70% aktivem Chlor in den Handel. Diese trockene Ware erhitzt sich stark mit feuchten Gegenständen und kann sie explosionsartig zur Entflammung bringen².

Grädigkeit des Chlorkalks. Die technische Analyse umfaßt hauptsächlich dessen Gehalt an bleichendem oder aktivem Chlor. Unter diesem bleichenden und aktiven Chlor ist diejenige Menge Chlor zu verstehen, die beim Ansäuern mit Salzsäure in Freiheit gesetzt wird, entsprechend den folgenden Gleichungen:



¹ Ditz, Ztschr. ang. Chem. 1902, S. 749.

² Weichherz, Chem. Ztg. 1928, S. 729.

Wenn auch Chlorit vorhanden ist, so kommt noch die nach folgender Gleichung entstehende Menge Chlor hinzu:



Man drückt in England und Amerika allgemein, in Deutschland und anderen Ländern gewöhnlich das bleichende Chlor in Gewichtsprozenten aus. Dagegen sind in Frankreich und teilweise auch in anderen Ländern die Gay-Lussac-Grade gebräuchlich, welche die von 1 kg Chlorkalk erzeugte Anzahl Liter Chlorgas, auf 0° und 760 mm reduziert, angeben. Da 1 l Chlor bei 0° und 760 mm = 3,17763 g wiegt, so ergeben sich durch Multiplikation der französischen Grade mit 0,317763 die Prozente Chlor. 100° Gay-Lussac = 31,78% wirksames Chlor. Bester Handelschlorkalk enthält etwa 39% wirksames Chlor. Mindere Sorten enthalten häufig 30% und noch weniger.

Gehaltsbestimmung. Bei der Zersetzlichkeit des Chlorkalks ist die richtige Entnahme und Aufbewahrung der Proben wichtig. Berührung mit der Luft, dem Tageslicht und besonders direktem Sonnenlicht wirken zersetzend ein. Die Proben müssen deshalb in gut verschlossenen Gefäßen an einem kühlen und dunklen Orte aufbewahrt werden. Auch Katalysatoren (Nickel-, Eisen-, Kupfer- und Mangansalze) bewirken den Zerfall des Chlorkalks. Von gasometrischen Bestimmungen abgesehen, sind folgende die wichtigsten:

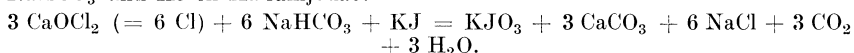
a) Die Gay-Lussac-Methode ist die älteste und heute noch in Frankreich herrschende Methode, dagegen ist sie in allen übrigen Ländern als ungenau verlassen. Sie beruht auf der Behandlung des Chlorkalks mit salzsaurer Lösung von arseniger Säure (Auflösen von 4,409 g As_2O_3 in Salzsäure und Wasser zu 1 l, Indigolösung als Indikator). 10 ccm der Arsenlösung werden mit Indigolösung versetzt und nun von der durch Verreiben von 10 g Chlorkalk mit Wasser auf 1 l dargestellten Lösung solange zugesetzt, bis die blaue Farbe verschwunden ist. 0,04409 g As_2O_3 (= 10 ccm obiger Lösung) entsprechen gerade 10 ccm Chlorgas von 0° und 760 mm Druck. Die Methode ist ungenau, weil 1. die arsenige Säure in verdünnten Lösungen nicht mehr wirkt und 2. beim Auslaufen des Chlorkalkbreies aus der Bürette nie vollkommen gleichförmige Verteilung erreicht werden kann.

b) Bunsens jodometrische Methode. 7,1 g Chlorkalk werden zerrieben und auf 1 l aufgefüllt. 50 ccm der Lösung (= 0,355 g Substanz) werden unter Umschütteln mitsamt dem Ungelösten in 1 l Wasser pipettiert und 1 g Jodkalium sowie etwa 10 Tropfen Salzsäure zugegeben. Man rührt einmal vorsichtig um und titriert rasch, ohne zu rühren, mit $\frac{1}{10}$ n. Thiosulfatlösung, bis die Färbung schwach gelb erscheint. Dann versetzt man mit Stärkelösung und titriert bis zum Verschwinden der Blaufärbung unter Rühren langsam zu Ende. $2 \text{Cl} + 2 \text{KJ} = 2 \text{KCl} + 2 \text{J}$; $2 \text{J} + 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2 \text{NaJ}$; 1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Thiosulfatlösung = 0,00355 g bleichendes Chlor oder bei der obigen angewandten Menge: je 1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Thiosulfat = 1% bleichendes Chlor. Bei sorgfältiger Ausführung gibt diese Methode gute Resultate, aber auch keine besseren als das Penotsche Verfahren (s. w. u.).

c) Pontius' Methode¹. Pontius empfiehlt seine Methode besonders zur schnellen Orientierung; sie ist auch von anderer Seite nachgeprüft und als recht zuverlässig befunden worden. Man löst 7,1 g Chlorkalk wie gewöhnlich zu 1 l Wasser, nimmt 50 ccm (= 0,355 g Substanz) unter Umschütteln heraus, löst darin 3 g festes Natriumbikarbonat, fügt 1—2 ccm Stärkelösung hinzu und titriert sofort (bevor die freiwerdende unterchlorige Säure auf die Stärke einwirken kann) unter gutem Umrühren mit $\frac{1}{10}$ n. Jodkaliumlösung, bis die rotbraune, später

¹ Pontius, Chem. Ztg. 1904, S. 59.

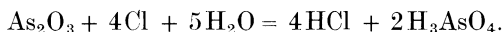
blaue Farbe nicht mehr verschwindet, sondern eine bleibende, hellblaue Färbung entsteht. Die Reaktion beruht auf der Umsetzung der unterchlorigen Säure mit NaHCO_3 und KJ in Kaliumjodat:



Auf 1 Atom bleichendes Chlor braucht man also $\frac{1}{6}$ Molekül KJ = 27,67 g. Auf 1 l $\frac{1}{10}$ n. Jodkaliumlösung werden demnach 2,767 g Jodkalium gelöst. Jedes Kubikzentimeter dieser Lösung zeigt dann 0,00355 g bleichendes Chlor an. Die Jodkaliumlösung wird zweckmäßig gegen einen Chlorkalk von bekanntem Gehalt eingestellt.

Pontius empfiehlt seine Methode auch zur Analyse von Bleichflüssigkeiten (Alkalihypoehloriten). Da nur die freie, unterchlorige Säure quantitativ reagiert, wird das Salz durch Borsäure freigemacht.

d) Penotsche Methode. Die für genaue Bestimmungen gebräuchlichste Methode ist diejenige von Penot, welcher von Lunge¹ folgende Form gegeben worden ist. Darstellung der Natriumarsenitlösung: Man wägt 4,950 g reine arsenige Säure (Handelsware ist zu prüfen; gelbliches Sublimat rührt von As_2S_3 her, soll vollständig flüchtig sein, über Schwefelsäure im Exsikkator getrocknet) genau ab, kocht mit etwa 10 g Natriumbikarbonat und etwa 200 ccm Wasser bis zur völligen Auflösung, setzt noch einmal 10 g Bikarbonat zu und verdünnt nach dem Erkalten auf 1 l. Diese $\frac{1}{10}$ n. Lösung ist haltbar; 1 ccm derselben entspricht 0,003546 g bleichendes Chlor oder 0,012692 g Jod.



Man wägt 7,1 g des gut gemischten Chlorkalkmusters ab, zerreibt im Porzellanmörser mit wenig Wasser zu einem gleichmäßigen Brei, verdünnt weiter, spült in einen Literkolben und füllt bis zur Marke auf 1 l. 50 ccm des Kolbeninhaltes werden unter Umschütteln herauspipettiert (= 0,355 g Chlorkalk) und unter fortwährendem Umschwenken mit obiger Arsenitlösung titriert, bis man nicht mehr weit vom Ende entfernt ist. Dann bringt man ein Tröpfchen des Gemisches auf ein Stück Filtrierpapier, das mit einer jodkaliumhaltigen Stärkelösung angefeuchtet ist. Je nach Tiefe der blauen Farbe (bei großem Chlorüberschuß wird der Fleck braun) setzt man wieder mehr oder weniger Arsenitlösung zu und wiederholt das Tüpfeln, bis das Reagenzpapier nur noch kaum merklich oder gar nicht gebläut wird. Gegen Schluß der Titration setzt man der Titrierflüssigkeit zweckmäßig 1 ccm Jodkaliumstärkelösung zu und titriert die blaue Lösung bis zur Entfärbung fertig.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Arsenitlösung = 0,003546 g = 1% bleichendes Chlor.

Man kann auch einen Überschuß an Arsenitlösung zugeben und mit $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung zurücktitrieren, was jedoch keinen Vorteil bietet und nur bei Übertitrationen Zweck hat. Bei der Rücktitration wird, wie gewöhnlich, Stärkelösung zugegeben und auf Blaufärbung titriert.

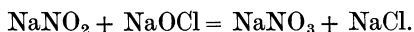
e) Indigokarmintitration. Von verschiedenen Seiten² wird zur Vermeidung der giftigen Arsenitlösungen und zur Ersparnis der teuren Jodpräparate

¹ Lunge-Berl.

² Fr. K. Theis, Die Strangbleiche baumwollener Gewebe. Witt-Lehmann, Chem. Technologie der Gespinnstfasern.

die Indigokarmin titration von Bleichflotten empfohlen. Man löst darnach 15 g Indigokarmin und 10 g konzentrierte Schwefelsäure zu 1 l und titriert mit dieser Lösung die Hypochloritbleichflotte. Die Reaktion ist beendet, wenn beim Zuträufeln der Indigolösung die blaue Farbe des Indigokarmins nicht mehr verschwindet. Nach neueren Untersuchungen von Kauffmann¹ ist diese Methode jedoch ganz unbrauchbar, wenn man in üblicher Weise die Indigolösung zur Hypochloritlösung zulaufen läßt. Bessere Werte werden erhalten, wenn umgekehrt verfahren wird, indem die Hypochloritlösung zur Indigolösung zulaufen gelassen wird. Aber auch hier hängen die Ergebnisse sehr wesentlich von der Konzentration der Lösungen und der Art des Zulaufenlassens der Hypochloritlösung (tropfenweise oder strahlenweise) ab, so daß dieses Verfahren nicht als zuverlässig empfohlen werden kann.

f) Nitritverfahren. Auch dieses Verfahren will die giftigen und teuren Hilfsmittel vermeiden. Es wurde zuerst von Zoltan Kerteß² empfohlen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Man bereitet sich eine n/10 Natriumnitritlösung, indem man 20 g Natriumbikarbonat und etwa 3,6 g Natriumnitrit (oder etwa 4,5 g Kaliumnitrit) zu 1 l löst und die Lösung mit Permanganat (s. u. Natriumnitrit) genau einstellt. Die Nitritlösung ist viele Monate haltbar, die Reaktion verläuft rasch und sicher. Man titriert wie bei der Arsenitmethode und bestimmt den Endpunkt durch Tüpfelung auf Jodkaliumstärkepapier, gibt auch zweckmäßig gegen Schluß der Reaktion etwas Jodkaliumstärkegelösung der Titrierflüssigkeit zu.

1 ccm verbrauchte n/10 Nitritlösung = 0,003546 g akt. Chlor.

Neuere Untersuchungen von Kauffmann³ haben indessen gezeigt, daß das Verfahren bei alten Bleichlaugen, in denen sich Alkali angereichert hat, versagt. So versagt das Verfahren bereits bei einem Alkaligehalt der Bleichflotten von 0,4 g im Liter, indem die erhaltenen Werte mit zunehmender Alkalität immer höher werden und außerdem der Umschlag immer unsicherer wird. Kauffmann hat nun ermittelt, daß der Alkaligehalt der alten Bleichflotten durch Zusatz von Borsäure unwirksam gemacht wird. Er gibt der Titrierflüssigkeit von etwa 20 ccm etwa 2 g Borsäure (die nicht genau abgewogen zu werden braucht), rührt mit einem Glasstab um, setzt noch 20 ccm Wasser hinzu und titriert wie üblich. Auf solche Weise sind selbst Alkalimengen bis zu 10 g NaOH im Liter ohne Einfluß auf das Ergebnis. Nur bei noch höheren Alkalitäten der Bleichbäder, die aber praktisch nicht in Frage kommen, beginnt das Ergebnis unsicher zu werden. Im übrigen findet Kauffmann volle Übereinstimmung mit der Arsenitmethode.

Verunreinigungen des Chlorkalks. Außer dem wirksamen Kalziumhypochlorit enthält die Handelsware vorzugsweise schwankende Mengen von Chloridchlor, Kohlensäure, freiem Ätzkalk und Wasser. Ditz⁴ fand z. B. in einem guten technischen Chlorkalk: 40,4% bleichendes Chlor; 4,9% „freies“ CaO; 4,45% CaCO₃; 0,35% CaCl₂ und 17,56% H₂O.

¹ H. Kauffmann, Leipz. Mon. Text. 1927, S. 40.

² Z. Kerteß, Ztschr. ang. Chem. 1923, S. 595.

³ H. Kauffmann, Leipz. Mon. Text. 1927, S. 111.

⁴ Ditz, Ztschr. ang. Chem. 1901, S. 3, 25, 49, 105; 1905, S. 1690 usw.

Bleichbäder (s. a. u. Bleichflüssigkeiten S. 136). Für die laufende Kontrolle von Bleichbädern (auch Alkalihypochloriten) benutzt man in Betrieben außer den bereits mitgeteilten Untersuchungsmethoden (s. unter Chlorkalk und unter Bleichflüssigkeiten, S. 165) bisweilen auch empirisch eingestellte (s. Methode e). Indigolösungen.

Aräometrische Messungen, die in der Praxis zur Beurteilung von Chlorkalkbädern vielfach üblich sind, können unter Umständen sehr unzuverlässig sein, da alte, bereits zersetzte Chlorkalklösungen (ebenso wie

Natriumhypochloritlösungen) noch fast genau das gleiche spez. Gew. haben, wie frische Lösungen, selbst wenn sie beinahe gar kein wirksames Chlor mehr enthalten. Spindelungen sollten deshalb nur für annähernde Orientierungen und nur bei frisch zubereiteten Lösungen vorgenommen werden.

Alkalität (s. a. u. Bleichflüssigkeiten S. 136). Außer dem Gehalt an wirksamem Chlor ist die Kontrolle der Alkalität der Bleichbäder, die möglichst gering sein soll, von Wichtigkeit. In 100 ccm des Bleichbades wird zuerst das Hypochlorit durch Kochen mit neutraler (bzw. auf Säuregehalt geprüfter) Wasser-

Gehalt und spez. Gew. wässer. Chlorkalklösungen bei 15° (Ebert).

° Bé	Spez. Gew.	g akt. Cl. im l	° Bé	Spez. Gew.	g akt. Cl. im l
0,0	1,0000	0,0	6,0	1,0434	25,6
0,2	1,0014	0,8	6,2	1,0449	26,5
0,4	1,0028	1,6	6,4	1,0464	27,4
0,6	1,0042	2,4	6,6	1,0479	28,3
0,8	1,0056	3,1	6,8	1,0495	29,3
1,0	1,0070	3,9	7,0	1,0510	30,2
1,2	1,0084	4,7	7,2	1,0525	31,1
1,4	1,0099	5,5	7,4	1,0541	32,1
1,6	1,0113	6,3	7,6	1,0556	33,1
1,8	1,0127	7,2	7,8	1,0571	34,0
2,0	1,0141	8,0	8,0	1,0587	35,0
2,2	1,0155	8,8	8,2	1,0602	36,0
2,4	1,0170	9,6	8,4	1,0618	37,0
2,6	1,0184	10,5	8,6	1,0634	38,0
2,8	1,0198	11,3	8,8	1,0649	39,0
3,0	1,0212	12,2	9,0	1,0665	40,0
3,2	1,0227	13,0	9,2	1,0681	41,1
3,4	1,0241	13,9	9,4	1,0697	42,1
3,6	1,0256	14,8	9,6	1,0713	43,1
3,8	1,0270	15,7	9,8	1,0729	44,2
4,0	1,0285	16,6	10,0	1,0745	45,2
4,2	1,0300	17,5	10,2	1,0761	46,2
4,4	1,0315	18,4	10,4	1,0777	47,3
4,6	1,0329	19,3	10,6	1,0793	48,3
4,8	1,0344	20,2	10,8	1,0809	49,4
5,0	1,0359	21,2	11,0	1,0825	50,5
5,2	1,0374	22,0	11,2	1,0841	51,6
5,4	1,0389	22,9	11,4	1,0858	52,7
5,6	1,0404	23,8	11,6	1,0874	53,7
5,8	1,0419	24,7	11,8	1,0891	54,8

stoffsperoxydlösung zerstört. Hierbei geht der Prozeß vor sich¹: $\text{Ca}(\text{OCl})_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2$. Alsdann wird mit n. Schwefelsäure und Phenolphthalein titriert und der Säuregehalt des Wasserstoffsperoxyds in Abzug gebracht.

Schwalbe² bestimmt freie Säure in Chlorkalkbädern, indem er von einer aus äquivalenten Mengen Natriumsulfit und Soda (25,22 g

¹ Auf dieser Reaktion ist eine gasvolumetrische Bestimmung der Hypochloritlösungen begründet (s. Ztschr. ang. Chem. 1918, S. 311).

² Schwalbe, Wochenbl. Papierfabr. 1911, S. 2145; Chem. Ztg. Rep. 1911, S. 307.

$\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O} + 10,6 \text{ g Na}_2\text{CO}_3:1000$) bestehenden Lösung solange vorsichtig in die Bleichlauge zutropfen läßt, bis Jodkaliumstärkepapiert nicht mehr gebläut wird. (Ein Überschuß der alkalischen Sulfitlösung ist zu vermeiden.) Alsdann kann direkt mit Lackmuspapier auf freie Säure geprüft werden.

Durch Luftkohlenensäure wird unterchlorige Säure frei gemacht; die dabei entstehende Salzsäure macht ihrerseits unterchlorige Säure frei, so daß durch diesen kontinuierlichen Prozeß das Bleichbad allmählich in Chlorat und Chlorid umgesetzt wird: $4\text{HOCl} + \text{Ca}(\text{OCl})_2 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 4\text{HCl}$; $4\text{HCl} + 2 \text{Ca}(\text{OCl})_2 = 2\text{CaCl}_2 + 4\text{HOCl}$. Auch beim Erhitzen von Hypochlorit wird letzteres in Chlorat und Chlorid übergeführt: $3\text{Ca}(\text{OCl})_2 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{CaCl}_2$.

Essigsaurer Kalk, Kalziumazetat. $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 194,17$; $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 = 158,14$. Der rohe, essigsäure oder holzessigsäure Kalk, auch „Graukalk“ genannt, kommt als grauweiße Masse in den Handel und ist mehr oder weniger mit Kalziumkarbonat, empyreumatischen und zersetzten organischen Substanzen verunreinigt. Er war früher das Hauptausgangsprodukt für die Essigsäurefabrikation, findet aber in der Textilindustrie keine Anwendung. Der reine, essigsäure Kalk (eisenfrei) wird meist vom Verbraucher selbst durch Lösen von Kreide oder Ätzkalk in Essigsäure bereitet und als Lösung direkt verwendet. Hierbei sind die Verunreinigungen der Ausgangsprodukte, soweit sie in Essigsäure löslich sind, im Endprodukt wiederzufinden.

100 T. Wasser lösen bei $20^\circ = 34,7$, bei $100^\circ = 29,7 \text{ g}$ wasserfreies Salz.

Gehalt und spez. Gew. der wässerigen Lösungen an wasserfreiem Salz bei $17,5^\circ$.

% :	5	10	15	20	25	30
spez. Gew.:	1,033	1,049	1,067	1,087	1,113	1,143.

Gehaltsbestimmung. Wertbedingend ist außer der Abwesenheit von Eisen der Gehalt an Essigsäure, welcher am besten nach der Destillationsmethode (s. u. Essigsäure) bestimmt wird. Die Berechnung erfolgt entweder auf Essigsäure oder wasserfreies Kalksalz:

1 ccm n. Alkali = 0,06 g Essigsäure = 0,07907 g Kalziumazetat.

Neben Essigsäure werden auf diesem Wege auch etwaige andere flüchtige Säuren wie Ameisensäure u. ä. mitbestimmt.

Ameisensaurer Kalk kommt fest und als Lösung in den Handel. Seine Untersuchung erfolgt nach den unter Ameisensäure bzw. Kalk beschriebenen Methoden.

Milchsaurer Kalk.

Rhodankalzium, $\text{Ca}(\text{SCN})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Farbloses, kristallisierbares, wasserlösliches Salz.

Kalziumsulfoglyzerat.

Bleisaurer Kalk, Kalziumplumbat. Ca_2PbO_4 .

Chlorkalzium, CaCl_2 . Ersatz für Chlormagnesium. Für Heißbäder in Versuchsfärbereien gebraucht.

100 T. Wasser lösen bei $15^{\circ} = 66$, bei $30^{\circ} = 93$, bei $70^{\circ} = 136$, bei $99^{\circ} = 154$ T. wasserfreies Salz.

Gehalt und spez. Gew. der wässerigen Lösungen an wasserfreiem Salz bei 18° (Pickering).

% :	4	8	15	30	50
spez. Gew.:	1,032	1,067	1,131	1,283	1,507.

S.P. der wässerigen Lösungen:

S.P.:	100	115	120	130	140	152	160	180 ⁰
% CaCl ₂ :	44	58,6	73,6	104,6	136,3	178,2	212,1	325.

Bariumverbindungen.

Bestimmung des Baryts.

Gravimetrisch als Bariumsulfat. Man erhitzt die schwach saure Lösung zum Sieden und fällt mit überschüssiger, siedend heißer verdünnter Schwefelsäure, läßt im Wasserbade stehen, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat, gießt die Lösung durch ein Filter und wäscht durch Dekantation viermal mit 50 ccm Wasser, dem man einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt hat, dann bringt man den Niederschlag auf das Filter und wäscht mit reinem, heißem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion, trocknet den Niederschlag ein wenig, verbrennt naß im Platintiegel, glüht mäßig (nicht vor dem Gebläse) und wägt als BaSO₄ (in 344000 T. Wasser löslich).

$$1 \text{ g BaSO}_4 = 0,5885 \text{ g Ba} = 0,657 \text{ g BaO.}$$

Chlorbarium, Bariumchlorid. BaCl₂ + 2H₂O = 244,32; 100 T. Wasser lösen bei $15^{\circ} = 34,5$, bei $100^{\circ} = 59$ T. wasserfreies Salz. Das Salz ist wie alle löslichen Bariumsalze stark giftig.

Schwefelsaures Barium, Bariumsulfat, Schwerspat, Mineralweiß, Blanc fixe. BaSO₄ = 233,43; in Wasser fast unlöslich, 1 l Wasser von 18° löst 2,3 mg Bariumsulfat. Ist wegen seiner blendenden Weiße, seiner Wasserunlöslichkeit, seiner Unveränderlichkeit gegenüber den Atmosphärien und seines hohen spez. Gew. geschätzt.

Kohlensaures Barium, Bariumkarbonat, BaCO₃ = 197,4. In Wasser fast unlöslich. Verunreinigungen: Eisen, Zink, Mangan. Als Füll- und Beschwerungsmittel verwendet.

Rhodanbarium, Ba(SCN)₂ + 2H₂O = 289,55, bildet farblose, wasserlösliche Kristalle, welche zur Darstellung von Rhodantonerde und Rhodanchrom Verwendung finden.

Chlorsaures Baryt, Ba(ClO₃)₂ + H₂O = 322,31, bildet farblose, in 4 T. Wasser lösliche Kristalle. Ersatz für chlorsaures Kali.

Unterchlorigsaurer Baryt, Bariumhypochlorit, BaOCl₂ = 224,3; an Stelle von Chlorkalk zum Bleichen empfohlen. Ohne Bedeutung.

Chromsaurer Baryt, Bariumchromat, gelbes Ultramarin, Barytgelb, BaCrO₄ = 253,4, wird als schöner, gelber Niederschlag durch Fällen von Alkalibichromatlösungen durch neutrale Barytsalzlösungen auf der Faser erzeugt oder als fertiges Pigment angewandt.

Bariumsuperoxyd. $\text{BaO}_2 = 169,4$, wasserunlöslich. Hauptausgangsmaterial für das Wasserstoffsuperoxyd. Meist stark durch Bariumoxyd verunreinigt. Der Gehalt an BaO_2 wird titrimetrisch wie bei Natriumsuperoxyd bestimmt. 1 ccm $\frac{1}{5}$ n. Chamäleonlösung = 0,01694 g BaO_2 . Beste Marken enthalten 90—91%, mittlere Marken 80—85% BaO_2 .

Die Bariumsalze werden in der Färberei und Appretur nur wenig angewandt.

Aluminium- oder Tonerdeverbindungen.

Bestimmung der Tonerde.

a) Da das Aluminiumhydroxyd in einer löslichen Form (Hydrosol) und einer unlöslichen Form (Hydrogel) existiert, so sind bestimmte Bedingungen für eine quantitative Fällung erforderlich. Die Aluminiumsalzlösung (die keine Phosphorsäure und, außer Tonerde, keine durch Ammoniak fällbaren Substanzen enthalten darf) versetzt man mit viel Salmiak oder Ammoniumnitrat, erhitzt zum Sieden, fügt Ammoniak in geringem Überschuß zu, läßt absitzen, dekantiert dreimal mit heißem Wasser, dem man einen Tropfen Ammoniak und etwas Ammoniumnitrat zugesetzt hat, filtriert, wäscht mit derselben heißen Waschflüssigkeit, bis das Filtrat chlorfrei ist, saugt mit der Pumpe den Niederschlag möglichst trocken und verbrennt naß im Platintiegel. Zuletzt erhitzt man 10 Min. vor dem Gebläse und überzeugt sich von der Gewichtskonstanz (= Al_2O_3). Tonerdesulfat, Alaun usw. läßt leicht basisches Aluminiumsulfat mitfallen, das Auswaschen ist beschwerlich und durch Glühen werden die letzten Spuren Schwefelsäure nur sehr schwer entfernt.

b) Letzteren Übelstand vermeidet die Methode von Stock¹. Die saure Lösung wird bis zur schwach sauren Reaktion mit Natronlauge abgestumpft (etwaige Fällung durch einen Tropfen Säure wieder entfernt), ein Überschuß einer Mischung aus gleichen Teilen etwa 25proz. Jodkaliumlösung und gesättigter Kaliumjodatlösung (etwa 7proz.) zugesetzt, nach 5 Min. die Lösung durch Natriumthiosulfat entfärbt (eventuell nochmals Kaliumjodid-Kaliumjodatlösung und Thiosulfat zugeben) und eine halbe Std. im Wasserbade erwärmt. Der reinweiße Niederschlag setzt sich gut ab, wird durch ein weitporiges Filter filtriert, mit siedendem Wasser gewaschen, naß verbrannt, geglüht und als Al_2O_3 gewogen. Die Anwesenheit von Kalzium, Magnesium und Borsäure wirkt hierbei nicht störend, wohl aber von Phosphorsäure und organischen Substanzen.

c) Eine weitere Vereinfachung liegt in der Methode von Schirm². Nach dieser wird ohne Jodverbindungen wie folgt gearbeitet. Eine Lösung mit 0,1—0,2 g des Metalls wird, wenn nötig, zur Abstumpfung der Säure mit Ammoniak neutralisiert (solange kein Niederschlag entsteht) und auf 250 ccm verdünnt. Man fügt nun kalt oder heiß 20 ccm einer 6proz. bariumfreien Ammoniumnitritlösung hinzu und erhitzt solange zum Sieden, bis der Geruch nach Stickoxyden verschwunden ist. Nach $\frac{1}{4}$ bis

¹ Stock, Berl. Ber. 1900, S. 548; Treadwell, II.

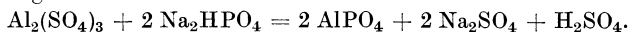
² Schirm, Chem. Ztg. 1909, S. 877.

$\frac{1}{2}$ stündigem Absitzen auf dem Wasserbade wird der feinflockige Niederschlag zunächst durch 1—2malige Dekantation mit heißem Wasser ausgewaschen, dann filtriert und hier endgültig ausgewaschen, getrocknet, im Rosetiegel samt Filter verbrannt, geglüht und gewogen. Enthält die auf 250 ccm verdünnte Lösung mehr als 1% Ammonsalze, so fügt man nach dem Wegkochen der Stickoxyde tropfenweise Ammoniak bis zum deutlichen Geruch danach zu und verfährt wie vorher. Die Filtrationsfähigkeit und Reinheit des Niederschlages wird dadurch nicht ungünstig beeinflusst.

d) Schoeller und Schrauth¹ verwenden als Fällungsmittel Anilin. 0,1—0,2 g metallhaltende Lösung wird auf etwa 300 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und in drei Portionen mit je 1 ccm Anilin versetzt. Die Lösung bleibt nach gutem Durchrühren noch 5 Min. im Sieden. Dann ist die vollkommene Hydrolyse beendet, und man kann den feinkörnigen Niederschlag auf dem Wasserbade absitzen lassen. Alsdann wird, wie üblich, nach mehrmaligem Dekantieren filtriert, ausgewaschen, geglüht und als Oxyd gewogen.

Die letzterwähnten Modifikationen b, c und d eignen sich in gleicher Weise für die Sesquioxyde des Aluminiums, Eisens und Chrms. Die Methode d) bietet besondere Vorteile für die Chrombestimmung.

e) Für annähernde Bestimmungen dürfte sich bisweilen die von Kraus² empfohlene Schnellmethode in der Praxis eignen. Neutrale oder sehr schwach saure Tonerdesulfatlösung wird mit Dinatriumphosphatlösung von bekanntem Gehalt gegen Silbernitrat als Indikator titriert, bis alle Tonerde weiß gefällt und ein Überschuß von Phosphatlösung durch Bildung von Silberphosphat Gelbfärbung erzeugt. Sowohl in der Kälte als auch in der Wärme soll der Prozeß nach der Gleichung verlaufen:



Eisen und sonstige mit Phosphat Niederschläge liefernde Metalle dürfen nicht zugegen sein. Da Silberphosphat in der Hitze intensiver gelb gefärbt ist, arbeitet Kraus bei Siedehitze. 1 ccm einer Lösung, die im Liter 132,2 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$ enthält, entspricht 0,01 g Aluminium. Die Tonerdesulfatlösungen dürfen nicht zu konzentriert sein: nach den von Kraus mitgeteilten Beleganalysen enthielten sie in 50 ccm 0,015—0,08 g Aluminium; die Differenz vom Solgehalt beträgt — 0,25—0,3% rel.

Ton. Unter dem Namen Ton, Kaolin oder China-Clay kommt eine Verbindung von Tonerde mit Kieselsäure in den Handel. Sie bildet ein weißes Pulver und dient mitunter als Substrat für Farblacke. Seine Hauptanwendung findet der Körper in der Appretur.

Walkerde ist unreiner Ton, von grünlicher, gelblicher, bräunlicher bis rötlicher Farbe. Sie fühlt sich fest an und zerfällt in Wasser zu Brei. Sie dient zum Walken und Waschen von Wollwaren, die mit Beizenfarbstoffen usw. gefärbt sind. Sie soll vor allem frei von sandigen und steinigen Beimischungen sein.

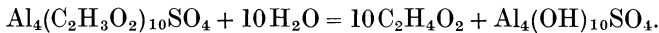
Tonerdehydrat, Tonerdepaste, Tonerde en pâte, Tonerdegelee. $\text{Al}(\text{OH})_3 = 78,12$; wasserunlöslich. Die Tonerdepaste kommt in verschiedenen Konzentrationen in den Handel, ist vielfach durch überschüssige Soda und schwefelsaures Natron verunreinigt und ist dann eigentlich ein sehr basisches Sulfat. Sie muß feucht aufbewahrt werden, da sie beim Austrocknen ihre Säurelöslichkeit einbüßt und dadurch unbrauchbar

¹ Schoeller und Schrauth, Chem. Ztg. 1909, S. 1237.

² Kraus, Chem. Ztg. 1921, S. 1173.

wird. Von einem guten Hydrat wird deshalb Klarlöslichkeit in verdünnter Essigsäure verlangt. In vielen Fällen stellt sich der Verbraucher die Paste durch Fällen von Tonsalzen mit Soda selbst her. 48 T. kalz. Soda werden in 200 T. warmem Wasser gelöst, und in diese Sodalauge (nicht umgekehrt) wird die Auflösung von 100 T. krist. schwefelsaurer Tonerde (bzw. 142 T. Alaun) in 300 T. Wasser langsam eingegossen. Das gefällte Hydrat wird durch Waschen gereinigt und auf 93 T. abgepreßt. Diese Paste enthält dann 25% Tonerdehydrat oder 16,4% wasserfreie Tonerde (Al_2O_3).

Da sowohl Soda als auch Ätznatron und Ätzkali die Tonerde nicht schwefelsäurefrei fällen, sondern etwas gebundene Schwefelsäure mitreißen, hat man es eigentlich mit einem sehr basischen unlöslichen Tonerdesulfat zu tun. Nach E. Schlumberger kommt einem Tonerdegelee, das z. B. mit 5 Molekülen KOH auf 1 Molekül Tonerdesulfat¹ hergestellt worden ist, die Formel zu: $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, was einer Basizitätszahl² von 0,90 entsprechen würde. Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man Tonerdesulfat in der Kälte mit Soda abstumpft, solange sich der anfänglich gebildete Niederschlag beim Umrühren wieder löst und dann die Lösung zum Sieden erhitzt; ebenso, wenn man eine Lösung von Natriumaluminat in eine Lösung von Tonerdesulfat gießt und genau neutralisiert, oder wenn man den gewöhnlichen Rotmordant zum Sieden erhitzt (D. Koechlin, W. Crum):



Gehaltsbestimmung. In reiner Paste wird der Gehalt durch Glühen ermittelt, in stark mit Salzen oder sonst verunreinigter Ware durch Lösen in Salzsäure und Fällen nach S. 172.

Kohlensaures Alkalialuminat. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit 41,7% Tonerdehydrat oder 27,2% Al_2O_3 und 24% Wasser. Weiße, kreidartige Stücke, die sich leicht pulvern lassen. Der Wassergehalt wird durch Erhitzen auf 100°, der Tonerdegehalt nach dem Lösen in gewöhnlicher Weise bestimmt. Letzterer ist nicht immer ganz konstant, beträgt aber meist 40—41%. Das Produkt soll in Säuren klar löslich und eisenfrei sein.

Schwefelsaure Tonerde, Aluminiumsulfat, Tonerdesulfat. Die handelsübliche Ware ist $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O} = 666,67$; enthält: 15,33% Al_2O_3 bzw. 23,44% $\text{Al}(\text{OH})_3$, 48,64% Wasser und 36,03% SO_3 . Wasserfrei: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 342,4$; enthält 29,85% Al_2O_3 . Formlose, weiße Massen, Brocken und Körner, seltener in ausgesprochener kristallinischer Form³. Die wässrige Lösung reagiert stark sauer und greift Metalle wie Eisen, Zink, Blei u. a. unter Bildung basischer Tonsalze an. Das Aufbewahren der Lösungen in Bleibehältern ist deshalb zu vermeiden.

¹ Mit 5 Molekülen KOH ist die Fällung nach Schlumberger vollständig. Das 6. Molekül, das theoretisch nötig wäre, wirkt schon lösend auf die Tonerde ein, ohne eine völlige Entsäuerung hervorzurufen.

² Über „Basizitätszahl“ s. u. Schwefelsaure Tonerde, S. 178.

³ Wo im nachfolgenden nichts Besonderes erwähnt, wird überall das Salz mit 18 Molekülen Kristallwasser verstanden.

100 T. Wasser lösen

bei t°:

	10	20	40	60	80	100°
T. wasserfr. Salz:	33,5	36,2	45,7	59,1	73,1	89,1
T. krist. Salz:	95,8	107,4	167,6	262,6	467,3	1132,0.

Gehalt und spez. Gew. der wässerigen Lösungen an wasserfreiem Salz bei 15°.

°Bé	% Al ₂ (SO ₄) ₃	°Bé	% Al ₂ (SO ₄) ₃	°Bé	% Al ₂ (SO ₄) ₃	°Bé	% Al ₂ (SO ₄) ₃
2,3	1	10,3	7	17,3	13	23,7	19
3,7	2	11,5	8	18,5	14	24,7	20
5	3	12,7	9	19,6	15	25,7	21
6,3	4	13,8	10	20,7	16	26,6	22
7,6	5	15	11	21,7	17	27,6	23
9	6	16,2	12	22,7	18	28,5	24
						29,4	25

Die Prüfung des Salzes kann sich erstrecken auf: Wassergehalt, Unlösliches (meist geringe Spuren Kieselsäure, Tonerde, Kalk), Tonerdegehalt (s. o.), Eisen, freie und gebundene Schwefelsäure. Weniger in Betracht kommen geringe Verunreinigungen durch Kalk, Kieselsäure, Zink, Blei, Alkalisalze, Halogen, Kupfer und Chrom fanden Kéler und Lunge in den von ihnen untersuchten Handelssorten nie an; dagegen fast immer Spuren Arsen und selten Vanadin, Wolfram, Titan. Das Salz soll sich möglichst klar in Wasser lösen; basische Salze sollen sich auf Zusatz von Schwefelsäure leicht lösen.

Gesamtschwefelsäure und Tonerde werden nach bereits besprochenen Methoden bestimmt. Starke Säuren in einfachen Salzen der Tonerde können z. B. durch unmittelbare Titration der kochendheißen Lösung mit n/2 Natronlauge und Phenolphthalein kontrolliert werden. Bei Abwesenheit anderer Basen und Säuren läßt sich hieraus die Basizität des Salzes berechnen, also feststellen, ob freie Säure vorhanden oder ein basisches Salz vorliegt. Die „azide“ Schwefelsäure kann wie bei Ferrisulfat annähernd bestimmt werden (s. d.)¹.

Freie Schwefelsäure kommt in der Handelsware nicht selten vor; so fanden Kéler und Lunge in 13 Handelssorten zwischen 0,53 und 1,05% freie H₂SO₄. Diese Gehalte dürften für die meisten Zwecke als die höchst zulässigen anzusehen sein. Diese Autoren erklärten die Methode von Beilstein und Grosset² als die einzig brauchbare. Dagegen erklären Zschokke und Häuselmann (s. w. u.) dieselbe wegen der teilweisen Löslichkeit des Alauns in wässrigem Alkohol für unsicher. Nach ihrer Ansicht müßten die Endwerte mindestens eine Korrektur erfahren, indem der Löslichkeitsfaktor besonders bestimmt und berücksichtigt wird.

a) Nach Beilstein und Grosset werden 1—2 g des Salzes in 5 cem Wasser gelöst, zu der Lösung 5 cem einer kalt gesättigten Ammonsulfatlösung zugesetzt, 1/4 Std. unter häufigem Umrühren stehen gelassen und dann mit 50 cem 95 proz. Alkohol gefällt, wobei sämtliches Tonerdesulfat

¹ S. a. Herbig, Färb.-Ztg. 1912, S. 418.

² Beilstein und Grosset, Ztschr. anal. Chem. 1890, S. 73.

als Ammoniakalaun ausgefällt wird, während die freie Schwefelsäure in Lösung bleibt. Man filtriert, eventuell einen aliquoten Teil, wäscht mit 50 ccm 95 proz. Alkohol nach, verdunstet das Filtrat auf dem Wasserbade, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf und titriert mit $\frac{1}{10}$ n. Alkali (Phenolphthalein).

b) Nach Iwanow¹ ist vorstehendes Verfahren zu verwerfen, da in sauren Salzen durchschnittlich 0,25% Schwefelsäure zu viel gefunden werden, während basische Salze vollständig falsche Werte liefern und sogar freie Säure finden lassen. Iwanow fand bei folgendem Verfahren übereinstimmende und für saure und basische Salze zutreffende Werte. Die Methode gründet sich darauf, daß das neutrale Tonerdesalz mit Ferrozyankalium in nahezu kochender Lösung (bei 85°) gefällt wird, während die Säure in Lösung bleibt und mit Alkali titriert werden kann. Unmittelbar nach dem Zusatz von Ferrozyankalium gibt man überschüssiges Chlorbarium hinzu, wodurch aus diesem die der freien Schwefelsäure äquivalente Menge Salzsäure frei wird, während der Überschuß an Chlorbarium sich mit dem Ferrozyankali verbindet. Eisen stört die Reaktion nicht und setzt sich mit dem übrigen Niederschlag ab.

Die von Iwanow ursprünglich gegebene Ausführungsart ist nach Zschokke und Häuselmann² insofern mit Mängeln behaftet, als sie nicht einmal nach 12std. Stehen klare, einwandfrei titrierbare Lösungen liefert. Letztere haben das Verfahren zu einem für die Praxis brauchbaren umgestaltet und arbeiten wie folgt. Sie verwenden folgende Reagenzien: 1. 10proz. Chlorbariumlösung, 2. 10proz. Ferrozyankaliumlösung, 3. 2proz. Gelatinelösung. (2 g hellste Gelatine werden über Nacht in Wasser quellen gelassen und am nächsten Tage zu 100 ccm gelöst. Durch Zugabe von einigen Tropfen Nitrobenzol wird die Lösung haltbar gemacht. Sie ist nur solange zu gebrauchen, als sie bei Zimmertemperatur immer wieder gelatiniert. Vor dem Gebrauch wird die Gelatinelösung durch Einstellen der Flasche in heißes Wasser verflüssigt.) In ein Meßkölbchen von 100 ccm bringt man 10 ccm der zu untersuchenden Tonerdelösung (mit etwa 7—9 g Al_2O_3 -Gehalt im Liter), gibt 10 ccm der obigen Chlorbariumlösung und 5 ccm der Ferrozyankaliumlösung (die nie über 6 Tage alt sein soll) und fügt hierauf 60 ccm siedendes Wasser zu. Nun gibt man unter Umschütteln tropfenweise von der obigen Gelatinelösung zu, bis der Niederschlag flockig wird und sich leicht absetzt, was nach Zusatz von 1—1,5 ccm der Fall ist. Nach dem Abkühlen wird auf 100 ccm aufgefüllt, 1—2 Min. absetzen gelassen und durch ein Faltenpapier filtriert. Von dem farblosen, klaren Filtrat werden 50 ccm abpipettiert, mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit n/10 Natronlauge gegen Methylorange bis zum Neutralpunkt titriert. Je 1 ccm n/10 Lauge = 0,0049 g freie H_2SO_4 , oder bei der angewandten Menge: 1 ccm n/10 Lauge $\times 2 \times 0,49 =$ g freie H_2SO_4 im Liter der Tonerdelösung. Zu beachten sind noch folgende Punkte: 1. Die Temperatur nach dem Zusatz des siedenden Wassers soll 85° C nicht übersteigen, da sich andernfalls die entstandene Ferrozyanwasserstoffsäure zersetzen kann. 2. Der Über-

¹ Iwanow, Chem. Ztg. 1913, S. 805 u. 814.

² Zschokke und Häuselmann, Chem. Ztg. 1922, S. 302.

schoß an Ferrozyankalium darf nicht zu groß sein, da sonst die Resultate herabgedrückt werden. Obiges Verhältnis ist für Lösungen von 7 bis 9 g Al_2O_3 im Liter bestimmt. 3. Ist die zu titrierende Lösung auf Zusatz von Methylorange neutral, so muß eine neue Probe angesetzt werden, wenn der eventuelle Säureüberschuß ermittelt werden soll (basische Salze). Man setzt der neuen Probe dann vorher einige Kubikzentimeter $n/10$ Schwefelsäure zu und arbeitet wie angegeben; die zugesetzte Menge Schwefelsäure wird am Schlusse der Titration in Abzug gebracht und die etwaige Basizität berechnet. Entspricht der Alkaliverbrauch genau dem Säurezusatz, so liegt neutrales Salz vor. 4. Ist der Säureüberschuß der Versuchsprobe ein großer, z. B. über 6 g im Liter, so bleibt das Filtrat trübe. In solchem Falle wird die Versuchslösung vor dem Ausfällen mit einigen Kubikzentimetern $n/10$ Lauge korrigiert und der Laugenzusatz der bei der Titration verbrauchten Menge Alkali zugerechnet.

Eisen. Bei der fast stets vorkommenden, aber sehr geringen Menge Eisen ist man meist auf die kolorimetrische Bestimmung angewiesen (andernfalls wird nach einem vorbeschriebenen Verfahren das Eisen gravi- oder volumetrisch bestimmt). Da Eisenoxysalze durchweg schädlicher sind als Oxydulsalze, so kann die kolorimetrische Bestimmung der oxydierten und der nichtoxydierten Lösung nebeneinander stattfinden. Lunge¹ gab der Bestimmung folgende Form. 1—2 g Tonerdesulfat werden in wenig Wasser aufgelöst, genau 1 ccm eisenfreie Salpetersäure zugesetzt, einige Min. erwärmt, abgekühlt und auf 50 ccm verdünnt. Die Lösung kommt dann in den einen Kolorimeterzylinder, während der andere Zylinder mit der titrierten Eisenalaunlösung oder sonst einer Eisenoxysalzlösung von bekanntem Gehalt beschickt wird (s. a. u. Wasser).

Kéler und Lunge fanden auf diese Weise in 13 Handelssorten Tonerdesulfat im Minimum 0,0005% Gesamteisen (davon 0,00027% als Oxyd und 0,00023% als Oxydul) und im Maximum 0,00524% Gesamteisen (davon 0,00406% als Oxyd und 0,00118% als Oxydul). Sie stellten durch praktische Versuche im großen fest, daß die Schönheit und Reinheit der beim Türkischrotfärben erhaltenen Nüancen mit dem Steigen des Eisengehaltes deutlich abnimmt. Hierbei setzten sie als äußerste erlaubte Grenze für die Türkischrotfärberei einen Gehalt von 0,001% Gesamteisen fest, wobei Oxydulsalze weniger schaden als Oxydsalze. Für den Zeugdruck kann unbedenklich ein Eisengehalt von 0,005% zugelassen werden. Selbst bei Zusätzen von 1% Eisen konnten genannte Autoren beim Rot- und Rosadruck keine Unterschiede wahrnehmen, weil zu wenig Beize fixiert wird. Für die meisten anderen Zwecke kann ein Eisengehalt bis zu 0,01% zugelassen werden, so z. B. nach Ley für die Zwecke der Seidenschwerung.

Die Trennung des Eisens vom Aluminium geschieht entweder nach dem bekannten Verfahren mit Ätznatron, in dem Tonerde löslich, Eisen unlöslich ist oder durch Erhitzen der beiden Oxyde in einem Gemisch

¹ Lunge, Ztschr. ang. Chem. 1894, S. 670; 1896, S. 3.

von Luft- und Salzsäuregas, wobei sich das Eisen verflüchtigt, während die Tonerde quantitativ zurückbleibt¹.

Zink. Da das Zink in der Türkischrotfärberei und beim Seidendruck einen schädlichen Einfluß ausübt, so muß es unter Umständen quantitativ bestimmt werden. Dieses geschieht am einfachsten in der Weise, daß man die Lösung des Tonerdesulfates mit überschüssigem, essigsauerm Baryt versetzt, somit alle Schwefelsäure fällt und im Filtrat das Zink als Schwefelzink bestimmt. Kéler und Lunge fanden nur in einem französischen Fabrikat 0,00156% Zink. Unterhalb 0,01% ist ein Zinkgehalt unbedenklich.

Von anderen Verunreinigungen fanden genannte Autoren in den 13 Handelssorten 0,17—0,20% Natron und 0,13—0,43% unlöslichen Rückstand. Dagegen haben sie in keinem Falle Kali feststellen können.

Basische Salze. Das basische schwefelsaure Aluminium kann durch Auflösen von Tonerdepaste in einer ungenügenden Menge von Schwefelsäure oder durch Zusatz von Alkali zu normalem Sulfat hergestellt werden. Die Vorgänge spielen sich dabei wie folgt ab.

1. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$.
2. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2$.

Man erhält also beim Zusatz von 1 Molekül Soda (16% kalz. Soda) auf 1 Molekül schwefelsaure Tonerde das einfach-basische Salz. Beim Zusatz von 2 Molekülen, oder rund 32% Soda, wird das zweifach-basische Tonsulfat erhalten, das keine klare Lösung mehr ergibt. Durch Zusatz von 3 Molekülen Soda wird die Tonerde vollständig ausgefällt und die Tonerdepaste bzw. ein sehr basisches Salz (s. o.) erhalten;

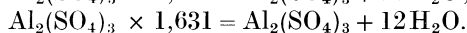
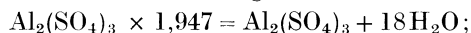
3. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2$.

Zwischen diesen einzelnen Hauptstufen und dem normalen Salz sind unendlich viele Zwischenstufen möglich, die sich zum Teil nur durch die kompliziertesten Formeln ausdrücken lassen. Um den Basizitätsgrad scharf zum Ausdruck zu bringen, führte Heermann² den Begriff der „Basizitätszahl“ ein. Er bezeichnet unter „Basizitätszahl“ den Quotienten aus Säuregehalt und Basengehalt (S/M), oder, was dasselbe ist, den relativen Säuregehalt, bezogen auf die Einheit des Metallgehaltes (Basengehaltes), die Säure als freie Säure (Hydrat), die Base als freies Metall gerechnet. Diese Zahl gestattet es, die Basizität einer Beize oder eines Salzes in exakter Form auszudrücken. Bei mehrsaurigen Beizen, z. B. Sulfatazetaten o. ä., müßte die Basizitätszahl mit zwei Zahlen, bei dreisaurigen Beizen mit drei Zahlen ausgedrückt werden, z. B. Tonerdesulfazetat der Formel $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH})_2 = \text{Basizitätszahl: } 1,81/1,11$ usw. Nach oben Gesagtem würde das normale schwefelsaure Aluminium, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$, die Basizitätszahl haben: $3 \times 98,06 : 2 \times 27,1 = x : 1$; $x = 5,43$. Dem einfach-basischen Salz, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$, würde die Basizitätszahl

¹ S. a. Borck, Chem. Ztg. 1914, S. 7. Den hierfür erforderlichen Apparat fertigen die Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N, an.

² Heermann, Färb.-Ztg. 1904, S. 76.

$2 \times 98,06 : 2 \times 27,1 = x : 1$; $x = 3,62$; dem zweifach-basischen Salz, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$, die Basizitätszahl $98,06 : 2 \times 27,1 = x : 1$; $x = 1,81$ usw. zukommen. Die neutrale essigsäure Tonerde, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, hätte die Zahl ($3 \times 60 : 27,1 = x : 1$; $x =$) $6,64$; das Salz $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH})$ die Zahl ($2 \times 60 : 27,1 =$) $4,43$; das Salz $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{OH})_2$ die Zahl ($60 : 27,1 =$) $2,21$ usw. Das Sulfazetat, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{OH})_2$, hätte die Basizitätszahl $98,06 : 2 \times 27,1 = 1,81$; $60 : 2 \times 27,1 = 1,11$; also die Schwefelsäurebasizität von 1,81 und die Essigsäurebasizität von 1,11 (1,81/1,11).



Alaune. Kalialaun, $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O} = 948,9$; L. k. W. = $9,5:100$; L. h. W. = $357:100$. Natronalaun, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O} = 916,7$; L. k. W. = $110:100$; Ammoniakalaun $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O} = 906,6$; L. k. W. = $9:100$; L. h. W. = $422:100$. Von technischer Bedeutung für die Färberei ist nur der Kalialaun, der auch stets unter „Alaun“ schlechtweg verstanden wird.

100 T. Wasser lösen bei:

10	20	30	40	70	100° C
9,5	15,1	22,0	30,9	90,7	357,5 T. Kalialaun,
9,1	13,6	19,3	27,3	72,0	421,9 T. Ammoniakalaun.

Man unterscheidet gewöhnlichen Alaun, römischen, kubischen, ungarischen Alaun. Nur der erstere, der aus Tonerdesulfat und Kaliumsulfat hergestellt wird, hat größere Bedeutung für die Färberei.

Der chemisch hergestellte Alaun ist meist von sehr großer Reinheit; insbesondere kann er gänzlich eisenfrei erhalten werden. Auch ist der Gehalt an freier Schwefelsäure verschwindend gering oder überhaupt nicht vorhanden.

Die Prüfung des Alauns erfolgt wie bei schwefelsaurer Tonerde. Der Wassergehalt kann durch Trocknen bei $110\text{--}120^\circ\text{C}$ festgestellt werden; solch ein wasserfreier Alaun heißt auch „gebrannter“ Alaun. Bei 61°C verliert der Alaun 18 Moleküle Kristallwasser.

Durch Abstumpfen mit Soda wird der basische, abgestumpfte oder „neutrale“ Alaun erhalten: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$. Dieser Zusammensetzung entsprechen auch die erwähnten römischen, kubischen und ungarischen Alaune, die meist durch Eisenverunreinigungen gelblich-rötlich gefärbt sind.

Essigsäure Tonerde, Tonerdeazetat, Rotbeize; Rotmordant, essig-schwefelsäure Tonerde, Tonerdesulfazetate. Die Verbindungen kommen in verschiedenster Zusammensetzung als Lösungen in den Handel oder werden als solche vom Verbraucher selbst hergestellt. Ihr Wert ist deshalb ein sehr wechselnder. Die Untersuchung der Lösungen erstreckt sich nach bereits besprochenen Methoden auf Tonerdegehalt, Essigsäure-, Schwefelsäuregehalt, Alkalisalze, Basizität, Verunreinigungen wie Eisen, Blei, Kalk u. ä. Außerdem ist bei ihrer Beurteilung die Wirksamkeit, Zersetzbarkeit, Haltbarkeit von Wichtigkeit. Die Wirksamkeit wird am besten durch einen der jeweiligen Verwendung angepaßten technischen Versuch festgestellt.

Der annähernde Tonerdegehalt (Al_2O_3) im l der reinen Lösungen beträgt:

g Al_2O_3 im l:	5	10	15	20	25	30	35	40
spez. Gew.:	1,012	1,025	1,038	1,05	1,062	1,074	1,086	1,098
⁰ Bé:	1,6	3,4	5,0	6,7	8,3	9,9	11,3	12,8.

Die Darstellung dieser Salze kann nach folgenden Methoden erfolgen: Auflösen von Tonerdehydrat in Essigsäure (normales Azetat), Umsetzen des Tonerdesulfats mit Bleiazetat (normales Azetat und Sulfazetate), Lösen von Tonerdehydrat in normalem Tonerdeazetat (basisches Azetat), Abstumpfen von normalem Tonerdeazetat mit Soda (basisches Azetat), Umsetzen des basischen Tonerdesulfats mit Bleizucker (basisches Azetat, basisches Sulfazetat), Lösen von stark basischem Aluminiumsulfazetat in Essigsäure (basisches Sulfazetat) usw. An die Stelle von Tonerdehydrat kann das Alkalialuminiumkarbonat, an die Stelle von Bleizucker bei weniger reinen Lösungen der essigsäure Kalk treten. Eine der wichtigsten Verbindungen ist das normale Sulfazetat, das gewöhnliche Rotmordant, von der Formel $\text{Al}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_{10}\text{SO}_4$, welches durch Lösen des basischen Sulfats, $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ in Essigsäure erhalten wird (s. Tonerdehydrat). — Bei der Umsetzung des Tonerdesulfats mit Bleizucker können verschiedene Verbindungen erhalten werden, je nachdem wieviel Schwefelsäure durch Essigsäure ersetzt wird. Die Eliminierung der gesamten Schwefelsäure ist jedoch nicht erreichbar. So entsteht beispielsweise durch Wechselwirkung von 68 g Bleizucker und 120 g Tonerdesulfat die Verbindung: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, von 136 g Bleizucker und 120 g Tonerdesulfat die Verbindung: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ usf. — Eine gute Vorschrift zur Bereitung der essigschwefelsauren Tonerde aus Bleizucker ist folgende: 7,2 kg Bleizucker werden in 7,2 l kochendem Wasser gelöst und 9,6 kg Tonerdesulfat, in 7,2 l kochendem Wasser gelöst, hinzugegeben. Nach dem Absetzen wird die klare Lösung abgossen, eventuell filtriert und auf beliebige Grade gebracht. — Eine andere Vorschrift: 853 T. Tonerdegelee (mit 11% Al_2O_3) werden in 147 T. Essigsäure von $7\frac{1}{2}^0$ Bé gelöst. Es entsteht eine Lösung von 15^0 Bé (Stein). — Ferner: 1 T. Tonerdesulfat, in 2 T. Wasser gelöst, wird mit 1 T. essigsäurem Kalk, in 2 T. Wasser gelöst, vermischt, absetzen gelassen und abgossen. Diese Lösung ist etwas kalkhaltig, was für viele Zwecke nicht schädlich, für manche nützlich ist. — Ferner: 6 T. Tonerdesulfat, 7 T. essigsaurer Baryt, 18 T. Wasser. Diese normalen Salze können durch Zusatz von Tonerdegelee oder Alkali basischer gemacht werden. So verfährt z. B. W. Crum: 30 T. Tonerdesulfat, in 80 T. Wasser gelöst, werden mit 36 T. Essigsäure (spez. Gew. 1,041) versetzt und langsam 13 T. Kreide, in 20 T. Wasser angerührt, eingetragen. Nach 24std. Einwirkung wird abgossen oder filtriert. Die Lösung enthält die Verbindung: $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4(\text{OH})_2$.

Reine essigsäure Tonerde findet sich kaum im Handel und wird in der Färberei nicht verwendet. Die Sulfazetate, besonders dasjenige, wo 2 Al_2O_3 auf 1 SO_3 kommen, sind sowohl bezüglich ihrer Haltbarkeit als auch Wirksamkeit vorzuziehen. Durch E. Schlumberger, D. Koechlin, W. Crum, Liechti, Suida, Schwitzer, u. a. Forscher sind die Verhältnisse klargestellt worden; trotzdem findet sich die reine, essigsäure Tonerde noch in vielen Lehrbüchern als Rotbeize erhalten. Selbst durch einen Überschuß an Bleizucker wird nicht die gesamte Schwefelsäure aus dem Tonerdesulfat ausgefällt. Je basischer ein Salz ist, desto weniger haltbar ist es, desto leichter zersetzt es sich beim Erhitzen und beim Trocknen der damit behandelten Textilien, ohne dadurch nachweisbar wirksamer zu werden¹. Aus diesem Grunde werden die basischen Salze nur selten bevorzugt. Selbst ein Überschuß an freier Essigsäure in reiner essigsaurer Tonerde vermag die leichte Zersetzlichkeit der Beizen nicht zu beeinträchtigen.

Ameisensäure Tonerde, Tonerdeformiat. Kommt in Lösung auf den Markt. Die Bestimmung der Tonerde geschieht durch Ausfällung, diejenige der Ameisensäure wie bei den übrigen Formiaten. Als Haupt-

¹ Liechti und Schwitzer ermittelten bei gutem Sulfazetat, basischem Sulfazetat und basischem Azetat etwa 90%, bei dem neutralen Sulfat und Azetat, sowie bei dem basischen Sulfat im Maximum etwa 50% Absorption durch die Faser.

verunreinigung sind je nach der Darstellung größere oder geringere Mengen schwefelsaure und Eisensalze zu erwähnen.

Chloraluminium, Aluminiumchlorid. $\text{AlCl}_3 = 133,48$. Im wasserfreien Zustande harte, an der Luft rauchende, zerfließliche und leicht zersetzbare, gelbliche Körner; meist als Lösung von 30⁰ Bé im Handel. Bei seiner Beurteilung ist der Gehalt an Tonerde und Salzsäure maßgebend. Schwefelsäure, sowie Alkalisalze setzen die Wirksamkeit des Salzes herab. Unter Umständen kann ein Eisengehalt schädlich wirken. Das Salz zersetzt sich unter Salzsäureabspaltung bei 125⁰.

Gehalt und spez. Gew. der wässrigen Lösungen bei 15⁰ (Gerlach).

% :	5	10	15	20	25	30	35	40
spez. Gew.:	1,036	1,073	1,112	1,154	1,197	1,242	1,290	1,341.

Tonerdebisulfit. Das Produkt kann durch Einleiten von schwefliger Säure in Tonerdehydrat bis zur erfolgten Lösung hergestellt werden. Die Bestimmung der schwefligen Säure erfolgt wie bei den Natriumsalzen.

Unterchlorigsaure Tonerde, Tonerdehypochlorit. Dieses Salz, auch „Wilson's Bleichflüssigkeit“ genannt, kann durch Wechselwirkung einer klaren Chlorkalklösung mit Tonerdesulfatlösung gewonnen werden. Der Hypochloritgehalt wird wie bei Chlorkalk bestimmt.

Chlorsaure Tonerde, Tonerdechlorat. Kann durch Umsetzung von chlorsaurem Kali mit schwefelsaurer Tonerde als dicke Flüssigkeit gewonnen werden. Ein Teil des dabei entstehenden Kaliumsulfats kann durch Ausfrieren ausgeschieden werden¹.

Salpetersaure Tonerde, Tonerdenitrat; Tonerdenitrazetat, Nitratbeize. Wird durch Lösen von Tonerdehydrat bzw. basischem Tonerdeazetat in Salpetersäure erhalten und meist als Nitrazetat benützt. Die Beize kann auch durch Umsetzung gewonnen werden, z. B. aus 6 T. Alaun, 4 T. Bleizucker und 2 T. Bleinitrat oder aus 667 g Tonsulfat, 786 g essigsäurem Kalk (15⁰ Bé) und 886 g salpetersäurem Kalk (36⁰ Bé).

Rhodantonerde, Tonerdesulfozyanat. $\text{Al}(\text{CSN})_3 = 201,32$. Die Rhodantonerdelösung wird durch Umsetzung von schwefelsaurer Tonerde mit Rhodanbarium oder Rhodankalzium erhalten. 3 kg schwefelsaure Tonerde werden bei 60⁰ in 2,5 l Wasser gelöst und mit 4,1 kg krist. Rhodanbarium (bzw. 3 kg Rhodankalzium), in 2,5 l Wasser gelöst, versetzt, absetzen gelassen, abgossen, eventuell filtriert und auf 20⁰ Bé gebracht.

Natronaluminat, Tonerdenatron. $\text{Al}_2\text{Na}_2\text{O}_4$ bzw. $\text{Al}_2\text{Na}_4\text{O}_5$ oder $\text{Al}_2\text{Na}_6\text{O}_6$. In diesem Produkt spielt die Tonerde die Rolle einer Säure. Es kommt als weiße, kristallinische Masse von schwankender Zusammensetzung (meist als $\text{Al}_2\text{Na}_4\text{O}_5$) in den Handel.

Bestimmung des Natrons und der Tonerde². Man löst 20 g der Probe zu 100 ccm und titriert 1. 10 ccm (= 0,2 g Substanz) ganz heiß (wobei etwa vorhandene Kohlensäure kaum Einfluß ausübt) mit $\frac{1}{5}$ n. Salzsäure (Phenolphthalein) bis zum Verschwinden der Rotfärbung. 1 ccm $\frac{1}{5}$ n. Salzsäure = 0,00621 g Na_2O . Alsdann setzt man einen Tropfen

¹ Über die Wertbestimmung s. a. Herbig, Färb.-Ztg. 1912, S. 208.

² Lunge, Ztschr. ang. Chem. 1890, S. 227 u. 293.

Methylorange zu und titriert 2. bei Blutwärme mit der Salzsäure bis zur beginnenden Rotfärbung weiter. 1 ccm bei der zweiten Titration verbrauchter $\frac{1}{5}$ n. Salzsäure = 0,0034 g Al_2O_3 .

Als Verunreinigungen kommen in Betracht: Unlöslicher Rückstand, Kieselsäure, Eisen, überschüssiges Alkali.

Von untergeordneter Bedeutung sind:

Aluminium-Thiosulfat, -Arseniat, -Tartrat, -Oxalat, -Sacharat, Ton, Kaolin, China-clay (kieselsaure Tonerde, weißes Pulver von unfühlbare Korngröße).

Chromverbindungen.

Bestimmung des Chroms in Chromisalzen.

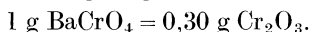
Gravimetrisch als Chromoxyd. Ist das Chrom als Chromisalz in Lösung, so wird es genau wie die Tonerde unter Zusatz von viel Ammonsalz, aber möglichst wenig überschüssigem Ammoniak, oder besser mit frisch dargestelltem Ammonsulfid bei Siedehitze als Hydroxyd gefällt, mit ammonitriathaltigem Wasser gewaschen, naß im Platintiegel verbrannt, geglüht und als Cr_2O_3 gewogen. Die Resultate fallen stets um einige Zehntelprozente zu hoch aus, indem nachweisbare Mengen Alkalichromat entstehen. Etwa anwesende Phosphorsäure befindet sich zum Teil mit im Chromniederschlage und kann durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, Lösen der Schmelze in Wasser, Ansäuern mit Salpetersäure, Übersättigen mit Ammoniak und Fällung mit Magnesia-mixtur abgeschieden werden. Aus dem Nitrat fällt man nach Ansäuern mit Essigsäure das Chrom als Bariumchromat. — Bessere Dienste leistet die Stocksche Tonerdebestimmungsform (s. d.), desgleichen die Schirmsche und vor allem die Schoeller-Schrauthsche Modifikation (s. u. Tonerdebestimmungen c und d). Letztere gibt keine zu hohen Werte. Der flockige Niederschlag von Chromhydroxyd setzt sich rasch ab, wird mit heißem Wasser gewaschen, im Platintiegel naß verbrannt und als Cr_2O_3 gewogen.

Chromisalze können auch durch Schmelzen mit Natriumperoxyd in Chromate übergeführt und nach folgenden Verfahren bestimmt werden.

Bestimmung des Chroms und der Chromsäure in Chromaten.

a) Quecksilberfällung. Wenn Alkalichromat frei von Chloriden und größeren Mengen Schwefelsäure ist, so läßt es sich sehr genau bestimmen, indem man es mit Merkuronitratlösung als Merkurochromat fällt, dieses durch Glühen in Cr_2O_3 überführt und als solches wägt. Die neutrale oder schwach salpetersaure Lösung wird kalt gefällt und dann zum Sieden erhitzt, wobei das braune, basische Merkurochromat ($4\text{Hg}_2\text{O} \cdot 3\text{CrO}_3$) in das rote neutrale Salz (Hg_2CrO_4) übergeht, welches filtriert, mit merkuronitriathaltigem Wasser gewaschen, getrocknet, das Filter gesondert verascht und der Niederschlag unter gutem Abzug allmählich bis zum starken Glühen erhitzt wird. Das so erhaltene Cr_2O_3 wird gewogen. 1 g Cr_2O_3 = 1,3157 g CrO_3 = 1,9355 g Chromkali = 1,7237 g Chromnatron.

b) Bariumfällung. Bei Anwesenheit von Chloriden eignet sich die Bariumfällung. Die sulfatfreie, neutrale oder schwach essigsäure Chromatlösung wird bei Siedehitze tropfenweise mit Bariumazetatlösung gefällt, nach einigem Stehen filtriert (am besten durch einen Goochtiiegel), mit verdünntem Alkohol gewaschen, getrocknet, erst langsam, dann stark geglüht und als BaCrO_4 gewogen.

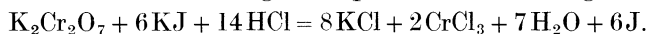


Winkler¹ arbeitet unter künstlichem Kochsalzzusatz wie folgt. 100 ccm der Lösung, die weder freie Säure, noch freies Alkali und Sulfate enthalten darf, mit einem Gehalt von 0,2 g Alkalichromat, wird mit 1 ccm n/10 Essigsäure angesäuert, mit 1 g Natriumchlorid versetzt, bis zum beginnenden Sieden erhitzt, tropfenweise mit 5 ccm 10proz. Bariumchloridlösung versetzt und dann noch 2—3 Min. in ruhigem Sieden erhalten. Tags darauf wird der Niederschlag im Kelchtrichter oder Goochtiiegel gesammelt, mit 50 ccm kaltem Wasser ausgewaschen und 2—3 Std. bei 132° getrocknet und gewogen. Wird der Inhalt im Goochtiiegel behutsam geglüht, so erleidet er einen Verlust von 0,25%. Alkali- und Erdalkalichloride stören nicht; Nitrate, Chlorate, Azetate erhöhen etwas das Gewicht. Etwa anwesende Pyrochromsäure wird durch 10 Min. dauerndes Kochen mit etwas sulfatfreiem, gefällttem Kalziumkarbonat in Chromsäure umgewandelt, filtriert und als solche bestimmt. Bei Gegenwart von Alkalikarbonaten werden diese tropfenweise mit verdünnter Salpetersäure zerstört, bis die gelbe Flüssigkeit eben rotgelb geworden ist; dann wird auch wieder Kalziumkarbonat zugesetzt, die Kohlensäure durch Kochen vertrieben, die Lösung filtriert und wie oben mit Bariumsalz gefällt.

Bei Gegenwart von Sulfaten empfiehlt Winkler die Fällung der Chromsäure als Silberchromat. Die gleiche Menge Lösung mit 0,2 g Alkalichromat wird aufgeköcht und unter Umschwenken mit 5 ccm 10proz. Silbernitratlösung versetzt. Am nächsten Tag wird der Niederschlag filtriert, mit 50 ccm mit Silberchromat gesättigtem Wasser gewaschen, bei 132° getrocknet und gewogen. Die Operationen sind wegen der Zersetzung des Silberchromats bei Tageslicht möglichst bei künstlicher Beleuchtung vorzunehmen. Fremde Salze — außer natürlich Chloriden — haben keinen Einfluß auf die Ergebnisse. Bei Gegenwart von viel Sulfat wird etwas Silbersulfat mitgerissen. Bei Gegenwart von Pyrochromsäure und Alkalikarbonaten wird wie oben (Bariumsalzfällung) verfahren.

c) Reduktionsmethode. Die Chromatlösung (etwa 1 g Alkalichromat entsprechend) wird mit 3—5 ccm Salzsäure zersetzt, erwärmt, mit wässriger schwefliger Säure versetzt, bis sich ein Überschuß durch den Geruch zu erkennen gibt und gekocht. Das gesamte Chromat wird dabei in Chromisalz übergeführt und durch Fällung als Cr_2O_3 bestimmt (s. o.). Die Reduktion kann auch durch Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure und Alkohol geschehen.

d) Jodometrisch. Nicht zu verdünnte (1:10) saure Jodkaliumlösung reduziert die Chromsäure in der Kälte quantitativ zu grünem Chromisalz unter Freisetzung der äquivalenten Jodmenge:



¹ Winkler, Ztschr. ang. Chem. 1918, S. 46.

Etwa 5 g Alkalichromat werden zu 1 l gelöst, 25 ccm der Lösung zu einer sauren Jodkaliumlösung (etwa 4—5 g Jodkalium und 20 ccm Schwefelsäure 50proz.) zugesetzt, dann erst auf etwa 5—600 ccm mit Wasser verdünnt und mit $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung und Stärkelösung bis zum Umschlag von blau nach hellgrün titriert. Bei zu konzentrierten Lösungen ist der Umschlag undeutlich.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Thiosulfatlösung = 0,003333 g CrO_3 = 0,004367 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
= 0,004903 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

e) Oxydimetrisch. Die alte oxydimetrische Methode steht der obigen d) in Genauigkeit und schneller Ausführung nach, sie mag hier aber Platz finden, weil nach derselben auch umgekehrt (bei Anwendung titrierter Bichromatlösung) Ferrosalze bestimmt werden können. Knecht, Rawson und Löwenthal¹ geben der Analyse folgende Form. 5 g des Musters werden zu 1 l gelöst und mit dieser Lösung die Auflösung von 1 g reinem Ferroammoniumsulfat (Mohrsches Salz) in 50—60 ccm Schwefelsäure (1:10) titriert, bis ein Tropfen der Eisenlösung beim Tüpfeln mit Ferrizyankaliumlösung auf Porzellan keine blaue oder blaugrüne Färbung mehr erzeugt, also alles Ferrosalz zu Ferrisalz oxydiert ist. Da 1 g Mohrsches Salz 0,0851 g CrO_3 (0,12513 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) beansprucht, so enthalten die verbrauchten Kubikzentimeter der Chromatlösung 0,0851 g CrO_3 . Der ersten orientierenden Titration muß stets eine zweite genaue folgen, wobei höchstens 2—3 Tropfen der Lösung durch die Tüpfelungsversuche verloren gehen dürfen.

f) Kolorimetrisch (für geringe Mengen und Spuren). Chromsalz wird durch Schmelzen mit chlorsaurem-kohlensaurem Kali oder salpeterkohlensaurem Kali bzw. Natriumsuperoxyd zu Chromat oxydiert und das Chromat direkt verwandt. Nun kann man entweder 1. direkt die gelbe Farbe des Chromates mit einer Lösung von bekanntem Gehalte an Chromat, der etwas Alkali zugefügt ist, vergleichen; man kann aber auch 2. die blaue Farbe der Jodstärke nach dem Umsetzen des Chromates mit Jodkalium, Schwefelsäure und Stärkelösung zum Vergleich heranziehen. Oder man benutzt 3. die Reaktion mit Diphenylkarbazid. 2 g Diphenylkarbazid werden unter Zusatz von 10 ccm Essigsäure mit Alkohol zu 200 ccm gelöst. Als Vergleichslösung dient eine Chromsäurelösung mit 0,05 g CrO_3 im Liter. Die zu prüfende Lösung wird mit Essigsäure genau neutralisiert. Zum Vergleich werden je 2 ccm der Karbazidlösung mit 70 ccm Wasser verdünnt, diesem die Chromsäurelösungen zugegeben und im Kolorimeter verglichen².

Schwefelsaures Chrom, Chromsulfat. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 15\text{H}_2\text{O} = 662,4$;
L. k. W. = 100:100. Das Salz bildet schwer kristallisierende, violette Oktaeder und ist ebenso wie die schwefelsaure Tonerde und das Ferrisulfat befähigt, basische Salze zu bilden. Nach Liechti und Schwitzer³ gab das normale Sulfat von seinem Chromgehalt unter bestimmten Arbeitsbedingungen nur 12,8%, das basische Salz, $\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_6$, unter

¹ Rawson und Löwenthal, Handbuch der Färberei.

² Moulin, Bull. Soc. chim. Paris 31, S. 295; Ztschr. ang. Chem. 1905, S. 28.

³ Liechti und Schwitzer, Mitt. Technol. Gew.-Mus. Wien, 1883—1886.

gleichen Bedingungen 86,4% an die Baumwollfaser ab. Scheurer erhielt durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Bichromatlösung ein Salz von der Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$, das von grüner Farbe ist, während durch Basifizierung von Chromalaun mit Pottasche ein violettes, basisches Sulfat entsteht. Die Verunreinigungen dieses Salzes sind dieselben wie im Chromalaun: Kalziumsulfat, freie Schwefelsäure, teerige und andere organische Stoffe.

Chromalaun. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O} = 998,9$; L. k. W. = 20:100; L. h. W. = 50:100; enthält: 15,2% Cr_2O_3 , 9,41% K_2O , 32,04% SO_3 . Der Chromalaun ist das leichtest zugängliche Chromsalz. Die kalte, wässrige Lösung ist bläulich-violett und wird in der Hitze, bei etwa 65° beginnend, grün. Nach Liechtis und Schwitzers Versuchen gab eine Lösung, welche pro Liter 225 g normalen Chromalaun gelöst enthielt, nur 1,8% des verfügbaren Chroms an die Baumwollfaser ab, während eine gleichstarke basische Lösung des Salzes $\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_4$ 87,5% abgab. Die aus dem Alaun hergestellten basischen Lösungen zersetzen sich langsamer als die aus schwefelsaurem Chrom hergestellten. Der Natrium-, Chrom- und Ammoniakchromalaun sind von untergeordnetem Interesse.

Als Verunreinigungen können namentlich Kaliumsalze, freie Schwefelsäure, teerige und andere organische Stoffe auftreten.

Chromchlorid, Chlorchrom. Das Chromchlorid des Handels entspricht nicht der Zusammensetzung des normalen Salzes, CrCl_3 , sondern mehr oder weniger basischen Salzen. Das von der I. G. Farbenindustrie in den Handel gebrachte Produkt, dunkelgrüne Lösung von 30° Bé, entspricht annähernd der Formel $\text{CrCl}(\text{OH})_2$. Es kommen aber auch Lösungen vor, deren Zusammensetzung der Verbindung $\text{CrCl}_2(\text{OH})$ entspricht. Meist entspricht die Basizität aber nicht genau dieser Zusammensetzung, sondern stellt Zwischenstufen dar. Heermann¹ nimmt als normalbasische Beize eine solche von der Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{Cl}_3(\text{OH})_3$ und der Basizitätszahl 1,05 an, und fand, daß das fixierte Chromoxyd sehr von der Basizität abhängt. Es muß von einem Chromchlorid demnach hohe Basizität verlangt werden, welche durch Bestimmung des Chroms und des Chlors ermittelt wird. Auch kann ein technischer Versuch schnell zum Ziele führen.

Gehalt und spez. Gew. der wässrigen Lösungen bei 15°.

g Cr_2O_3 im l:	5	10	20	40	80	120	170
spez. Gew.:	1,008	1,016	1,032	1,065	1,131	1,197	1,276.

Das Chromchlorid ist vielfach durch Alkalisalze, Sulfate und Eisen stark verunreinigt, so daß die aräometrische Messung leicht täuschen kann.

Der Chromgehalt wird nach den besprochenen Verfahren ermittelt. Den Säuregehalt bestimmt man wie bei Eisenbeize (s. d.) durch direkte Titration von etwa 1—2 ccm der Beize mit n. Lauge und Phenolphthalein, ohne den hierbei entstehenden Niederschlag zu beachten. Wenn sich der Niederschlag absetzt, ist der Farbenumschlag scharf zu erkennen.

¹ Heermann, Färb.-Ztg. 1904, S. 108.

Fluorchrom, Chromfluorid. $\text{CrF}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 181,1$; leicht wasserlöslich. Grünes Pulver, das sich in Wasser klar mit grüner Farbe lösen und etwa 42% Chromoxyd enthalten soll. Die Lösungen wirken auf Glas und die meisten Metalle ätzend. Für den Gebrauch wird das Salz am besten in hölzernen oder kupfernen¹ Gefäßen gelöst. Der Eisengehalt betrage nur geringe Spuren. Das Salz wird als Beize im Vigoureuxdruck verwendet, für Färbereizwecke immer weniger. Ebenso werden Chromchlorid, Chrombisulfit, essigsäures und ameisensäures Chrom in der Färberei nur in beschränktem Maße verwendet.

Gehaltsbestimmung. Das Chrom wird nach bereits erwähnten Methoden, das Fluor aus der Differenz etwa anderer vorhandener Säuren oder direkt durch Fällung als Kalziumfluorid und Überführung in Kalziumsulfat wie folgt bestimmt. Das von Chromoxyd befreite schwach sodahaltige Filtrat wird bei Siedehitze mit überschüssiger Chlorkalziumlösung gefällt, filtriert und heiß gewaschen. Der aus Fluorkalzium und Kalziumkarbonat bestehende Niederschlag wird getrocknet, im Platintiegel geglüht und mit verdünnter Essigsäure übergossen, wobei das Kalziumkarbonat in Lösung geht, das Fluorkalzium aber unangegriffen bleibt. Man verdampft zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, filtriert, wäscht und trocknet. Das so erhaltene Fluorkalzium kann zur Kontrolle in Kalziumsulfat übergeführt werden. $1\text{ g CaF}_2 = 1,7434\text{ g CaSO}_4$. Aus dem Gesamtsäuregehalt und Gesamtmetallgehalt läßt sich die Basizität berechnen.

Chrombisulfit. $\text{Cr}(\text{HSO}_3)_3$. Das saure, schweflige Chrom wird durch Lösen von frischem Chromoxydhydrat in wässriger schwefliger Säure, oder (durch Alkalisulfat verunreinigt) durch Mischen konzentrierter Lösungen von Chromsulfat und Natriumbisulfit als grüne Lösung erhalten. Die Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen sehr leicht. Die I. G. Farbenindustrie bringt das Produkt in drei Konzentrationen in den Handel: 21°, 28° und 40° Bé, mit einem Chromoxydgehalt von 9%, 12% und 18%.

Gehalt und spez. Gew. der wässerigen Lösungen bei 17°.

g Cr_2O_3 im l:	10	20	30	40	50	60	70	80
spez. Gew.:	1,02	1,04	1,05	1,08	1,10	1,12	1,14	1,16.

Die Bestimmung der schwefligen Säure geschieht wie bei Natriumbisulfit, diejenige des Chroms wie bei Chromsalzen.

Chromazetat, essigsäures Chrom; Chromsulfazetat. $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 = 229,1$. Das Chromazetat kann auf verschiedene Weise bereitet werden: Durch Lösen des frisch gefällten Chromhydroxydes (510 T. 20proz.) in Essigsäure (550 T. 6° Bé); durch Umsetzung von Chromalaun (100 T.) mit Bleizucker (114 T.); durch Reduktion von Chromkali in schwefelsaurer Lösung und Umsetzung mit Bleizucker. Es stellt eine grüne Lösung dar, die sich ohne Zersetzung zur Trockne verdampfen läßt und bildet

¹ Kupfer wird kaum angegriffen, wenn nach Kerteszy einige Zinkstreifen in den Kessel hineingehängt werden, oder wenn man (nach Vorschriften der Farbwerke Höchst) dem Färbepade Rhodanammonium zusetzt. Bei Verwendung von Holzgefäßen verwendet man am besten Bleischlangen.

in fester Form dunkelpurpurviolette Kristallkrusten. Durch Sodazusatz oder Auflösen von Chromhydroxyd in neutralem Chromazetat werden basische Salze erhalten, welche je nach der Herstellung und Basizität violette oder grüne Lösungen bilden. Die I. G. Farbenindustrie liefert: a) essigsäures Chrom 20⁰ Bé violett, b) essigsäures Chrom A, 20⁰ Bé, violett, c) essigsäures Chrom trocken, violett, d) essigsäures Chrom A, trocken, violett; e) essigsäures Chrom S, 20⁰ Bé, grün, f) essigsäures Chrom AS, 20⁰ Bé, grün, g) essigsäures Chrom S, trocken, grün, h) essigsäures Chrom AS, trocken, grün. Durch Ersetzung eines Teiles der Essigsäure durch Schwefelsäure entstehen die essigschwefelsauren Salze oder die Chromsulfazetate, welche wiederum normale oder basische Salze bilden können. Das basische Sulfazetat $\text{Cr}_3(\text{SO}_4)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{OH})_6$ gibt in der Warm-Hänge 84% seines Chromoxydgehaltes an die Baumwolle ab.

Chromgehalt und spez. Gew. der wässrigen Lösungen von Chromazetat.

g Cr_2O_3 im l:	5	10	20	40	80
spez. Gew. grünes Azetat:	1,007	1,014	1,028	1,056	1,112 (bei 17 ⁰),
spez. Gew. violettes Azetat:	1,006	1,013	1,025	1,050	1,102 (bei 15 ⁰).

Chromformiat, ameisensäures Chrom. $\text{Cr}(\text{HCO}_2)_3 = 187,04$. Das ameisensäure Chrom kommt als graugrünes Pulver und als klare Lösung in den Handel und dissoziiert nicht so leicht wie das essigsäure Salz (Scheurer). Man verlangt von der Handelsware Haltbarkeit. Durch Lösen von frisch gefälltem Chromhydroxyd in warmer Ameisensäure kann es vom Verbraucher selbst dargestellt werden, wobei das normale Salz die Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{HCO}_2)_3$, das basische Salz, das leichter dissoziiert, die Formel $\text{Cr}(\text{OH})(\text{HCO}_2)_2$ usf. besitzt.

Rhodanchrom, Chromrhodanür. $\text{Cr}(\text{CNS})_3 = 226,22$. Die Beize, die als 20⁰ Bé starke, grüne Lösung in den Handel kommt, kann durch Umsetzung von Rhodanbarium mit normalem Chromsulfat gewonnen werden. Ihr Rhodangehalt kann durch Fällung als Kupferrhodanür bestimmt werden (s. u. Kupfer).

Metachrombeize (I. G. Farbenindustrie). Diese Chrombeize hat die Eigenschaft, durch langsame und gleichmäßige Zersetzung im Färbade Säure frei zu machen und ein langsames Aufziehen der Metachromfarben zu ermöglichen. Die gleichzeitig freiwerdende Chromsäure chromiert den Farbstoff derartig, daß eine vorzeitige Chromlackbildung des noch im Bade befindlichen Farbstoffes und dadurch eine Ausscheidung des Chromlackes im Färbade vermieden werden.

Chromnitrat, salpetersäures Chrom. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O} = 400,17$. Das im Handel erscheinende Salz ist im auffallenden Lichte blau, im durchfallenden rot gefärbt. Lösungen werden aus Chromhydroxyd und Salpetersäure oder Chromalaun und Bleinitrat (bzw. Kalziumnitrat) gewonnen. Durch Alkali oder Chromhydroxyd werden basische Salze erzeugt, so z. B. das H. Schmidtsche $\text{Cr}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$. Die Nitrate dissoziieren leichter als die Chloride.

Salpeteressigsäures Chrom, Chromnitrazetat. Durch teilweisen Ersatz der Salpetersäure durch Essigsäure entstehen die salpeteressig-

sauren Salze von verschiedener Zusammensetzung: $\text{Cr}_2(\text{NO}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ u. ä.

Chlorsaures Chrom, Chromchlorat. $\text{Cr}(\text{ClO}_3)_3 = 302,4$. Die violette oder grüne Lösung kann durch Umsetzung von 449 T. Chromalaun mit 644 T. Bariumchlorat gewonnen werden. In der Kälte erzeugt, ist die Lösung violett, über 65° grün. Durch Auflösen von Chromhydroxyd entstehen basische Salze. Die Haltbarkeit der Lösungen ist sehr beschränkt; schon in wenigen Tagen tritt Zersetzung ein.

Chromsaures Chromoxyd, Chromchromat. $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$. Wurde nach v. Gallois durch Lösen von frisch gefälltem Chromhydroxyd in warmer Chromsäure erhalten¹.

Basisches Chromchromat, $\text{Cr}(\text{OH})(\text{CrO}_4)$, ist eine nicht haltbare Verbindung, die durch Abstumpfen des normalen Salzes erhalten wird.

Chromsulfatchromat, $\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{CrO}_4)$, ist eine gut haltbare Lösung, die nach v. Gallois bereitet wird: 1 kg Chromalaun wird mit 860 g Kristallsoda gefällt, der Niederschlag in 196 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und dieser Lösung 150 g Natriumbichromat hinzugegeben.

Chromoxydnatron, alkalische Chrombeizen. Nach H. Schmid kann eine alkalische Beize durch direktes Lösen von Chromoxydhydrat in Natronlauge erhalten werden. 1000 T. Chromalaun werden mit 330 T. kalz. Soda gefällt und der gewaschene Niederschlag in 50 T. Natronlauge (30° Bé) gelöst. — H. Koechlin benutzt glyzerinhaltige Beizen, die er durch Mischen von 250 ccm Chromazetat (20° Bé), 320 ccm Natronlauge (38° Bé), 10 ccm Glycerin (30° Bé) und 420 ccm Wasser erhält. Diese alkalischen Beizen, die zum Teil nicht lange haltbar sind, geben ihr Chromoxyd mit Leichtigkeit an die Baumwollfaser ab und erfordern keine Fixierungsmittel².

Chrom-Ammoniumsulfid wird nach Prud'homme durch Mischen von 45 T. Chromkali, 20 T. Soda, 100 T. Ammoniumsulfid 36° Bé, 100 T. Ammoniak und 1 l Wasser erhalten und soll von der Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{NH}_4\text{SO}_3)_3$ sein.

Chromoxalat.

Chromlaktat und Chromtartrat.

Kaliumbichromat, rotes oder doppelchromsaures Kali, Chromkali. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 294,2$; 100 T. Wasser lösen bei $15^\circ = 10,5$, bei $100^\circ = 102$ T. Chromkali; 68,0% CrO_3 . Luftbeständige, wasserfreie Kristalle. Seine Hauptverunreinigung ist Kaliumsulfat und ein geringer wasserunlöslicher Rückstand. Auch Natriumsalze³ und neutrales chromsaures Salz sind im Chromkali mitunter anzutreffen. Das Salz ist stark giftig und ätzend.

Gehalt und spez. Gew. der wässerigen Lösungen von Chromkali bei $19,5^\circ$ (Kremers und Gerlach).

% :	1	3	5	7	9	11	13	15
spez. Gew.:	1,007	1,022	1,037	1,050	1,065	1,080	1,095	1,110.

¹ 1 kg Chromalaun wird mit 860 g krist. Soda gefällt und das Chromoxyd in 300 g Chromsäure gelöst. ² S. a. Erban, Chem. Ztg. 1913, S. 709.

³ Besonders in gemahlener Ware wird Natriumbichromat bisweilen als Verfälschung angetroffen (Lauber, Färb.-Ztg. 1890/91, S. 296).

Der Chromsäuregehalt einer guten Ware beträgt gewöhnlich 67,5 bis 68,0% CrO_3 , was beinahe einer chemisch reinen Ware entspricht. Der Gesamtchromsäuregehalt wird meist jodometrisch (s. o.), die Schwefelsäure gravimetrisch bestimmt. — Freie Chromsäure kann durch die Blaufärbung der Ätherschicht auf Zusatz von säurefreiem Wasserstoff-superoxyd nachgewiesen werden. 2,5—5 g Chromkali, in 40—50 ccm Wasser gelöst, werden mit 10 ccm H_2O_2 und 20 ccm Äther versetzt und gut gemischt.

Neutrales Chromat im Bichromat bestimmt Mc.Culloch, indem er 2,5—5 g Bichromat in 40—50 ccm Wasser löst, dieser Lösung 10 ccm H_2O_2 und 20 ccm Äther zusetzt und die Lösung in einem Glasstöpselzylinder von 100—120 ccm unter häufigem Schütteln tropfenweise mit $\frac{1}{10}$ n. Schwefelsäure bis zur Blaufärbung des Äthers titriert. In diesem Moment ist alles Chromat in Bichromat übergegangen, und die ersten Spuren freier Chromsäure veranlassen Blaufärbung.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Säure = 0,01942 g K_2CrO_4 = 0,0162 g Na_2CrO_4 , bzw. 0,01 g CrO_3 als normales Chromat.

Bichromat. Nach den auf S. 182ff. besprochenen Chrom- und Chromsäurebestimmungsmethoden wird das gesamte Chrom bzw. die gesamte Chromsäure, gleichgültig, ob als normales oder saures Chromat vorliegend, bestimmt. Alkalimetrisch kann ferner das Bichromat, vom normalen Chromat gesondert, ermittelt und aus diesem Befund unter Berücksichtigung der Gesamtchromsäure berechnet werden, wieviel saures und wieviel normales Chromat in einem Salz vorhanden ist. Die Titration beruht darauf, daß das normale Chromat gegen Phenolphthalein neutral reagiert, während das saure Salz Phenolphthalein entfärbt. Die Chromatlösung wird direkt mit $\frac{1}{10}$ n. Lauge (Phenolphthalein) bis zur beginnenden Rotfärbung titriert¹. Besser gibt man einen Überschuß an Lauge zu und titriert mit Säure zurück. Da die Eigenfarbe der Chromate an sich schon sehr intensiv ist, muß man mit stark verdünnten Lösungen arbeiten.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Alkali = 0,01 g CrO_3 als Bichromat.

Für die meisten Zwecke der Färberei ist es gleichgültig, ob die Chromsäure als normales oder saures Chromat vorliegt; beispielsweise überall da, wo die Chromsäure durch Säure freigemacht wird.

Natriumbichromat, saures oder doppelchromsaures Natron, Chromnatron. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O} = 298,03$; zerfließlich; 67,1% CrO_3 . Das Natriumsalz ist im Gegensatz zum Kaliumsalz kristallwasserhaltig, hydoskopisch und in Wasser zerfließlich. Es verliert bei etwa 100° sein Kristallwasser und bildet dann das wasserfreie Salz mit 76,4% CrO_3 . Auch also solches wird es in Form einer bröckeligen Masse bzw. in Platten oder Krusten in den Handel gebracht mit einem durchschnittlichen Gehalt von 73—74% CrO_3 . Es ist stärker verunreinigt als das Kaliumsalz. Außer dem Gehalt an Natriumsulfat und unlöslichen kohligen Substanzen ist der Wassergehalt durch Trocknen bei etwas über 100° , ferner der Gesamtchromsäuregehalt (wie beim Chromkali) zu kontrollieren.

¹ Nach Lunge mit recht guten Ergebnissen.

Gehalt und spez. Gew. der wässerigen Lösungen an wasserfreiem Salz (Stanley).						
% :	5	10	20	30	40	50
spez. Gew.:	1,035	1,071	1,141	1,208	1,28	1,343.

Ammoniumbichromat. Metachrombeize oder Autochrombeize, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Die Meta- oder Autochrombeize entsteht im Bade durch Umsetzung von Chromkali und Ammonsulfat.

Technische Prüfung der Chrombeizen und deren Hilfsbeizen.

Bei der praktischen Beurteilung der Chrombeizen und vor allem der Hilfsbeizen (wie Ameisensäure, Laktolin, Milchsäure, Weinstein, Lignorosin, Vegetalin usw.¹) kommt es auf eine ganze Reihe von Gesichtspunkten an, die sich wiederum je nach den mehr oder weniger günstigen Beizansätzen und Verhältnissen der Beize zu der Hilfsbeize verschieben: 1. Abgabe der absoluten und relativen Chrommenge an die Faser, 2. Verhältnis von fixiertem Chromoxyd zu der fixierten Chromsäure, 3. etwaige ungünstige Beeinflussung der Reißfestigkeit der gebeizten Wollfaser, 4. Beeinflussung der Qualität der Färbung in bezug auf Egalität und Echtheit. 5. Wirtschaftlichkeit und Kostenfrage. Diese Fragen hat v. Kapff zum Teil recht eingehend untersucht².

Die Gesamt-Chrommenge der Faser wird durch Veraschen der gebeizten Wolle gewichtsanalytisch oder durch Ausfärbung der gebeizten Wolle mit einem Überschuß eines chromziehenden Farbstoffes bestimmt. Bei Ausführung der letzteren Methode werden die gebeizten Wollproben, um etwaige Chromsäure auf der Faser zu Chromoxyd zu reduzieren, zunächst 1 Std. mit 3% Milchsäure und 1% Schwefelsäure gekocht und dann nach v. Kapff am zweckmäßigsten mit Cochenille oder reinem Alizarin ausgefärbt. Man verwendet 20% pulverisierte Cochenille oder 40% Alizarin in Teig vom Gewicht der Wollfaser. Die Tiefe der Färbungen ist der fixierten Chrommenge proportional. Auf solche Weise fand v. Kapff, daß Ameisensäure oder Laktolin mit Säure (bei $1\frac{1}{2}\%$ Chromkali) 100%, Laktolin ohne Säure etwa 80%, Vegetalin etwa 90% und Lignorosin etwa 90% des gesamten in der Beizflotte enthaltenen Chroms fixierten.

Chromoxyd oder Chromsäure. Je mehr oder je wirksamere Reduktionsmittel beim Ansieden verwendet werden, um so mehr Chromsäure wird in Chromoxyd verwandelt, um so klarer fallen im allgemeinen die Farbtöne aus und um so mehr wird die Wolle geschont. In bezug auf Reduktionskraft nehmen die Hilfsbeizen folgende Reihenfolge ein: Milchsäure, Weinstein, Ameisensäure, Oxalsäure, Schwefelsäure.

Je mehr Chromsäure auf der Faser fixiert ist, desto trüber fallen im allgemeinen die Farbtöne aus, desto größer pflegt aber dafür die Walk-echtheit zu sein.

Je schneller die Chromsäure auf dem Faden zu Chromoxyd reduziert wird, desto unegaler fällt die Beizung und die Färbung aus.

¹ Von den früheren Geheimpräparaten, die heute keine Rolle mehr spielen, seien noch erwähnt: Flickolin, Chromfixateur, Tartarflavin, flüssiger Weinsteinersatz, Chromredukteur, Egalisol, Framolin usw.

² v. Kapff, Leipz. Mon. Text. 1902, S. 664; Färb.-Ztg. 1902, Nr. 20 u. 21.

Das Verhältnis von Chromsäure zu Chromoxyd stellt v. Kapff färbereich durch vergleichende Ausfärbungen mit reinem Hämatoxylin bzw. reinem Hämatein (von E. Merck, Darmstadt) fest. Hämatoxylin gibt mit Chromoxyd keinen, dagegen mit Chromsäure einen schönen blauschwarzen Lack. Hämatein wird andererseits durch Chromsäure zu einem unscheinbaren Grau überoxydiert, während es mit Chromoxyd ein blumiges Blauschwarz ergibt. Zu einer vergleichenden Ausfärbung auf normal starker Chrombeize genügen 0,8% Hämatoxylin bzw. 0,15% Hämatein.

In gleicher Weise können andere chromsäureempfindliche Farbstoffe, wie z. B. Säurealizarinblau BB als Reagenz auf Chromsäuregehalt der Faser verwendet werden.

Aber auch das bloße Auge gibt schon einen guten Anhalt dafür, ob die Faser stark chromsäurehaltig ist, da der Chromsäuregehalt den reingrünen Farbton des Chromoxyds sichtbar gelber erscheinen läßt. In gleicher Weise läßt sich die Erschöpfung des Bades mit bloßem Auge beurteilen: Wenn alles Chrom auf die Faser gezogen ist, dann erscheint das Beizbad wasserhell, im anderen Falle mehr oder weniger gelb gefärbt. In besonderen Fällen kann das Bad in exakt-analytischer Weise untersucht werden.

Faserschwächung. Die etwaige Faserschwächung der chrombeizten bzw. ausgefärbten Wolle wird auf dynamometrischem Wege bestimmt, und zwar im Vergleich zu der ungebeizten und ungefärbten Wolle¹. Bei diesen und den vorher erwähnten Versuchen sollte man sich, falls es sich um die Ausprobierung eines Beizverfahrens handelt, nicht auf Laboratoriumsbeiz- und -färbeversuche beschränken, sondern im Fabrikbetrieb hergestellte Muster benutzen.

Becke arbeitete zur Ermittlung der Wollschädigung zwei analytische Methoden aus². Er bedient sich bei der einen dieser Methoden der Biuretreaktion mit Natronlauge und Kupfersulfat. Um festzustellen, wieviel Wollsubstanz beim Ansieden mit Bichromat in Lösung gegangen ist, wird zunächst in 200 ccm der Badflüssigkeit die überschüssige Chromsäure mit Bleiazetat gefällt, filtriert, im Filtrat das überschüssige Blei mit Bisulfit gefällt, wieder filtriert, im Filtrat das Chromhydroxyd kochend mit Ammoniak gefällt, wieder filtriert und dieses Filtrat von 200 ccm auf 30 ccm eingedampft. Hiervon werden 5 ccm mit 5 ccm n. Natronlauge und 1 ccm n/20 Kupfersulfatlösung versetzt, umgeschüttelt und nach 1 Std. stehen die Tiefe der Violettfärbung der überstehenden klaren Lösung kolorimetrisch mit einer Wolllösung von bestimmtem Gehalt verglichen. Je tiefer diese Färbung ist, um so mehr Wollsubstanz ging in Lösung. Becke fand auf diese Weise folgende Wollsubstanzverluste: Bei Verwendung von Milchsäure 0,075%, bei Weinstein 0,1%, bei Weinstein und Schwefelsäure 0,15%, bei Ameisensäure 0,15%, bei Oxalsäure 0,25%.

Die Vergleichslösungen von Wolle stellt Becke wie folgt her. 1 g genau gewogener Kaschmirstoff wird in 50 ccm n. Natronlauge auf dem Wasserbade

¹ Über das Nähere der Ausführungen s. Heermann, Mechanisch- und physikalisch-technische Textiluntersuchungen. Berlin: Julius Springer.

² Becke, Färb.-Ztg. 1912, S. 45; 1912, S. 305.

gelöst, mit etwa 200 ccm Wasser verdünnt, mit 50 ccm n. Salzsäure neutralisiert und zur Vertreibung des freigemachten Schwefelwasserstoffs $\frac{1}{4}$ Std. gekocht, wobei sich die Wollsubstanz teilweise in käsigen Flocken abscheidet. Durch 5—10 ccm n. Lauge wird sie wieder in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf 500 ccm gebracht. Zur Herstellung der Vergleichsskala werden 0—0,5—1; 1,5 usw. bis 5 ccm der Lösung (entsprechend 0—0,001 usw. bis 0,01 g Wollsubstanz) mit 5 ccm n. Lauge und 1 ccm n/20 Kupfervitriollösung vermischt, auf gleiche Volumina mit Wasser gebracht und 1 Std. stehen gelassen. Die Wolllösung hält sich mindestens 14 Tage lang.

Die gebräuchlichsten oder früher gebräuchlich gewesenen Beizansätze mit Chromkali sind:

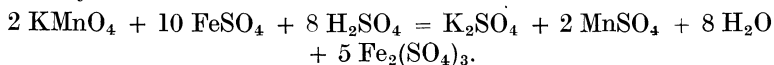
1. $1\frac{1}{2}\%$ Chromkali + $1\frac{1}{2}$ —2% Ameisensäure, 85proz.
2. $1\frac{1}{2}$ —2% Chromkali + 3—4% Laktolin (eventuell + 0,5% Schwefelsäure).
3. 2—3% Chromkali + 3—4% Milchsäure.
4. $1\frac{1}{2}\%$ Chromkali + 3% Milchsäure + $\frac{1}{2}\%$ Schwefelsäure.
5. 2% Chromkali + 3—4% Lignorosin + 1% Schwefelsäure.
6. 2% Chromkali + 3—4% Vegetalin + 3% Essigsäure.
7. 3—4% Chromkali + $2\frac{1}{2}$ —3% Weinstein.
8. 3—4% Chromkali + 2—4% Oxalsäure.
9. 3—4% Chromkali + 1% Schwefelsäure.

Eisenverbindungen.

Bestimmung des Eisens.

Bei der Bestimmung des Eisens hat man zu berücksichtigen, daß es als Oxydulsalz oder Oxydsalz vorliegen kann. Man hat also oft außer dem Gesamteisengehalt das Verhältnis von Eisenoxydul zu Eisenoxyd zu bestimmen. a) Gesamteisen. Gravimetrisch als Eisenoxyd. Die Eisenlösung wird nach etwaiger Oxydation von Ferrosalz zu Ferrisalz (mit chlorsaurem Kali o. ä.) mit Salmiak versetzt, in einer Porzellanschale (oder im Jenaer Becherglas) auf etwa 70° erhitzt, mit Ammoniak in geringem Überschuß gefällt, filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet, im Porzellantiegel verbrannt, dann allmählich erhitzt und zuletzt über dem Bunsenbrenner geglüht und als Fe_2O_3 gewogen. Starkes Erhitzen vor dem Gebläse verwandelt das Fe_2O_3 zum Teil in Fe_3O_4 und ist deshalb zu vermeiden.

b) Oxydul und Oxyd. Titrimetrisch mit Chamäleonlösung. Ferrosalze werden in saurer Lösung durch Kaliumpermanganat zu Ferrisalzen oxydiert:



Man ist danach in der Lage, 1. den Eisenoxydulgehalt eines Salzes oder einer Lösung durch direkte Titration, 2. den Gesamteisengehalt nach Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz, 3. den Oxydgehalt aus der Differenz zu bestimmen.

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Chamäleonlösung} = 0,005584 \text{ g Fe} = 0,007184 \text{ g FeO} \\ = 0,007984 \text{ g Fe}_2\text{O}_3.$$

Die Ferrosalzlösung muß mit Schwefelsäure stark angesäuert (auf 100 ccm Lösung etwa 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure), mit ausgekochtem Wasser auf 4—500 ccm verdünnt und in der Kälte mit Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rötung titriert werden. Bei Anwesenheit von Salzsäure bzw. Chloriden wird ein Überschuß von Mangansalz¹, am besten Mangansulfat, der zu titrierenden Lösung zugesetzt. Die Reduktion der Ferrisalze zu Ferrosalz kann u. a. auf einfache Weise durch metallisches Zink geschehen, dessen Wirkungswert Chamäleon gegenüber festzustellen ist. Verbraucht das Zink meßbare Mengen Permanganat, so wird das für die Reduktion benutzte Zink abgewogen, nötigenfalls auch das ungelöst zurückbleibende zurückgewogen und der Wirkungswert von den verbrauchten Kubikzentimetern Chamäleonlösung in Abzug gebracht. Man reduziert mit etwa 3—5 g Zink in der Kälte oder besser auf dem Wasserbade, bis ein mittels eines Kapillarrohres herausgenommener Tropfen mit Rhodankalium keine Rotfärbung mehr gibt, die Reduktion also beendet ist. Zwecks Abschließung des atmosphärischen Sauerstoffs verwendet man einen sogenannten Ventilkolben oder den Contat-Göckelchen Aufsatz².

c) Oxydul. Titrimetrisch mit Bichromatlösung. Wie Bichromat (s. S. 184) mit Eisenoxydulsalz, so kann umgekehrt Eisenoxydulsalz mit Bichromatlösung titriert werden. Der Endpunkt wird durch Tüpfelung mit verdünnter, höchstens 2proz. Ferrizyankaliumlösung erkannt. Die Konzentration der Ferrosalzlösung soll etwa 0,1—0,15 g Eisen in 100 ccm betragen, die Reaktion soll sauer sein. Man verwendet meist $\frac{1}{10}$ n. Kaliumbichromatlösung, welche durch Lösen von 4,904 g chemisch reinem, bei 130° C getrocknetem Salz zu 1 l bereitet wird.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Kaliumbichromatlösung = 0,005584 g Fe = 0,007184 g FeO = 0,039214 g Mohrsches Salz.

d) Gesamteisen. Kolorimetrische Methode s. u. Wasser S. 61.

Eisenvitriol, grüner Vitriol, Ferrosulfat, schwefelsaures Eisenoxydul (Kupferwasser, Vitriol). $\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O} = 278$; 25,84% FeO. Der reine grüne Vitriol bildet blaß-bläulichgrüne Kristalle, die in trockener Luft unter Verwitterung undurchsichtig weiß, in feuchter Luft unter Oxydation gelbbraun anlaufen. Die wässerigen Lösungen setzen an der Luft braunes Oxydhydrat bzw. basisches Oxydsulfat ab.

100 T. Wasser lösen							
bei t°:	15	24	39	60	84	90	100°
T. krist. Salz:	70	115	151,5	263,2	270,3	370,4	333,3.

Gehalt und spez. Gew. der wässerigen Lösungen bei 15° an krist. Salz (Schiff).

%:	5	10	15	20	25	30	35	40
spez. Gew.:	1,027	1,054	1,082	1,112	1,143	1,174	1,206	1,239.

Der Gehalt an Eisenoxydul und Gesamteisen wird nach S. 192 ermittelt. Man verwendet zum Lösen frisch ausgekochtes luftfreies Wasser.

¹ Zimmermann und Reinhardt benutzen von folgender Mangansalzlösung 6—8 ccm auf 500 ccm zu titrierender Lösung: 67 g krist. Mangansulfat, 138 ccm Phosphorsäure (spez. Gew. 1,7) und 130 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,82) in 1 l.

² Von Lunge empfohlen. Zu beziehen von Dr. Göckel, Berlin NW 6.

Verfälschungen des Salzes kommen kaum vor. Als Verunreinigungen kommen in Betracht: Eisenoxyd und Eisenoxydsalze, welche in schwach salzsaurer Lösung durch Ferrozyankalium und Rhodankalium nachgewiesen werden. Kupfer weist man nach, indem man die salzsaurer Lösung mit Salpetersäure bei Siedehitze oxydiert, mit überschüssigem Ammoniak fällt und filtriert; die bläuliche Farbe des Filtrates deutet auf Kupfer. Geringere Mengen werden noch deutlich nachgewiesen, indem man das ammoniakalische Filtrat mit Salzsäure schwach ansäuert und etwas Ferrozyankaliumlösung zusetzt, wodurch eine rotbraune Fällung oder Trübung von Kupfereisenzyanür entsteht. Zink wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die neutrale oder schwach essigsäure, von Kupfer und Eisen befreite Lösung als Schwefelzink nachgewiesen. Mangan, das sehr häufig im Eisenvitriol vorkommt, erkennt man an der braunen Fällung, welche das Filtrat vom basischen Eisenazetatniederschlag beim Erhitzen nach Zusatz von Natronlauge und Bromwasser gibt. Zum Nachweis von Tonerde (welche für manche Verwendungszwecke besonders schädlich ist) behandelt man den Eisenniederschlag mit heißer, reiner Natronlauge in einer Platinschale, verdünnt, filtriert ab, neutralisiert das Filtrat mit Essigsäure und kocht (oder setzt Chlorammonium zu der schwach alkalischen Lösung im Überschuß zu), wodurch vorhandene Tonerde ausfällt (s. a. u. Tonerde).

Basisches Ferrisulfat, Eisenoxydsulfat, Eisenbeize, Schwarzbeize, Rostbeize, Rouille. $\text{Fe}_4(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_5$ bis $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$ (Basizitätszahl 2,19—1,75). Im Mittel etwa: $\text{Fe}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_9$, Basizitätszahl 2,00. Die Eisenbeize kommt meist als 50° Bé schwere, sirupdicke, braunrote Flüssigkeit in den Handel. Sie soll möglichst klar und frei von kristallinischen Niederschlägen sein. Bei 50° Bé beträgt ihr Gesamtisengehalt etwa 13—14%, der Schwefelsäuregehalt etwa 26—28%. Der Gehalt an Eisenoxydul soll höchstens 1% betragen. Die Bezeichnung „salpetersaures Eisen“, welche der Herstellung der Eisenbeize mit Hilfe von Salpetersäure ihre Entstehung verdankt, ist irreführend und sollte bei dieser Beize lieber vermieden werden. Das normale Ferrisulfat, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, wird in der Färberei nicht gebraucht, da das basische Salz als Beize wirksamer ist und zwar um so wirksamer, je basischer es ist. Der Basizität sind aber durch die notwendig verlangte Haltbarkeit Schranken gesetzt. Eine Beize von der Basizität 2,00 entspricht sowohl allen Anforderungen an Haltbarkeit als auch an Wirksamkeit bzw. Metallabgabe an die Faser. Die Basizität läßt sich in der Fabrikation noch wesentlich weiter treiben. So stellte Heermann¹ fest, daß die Basizitätszahl durch direkte Alkalizugabe bis auf etwa 1,87² heruntergedrückt werden kann, daß diese Beize weit wirksamer ist und sich auch unbenutzt leidlich hält. Durch Kontakt mit Faserstoffen, mechanischen Verunreinigungen usw. scheidet sich aber leicht ein noch basischeres, unlösliches Salz aus, von der Zusammensetzung $\text{Fe}_5(\text{OH})_7(\text{SO}_4)_4$ und der Basizitätszahl 1,41—1,42, wodurch die Beize unbrauchbar wird.

Man kann demnach von einer gut gearbeiteten Eisenbeize die Basizitätszahl 2,00 und zugleich gute Haltbarkeit im Betriebe verlangen. Liechti und Suida gaben, allerdings vor längerer Zeit (1884), als normale Zusammensetzung einer Beize $\text{Fe}_4(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_5$, Basizitätszahl etwa 2,2 an. Eine solche Beize muß heute als eine recht saure bezeichnet werden, und ihre Metallabgabe bei der primären Beizung der Seide beträgt

¹ Heermann, Färb.-Ztg. 1904, S. 89.

² Dieser Beize käme etwa die Formel zu: $\text{Fe}_{15}(\text{OH})_{13}(\text{SO}_4)_{16}$.

nach Heermann¹ etwa nur 60% gegenüber der normalbasischen Beize von der Basizitätszahl 2,00.

Basizitätsbestimmung. Etwa 5 ccm der konzentrierten Eisenbeize werden genau abgewogen, mit 500—600 ccm Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade

Gehalt und spez. Gew. der Eisenbeizen
(Ristenpart).

Spez. Gew.	% wasserfr. Sulfat	Spez. Gew.	% wasserfr. Sulfat
1,0462	5	1,3782	35
1,0854	10	1,4506	40
1,1324	15	1,5298	45
1,1825	20	1,6148	50
1,2426	25	1,7050	55
1,3090	30	1,8006	60

erhitzt oder mit kochendheißem Wasser übergossen. Bei basischem Salz tritt schnell Spaltung ein. Die heiße Lösung wird nach flockiger Ausscheidung des Eisenoxydhydrats 1. entweder filtriert, das Filter bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und das Filtrat gegen Phenolphthalein mit n. Lauge titriert, oder aber 2. ohne zu filtrieren direkt mit dem Eisenniederschlag titriert. Im letzteren Falle wirkt das gefällte Eisenoxydhydrat nur insoweit hinderlich, als es den Endpunkt etwas verdeckt. Man läßt gegen Schluß der Titration von Zeit zu Zeit den Niederschlag einen Augenblick absitzen und beobachtet, ob die klare Flüssigkeitsschicht rosa gefärbt ist. Meist ist der Säuregehalt annähernd bekannt, so daß die Titration schnell beendet ist.

1 ccm n. Alkali = 0,049 g H₂SO₄.

Das Gesamteisen wird nach Reduktion von 1 ccm der 50grädigen oder 2 ccm einer 30grädigen Beize, welche genau abgewogen werden, mit Zink durch nachfolgende Titration mit 1/2 n. Chamäleonlösung ermittelt.

1 ccm 1/5 n. Chamäleonlösung = 0,011168 g Fe.

Die Basizitätszahl wird durch Division des Schwefelsäuregehaltes (als H₂SO₄ berechnet) durch den Eisengehalt (als metallisches Eisen berechnet) erhalten. H₂SO₄ : Fe = Basizitätszahl.

Beispiel: 26,95% H₂SO₄, 12,86% Fe, Basizitätszahl: 2,09.

26,95% H₂SO₄, 13,45% Fe, Basizitätszahl: 2,00.

Verunreinigungen. Als normale Verunreinigungen kommen Eisenoxydulsalze (0,1—0,2%) und Salpetersäure (0,02—0,1%) vor. Der Eisenoxydulgehalt wird direkt durch Chamäleontitration einer größeren Menge Eisenbeize (etwa 10 g) nach Verdünnung und starkem Ansäuern mit Schwefelsäure festgestellt. 1 ccm 1/10 n. Chamäleonlösung = 0,005584 g Fe bzw. 0,007184 g FeO. Salpetersäure wird qualitativ nach einer der bekannten Methoden nachgewiesen. Quantitativ kann sie (nach Ausfällung des Eisens) nach der Arndschen oder Ulschschen Methode oder durch Titration mit Indigokarmin (s. Salpetersäure, bzw. Wasser) oder kolorimetrisch bestimmt werden.

Technischer Versuch. Wird die Beize, was meist der Fall ist, für Seide gebraucht, so wird die Abgabe von Eisen an die Faser untersucht.

¹ Heermann, Färb.-Ztg. 1904, S. 90.

Man beizt entbastete Seide 1 Std. in einer 30° Bé starken Eisenbeize kalt, wäscht darauf gut in fließendem Wasser, reinigt mit 50° warmem Wasser, seift kochend, reinigt wieder, trocknet bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 110° bis zur Konstanz und bestimmt den Aschengehalt. Je mehr Eisenoxyd eine Beize seifenkochecht an die Seidenfaser abgibt, desto wirksamer ist sie.

Eisenammoniakalaun, Ferriammoniumsulfat. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$; in 3—4 T. Wasser löslich. Das Salz kann von der Herstellung kleine Mengen Ferrosulfat und Salpetersäure einschließen.

Eisenkalialaun, Ferrikaliumsulfat. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$; in 5 T. k. W. löslich.

Eisenchlorid, Ferrichlorid. $\text{FeCl}_3 = 162,2$. Kristallisiert auch mit 12 oder 5 Mol. Wasser. 100 T. Wasser lösen bei 15° = 87, bei 100° = 535,7 T. wasserfreies Salz. Feste, gelbe Stücke oder konzentrierte Lösung. Es muß in Wasser klar löslich sein und nur Spuren Ferrochlorid (Prüfung mit Ferrizyankalium) enthalten. Als Verunreinigungen kommen noch Kupfer, Zink und Mangan vor. Freie Salzsäure erkennt man an dem Salmiaknebel, der sich bei Annäherung von Ammoniak an die schwach erwärmte, konzentrierte Lösung bildet; freies Chlor und salpetrige Säure verursachen Blaufärbung von angefeuchtetem Jodzinkstärkepapier, das dicht über die erwärmte Lösung gehalten wird.

Eisennitrat, Ferrinitrat; Ferrinitrosulfat, salpeterschwefelsaures Eisenoxyd. Reines Ferrinitrat kommt kaum vor; die als solche in dem Handel befindlichen Lösungen von braunroter Farbe sind mehr oder weniger Salpetersäure haltende Ferrisulfatlösungen von sehr schwankender Zusammensetzung. Sie werden ebenso untersucht wie Ferrisulfatbeize. Der Salpetersäuregehalt wird am besten nach Entfernung des Eisens nach der Methode von Arnd oder Ulsch (s. Salpetersäure) bestimmt.

Essigsäures, holzessigsäures, holzsaures Eisen; Schwarzbeize¹. Diese Eisenoxydulbeize kommt als schwarzgrüne, stark nach Holztee riechende Lösung in den Handel. Das reine essigsäure Eisen kann durch

Gehalt und spez. Gew. von holzessig-saurem Eisen bei 18°.

°Bé	g Fe_2O_3 im l	°Bé	g Fe_2O_3 im l	°Bé	g Fe_2O_3 im l
1,4	5	6,1	30	11,7	60
2,4	10	7,1	35	12,4	65
3,4	15	8,0	40	13,2	70
4,3	20	9,0	45	14,1	75
5,2	25	9,9	50	15,0	80
		10,7	55		

Umsetzung von Bleizucker mit Ferrosulfat erzeugt werden. Es heißt auch, da für Chamois empfohlen, „Chamoisbeize“. Der wichtigere Handelsartikel wird durch Sättigen von roher Holzessigsäure mit Eisenspänen gewonnen und in Stärke von meist 12—15° Bé, zuweilen auch 20 bis 30° Bé, in den Handel gebracht.

Letztere Konzentrationen enthalten mehr teerige Bestandteile, die sich zum Teil schon beim Verdünnen ausscheiden. Je länger die Ware verschlossen lagert, desto besser und teerfreier wird sie.

¹ Nicht zu verwechseln mit basischem Ferrisulfat, das auch „Schwarzbeize“ genannt wird.

Die Prüfung des holzsauren Eisens erstreckt sich meist nur auf die Grädigkeit, Haltbarkeit in unverdünntem und verdünntem Zustande und auf die Wirksamkeit, welche durch einen technischen, der Verwendung angepaßten Versuch bestimmt wird. Man verlangt eine Beize, die gut abgelagert ist, also keinen Überschuß an ungelösten, teerigen Bestandteilen enthält, die in der zu beizenden Faser Flecke verursachen kann. Ein gewisser Teergehalt in gelöster Form ist hingegen notwendig, da er nicht nur die Oxydation der Beize im Bade hintanhält, sondern auch die Fixation der Beize auf der Faser erleichtert und der Beize ihre spezifischen koloristischen Eigenschaften verleiht.

Als häufige Verunreinigung kam früher Eisenvitriol vor, welcher stets zu beanstanden und auf Verfälschung oder Betriebsmängel zurückzuführen ist. So enthält beispielsweise eine Ware beträchtliche Mengen Sulfat, die durch Umsetzung von Ferrosulfat mit holzsaurem Kalk hergestellt worden ist (5—6—7% SO_3). Zulässig in guter Ware sind nur Spuren von Schwefelsäure und anderen Mineralsäuren. Desgleichen sollen keine nennenswerten Mengen Ferrisalze (Nachweis durch Ferrozyankalium in angesäuerter Lösung) zugegen sein.

Kleine Mengen überschüssiger freier Säure lassen sich bei der starken Färbung der Beize schwer bestimmen. Eine nicht ganz einwandfreie Feststellung der Gesamtsäure läßt sich durch Titrieren und Kochen mit überschüssiger Normallauge und Rücktitration des Laugenüberschusses mit Normalsäure annähernd bestimmen; dabei muß die Beize aber sehr stark verdünnt werden. Außerdem könnte die Gesamtessigsäure durch Destillation und Titration des Destillates festgestellt werden (s. S. 97).

Eine gute, „gesunde“ Beize von 12—13° Bé mit reinem Wasser auf etwa das 250fache verdünnt und damit geschüttelt, soll allmählich eine schöne blaue Färbung geben, die langsam ins Grünliche umschlägt und undurchsichtig wird.

Die teerigen Bestandteile der Beize sind dieselben wie bei der rohen Holzessigsäure (s. S. 98).

Zinkstaub und Zinkverbindungen.

Bestimmung des Zinks.

a) Als Zinkoxyd. Karbonat, Nitrat, Azetat und Oxalat des Zinks gehen beim Glühen an der Luft quantitativ in Zinkoxyd über. Das Zinksulfat läßt sich so nicht bestimmen. Es kann durch Fällung als Karbonat ausgeschieden und durch Glühen in Zinkoxyd verwandelt werden. Die schwach saure (ammonsalzfreie) Zinklösung wird kalt mit Sodalösung bis zur beginnenden Trübung versetzt, zum Sieden erhitzt und nun unter Zusatz von Phenolphthalein mit Sodalösung bis zur deutlichen Rosafärbung titriert. Sämtliches Zink fällt alkalifrei als Karbonat aus.

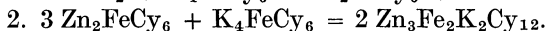
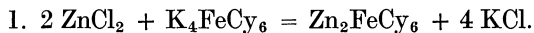
b) Als Zinkoxyd nach Volhard. Chlorzink geht beim Kochen mit überschüssigem Merkurioxyd quantitativ in Zinkoxyd über. Die

neutrale Zinkchloridlösung wird in gewogener Platinschale mit einem großen Überschuß von in Wasser aufgeschlämmtem, gelbem Mercurioxyd versetzt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Die trockene Masse wird unter gutem Abzug (Vorsicht, giftige Gase!) erst gelinde erhitzt, dann kräftig geglüht und als Zinkoxyd (ZnO) gewogen.

c) Als Zinksulfid. Zur Trennung des Zinks aus ammonsalzhaltigen Lösungen von alkalischen Erden oder Alkalien wird das Zink mit Schwefelwasserstoff aus ammoniakalischer oder essigsaurer Lösung als Sulfid gefällt, mit Schwefel im Wasserstoffstrom erhitzt und als Schwefelzink (ZnS) gewogen.

d) Titrimetrisch nach Schaffner. Die Zinksalzlösung, die von Schwermetallen (mit Schwefelwasserstoff), vom Eisen, Mangan (mit Brom) usw. befreit sein muß, wird mit einer Schwefelnatriumlösung von bekanntem Gehalt (s. a. u. Schwefelnatrium) titriert, bis ein Überschuß der letzteren durch Tüpfelung auf Bleikarbonatpapier (sogenanntem „Polkapapier“) erkannt wird (Schwärzung des Papiers). Die Methode liefert nur bei einiger Übung brauchbare Ergebnisse; sonst entstehen leicht Differenzen bis zu 1% und mehr.

e) Titrimetrisch nach Galetti-Springer. Die alte Galetti'sche Methode beruht auf der Umsetzung des Zinks mit Ferrozyankalium in erster Phase zu Ferrozyanzink und zu einem Doppelsalz im weiteren Verlauf:



Nach der Modifikation von Springer¹ werden gegebenenfalls erst die störenden Kupfer-, Kadmium-, Bleisalze usw. durch Schwefelwasserstoffgas aus saurer Lösung entfernt. Ein aliquoter Teil des auf Volumen gebrachten Filtrates wird alsdann im Kochbecher mit Bromwasser erwärmt, bis klare Lösung eingetreten ist, das Eisen und Mangan mit 25 ccm Ammoniak gefällt und bis zum beginnenden Sieden erhitzt; dann wird sofort von der Flamme entfernt und mit einer Kaliumferrozyanidlösung titriert, bis ein Tropfen der Reaktionsflüssigkeit, in eine essigsaurer Eisenchloridlösung (0,05 g FeCl₃ + 10 ccm Eisessig zu 100 ccm gelöst) getüpfelt, durch Blaufärbung den Überschuß von Ferrozyankalium anzeigt. Die ausgeschiedenen Hydrate von Eisen und Mangan beeinträchtigen hierbei das Ergebnis nicht.

Die Titerstellung der Ferrozyankaliumlösung geschieht empirisch, indem 0,25 g chemisch reines Zink in 5 ccm Salzsäure gelöst, mit Wasser auf etwa 200 ccm verdünnt, mit 25 ccm Ammoniak versetzt, zum Sieden erhitzt und mit einer Kaliumferrozyanidlösung von 32,49 g chemisch reinem Salz in 1000 ccm titriert werden. 0,25 g Zink verbraucht 24,9 bis 25 ccm dieser Lösung.

Neuerdings erhöht die Genauigkeit dieses Verfahrens und vereinfacht es Urbasch², indem er das Tüpfeln ausschaltet. Er setzt der Zinksalzlösung direkt 0,3—0,4 mg Eisen in Form von Eisenchlorid zu, ferner

¹ Springer, Ztschr. ang. Chem. 1917, S. 173.

² Urbasch, Chem. Ztg. 1922, S. 54.

3 Tropfen Salzsäure (1 : 1) auf 150 ccm Lösung und titriert bei Siedehitze mit Ferrozyankaliumlösung. Zunächst werden schätzungsweise 5—10 ccm an Ferrozyankaliumlösung weniger zugegeben, als im ganzen erforderlich sind; nach etwa 10 Sek. tritt Entfärbung der ursprünglich eintretenden Blaufärbung ein, und dann wird langsam weiter titriert, bis nach je 10 Sek. langem Warten kein Verschwinden der Blaufärbung eintritt. Man hat dann den Endpunkt gewöhnlich überschritten und titriert mit der Zinksalzlösung — immer wieder in der noch heißen Lösung — auf Weiß zurück. Auf solche Weise kann mehrmals hin und her titriert und der Endpunkt ganz genau getroffen werden. Der blaue Endton ist stundenlang haltbar. Durch Vorschaltung eines Wasserstoffentwicklungsapparates kann die sonst sich leicht oxydierende Ferrozyankaliumlösung monatelang unverändert gehalten werden; durch Zusatz von 0,2 g Soda im Liter wird diese Lösung zweckmäßig schwach alkalisch gehalten.

Zinkstaub. Zn = 65,37; wasserunlöslich. Der Zinkstaub besteht aus einem Gemisch von fein verteiltem metallischen Zink und Zinkoxyd mit etwas Kadmium, Eisen, Blei, Arsen, mitgerissenen Erzpartikelchen und Kohle. Bisweilen enthält er erhebliche Mengen Chlor (Binder). Im Handel wird gewöhnlich ein Produkt mit einem garantierten Gehalt an metallischem Zink von 90% verlangt. Nach Matthews schwankt der Zinkgehalt indessen zwischen 30—92%, der an Zinkoxyd zwischen Spuren und mehr als 50%.

Von einem guten Zinkstaub wird ferner verlangt, daß er äußerst fein verteilt ist, weder sichtbare, noch beim Verreiben zwischen den Fingern fühlbare Körnchen enthält und sich gleichmäßig staubartig anfühlt. Über die Gleichmäßigkeit des Pulvers gibt eine mikroskopische Beschreibung bei geringer Vergrößerung guten Aufschluß. Der Gehalt an metallischem Zink wird nach Reduktions- und gasometrischen Verfahren bestimmt. Am gebräuchlichsten dürfte die Chromatmethode sein.

Gehaltsbestimmung. a) Drewsens Chromatmethode¹ beruht auf dem Reduktionsprozeß: $2\text{CrO}_3 + 6\text{H} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{Zn} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{ZnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{FeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KHSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Vermittels des Zinks wird Chromsäure reduziert und der Überschuß der Chromsäure durch Ferrosalz zurückgemessen. Nach einem anderen Verfahren kann auch umgekehrt Ferrisalz mit Zinkstaub zu Ferrosalz reduziert und ein aliquoter Teil der Lösung titriert werden.

Durch Auflösen von 40 g reinem geschmolzenen Chromkali in 1 l wird die ChromatstammLösung hergestellt; die Ferrosulfatlösung wird durch Auflösen von etwa 200 g unverwittertem Salz in 10proz. Schwefelsäure zu 1 l bereitet. Zur Feststellung des Verhältnisses beider Lösungen zueinander werden 20 ccm der Ferrosalzlösung genau abgemessen, einige Kubikzentimeter Schwefelsäure und 50 ccm Wasser zugesetzt und mit der Bichromatlösung titriert, bis ein Tropfen der Eisenlösung mit einem Tropfen Ferrizyankaliumlösung auf einer Porzellanplatte keine blaue oder grünliche Färbung mehr erzeugt. Nach einer Vorprobe wird eine zweite Titration ausgeführt.

¹ Drewsen, Ztschr. anal. Chem. 1880, S. 50.

Alsdann werden 0,5 g Zinkstaub in ein Becherglas geschüttet, 50 ccm der Bichromatlösung und 5 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) zugesetzt, mehrfach umgerührt, nochmals 5 ccm derselben Schwefelsäure zugegeben und während $\frac{1}{4}$ Std. häufig umgerührt. Wenn alles bis auf einen kleinen erdigen Rest gelöst ist, setzt man 100 ccm Wasser, 10 ccm reine Schwefelsäure und 25 ccm der Ferrosulfatlösung hinzu, rührt um und läßt von der Eisenlösung aus der Bürette weitere Mengen von je 1 ccm so lange unter Umrühren zufließen, bis ein Tropfen der Lösung beim Tüpfeln mit Ferrizyankalium eine deutliche, blaue Färbung gibt. Darauf wird mit der Bichromatlösung bis zum Verschwinden dieser Reaktion zurücktitriert. Man zieht von dem Gesamtverbrauch an Bichromatlösung die Anzahl Kubikzentimeter ab, welche dem zugesetzten Ferrosulfat entsprechen, multipliziert das in den übrig bleibenden Kubikzentimetern Bichromatlösung enthaltene Gewicht des $K_2Cr_2O_7$ mit 0,6666 und erhält so das in der angewandten Menge Zinkstaub enthaltene metallische Zink¹.

1 g verbrauchtes $K_2Cr_2O_7$ = 0,6666 g metallisches Zink.

In diesem Wirkungswert des Zinks sind auch andere reduzierend wirkende Metalle, Eisen und Kadmium, eingeschlossen; der gefundene Wert für den Zinkgehalt ist also in Wirklichkeit stets etwas zu hoch.

b) Einfacher ist die jodometrische Methode nach Topf. Man läßt auf etwa 0,5 g der Probe (unter Zusatz von Glasperlen) 30 ccm n/2 Jodlösung in einer Glasstöpselflasche von 250 ccm unter häufigerem Durchschütteln einwirken; verdünnt nach 1 Std. mit Wasser, versetzt vorsichtig bis zur Klärung mit Essigsäure und titriert den Jodüberschuß mit n/10 Thiosulfatlösung zurück.

Zinkvitriol, Zinksulfat. $ZnSO_4 + 7H_2O = 287,54$. Farblose Kristalle, welche äußerlich dem Bittersalz ähnlich sind und an trockener Luft verwittern. Eine häufiger vorkommende Verunreinigung ist Mangansulfat. Seltener kommen Sulfate von Eisen, Kupfer, Kalzium und Magnesium vor. Ein Eisengehalt ist zu beanstanden: Die Ware darf weder mit gelbem noch mit rotem Blutlaugensalz Blaufärbung oder -fällung erzeugen. Mangan scheidet sich mit Eisen beim Übersättigen der wässrigen Lösung mit Ammoniak beim Stehen an der Luft als Hydroxyd aus. Kupfer wird vermittels Schwefelwasserstoffes aus der angesäuerten Lösung abgetrennt.

100 T. Wasser lösen (Poggiale) bei 20° = 161,5, bei 50° = 263,8, bei 100° = 653,6 T. krist. Salz.

Gehalt und spez. Gew. der wässrigen Lösungen bei 15° an krist. Salz (Gerlach):

%:	5	10	20	30	40	50	60
spez. Gew.:	1,029	1,059	1,124	1,193	1,271	1,352	1,445.

Chlorzink, Zinkchlorid. $ZnCl_2 = 136,3$; zerfließlich. Das wasserfreie Chlorid ist eine durchscheinende, weißliche Masse vom spezifischen Gewicht 2,75 (Zinkbutter) und stark ätzenden Eigenschaften. In den Handel kommt es in Form von Stücken, die man gewöhnlich nur auf ihre Löslichkeit in Wasser (Freisein von Oxychlorid) prüft. Die eben-

¹ Nach Lunge-Berl, a. a. O.

falls im Handel vorkommenden Lösungen prüft man auf freie Säure (Entfärbung von Ultramarinpapier) und auf ihr spez. Gew.

Spez. Gew. und Gehalt wässeriger Lösungen bei 19,5° C (Krämer).

% ZnCl ₂	Spez. Gew.	% ZnCl ₂	Spez. Gew.	% ZnCl ₂	Spez. Gew.
5	1,045	25	1,238	45	1,488
10	1,091	30	1,291	50	1,566
15	1,137	35	1,352	55	1,650
20	1,186	40	1,420	60	1,740

Zinkazetat, essigsäures Zink. $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 219,47$; leicht wasserlöslich. Das Handelsprodukt stellt kleine, perlmutterglänzende Kristalle dar. Eine Lösung wird leicht durch Mischen von 8—10 T. Zinkvitriol und 4—5 T. essigsäurem Natron in 100 T. Wasser erhalten. Man prüft das Handelsprodukt wie Zinkvitriol.

Zinkbisulfit, $\text{Zn}(\text{HSO}_3)_2$, kommt als 20° Bé starke Lösung vor.

Zinkhypochlorit, auch „Varrentrappsches Bleichsalz“ genannt, kommt vereinzelt an Stelle anderer unterchlorigsaurer Salze zur Verwendung. Die Prüfung findet wie bei diesen statt.

Zinknitrat. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$. Farbloses, zerfließliches Salz.

Zinkoxydnatrium, Natriumzinkat wird durch Lösen von 0,5 kg Zinkoxyd in 1 kg 30proz. Natronlauge und 10 l Wasser erhalten.

Milchsaures Zink, Zinklaktat.

Ferroyanzink. Wird als Beize für basische Farbstoffe zweckmäßig in der Faser selbst durch Ferrozyankalium und Zinkvitriol erzeugt.

Zinkweiß, Schneeweiß. $\text{ZnO} = 81,37$; wasserunlöslich. Das Zinkweiß von blendend weißer Farbe wird auch Schneeweiß genannt, dasjenige mit geringem Stich ins Gelbliche heißt Zinkweiß. Die Produkte müssen locker, geruch- und geschmacklos sein. Sie sollen sich in Essigsäure leicht und ohne Rückstand sowie ohne Aufbrausen (Karbonat!) lösen, und der in der Lösung durch Ätzkali bewirkte Niederschlag soll im Überschuß des Fällungsmittels vollkommen löslich sein. Beim Befeuchten mit Schwefelammonium darf sich Zinkoxyd weder dunkel (Blei, Eisen) noch gelblich (Kadmium) färben. Es muß bei Luftabschluß aufbewahrt werden, da es sonst unter Aufnahme von Kohlensäure und Wasser körnig wird. Der Wassergehalt, der bei sehr niedriger Temperatur zu bestimmen ist, darf 2—3% nicht übersteigen. Es findet als Substrat für Lackfarben Verwendung.

Lithopone, Deckweiß, ist ein Gemisch von Zinksulfid und Bariumsulfat in wechselnden Mengen und dient als Deckfarbe und als Substrat für Lackfarben.

Kupferverbindungen.

Bestimmung des Kupfers.

a) Gravimetrisch als Kupferoxyd. Die von organischer Substanz und Ammonsalzen freie Lösung wird zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit Kalilauge versetzt, bis der Niederschlag dunkelbraun

wird und die Lösung gegen Lackmuspapier schwach alkalisch reagiert. Man filtriert, wäscht mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion, trocknet, äschert das Filter für sich ein, glüht in einem Porzellantiegel erst gelinde, dann bei vollem Bunsenbrenner und wägt als CuO .

b) Als Kupfersulfür. Man erhitzt die mit etwa 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure pro 100 ccm versetzte Lösung zum Sieden, leitet Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten ein und filtriert (am besten mit Platinkonus), wäscht mit essigsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser, bis Methylorange im Filter keine Schwefelsäure anzeigt, saugt nun mit schwachem Druck ab und trocknet bei $90\text{--}100^\circ$. Alsdann wird der getrennte Niederschlag und das getrennt verbrannte Filter im Roseschen Tiegel mit reinem Schwefel im Wasserstoffstrom erst gelinde, dann bei vollem Teclubrenner erhitzt, wobei das Cuprisulfid in Cuprosulfid übergeht. Man läßt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt das braunschwarze bis schwarze Cu_2S .

c) Als Kupferrhodanür. Die neutrale oder schwach schwefel- oder salzsaure Lösung versetzt man mit überschüssiger schwefliger Säure und hierauf tropfenweise mit Rhodanammonium in geringem Überschuß, wobei zuerst ein grünlicher (Rhodanid), dann ein rein weißer Niederschlag entsteht. Man läßt einige Stunden absetzen, filtriert durch ein bei $110\text{--}120^\circ$ getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht erst mit kaltem SO_2 -haltigen Wasser, später mit reinem Wasser bis zur schwachen Rhodanreaktion (mit Ferrichlorid) des Filtrates, trocknet bei $110\text{--}120^\circ \text{C}$ und wägt das $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$. S. a. u. Rhodanammonium S. 114. Nach Fenner und Forschmann¹ kann das Rhodanür durch Glühen in der Muffel quantitativ in Kupferoxyd verwandelt und als solches zur Wägung gebracht werden.

d) Titrimetrisch nach Volhard². Silber, Quecksilber, Chlor, Brom, Jod, Zyan dürfen nicht zugegen sein und werden vorher abgetrennt. Die Methode besteht in der Ausfällung des Kupfers aus einer nahezu neutralen, heißen, mit SO_2 gesättigten Lösung als Rhodanür (c) durch einen geringen Überschuß einer abgemessenen Menge Rhodanammoniumlösung von bekanntem Gehalt und im Zurücktitrieren des Überschusses des Fällungsmittels in der Kälte (nach Zusatz von Ferrisulfat und Salpetersäure) mit einer Silbernitratlösung.

Die salpeter- oder schwefelsaure Lösung wird annähernd mit chlorfreier Soda oder Ätznatron neutralisiert; dann setzt man für je 0,5 g Cu etwa 50 ccm gesättigte, wässrige, schweflige Säure zu, erhitzt zum Sieden und fällt mit einem Überschuß einer auf Silber eingestellten Rhodanammoniumlösung (der Silbertiter mit 0,5892 multipliziert, ergibt den Kupfertiter). Man nimmt die Fällung zweckmäßig in einem $\frac{1}{2}$ -l-Kolben vor, verdünnt bis zur Marke, läßt kurze Zeit stehen und filtriert einen aliquoten Teil durch ein trockenes Filter. 100 ccm des Filtrates werden darauf mit 5 ccm kaltgesättigter Eisenalaunlösung und einigen Tropfen reiner Salpetersäure versetzt und bis zum Verschwinden der Eisenrho-

¹ Fenner und Forschmann, Chem.-Ztg. 1918, S. 205.

² S. a. Theodor, Chem. Ztg. 1908, S. 889 und Kuhn, Chem. Ztg. 1908, S. 1056.

danidfärbung mit auf Rhodanammoniumlösung gestellter Silberlösung titriert. Hieraus berechnet sich die zur Fällung des Kupfers gebrauchte Rhodanmenge und der Kupfergehalt der Substanz.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Rhodanammonlösung = 0,006357 g Cu.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Rhodanammonlösung = 0,010788 g Ag.

e) Kolorimetrisch. Geringe Mengen und Verunreinigungen durch Kupfer werden kolorimetrisch durch Vergleich mit einer bekannten Kupferlösung (etwa 1 mg Cu in 1 ccm Lösung) nach Zusatz von Ammoniak ermittelt. Die Bedingungen, auch der Ammoniakgehalt, müssen für beide Lösungen genau die gleichen sein.

Kupfervitriol, Kupfersulfat, schwefelsaures Kupfer, Blaustein, Cyper. $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O} = 249,7$. Blaue, durchsichtige Kristalle. Theoretischer Gehalt an metallischem Kupfer = 24,48%.

100 T. Wasser lösen							
bei t°:	10	20	30	50	70	90	100°
T. krist. Salz:	37	42	49	66	95	156	203.

Gehalt und spez. Gew. der wässer. Lösungen bei 18° an krist. Salz (Schiff).

%:	5	10	15	20	25	30
spez. Gew.:	1,032	1,065	1,099	1,138	1,174	1,215.

Die Hauptverunreinigung des Salzes ist Ferrosulfat, seltener Zink- und Nickelsulfat; fast immer sind Spuren von Wismut, Arsen und Antimon vorhanden. Gewöhnlich wird nur auf Abwesenheit von Eisen geprüft, indem man die wässrige Lösung mit Ammoniak übersättigt, wobei etwa vorhandenes Eisen ausfällt.

Kupferchlorid. $\text{CuCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 170,52$; L. k. W. = 60 : 100; in h. W. = zerfließlich. Dieses Salz kommt kristallisiert oder als konzentrierte Lösung (z. B. von 40° Bé) in den Handel. Die Hauptverunreinigungen sind Eisen, Schwefelsäure und Alkalisalze.

Gehalt und spez. Gew. der Lösungen bei 17,5° C (Franz).

% CuCl_2 wasserfrei:	5	10	15	20	25	30	35	40
spez. Gew.:	1,045	1,092	1,157	1,222	1,292	1,362	1,445	1,528.

Neutrales essigsäures Kupfer, Kupferazetat, neutraler Grünspan. $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} = 199,65$. **Basisch essigsäures Kupfer, Grünspan, blauer Grünspan.** $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{OH} + 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = 184,65$. Das neutrale Salz, welches auch „krist.“ oder „dest.“ Grünspan heißt, kommt in dunkelblaugrünen Kristallen in den Handel, die leicht wasserlöslich, gewöhnlich sehr rein und nur durch geringe Spuren Eisen verunreinigt sind. Man prüft es auf seine Reinheit wie den Kupfervitriol.

Das basische Salz, der eigentliche oder „französische Grünspan“, bildet blaue Schuppen und Nadeln und ist in Wasser zersetzlich. Er soll sich in reiner verdünnter Salpetersäure klar und ohne Aufbrausen lösen. Seine wichtigste Verunreinigung ist ebenfalls Eisen.

Holzsaures Kupfer wird bisweilen für ordinäre Artikel angewendet.

Kupferniträt, salpetersaures Kupfer. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $+ 6 \text{H}_2\text{O}$; zerfließlich. Das zerfließliche Salz ist meist stark verunreinigt durch Nitrate von Blei, Zink und Natrium, sowie Sulfate von Kupfer

und Natrium. Die nicht absichtlich verunreinigte Ware enthält bis zu 7% an Verunreinigungen¹. Geringe Verwendung.

Schwefelkupfer, Kupfersulfid. $\text{CuS} = 95,63$; wasserunlöslich. Das Schwefelkupfer kommt als Paste mit einem garantierten Kupfergehalt in den Handel. Da es sich unter Sauerstoffaufnahme leicht zu Kupfersulfat oxydiert, muß es unter Wasser aufbewahrt werden. Bei der Prüfung des Handelspräparates kommt es auf den Gesamtkupfergehalt und auf diejenigen an gelösten Kupfersalzen an. Man bevorzugt frische Ware mit möglichst wenig Kupfersulfat.

Zur Herstellung werden z. B. 375 T. Kupfersulfat mit 390 T. Schwefelnatrium (krist.) gefällt, gewaschen und auf 540 T. abgepreßt.

Rhodankupfer, Kupferrhodanür, $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$, als weißer Teig im Handel.

Schwefelessigsäures Kupfer, von verschiedener Zusammensetzung.

Saures weinsaures Kupfer, chlorsaures Kupfer, chromsaures Kupfer beanspruchen kein allgemeines Interesse.

Bleiverbindungen.

Bestimmung des Bleis.

a) Gravimetrisch als Bleioxyd. Karbonat, Nitrat und Peroxyd des Bleis können durch Glühen über kleinem Flämmchen in bedecktem Porzellantiegel in Bleioxyd, PbO , übergeführt werden. Bei dem Nitrat, das leicht dekrepitiert, ist Vorsicht geboten.

b) Als Bleisulfat. Das Chlorid oder Nitrat des Bleis wird in einer Porzellanschale mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, im Wasserbade eingedampft, über kleiner Flamme bis zum Entweichen von SO_3 -Dämpfen erhitzt und erkalten gelassen. Hierauf fügt man wenig Wasser zu, rührt um, läßt einige Stunden stehen, filtriert, wäscht, eventuell zuletzt mit Alkohol, bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion im Filtrat, trocknet, verascht das Filter gesondert, vereinigt die Asche mit dem Niederschlag im gewogenen Porzellantiegel, glüht und führt etwa entstandenes Blei durch einige Tropfen verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure wieder in Sulfat über, glüht schwach und wägt als PbSO_4 . Liegt das Blei als Azetat vor, so versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure und dem doppelten Volumen Alkohol, filtriert nach einigen Stunden und verfährt wie oben.

$$1 \text{ g PbSO}_4 = 0,6832 \text{ g Pb.}$$

Bleizucker, Bleiazetat, essigsäures Blei. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3 \text{ H}_2\text{O} = 379,32$. Ist wie alle wasserlöslichen Bleisalze giftig. Es verwittert an trockener Luft unter Abgabe von Wasser und Essigsäure sowie unter Aufnahme von Kohlensäure. Eine gute, frische Ware muß sich in Wasser klar lösen.

100 T. Wasser lösen bei $15^\circ = 45$, bei $100^\circ = 71$ T. wasserfr. Salz.

Gehalt und spez. Gew. der wässer. Lösungen bei 20° an krist. Salz (Salomon).

% :	5	10	20	30	40	50
spez. Gew.:	1,031	1,062	1,124	1,184	1,244	1,303.

¹ Lunge-Berl, a. a. O.

Holzsaures Blei, brauner Bleizucker wird aus rohem Holzessig und Glätte hergestellt, ist schmutzig gelbbraun gefärbt und kommt im geschmolzenen Zustande mit einem brenzlichen Geruch in den Handel.

Der Essigsäuregehalt kann entweder durch Destillation oder einfacher nach Salomon bestimmt werden, indem man die Lösung mit titrierter Kalilauge bei Gegenwart von Phenolphthalein stark alkalisch macht und den Überschuß mit gestellter Essigsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung zurücktitriert. Aus der Differenz ergibt sich die an Blei gebundene Essigsäure. Bleiessig wird zunächst mit titrierter Essigsäure angesäuert, Kalilauge im Überschuß zugesetzt und dann mit Essigsäure zurücktitriert.

Basisch essigsaures Blei, Bleiessig. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{PbO}$; $2 \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{PbO}$ usw. Das basische Salz wird durch Lösen von 1 T. Bleiglätte in 2—3 T. Bleizucker erhalten. Das Handelsprodukt wird wie Bleizucker geprüft. Die Lösung reagiert gegen Lackmuspapier alkalisch und ist nicht haltbar.

Salpetersaures Blei, Bleinitrat. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 331,22$; 100 T. Wasser lösen bei $10^\circ = 48$, bei $100^\circ = 140$ T. Bleinitrat. Farblose Kristalle, die selten nennenswert verunreinigt sind. Zur Prüfung auf Verunreinigungen führt man das Blei in Sulfat über und untersucht das Filtrat auf Kupfer, Eisen und Kalzium.

Gehalt und spez. Gew. der wässer. Lösungen bei $17,5^\circ$ (Franz).								
%.:	5	10	15	20	25	30	35	40
spez. Gew.:	1,044	1,092	1,144	1,200	1,263	1,333	1,409	1,433.

Vermittels Bleinitrats aufgedrucktes Chromorange kann beim Heißtrocknen Entzündung der Ware verursachen.

Schwefelsaures Blei, Bleisulfat. $\text{PbSO}_4 = 303,26$; fast unlöslich in Wasser: 100 T. Wasser lösen bei $15^\circ = 0,004$ T. Bleisulfat. Wasserhaltige Paste oder Pulver, rein weiß oder gelblich gefärbt. Für die meisten Zwecke ist nur die rein weiße Ware zu gebrauchen. Die Untersuchung erstreckt sich gewöhnlich nur auf die Bestimmung des Bleigehaltes. Man löst eine Durchschnittsprobe von einigen Gramm in einer heißen konzentrierten Lösung von Ammoniumazetat, filtriert und fällt aus der verdünnten Lösung mit Schwefelsäure reines Bleisulfat. Als Verunreinigungen und Zusätze kommen vor: Bariumsulfat (Schwerspat) und Gips, die in Ammoniumazetat unlöslich sind.

Chromsaures Blei, Bleichromat, Chromgelb, PbCrO_4 , kommt als Paste oder Pulver in den Handel und dient als Druckfarbe. Auch wird es auf der Faser selbst erzeugt. Durch Behandlung mit heißer Kalkmilch geht das neutrale Bleichromat in basisches Chromat, das Chromorange, über.

Es ist eine feurig-gelbe Substanz von hohem spez. Gew. und großer Deckkraft. Seine Herstellung erfolgt aus Kaliumbichromat und Bleizucker, und zwar bekommt man ein rot- oder ein grünstichiges Produkt, je nachdem man die Fällung alkalisch oder sauer vornimmt. Zur Herstellung des rotstichigen Chromgelbs werden gleichzeitig a) die Lösung von 300 g Kaliumbichromat und 80 g kalz. Soda in 3 l Wasser und

b) die Lösung von 760 g Bleizucker in 6 l Wasser in 30 l Wasser eingegossen, der Niederschlag absitzen gelassen, dreimal dekantiert und filtriert. Grüntichiges Chromgelb wird erhalten durch Zusammen gießen von a) einer Lösung von 250 g Bleizucker in $2\frac{1}{2}$ l Wasser und von b) der Lösung von 50 g Kaliumbichromat in $1\frac{1}{4}$ l Wasser und 30 g Schwefelsäure von 66° Bé. Nach dem Absitzenlassen wird dekantiert und ausgewaschen.

Basisch chromsaurer Blei, Chromorange, kommt wie das vorige in Paste oder als Pulver vor und wird zu Druckzwecken benutzt. Auf der Faser wird es aus Chromgelb und Kalkmilch hergestellt.

Überbleisaurer Kali, zur Herstellung von Bleibister auf der Faser von Bonnet empfohlen.

Bleisaurer Natron, Natriumplumbat, ist gleichfalls von Bonnet empfohlen.

Bleisaurer Kalk, Kalziumplumbat, Ca_2PbO_4 , ist von Kaßner in Vorschlag gebracht worden.

Mennige, Pb_3O_4 , rotes Bleioxyd, ist ein rotes, schweres Pulver und wird zuweilen als Substrat für rote Lackfarben verwendet.

Zinnverbindungen.

Bestimmung des Zinns.

Das Zinn kommt in der Oxydul- und in der Oxydform vor. Deshalb ist häufig nicht nur das Gesamtzinn, sondern auch die Oxydationsstufe des Zinns zu ermitteln.

a) Gravimetrisch als Zinnoxid bzw. Zinndioxyd (SnO_2). Enthält die Lösung nur Zinn, und zwar in Form von Stannisalze (z. B. Chlorid), so versetzt man sie mit einigen Tropfen Methylorange und hierauf so lange mit Ammoniak, bis die rote Farbe in Gelb umschlägt. Zu der so neutralisierten Lösung fügt man noch Ammonnitrat zu, verdünnt auf etwa 300 ccm, erhitzt zum Sieden, filtriert, wäscht mit heißem ammonnitrat haltigem Wasser, trocknet, glüht im Porzellantiegel und wägt als SnO_2 .

$$1 \text{ g } \text{SnO}_2 = 0,7877 \text{ g Sn.}$$

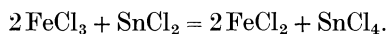
Ein Neutralisieren kann unterbleiben, wenn nicht viel überschüssige Säure vorhanden ist. Löwenthal versetzt erst mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung und dann mit Salpetersäure bis zur Rosafärbung des Methylorange, setzt noch Ammonnitrat zu, erhitzt längere Zeit zum Kochen und verfährt wie oben. Die Fällung in schwach saurer Lösung ist immer vorzuziehen, wenn außer Zinn noch Spuren anderer Salze (alkalische Erden, Eisen u. ä.) zugegen sind. Enthält die Lösung Stannosalz, so wird erst mit Wasserstoffsperoxyd oder Bromwasser oxydiert, das Brom weggekocht und wie oben verfahren (= Gesamtzinn).

Enthält die Lösung nichtflüchtige organische Säuren, so muß das Zinn als Sulfid abgeschieden werden (s. u. b).

b) Fällung als Zinnsulfid. In die stark verdünnte saure Lösung, gleichgültig, ob das Zinn als Stanno- oder Stannisalze vorliegt, wird

Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, stehen gelassen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verschwunden ist, und filtriert. Nach dem Trocknen wird vorsichtig erhitzt, zuletzt bei vollem Teclubrenner oder vor dem Gebläse (nötigenfalls mit etwas Ammonkarbonat zur Entfernung der letzten Schwefelsäurereste) geglüht und als SnO_2 gewogen = Gesamtzinn.

c) Titrimetrisch. Die titrimetrische Bestimmung beruht auf der Oxydation des Stannosalzes zu Stannisalz und kann sowohl für die Bestimmung des ersteren als auch des Gesamtzinns angewandt werden. Im ersteren Falle wird das vorliegende Präparat nach Lösung direkt titriert, im zweiten Falle wird das Gesamtzinn zuerst in Stannosalz übergeführt und erst dann titriert. Die Methode eignet sich besonders für unreine Präparate (bei Gegenwart von Phosphorsäure usw.) und ergibt Resultate, die mit der gravimetrischen Bestimmung sehr gut übereinstimmen. Als oxydimetrische Titerflüssigkeit eignet sich u. a. Eisenchlorid in stark salzsaurer Lösung. Die Analyse eines Chlorzinns wird wie folgt ausgeführt¹. Eine 0,2—0,3 g Zinn enthaltende Menge Lösung wird mit etwas verdünnter Salzsäure und mit reinen Aluminiumspänen versetzt und etwa 20—30 Min. kalt stehen gelassen; nach dieser Zeit muß noch ein geringer Überschuß an metallischem Aluminium vorhanden sein, andernfalls ist solches zuzufügen. Nun wird Kohlensäuregas in den Kolben eingeleitet, konzentrierte Salzsäure zugesetzt und das schwammig ausgeschiedene, metallische Zinn unter Erwärmen gelöst. Nach erfolgter Lösung läßt man im Kohlensäurestrom erkalten, setzt noch einige Kubikzentimeter Salzsäure, Jodkaliumlösung sowie Stärkelösung zu und titriert mit einer Eisenchloridlösung von bekanntem Wirkungswert bis zur bleibenden Blaufärbung. Die Blaufärbung tritt mit dem Ende der Titration nicht sofort ein, man muß vielmehr einige Augenblicke warten, sobald die Titration sich dem Ende nähert. Aus dem Verbrauch an Eisenchloridlösung berechnet man den Gehalt an Zinn.



Die Eisenchloridlösung wird durch Lösen von 27,5 g krist. Eisenchlorid und 25 ccm konzentrierter Salzsäure zu 975 ccm bereitet und alsdann so eingestellt, daß 1 ccm der Lösung 0,01 g Zinn entspricht (in besonderen Fällen 0,001 g Zinn). Die Einstellung geschieht gegen chemisch reines Zinn. Es werden z. B. 0,4 g chemisch reines Zinn (bzw. von bekanntem Gehalt) abgewogen, mit Salzsäure im Kohlensäurestrom gelöst, und dann wird wie bei der Analyse verfahren.

d) Die Titration mit Chamäleonlösung ergibt gegenüber den theoretischen etwas zu niedrige Werte. Die Einzelbestimmungen stimmen aber untereinander scharf überein, und die Methode ist betriebsbrauchbar, wenn der Wirkungswert der Chamäleonlösung gegen Zinn festgestellt ist und die Zimmermann-Reinhardtsche Manganlösung mitverwandt wird (s. Fußnote zu S. 193).

e) Fichter und Müller² empfehlen eine von Zschokke aus-

¹ Methode von Th. Goldschmidt. Vgl. auch Chem. Ztg. 1905, S. 179 und 1905, S. 276. ² Fichter und Müller, Chem. Ztg. 1913, S. 309.

gearbeitete und von ihnen nachgeprüfte Titrationsmethode für die verschiedensten, auch phosphorsäurehaltigen Zinnverbindungen, die auf der Reduktion von Bromat durch Stannosalze zu Bromid beruht: $3\text{SnCl}_2 + 6\text{HCl} + 3\text{HBrO}_3 = 3\text{SnCl}_4 + \text{HBr} + 3\text{H}_2\text{O}$ (oder kurzweg: $3\text{Sn} \cdot + 6\text{H} + \text{BrO}'_3 = 3\text{Sn} \cdot \cdot \cdot + \text{Br}' + 3\text{H}_2\text{O}$). Wenn alles Stannosalz in Stannisalz übergeführt ist, so reagiert weiter zugesetztes Bromat in ausreichend salzsaure Lösung mit Bromwasserstoff unter Freiwerden von Brom, dessen gelbe Farbe sehr scharf das Ende der Reaktion anzeigt: $\text{HBrO}_3 + 5\text{HBr} = 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Man verfährt wie folgt:

20 ccm einer schwach sauren Stanno- oder Stannichloridlösung (mit etwa 5,95 g Zinn im Liter) werden in einem Rundkölbchen mit etwa 0,15 g zerschnittenem Aluminiumdraht (bzw. mit Aluminiumspänen) versetzt, wobei das gesamte Zinn bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit ausfällt und das Aluminium in Lösung geht. Man gibt dann eine Mischung von 30 ccm konzentrierter Salzsäure und 20 ccm Wasser zu, verschließt das Kölbchen mit gutem Bunsenventil und erwärmt gelinde bis zum Sieden und Wiederauflösen des Zinns zu Zinnchlorür. Nun verschließt man das Ventil durch Herunterstoßen des Glasstabes, kühlt ab und titriert die kalte Lösung rasch mit Kaliumbromatlösung gerade bis zur Gelbfärbung. Bei raschem Arbeiten ist Kohlensäureatmosphäre entbehrlich. Die Bromatlösung enthält $\frac{1}{60}$ Molekül = 2,7837 g KBrO_3 im Liter. Nach obiger Gleichung entspricht 1 l Lösung $\frac{1}{20}$ Grammatom = 5,95 g Zinn. Der Wirkungswert der aus reinem, doppelt umkristallisiertem Bromat hergestellten Lösung wird jodometrisch kontrolliert. Die Endreaktion ist äußerst scharf und steht nicht einmal derjenigen beim Jodstärkeindikator nach.

f) Die Jodtitration des Zinns nach Young liefert zu niedrige Werte. Sie ist zwar brauchbar, wenn die Jodlösung empirisch gegen Stannochloridlösung von bekanntem Gehalt eingestellt wird, bietet aber keine Vorteile gegenüber den vorbesprochenen Verfahren.

1 ccm n/10 Jodlösung = 0,00594 g Sn.

Außer der Bestimmung des Zinns in Zinnbeizen und anderen Zinnpräparaten kommt in der Praxis der Seidenfärberei vielfach der Nachweis oder die Bestimmung von Zinn in Seiden, Zinnpasten und Zinnaschen, Arbeitsbädern u. ä. vor. Diese Untersuchungen erfordern andere Verfahren und Wege, die hier kurz angedeutet sein mögen¹.

1. Über den Nachweis und die Bestimmung von Zinn in erschwerten Seiden s. u. Seidenerschwerung (S. 365).

2. Zinnpasten und Zinnaschen. Man unterscheidet a) nasse Zinnpasten mit etwa 10–13% Zinn und b) trockene oder geglühte Zinnpasten oder Zinnaschen mit etwa 60–70% Zinn. Die ersteren werden unmittelbar aus Seidenpinkbetrieben durch Ausfällung des Zinns aus den Zinnwaschwässern und Filtration in einer Filterpresse gewonnen, die letzteren werden außerdem geglüht oder sonstwie getrocknet. Bei der Zinngehaltsbestimmung der Zinnpasten ist vor allem auf die Verunreinigungen durch Phosphorsäure Rücksicht zu nehmen, so daß die Verfahren der unmittelbaren Fällung mit Ammoniak o. ä. vielfach nicht anwendbar sind. Die Zinnaschen erfordern außerdem eine besondere Lösungsart, da sie in Säuren nicht unmittelbar löslich sind.

a) Nasse Zinnpasten. Eine in einem Kölbchen abgewogene Menge der Zinnpaste wird mit rauchender Salzsäure übergossen und unter Aufsetzung eines

¹ Vgl. a. Ley, Die neuzeitliche Seidenfärberei. Berlin: Julius Springer.

Glaskühlrohrs bis zur Lösung auf einem Drahtnetz erhitzt. Alsdann wird auf Volumen aufgefüllt, ein aliquoter Teil mit Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff als Zinnsulfid gefällt (s. S. 206 Verfahren b), getrocknet, gegläht und schließlich als Zinnoxid gewogen. Auch ist die Titration mit Eisenchlorid (S. 207 Verfahren c) oder mit Bromat (Verfahren e) anwendbar.

b) Geglühte Pasten (Zinnaschen). Die Zinnaschen werden erst sehr fein gepulvert und dann entweder im Eisentiegel mit Natriumsuperoxyd (s. u. Seidenschwerung S. 366) geschmolzen oder in geschmolzenes Ätzkali eingetragen und etwa 5—40 Min. in gelindem Fluß erhalten. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und das Zinn, wie bei nassen Pasten beschrieben, gewichtsanalytisch oder volumetrisch bestimmt.

3. Zinn in Catechu- und Blauholzbädern. 25 ccm des Bades werden mit 4 ccm technischer Natronlauge und dann zwecks Entfärbung des Bades mit 50 ccm technischem Wasserstoffsuperoxyd (3proz.) oder, noch besser, mit 2,5 g Kaliumpersulfat versetzt. Man läßt, eventuell über Nacht, stehen und kocht dann auf. Alsdann setzt man 25 ccm Salzsäure zu, läßt abkühlen, fügt 1 g Aluminiumspäne zu und bestimmt das ausgeschiedene Zinn nach Lösung in Salzsäure titrimetrisch mit Eisenchloridlösung oder nach einem anderen, vorbeschriebenen Verfahren (nach Angaben von Ley). S. a. Zinnbestimmung in Phosphatbädern unter Natriumphosphat (S. 146).

Zinnsalz, Zinnchlorür. $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 225,65$; L. k. W. = 271:100; in der Hitze zersetzlich. Farblose Kristalle, denen meist noch etwas Mutterlauge anhaftet. Es enthält gewöhnlich nur die dem Zinn und der Salzsäure eigenen Verunreinigungen, ferner überschüssiges Wasser und überschüssige freie Salzsäure. Alte, abgelagerte Ware enthält oft Zinnoxychlorid (SnOCl_2), welches beim Lösen in Alkohol oder wenig Wasser durch die dabei entstehende Trübung kenntlich ist. Als Verfälschungsmittel wurden früher in großem Umfange Bittersalz und Zinkvitriol verwandt, welche wegen ihrer mit Zinnsalz äußeren Ähnlichkeit mit bloßem Auge nicht zu erkennen waren. Heute dürfte dieser absichtliche Zusatz wohl kaum vorkommen. Beim starken Verdünnen mit Wasser dissoziiert das Salz unter Bildung von Oxychlorür (SnOHCl), das bei Säurezusatz (Salzsäure, Weinsäure) in Lösung geht.

Als Verunreinigungen kommen vor: Blei, Kupfer, Zink, Eisen, Arsen. Sulfate werden mit Chlorbarium in bekannter Weise nachgewiesen. Bittersalz und Zinkvitriol, sowie Zinnoxychlorid bleiben beim Lösen in der fünffachen Menge absoluten Alkohols ungelöst.

Gehalt an krist. Salz und spez. Gew. der wässer. Lösungen bei 15° (Gerlach).

%:	5	10	20	30	40	60	70
spez. Gew.:	1,033	1,068	1,144	1,230	1,330	1,582	1,745.

Gehaltsbestimmung. Meist wird ein Gesamtzinngehalt von 51/52% garantiert. Chemisch reines Zinnsalz enthält 52,6% Zinn, 31,43% Chlor und 15,97% Wasser. Einem Gehalt von 51/52% Zinn entspricht demnach ein Gehalt von rund 97—99% $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. In späterer Zeit kam vielfach 99/100proz. Ware in den Handel. Gesamtzinngehalt und Zinnchlorürgehalt werden nach besprochenen Methoden ermittelt. Die Gesamtsäure bzw. das azide Chlor wird durch direkte Titration der stark verdünnten Lösung mit n. Alkali und Methylorange bestimmt. Das ausgeschiedene Zinnhydroxydul beeinflusst die Titration nicht erheblich. Für gewöhnlich unterbleibt die Säurebestimmung, und man begnügt sich mit der Feststellung des Zinngehaltes.

Basizität. Aus dem gefundenen Zinngehalt wird die zur Bildung des Chlorürs erforderliche Menge Chlor bzw. Salzsäure berechnet. Ein etwa gefundenes Mehr an Salzsäure entspricht freier Säure, ein Manko deutet auf Zinnoxchlorür.

1 T. Zinn erfordert in reiner Ware 0,596 T. Chlor.

Chlorzinn, Zinnchlorid, Pinke, Doppelchlorzinn¹. SnCl_4 bzw. $\text{SnCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{SnCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O} + x\text{H}_2\text{O}$. Das Chlorzinn kommt als „Chlorzinn fest“, mit 5 Molekülen Wasser krist., „Chlorzinn flüssig“, 50—60° Bé stark, und als „wasserfreies Chlorzinn“ in den Handel. Das feste Chlorzinn bildet eine kristallinische Salzmasse von weißer bis graugelblicher Farbe, das flüssige Chlorzinn ist eine wasserhelle bis gelblich gefärbte Flüssigkeit und das wasserfreie Chlorzinn eine wasserhelle, an der Luft stark rauchende, bei 115° siedende Flüssigkeit mit einem Zinngehalt von 45,4% und einem spez. Gew. von 2,26. Aus dem wasserfreien Produkt kann durch Wasserzusatz das feste und durch weiteren Wasserzusatz das flüssige Chlorzinn gewonnen werden. Außer der Untersuchung der frischen Handelsware kommt für den Betriebschemiker die Betriebskontrolle der stehenden Chlorzinn- oder Pinkbäder in Frage.

Der Gesamtzinngehalt wird entweder gewichtsanalytisch als Zinnoxyd (s. S. 206) oder titrimetrisch bestimmt (s. S. 207). Letztere Methode ist in kürzerer Zeit ausführbar und in durch Phosphorsäure verunreinigten Betriebsbädern am Platze. In Verbindung mit der Bestimmung der Gesamtsäure kann der Zinngehalt nach a) (s. unter Gesamtsäure) bestimmt werden, da sich Chlorzinn mit heißem Wasser quantitativ hydrolytisch spaltet.

Gesamtsäure. a) Etwa 1 g flüssiges Chlorzinn (50—60°) wird in etwa 3—400 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Std. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei eine quantitative Spaltung in Zinnhydroxyd und Salzsäure stattfindet². Man filtriert, wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion im Filtrate und titriert das Filtrat mit n. Alkali und Phenolphthalein. 1 ccm n. Alkali = 0,03546 g azides Chlor bzw. 0,03647 g HCl. Diese Methode ist besonders da angebracht, wo zugleich eine gewichtsanalytische Zinnbestimmung auszuführen ist, da der filtrierte Niederschlag zu einer solchen Verwendung finden kann. Anstatt die Gesamtflüssigkeit zu filtrieren und zu titrieren, kann auf Volumen aufgefüllt und ein aliquoter Teil nach dem Filtrieren titriert werden.

b) Hiermit ziemlich übereinstimmende Werte liefert die direkte Titration des mit heißem Wasser zersetzten und abgekühlten Chlorzinns, wenn die Verdünnung etwa 1:500 beträgt und nicht zu schnell titriert wird. Man benutzt n. Natronlauge und Methylorange. Das Ende ist erreicht, wenn die Lösung dauernd gelb geworden ist. Auch die direkte Titration

¹ Das bei Einführung der Seidenerschwerung versuchsweise gebrauchte „Pinksalz“ war das Chlorzinn-Chlorammonium-Doppelsalz und ist schnell durch das Chlorzinn ersetzt worden, das in den Betrieben heute noch vielfach als Pinke oder Pink bezeichnet wird.

² Sehr großer Salzsäureüberschuß, wie er in den technischen Produkten aber kaum vorkommt, hindert die quantitative Zersetzung.

ohne vorhergehende Zersetzung in der Hitze gibt brauchbare Resultate, wenn die nötige Verdünnung vorhanden ist und das Zulaufenlassen des Alkalis so langsam geschieht, daß keine Klumpenfällung, sondern eine ganz fein verteilte Ausfällung stattfindet. Man wägt eine 0,2—0,25 g Zinn entsprechende Menge Chlorzinn ab, verdünnt auf etwa 500 ccm und titriert sehr langsam. Immerhin ist zu erwägen, daß die direkten Titrations kleine Fehler in sich einschließen können, weil Natronlauge auf das gefällte Zinnoxidhydrat einwirkt. Bei einiger Übung ist das Verfahren für Betriebszwecke aber brauchbar.

Basizität. Aus dem gefundenen Zinn- und Säuregehalt berechnet sich die Basizität der Ware. 118,7 T. Zinn brauchen 145,87 T. HCl zur Bildung des neutralen Salzes SnCl_4 , deren Basizitätszahl¹ $(145,87:118,7) = 1,229$ ist. Der gefundene Zinngehalt, mit 1,195 multipliziert, ergibt den zur Bildung des neutralen Salzes verlangten Chlorgehalt; mit 1,229 multipliziert, den berechneten Salzsäuregehalt. Mit dem gefundenen Chlorgehalt verglichen, ergibt sich ein Über- oder ein Unterschub an azidem Chlor oder Salzsäure. Der gefundene Salzsäuregehalt, durch den gefundenen Zinngehalt dividiert, gibt die Basizitätszahl der Ware an. In der Regel wird ein Chlorzinn mit einem geringen Salzsäureüberschub von der Basizitätszahl 1,24—1,26 verlangt, doch hängt dieses von der gewohnten Arbeitsweise und dem Fabrikationsartikel ab. Bei einem Säureunterschub ist entweder Zinnsalz oder Zinnoxidchlorid als vorhanden anzunehmen.

Verunreinigungen. Zinnchlorür, das in geringen Mengen ohne Bedenken ist, wird durch die Quecksilberchloridreaktion nachgewiesen, wobei die geringsten Spuren durch Fällung von Quecksilberchlorür erkannt werden. Quantitativ können größere Mengen durch Titration mit Eisenchloridlösung in salzsaurer Lösung bestimmt werden. Salpetersäure kann von der Oxydation des Zinnsalzes herrühren. Sie wird in bekannter Weise mit Eisenvitriol nachgewiesen, indem man verdünnte Pinke mit etwas Ferrosulfatlösung versetzt und mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. Bei Gegenwart von Salpetersäure tritt an den Berührungsstellen ein gelber bis brauner Ring auf. Die Diphenylaminschwefelsäure-Reaktion kann bei hohem Eisengehalt des Chlorzinns zu Irrtümern Anlaß geben (s. a. S. 14). Quantitativ kann Salpetersäure nach Ulsch bestimmt werden, wobei auf einen etwaigen Gehalt an Ammonsalzen und Hydroxylamin Rücksicht zu nehmen ist. Ammonsalze (Neßlers Reagens in die mit Lauge alkalisierte Lösung zugeben), Eisenoxydul- und -oxydsalz werden in bereits besprochener Weise nachgewiesen oder bestimmt. Unzulässig groß ist oft der Schwefelsäuregehalt. Derselbe verursacht leicht Gipsausscheidungen und damit Betriebsstörungen. Gute frische Ware enthält Spuren in Mengen von 0,01—0,02% SO_3 ; ein Gehalt von 0,03—0,04% dürfte in den meisten Fällen noch unbemerkt bleiben. Gebrauchte Chlorzinnlösungen sollten nicht mehr als 0,5—1% Schwefelsäure enthalten. Die Schwefelsäure rührt von unreiner zur Herstellung benutzter Salzsäure her; fehlt also

¹ S. S. 178.

in dem wasserfreien Chlorzinn. Blei wird nachgewiesen, indem das Zinnhydrat durch heißes Wasser ausgeschieden und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Der etwa entstehende dunkle Niederschlag von Schwefelblei wird in wenig Salpetersäure gelöst, die Säure abgedampft und der Rückstand mit wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei das Blei als weißes Bleisulfat ausfällt. Freies Chlor und salpetrige Säure können bestimmt werden, indem ein reiner Luftstrom durch schwach angewärmtes Chlorzinn in eine mit Stärkelösung versetzte Jodkaliumlösung eingeleitet wird (s. a. S. 11). Alkalisalze und sonstige Fremdkörper, darunter vor allem Kalk und Kochsalz, werden bestimmt, indem man etwa 1 g Chlorzinn durch heißes Wasser quantitativ zersetzt, filtriert, das Filtrat direkt untersucht oder eindampft, die freie Salzsäure durch wiederholtes Anfeuchten mit Wasser und Wiedereindampfen vollständig verjagt und den Rückstand weiter untersucht. Kochsalz kann, wenn in größeren Mengen vorhanden, auch durch Differenz festgestellt werden, indem einerseits die Salzsäure azidimetrisch (a) und alsdann das Gesamtchlor durch Silbertitration (s. S. 89) ermittelt wird (b). $b - a = \text{Kochsalz}$. Nach Heermann¹ kann bereits 0,1% NaCl durch Fällen mit dem fünffachen Volumen alkoholischer Salzsäure in 58—60grädiger und 0,2% Kochsalz in 50grädiger Ware nachgewiesen werden, wobei in einigen Min. Kochsalzausscheidung stattfindet. Größere Mengen werden sofort gefällt. Es sind Chlorzinnpräparate im Handel, die 5% und mehr Kochsalz enthalten, während andererseits vollständig kochsalzfreie Ware am Markte ist. Phosphorsäure wird in alten Pinkbädern mit Ammoniummolybdat und Salpetersäure direkt nachgewiesen (gelber Niederschlag). Zur quantitativen Bestimmung wird der Niederschlag gewaschen, in Ammoniak gelöst und die Phosphorsäure mit Magnesiainktur gefällt (s. S. 144). Metazinnsäure, die sich besonders in alten Bädern der Färberei anreichert, wird als in überschüssiger Natronlauge unlöslicher Bestandteil erhalten. Gebrauchte, kalkhaltige Bäder liefern mit Natronlauge Kalkniederschläge, was zu Irrtümern in bezug auf den Gehalt an Metazinnsäure führen kann. Bei kalkhaltigen, gebrauchten Zinnbädern bedient man sich deshalb des Nachweises der Metazinnsäure nach Bayerlein²: Man löst 1 g arsenige Säure in 200 ccm Wasser und setzt 15 Tropfen Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 zu. Beim Überschichten mit diesem Reagens wird die Mischungszone durch Metazinnsäure getrübt. Hydroxylamin ist als stark reduzierender Körper (z. B. gegenüber Kupfersalzen) kenntlich. Es dürfte in den praktisch vorkommenden geringen Mengen ohne Bedeutung sein.

Von einem guten Chlorzinn kann nach dem heutigen Stand der Fabrikation verlangt werden, daß es klar und möglichst wasserhell, frei von Salpetersäure, freiem Chlor, Zinnsalz, Metazinnsäure ist, daß es nur Spuren Schwefelsäure und Blei enthält und daß der Eisengehalt nur ganz gering ist. Der Alkalisalzgehalt (Kochsalzgehalt) soll nur Spuren betragen. Zu bemerken ist noch, daß das wasserfreie Chlorzinn bzw. das daraus hergestellte flüssige Chlorzinn von allen Verunreinigungen am leichtesten

¹ Heermann, Chem. Ztg. 1907, S. 27.

² Bayerlein, Färb.-Ztg. 1907, S. 241.

organische Chlorverbindungen und freies Chlor enthalten kann, während die übrigen aufgeführten Verunreinigungen meist nur spurenweise (von zur Lösung benutztem Wasser, Apparaten usw.) auftreten werden. Kalk und Phosphorsäure sind ständige Begleiter gebrauchter Betriebsbäder.

Alte Gebrauchspinkbäder sollen auch möglichst klar und hell sein. Trübungen rühren oft von ausgeschiedener Fettsäure aus seifenhaltigen Seiden her, oder von Seidenbast (beim Rohpinken) und sind dann relativ harmlos. Mitunter werden die Bäder durch fein verteilten Gips getrübt, der sich nur äußerst langsam absetzt und sind dann nicht immer so harmlos. Ferner kann eine Anreicherung an Metazinnsäure Trübung verursachen, die manchmal mehr eine Art von Opaleszenz ist. Infolge des Bleimantels reichert sich das Bad mitunter an Blei bzw. Bleisulfat an und verursacht Trübungen. Man nimmt heute vielfach an, daß Ausscheidungen von Bleisulfat Faulstellen in der Seide verursachen können. Gipsausscheidungen treten oft schon bei einem Kalkgehalt des Bades von 0,3 bis 0,5 % auf. Sogenannte „Blaupinken“, das sind Chlorzinnbäder, auf denen mit Berlinerblau erschwerte Seiden gepinkt werden, erscheinen mehr oder weniger blau gefärbt und dürfen nur für Schwarz verwendet werden. Der Zinngehalt der Zinnchloridbäder soll möglichst dem theoretischen nahekommen (s. Tabelle). Die Basizität der Pinkbäder wird in den Betrieben verschieden gehalten. Im allgemeinen sollen dünne Pinken etwas saurer sein als starke, z. B. Bäder von 20–30° Bé einen Überschuß von 0,3–1% an Salzsäure, unter 20° Bé einen Überschuß von 0,6–1,5% enthalten. Blaupinken werden im allgemeinen weniger sauer gehalten als Rohpinken. Vor basischen Pinken pflegt man sich im allgemeinen zu hüten. Der Gehalt an Kochsalz, Phosphorsäure usw. ist unter Kontrolle zu halten und darf nicht zu hoch ansteigen¹.

Spez. Gew. reiner Chlorzinnsolutionen bei 17,5° (nach Heermann)².

°Bé	% Sn	°Bé	% Sn	°Bé	% Sn	°Bé	% Sn
65,7	29,45	56	24,93	46	20,38	26	11,35
65	29,12	55	24,47	34	14,90	25	10,91
64	28,64	54	24,02	33	14,45	22	9,75
63	28,17	53	23,56	32	14,00	20	8,67
62	27,70	52	23,11	31	13,56	18	7,88
61	27,24	51	22,65	30	13,11	15	6,44
60	26,77	50	22,20	29	12,67	10	4,25
59	26,30	49	21,74	28	12,23	5	2,09
58	25,84	48	21,29	27	11,79	2,5	1,04
57	25,38	47	20,83				

Zinnsolutionen, Zinnbeizen. Unter obigen Namen, sowie als „salpetersaures Zinn“, „Zinnkomposition“, „Physikbad“, „Scharlachkomposition“, „Rosiersalz“, „Zinnkrätze“ usw. kommen bzw. kamen früher die verschiedensten Mischungen in den Handel. Sie bestanden im wesentlichen aus Zinnchlorür, Chlorzinn mit wechselnden Mengen von Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure und enthielten Verunreinigungen und Zusätze von Eisensalzen, Chlorzink, Kochsalz usw. Ihr Wert ist meist ein minderere. Die Untersuchung derselben hat festzustellen: den Gesamtzinngehalt, den Gehalt an Zinnoxidulsalz und Oxydsalz, die Gesamtsäure, den Gehalt an den einzelnen Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure), Überschuß an Säuren, Verunreinigungen, wertlose Zusätze (Füllstoffe) und schließlich den technischen Wirkungswert.

¹ S. a. Ley, Die neuzeitliche Seidenfärberei. Berlin: Julius Springer 1921.

² Heermann, Chem. Ztg. 1907, S. 680.

Zinnsaures Natron, Natriumstannat, Zinnsoda, Präpariersalz. $\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 266,75$; leicht wasserlöslich; 44,5% Zinn. Farblose, leicht verwitternde Kristalle bzw. Kristallmasse. Unter der Einwirkung der Luftkohlenensäure zersetzen sich die wässrigen Lösungen schnell und scheiden Zinnoxid ab. Die Handelsware kommt mit einem Zinngehalt von 30—44% in den Handel. Sie ist mehr oder weniger durch Soda, Ätznatron, Kochsalz und Eisen verunreinigt; sie löst sich nie vollständig klar im Wasser.

Die Hauptanforderungen sind: möglichste Klarlöslichkeit, Eisenfreiheit und nicht zu großer Alkaliüberschuß.

Gehaltsbestimmung. Das Gesamtalkali wird durch direkte Titration mit Normalsäure und Methylorange bestimmt. — Zur Bestimmung des Zinns wird etwa 1 g des Präparates gelöst, mit Salzsäure versetzt, mit Aluminium reduziert und nach S. 207 titriert.

Essigsaures Zinnoxidul, Stannoazetat. $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + x\text{H}_2\text{O}$. Das Präparat kommt als 20—21° Bé schwere, farblose Flüssigkeit in den Handel oder wird vom Verbraucher selbst durch Lösen von Zinnoxidulhydrat in Essigsäure oder durch Umsetzung von Zinnchlorür mit Bleizucker hergestellt. Die Lösung ist nicht haltbar. Vermittels Bleizucker hergestellte Lösung ist bleihaltig und für manche Zwecke ungeeignet, da viele Farben dadurch getrübt werden. Das Azetat greift die Faser weniger an als Zinnsalz.

Oxalsaures Zinn, Mordant OX. $\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + x\text{H}_2\text{O}$. Kommt vorzugsweise als 16° Bé schwere Lösung vor.

Milchsaures Zinn, 26° Bé, wird als konzentrierte Lösung von C. H. Boehringer Sohn in den Handel gebracht.

Rhodanzinn.

Zinnoxidulhydrat, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, wird durch Fällung von Zinnchlorür mit Soda erhalten.

Zinnoxidulnatron, $\text{Sn}(\text{ONa})_2$, wird durch Lösen von frisch gefälltem Oxidulhydrat in kalter Natronlauge erhalten und kann als kräftiges, alkalisches Reduktionsmittel Verwendung finden.

Antimonverbindungen.

Bestimmung des Antimons.

a) Gravimetrisch als Trisulfid. In die kalte, schwachsaure Lösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, hierauf unter weiterer H_2S -Einleitung langsam zum Sieden erhitzt, die Flamme entfernt und absitzen gelassen. Man filtriert durch ein bei 110—120° getrocknetes und gewogenes Filter, trocknet bei 110—120° und wägt als Trisulfid, Sb_2S_3 . Genauere Resultate werden erhalten, wenn durch einen Goochtiiegel filtriert, erst unter Einleiten von Kohlenensäure bei 100—130° getrocknet und dann auf 280—300° erhitzt wird, wobei etwa beigemischter Schwefel entfernt und Pentasulfid in Trisulfid übergeführt wird. $1\text{ g Sb}_2\text{S}_3 = 0,8568\text{ g Sb}_2\text{O}_3 = 0,7142\text{ g Sb}$.

b) Gravimetrisch als Tetroxyd. Das nach a) erhaltene Schwefelantimon wird mit starker Salpetersäure so lange behandelt, bis aller Schwefel oxydiert ist; der Säureüberschuß wird durch Abdampfen entfernt, die Schwefelsäure vorsichtig verjagt, der Rückstand im Porzellantiegel stark geglüht und als Tetroxyd, Sb_2O_4 , gewogen. $1 \text{ g } \text{Sb}_2\text{O}_4 = 0,9475 \text{ g } \text{Sb}_2\text{O}_3 = 0,7898 \text{ g } \text{Sb}$.

c) Jodometrisch (Antimontrioxyd). Wie bei arseniger Säure, nur unter Zusatz von Seignettesalz. Die Reaktion verläuft: $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 4\text{J} + 2\text{Na}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_5 + 4\text{NaJ}$. Bei Brechweinstein ist Weinsäurezusatz unnötig. Man versetzt eine wässrige Brechweinsteinlösung (8,309 g Brechweinstein: 500 ccm gelöst, 20 ccm abpipettiert) mit 20 ccm Natriumbikarbonatlösung (1:50), verdünnt auf 120 ccm, gibt dann etwas Stärkelösung zu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung auf Blau.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung = 0,016618 g Brechweinstein (oder bei obiger Anwendung von 0,3324 g Brechweinstein = 5% Brechweinstein bzw. = 1,809% Antimon).

1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung = 0,00721 g $\text{Sb}_2\text{O}_3 = 0,00601 \text{ g } \text{Sb}$.

Liegen andere Antimonlösungen vor, z. B. eine saure Antimontrichloridlösung, so versetzt man sie mit Weinsäure, setzt hierauf einen Tropfen Phenolphthalein und Natronlauge bis zur Rotfärbung hinzu, entfärbt durch einen Tropfen Salzsäure, gibt auf 100 ccm 20 ccm Natriumbikarbonatlösung und titriert wie oben.

d) Jodometrisch (Antimonpentoxyd). Erhitzt man fünfwertige Antimonverbindungen nach Bunsen mit Jodkalium und konzentrierter Salzsäure, so wird die Antimonsäure unter Abscheidung von Jod zu antimoniger Säure reduziert: $\text{Sb}_2\text{O}_5 + 4\text{HJ} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{J}_2$. Das Jod destilliert über, wird in Jodkalium aufgefangen und mit $\frac{1}{10}$ n. Thiosulfatlösung titriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Thiosulfatlösung = 0,00801 g Sb_2O_5 .

e) Antimontrioxyd neben Antimonpentoxyd. Das Trioxyd wird nach c) jodometrisch gemessen (= Trioxyd). In einem besonderen Teile der Lösung reduziert man das Pentoxyd nach Ansäuern mit etwas Schwefelsäure und Zusatz von Jodkalium durch Kochen zu Trioxyd, entfärbt durch genauen Zusatz einer verdünnten wässrigen Lösung von schwefliger Säure, kühlt ab, neutralisiert usw. und titriert wie oben mit Jodlösung (= Gesamtantimon). Die Differenz beider Titrationsentspricht dem Gehalt an Pentoxyd. Auch reine fünfwertige Antimonverbindungen können nach dieser Methode statt nach d) bestimmt werden¹.

Antimonoxyd. $\text{Sb}_2\text{O}_3 = 288,4$. Weißes Pulver.

Brechweinstein, Antimonylkaliumtartrat, weinsaures Antimonoxydkali. $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 333,9$; 100 T. Wasser lösen bei $20^\circ = 7,7$, bei $50^\circ = 16,6$ T. des Salzes. Dieses (wie alle wasserlöslichen Antimonverbindungen giftige) Salz kommt in feinen Kristallen, in Pulver oder in unregelmäßigen Stücken mit einem Gehalt von etwa 43% Antimonoxyd (theoretischer Gehalt = 43,67%) in den Handel. Reinste Ware enthält 43,4% Antimonoxyd. Häufig findet man auch mit billigeren

¹ Methode von Gooch und Gruener, Lunge-Berl.

Antimonsalzen oder gänzlich wertlosen Stoffen verfälschte Sorten Brechweinstein. Zu den billigeren Surrogaten gehört das Oxalat und andere nachstehend erwähnte Antimonpräparate. Eine Verfälschung kann auch dann noch vorliegen, wenn der Antimongehalt normal ist, da manche Ersatzprodukte des Brechweinsteins einen höheren Antimongehalt besitzen, so z. B. das de Haensche Antimonsalz mit 47% und das Antimonnatriumfluorid mit 66% Antimonoxyd. Das Produkt soll völlig eisenfrei sein.

Die Prüfung des Brechweinsteins hat vor allem den Gehalt an Antimonoxyd festzustellen, was am besten jodometrisch nach c) geschieht. Außerdem kann der Weinsäuregehalt kontrolliert werden. Zu diesem Zwecke wird das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat eingedampft und die darin befindliche Weinsäure nach S. 105 bestimmt.

Der Natriumbrechweinstein, $\text{Na}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 316,26$, wird seltener gebraucht. Da er wesentlich leichter löslich ist, wird er zur Herstellung konzentrierter Lösungen (z. B. zu Brechweinsteinreserven) benützt.

Volumgewichte von Brechweinsteinlösungen bei 17,5°.

Spez. Gew.	% Brechw.	Spez. Gew.	% Brechw.	Spez. Gew.	% Brechw.
1,005	0,5	1,015	2,5	1,031	4,5
1,007	1,0	1,018	3,0	1,035	5,0
1,009	1,5	1,022	3,5	1,038	5,5
1,012	2,0	1,027	4,0	1,041	6,0

Brechweinsteinersatzmittel. Von den Ersatzmitteln für den Brechweinstein haben sich einige gut eingeführt. Die Fluoride wirken saurer als das Tartrat und in allen Fällen, wo diese Eigenschaft unerwünscht ist (Metallgefäße, Kattundruck, Halbseidenfärberei u. ä.), sind sie möglichst zu vermeiden. Die oxalsauren Verbindungen haben den Nachteil, daß sie mit hartem Wasser Niederschläge von oxalsaurem Kalk bilden. — Sämtliche Produkte sollen u. a. eisenfrei sein.

Antimonkaliumoxalat, „Brechweinsteinersatz“, „Antimonoxalat“. $\text{K}_3\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$; leicht wasserlöslich; 23,7% Sb_2O_3 . Es dissoziiert in wässrigen Lösungen schneller als Brechweinstein und gibt sein Metall schneller an die Faser ab. Kalkhaltiges Wasser bereitet Schwierigkeiten. Nachdem es sich anfangs gut eingeführt hatte, mußte es später hinter den Doppelfluoriden zurücktreten.

Antimonnatriumoxalat, 25,4% Sb_2O_3 , befindet sich gleichfalls im Handel. Es entspricht dem vorhergehenden.

Antimontrichlorid, SbCl_3 , kommt als kristallinische, butterartige Masse oder in Lösung, z. B. 34° Bé stark, vor. Mit Wasser tritt Zersetzung in Oxychlorid und Salzsäure ein. Durch Salzsäure-, Weinsäure-, Kochsalz-, Chlormagnesiumzusatz kann die Trübung der Bäder hintangehalten werden. Das Produkt hat sich wegen der stark sauren und ätzenden Eigenschaften nicht bewährt.

Antimontrifluorid, SbF_3 , zersetzt sich an der Luft unter Verlust von Flußsäure. Die Lösungen greifen Metall und Glas an und sind deshalb für den allgemeinen Gebrauch untauglich. Das Salz dient zur Herstellung der Doppelfluoride.

Antimonfluorid-Ammonsulfat, „Antimonsalz“, de Haëns Antimonsalz. $\text{SbF}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 47% Sb_2O_3 . Dieses von de Haën in den Handel gebrachte Doppelsalz bildet luftbeständige Kristalle, von denen sich 140 T. in 100 T. Wasser lösen. Die Lösungen sind haltbar, stark sauer und greifen Metall und Glas an. Scheurer empfiehlt, einer Lösung von 400 g Antimonsalz in 100 l Wasser einen Zusatz von 200 g Kristallsoda zu geben und das Bad bei 50°C anzuwenden.

Antimon-Natriumfluorid, Doppelantimonfluorid, „Patentsalz.“ $\text{SbF}_3 + \text{NaF}$, 66% Sb_2O_3 . Dieses von R. Koepp & Co. in Östreich im Rheingau in den Handel gebrachte Produkt ist kristallinisch, leicht wasserlöslich, schwach sauer, Metall und Glas angreifend und luftbeständig. Auch diesem Salz wird zweckmäßig soviel Soda vor dem Gebrauch zugesetzt, daß das Bad eben noch klar bleibt (etwa 25% Kristallsoda vom Gewicht des Salzes). 100 T. kaltes Wasser lösen 63 T., 100 T. kochendes Wasser 166 T. Patentsalz. Das Salz, das schwefelsäurefrei sein soll, kommt sehr rein in den Handel und hat sich gut eingebürgert.

Antimon-Ammoniumfluorid, „Patentsalz“. $\text{SbF}_3 + \text{NH}_4\text{F} = 215,8$. Es ist dem vorstehenden sehr ähnlich, aber nicht so rein darstellbar. Sein theoretischer Gehalt an Antimonoxyd ist 67,3%; nach Kielmeyer enthält es aber nur 63%, ferner 33% Fluor und 3% Ammoniak.

„Antimonin“, Natrium-Kalzium-Antimonyllaktat. Von C. H. Boehringer Sohn in Niederingelheim mit einem Gehalt von 15% Sb_2O_3 hergestellt. Es ist kristallinisch, hygroscopisch und soll in schwach saurer Lösung, unter Zusatz von 2 l Essigsäure auf 1000 l Flotte gebraucht werden. Das Produkt wird ziemlich viel angewendet, besonders wo ein saures Antimonbad nicht angebracht ist. Es gestattet ferner eine vorzügliche Ausnützung von etwa 75—90% des Antimons, so daß es als allgemein anwendbares und bestes Ersatzmittel des Brechweinsteins anzusehen ist. Auf 5% Tannin sollen nur $2\frac{1}{2}\%$ Antimon kommen.

Wertverhältnis der Antimonverbindungen zueinander. Man wäre geneigt anzunehmen, daß die Beizkraft der Antimonsalze in direktem Verhältnis zu ihrem Antimongehalt steht. Das ist aber nicht der Fall, da die Ausnützung bzw. die Abgabe der Beize an die Faser von der Dissoziation, Basizität und sonstigen Bedingungen abhängt. So fand z. B. Noelting, daß das Antimonoxalat mit 25% Sb_2O_3 dieselbe Wirksamkeit zeigte wie Brechweinstein mit 43%; Düring¹ und andere stellten fest, daß Antimonin mit 15% Sb_2O_3 annähernd denselben Wirkungswert hat wie Brechweinstein. Bei der Beurteilung dieser Körper kommt es also, sobald es sich um verschiedene Verbindungen handelt, auf den praktischen Wirkungswert an. Infolgedessen haben die nachstehend folgenden Vergleiche der Brechweinsteinersatzmittel nach ihrem Antimongehalt nur relativen Wert. 100 T. Brechweinstein entsprechen

¹ Düring, Färb.-Ztg. 1900, S. 319.

ihrem Antimon Gehalt nach annähernd 181 T. „Antimonoxalat“, 170 T. Natrium-Antimonoxalat, 91 T. „Antimonsalz“, 65 T. Natrium-, „Patentsalz“, 68 T. Ammonium-, „Patentsalz“, 286 T. Antimonin.

Katanol O (I. G. Farbenindustrie).

Ersatz für die alte Tannin-Antimonbeize beim Färben und Drucken mit basischen Farbstoffen. In Kondenswasser leicht löslich; stark kalkhaltiges Wasser ist vorher zu enthärten. Mit Säure entsteht Fällung. Gegen Eisensalze wenig empfindlich (Vorzug vor Tannin), so daß auf eisernen Apparaten gearbeitet werden kann. Anwendung einbadig.

Das Katanol wird nach feststehender Type geliefert, so daß eine Prüfung desselben meist entfällt. Nötigenfalls vergleicht man die Lieferung mit dem Typmuster durch einen technischen Färbeversuch. Man arbeitet dann wie folgt.

Die Katanollösung wird durch Einrühren von 1 T. Katanol O in eine kochend heiße Lösung von $\frac{1}{2}$ T. kalz. Soda bereitet. Zum Färben von dunkeln Farben verwendet man 6%, für mittlere Farben 4% Katanol vom Gewicht der Ware, für hellere Färbungen noch weniger. Man geht mit der Ware bei 60—70° ein und arbeitet in möglichst kurzen Flotten von 1:10—15 unter Zusatz von 30—40% Kochsalz. Die Ware wird dann 2 Std. im erkaltenden Bade belassen, dann abgewunden, gespült und kalt oder lauwarm, neutral oder essigsauer ausgefärbt. — Katanol W kann in ähnlicher Weise als Beize verwendet werden. Sein Hauptgebiet ist aber die Reservierung von Wolle und Seide. Es verhindert beim Färben von Mischgeweben aus tierischen und pflanzlichen Fasern das Aufziehen der Baumwollfarbstoffe auf die Wolle bzw. die Seide, so daß sich Zweifarbeneffekte von guter Kontrastwirkung herstellen lassen. Ein ähnliches Erzeugnis ist das Phenoresin Dflüssig (I. G. Farbenindustrie), das sich aber nicht so gut eingeführt hat.

Seltener angewandte Metallsalze.

Manganchlorür. $\text{MnCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} = 197,9$; L. k. W. = 150:100; L. h. W. = 650:100. Kommt außer in wasserhaltiger Form auch noch wasserfrei als geschmolzene, hellbräunliche Masse vor, die eine rosenrote wässrige Lösung liefert. Es ist meist mit Kalziumchlorid verunreinigt, das weniger schadet als ein etwaiger Eisengehalt.

Mangansulfat, $\text{MnSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O} = 241,1$; leicht wasserlöslich. Bildet wie das Chlorür blaßrote Kristalle.

Manganazetat wird durch Umsetzung des Sulfats mit Bleizucker gewonnen.

Nickelsulfat, $\text{NiSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O} = 280,8$. Grüne, wasserlösliche Kristalle.

Nickelammonsulfat, $\text{NiSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$.

Nickelammonchlorid, $\text{NiCl}_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$.

Nickelazetat, $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, bildet grüne Kristalle und wird als Lösung von 100 Bé gehandelt.

Kobaltvitriol und Kobaltazetat können an Stelle der entsprechenden Nickelsalze Verwendung finden.

Kadmiumsulfat, $\text{CdSO}_4 + 2\frac{2}{3} \text{H}_2\text{O} = 256,5$.

Uransulfat, $\text{U}(\text{SO}_4)_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$; **Urannitrat**, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$; **Uranazetat**, $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Die Uransalze sind giftig.

Molybdänsaures Ammoniak liefert nach Knecht mit einigen Beizenfarbstoffen Lacke, die echter sind als die entsprechenden Chromlacke.

Titansalze. Titansalze sind vor etwa 20 Jahren versuchsweise in der Färberei verwendet worden (Barnes). Später nahm die Firma Peter Spence & Sons in Manchester die Fabrikation in die Hand, welche auf Grund weiterer Arbeiten von Knecht, Lamb, Dreher u. a. weiter gefördert wurde. Sie haben keine allgemeine Verwendung gefunden. Die wichtigsten Salze sind folgende.

Titanchlorür, Titantrichlorid, $TiCl_3$, wirkt stark reduzierend, zwanzigmal so stark wie Zinnsalz. Es hat gegenüber Zinnsalz den Vorzug, daß das auf der Faser zurückbleibende Titan schwefelwasserstoffecht ist und daß die Faser bei den geringeren Mengen anzuwendenden Materials weniger geschwächt wird. Der Reduktionsprozeß verläuft: $TiCl_3 + 3H_2O = TiH_2O_3 + 3HCl + H$. Die Faser kann durch Zugabe von Rhodansalz, Formiat o. ä. geschützt werden. Durch das Hydro-sulfit ist das Titanchlorür zurückgedrängt worden¹. Der Wirkungswert kann durch die Reduktionskraft bestimmt werden.

Titansulfat, $Ti_2(SO_4)_3$, kann für dieselben Zwecke verwendet werden. Zu bemerken ist, daß fixiertes Titan bei Nachbehandlung mit Gerbsäure gelbes Titan-tannat liefert, was für die meisten Färbungen hinderlich ist.

Titanchlorid, $TiCl_4$, kann unter Zusatz des vierfachen Gewichts an Weinstein zum Ansieden der Wolle als Beize Verwendung finden.

Oxalsaure Salze. Unter ihnen sind Titanammoniumoxalat und Titankaliumoxalat zu nennen (auch das oxalsaure Titanoxyd). Die Tannin-Titanbeize läßt sich nicht nur als fixiertes Tannin mit basischen Farbstoffen überfärben, sondern das fixierte Titanoxyd kann auch als Beize für Beizenfarbstoffe dienen, wie dies Dreher² in der Lederfärberei versucht hat. Ferner kann der gelbe Grund, der von sehr großer Wasch- und Kochechtheit ist, nach Vorschlag Erban³ für echtes basisches Rot und Grün praktisch in Betracht gezogen werden.

Titansäure macht Textilstoffe in höherem Maße unverbrennlich als Tonerde, Wolframsäure u. a.

Titanlaktat, als „Corichrom“ im Handel, wird speziell in der Lederfärberei verwandt.

Seltene Erdmetalle, speziell Ceralsalze, Didymalze und Lanthansalze sind verschiedentlich für die Anilinschwarzfärberei (Cerbisulfat als Sauerstoffüberträger), in Form der Superoxyde als färbende Pigmente (Cer-, Praseodym-, Didym-, Lanthansuperoxyde) und als Beizen für Holz- und Alizarinfarbstoffe versuchsweise verwendet worden⁴. Cerchlorid ist speziell von den Farbwerken Höchst zur Oxydation des Diphenylschwarz auf der Faser empfohlen worden. Ferner sind Ceralsalze versuchsweise in der Technik der Seidenschwerung angewandt worden⁵.

Verschiedene Verbindungen.

Wasserstoffsuperoxyd, Hydroperoxyd, Perhydrol. $H_2O_2 = 34,016$; mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Das technische Wasserstoffsuperoxyd kommt als wasserhelle, 3—30% H_2O_2 haltende Lösung in den Handel. Der Gehalt wird bisweilen auch in Vol.% Sauerstoff angegeben. Da 1 ccm 3proz. Ware etwa 10 Vol. Sauerstoff entwickelt, entsprechen 3 Gew.% = 10 Vol. Sauerstoff, fälschlich auch als „Vol.“ bezeichnet.

Diese frühere Bezeichnung „10 Vol.% Sauerstoff“ ist irreführend. Sie will besagen, daß 1 l der Ware = 10 l Sauerstoff enthält und sollte deshalb folgerichtig heißen: „Volumina Sauerstoff“ (statt: „Vol.% Sauerstoff“). Unter „Volumenprozenten“ versteht man sonst gegenüber den Gewichtsprozenten etwas ganz anderes: So bedeutet die Bezeichnung „ H_2O_2 konz. 30 Gew.%“ eine H_2O_2 -Lösung, die in 1 kg Ware 300 g H_2O_2 enthält. Unter „ H_2O_2 konz. 30 Vol.%“ ist deshalb eindeutig eine H_2O_2 -Lösung zu verstehen, die in 1 l Ware 300 g H_2O_2 enthält.

¹ Näheres: Journ. Soc. Dy. & Col. 1902, S. 259.

² Dreher, Färb.-Ztg. 1902, S. 293. Dortselbst näheres über vierwertiges Titan als Beize.

³ Erban, Chem. Ztg. 1906, S. 145.

⁴ Näheres s. Wagner u. Müller, Ztschr. Farben- u. Textil-Ch. 1903, S. 290.

⁵ Patente der Auer-Gesellschaft, von Stern u. a.

In diesem Sinne wird heute der Gehalt des Wasserstoffsperoxydes für höhere Konzentrationen in Gew.% oder Vol.% angegeben. Nicht zu verwechseln hiermit ist also die alte, heute leider noch vielfach angetroffene Bezeichnung „Vol.%“ statt „Volumina“, die unter Umständen zu Mißverständnissen Anlaß geben kann. — Im übrigen entwickelt eine Ware mit 30 Gew.% H_2O_2 nicht 100, sondern rund 110 Volumina Sauerstoff (bei 0° und 760 mm gemessen); umgekehrt enthält eine Ware, die 100 Volumina Sauerstoff entwickelt, nicht 30, sondern rund 27,5 Gew.% H_2O_2 .

Der Wert des Präparates hängt vor allem von dem Gehalt an Superoxyd ab; ferner kommen etwaige Verunreinigungen und die Haltbarkeit der Ware in Frage.

Gehaltsbestimmung. Etwa 2—3 g der 3proz. Handelslösung werden zu 300—400 ccm verdünnt, mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3) versetzt und langsam mit $\frac{1}{5}$ n. Chamäleonlösung bis zur dauernden Rosafärbung titriert.

1 ccm $\frac{1}{5}$ n. Chamäleonlösung = 0,0034 g H_2O_2 = 0,0016 g aktiver O
(1 g Sauerstoff bei 0° und 760 mm = 697,5 ccm).

Verunreinigungen. Die technische Handelsware ist stets schwach sauer und enthält etwas freie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure. Ist die Ware neutral, oder enthält sie gar Spuren Alkali, so ist sie schneller Zersetzung ausgesetzt und kann bei fest verschlossenen Flaschen gelegentlich zu Explosionen führen. Der Säuregehalt erhöht also die Haltbarkeit und schadet nicht, da er vor dem Gebrauch neutralisiert wird. Weitere spezifische Verunreinigungen sind: Mineralische Salze wie Kochsalz, Chlormagnesium, Natriumsulfat, Barium-, Tonerdeverbindungen, welche direkt oder im Abdampfrückstand als Gesamtrückstand bestimmt werden können. Nach Sisley¹ enthält käufliche Ware mitunter Oxalsäure und Flußsäure; letztere kommt in dem aus Natriumsperoxyd dargestellten Produkt vor. Wenn man das damit verunreinigte Wasserstoffsperoxyd mit Ammoniak neutralisiert, einen Überschuß von Essigsäure und dann Chlorkalzium zusetzt, so fallen Kalziumoxalat und Kalziumfluorid aus. Das Oxalat kann durch Lösen in verdünnter Säure mit Chamäleon titriert werden, das Fluorid nach Zersetzung mit konzentrierter Schwefelsäure durch die entstehenden Flußsäuredämpfe nachgewiesen werden. Das Oxalat geht beim Glühen in Karbonat über, das in Essigsäure löslich ist; das Fluorid ist glühbeständig und unlöslich in Essigsäure.

Ist Oxalsäure vorhanden, so ist die Chamäleontitration nicht einwandfrei. Ebenso können Wasserstoff- oder Natriumsperoxydbäder der Betriebe nicht mit Chamäleonlösung titriert werden, sobald sie verschiedene Zusätze enthalten, die auf Permanganat einwirken (Seife, Ammoniak usw.). Man wendet in solchen Fällen das jodometrische Verfahren an.

Jodometrische Bestimmung. 1—2 g der Handelsware werden mit etwa 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3) und überschüssigem Jodkalium versetzt und das ausgeschiedene Jod nach 5—10 Min. mit $\frac{1}{10}$ n. Thiosulfatlösung und Stärke auf Entfärbung titriert.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Thiosulfatlösung = 0,0017 g H_2O_2 = 0,0008 g O.

¹ Sisley, Rev. gén. des matières colorantes, 1901, S. 209; 1904, S. 164.

Von Betriebsbädern verwendet man zweckmäßig 25 ccm des Bleichbades, die in einer Glasstöpselflasche mit 1 g Jodkalium und 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3) versetzt und etwa $\frac{1}{2}$ Std. unter häufigerem Umschütteln verschlossen stehen gelassen werden. Darauf titriert man das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n. Thiosulfatlösung und Stärkelösung (die man am besten gegen Schluß der Reaktion zugibt) bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Die Berechnung erfolgt wie bei reinen Superoxydlösungen.

Der Säuregehalt wird durch direkte Titration mit $\frac{1}{10}$ n. Alkali unter Anwendung von Methylorange bestimmt; nur bei Gegenwart von organischen oder sehr schwachen anorganischen Säuren verwendet man das sonst weniger günstige Phenolphthalein¹.

Haltbarkeit. Von einer guten Ware kann verlangt werden, daß sie in etwa 14 Tagen, bei Zimmertemperatur und zerstreutem Tageslicht gelagert, um höchstens 0,01—0,02% absolut zurückgeht, während Produkte im Handel sind, die in dieser Zeit 0,1% und mehr einbüßen. Je reiner die Ware ist, desto besser hält sie sich; je mehr Verunreinigungen sie gelöst enthält und besonders auch durch mechanische Fremdkörper (Stücke Kork, Stroh, Sand usw.) verunreinigt ist, desto schneller zersetzt sie sich. Ebenso fördert das Licht, besonders direktes Sonnenlicht und Wärme die Zersetzung; man lagert die Ware deshalb tunlichst an einem kühlen und dunklen Orte gut verschlossen. Zusätze von 1 g Naphthalin oder 20 g Alkohol oder Äther pro Liter erhöhen die Haltbarkeit. Ebenso wirken viele andere Stoffe: Borsäure, Phenol, Thymol, Menthol, Kampfer, β -Naphthol, Glyzerin, Chlorzink, Formalin, Azetamid, Azetanolid, Phenazetin, Benzylharnstoff, Succinimid u. a.

Glyzerin. $C_3H_5(OH)_3 = 92,08$; mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Das Glyzerin kommt in sehr verschiedenen Konzentrationen und Reinheitsgraden in den Handel. Das Rohglyzerin wird als Saponifikationsrohglyzerin, als Destillationsrohglyzerin und Seifenrohglyzerin (Laugenrohglyzerin) unterschieden; die daraus durch Destillation gewonnene Ware heißt Destillations- oder Dynamitglyzerin und das absolut reine — chemisch reines Glyzerin. Die spezifischen Verunreinigungen der einzelnen Marken sind sehr verschieden, ebenso der Glyzeringehalt bei einem und demselben spez. Gew. Die Farbe der Glycerine schwankt zwischen farblos, hellgelb, gelb, bräunlich und braun; desgleichen schwanken Geruch und Geschmack. Die Textilindustrie verwendet meist dest. Ware.

Verunreinigungen. Einige Gramm der Probe werden in einer Platinschale im Trockenschrank langsam auf 160° erhitzt;

von Zeit zu Zeit werden einige Tropfen Wasser zugesetzt. Nach erreichter Gewichtskonstanz wird der Rückstand als Summe von Asche und

Gehalt, spez. Gew. und Siedepunkte der wässrigen Lösungen von Glyzerin.

% Glyzerin	spez. Gew.	S.P. (760 mm)
100	1,265	290 ⁰
90	1,2395	138 ⁰
80	1,2125	121 ⁰
70	1,1855	113,6 ⁰
60	1,1570	109 ⁰
50	1,1290	106 ⁰
40	1,1020	104 ⁰
30	1,0750	102,8 ⁰
20	1,0490	101,8 ⁰
10	1,0240	100,9 ⁰

¹ Vgl. a. Wöhler und Frey, Ztschr. ang. Chem. 1910, S. 2353.

organischer Substanz erhalten. Man glüht und stellt den Aschengehalt fest; die Differenz beider Wägungen entspricht der organischen Substanz.

Säure. 10 ccm der Probe werden verdünnt und mit $\frac{1}{10}$ n. Aklal- (Phenolphthalein) bis zur Rötung titriert. Dest. Glycerin soll fast säurefrei sein.

Glyzeringehalt. a) Aräometrisch oder pynometrisch darf nur ein reines Glycerin bestimmt werden. Es ist darauf zu achten, daß die Ware frei von Luftblasen ist, was am einfachsten durch Erwärmen und Wiederabkühlen des Glycerins in einer verkorkten Flasche erreicht wird. Im Handel kommen Glycerine von 24° (76%), 26° (84%), 28° (92%) und 30° Bé (etwa 100% Glycerin) vor. Chemisch reines, 100proz. Glycerin hat das spez. Gew. 1,265. Die Tabelle von Gerlach zur Bestimmung des Glyzeringehaltes aus den spez. Gew. gilt als die zuverlässigste.

b) Differenzmethode. Das Glycerin wird 8—10 Std. auf 100° erhitzt und nach erhaltener Gewichtskonstanz der Verlust als Wasser in Rechnung gebracht. Eine andere Probe wird wie oben auf Verunreinigungen geprüft (Rückstand bei 160°). Nach Abzug von Wasser und Rückstand wird das „Reinglycerin“ erhalten.

c) Chemische Verfahren. Es gibt eine große Zahl chemischer Bestimmungsverfahren. Das „internationale Komitee“ (November 1910 in London) bestimmte das Azetinverfahren¹ als das bei Streitigkeiten ausschlaggebende Verfahren. Bei Reinglycerinen, die in der Färberei und Appretur allein in Frage kommen, stimmen die Resultate des Azetinverfahrens mit denen der Bichromatmethode von Hehner-Steinfels überein. Allgemeine Zustimmung hat keines der bisherigen Verfahren gefunden². In Färbereilaboratorien werden diese analytischen Glycerinbestimmungen seltener ausgeführt, weil das Glycerin hier eine nur untergeordnete Rolle spielt. Es kann deshalb davon abgesehen werden, im einzelnen die verschiedenen Untersuchungen an dieser Stelle näher zu beschreiben. Es sei lediglich ein Verfahren wiedergegeben, das für Kontrollzwecke von rektifiziertem Glycerin in Färbereilaboratorien leicht ausgeführt werden kann und eine Kombination des Hehner-Steinfelsschen Verfahrens mit dem Tortellischen darstellt.

Danach wird der Glyzeringehalt erst aräometrisch oder pyknometrisch annähernd bestimmt. Eine 0,25 g Reinglycerin (chlorhaltiges Glycerin muß erst mit Bleiessig und Silberoxyd entchlort werden) entsprechende Menge der zu untersuchenden Probe (z. B. 25 ccm einer Lösung Reinglycerin von 10:1000) wird in einem 250 ccm-Meßkolben mit genau abgewogenem, fein kristallisiertem, chemisch reinem, Kaliumbichromat, dessen Menge 1,95—2,05 g betragen soll³, ferner mit Wasser bis etwa 100 ccm Gesamtvolumen und schließlich mit 25 ccm konzen-

¹ S. z. B. Grünewald, Ztschr. ang. Chem. 1911, S. 865.

² Tortelli und Ceccherelli, Chem. Ztg. 1913, S. 1505 u. ff.; Steinfels, Seifensieder-Ztg. 1915, S. 721.

³ Bei häufiger vorkommenden Bestimmungen bedient man sich einer Lösung von 40 g $K_2Cr_2O_7$ im Liter, von der 50 ccm zu verwenden wären.

trierter Schwefelsäure¹ versetzt und 15 Min. über freier Flamme im gelinden Sieden erhalten, oder 2 Std. auf kochendem Wasserbade erhitzt. Alsdann wird abgekühlt und auf 250 ccm mit Wasser aufgefüllt. Nun werden 25 ccm (eventuell auch 50 ccm) nach starker Verdünnung und Zusatz von etwas festem Jodkalium, zuletzt unter Zusatz von Stärke- lösung, mit n/10 Thiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Jodstärke- reaktion titriert. Pro Kubikzentimeter verbrauchter Thiosulfatlösung werden von der angewandten Menge Chromkali je 0,0049 g in Abzug gebracht; von dem so verbleibenden, zur Oxydation des Glycerins ver- brauchten Chromkali entspricht je 1 T. $K_2Cr_2O_7 = 0,1341$ T. Glycerin. Bei a g der Oxydation unterworfenem Glycerin, b g angewandtem Chrom- kali und c Kubikzentimeter zur Rücktitration von 25 ccm verbrauchter n/10 Thiosulfatlösung beträgt der Glyceringehalt der Probe =

$$\frac{(b - 0,049 c)}{a} \cdot 13,41$$

Der Oxydationsprozeß verläuft unter Weglassung der Beiläufigkeiten nach der Gleichung:



Hiernach oxydiert also 1 T. Chromkali = 0,1341 T. Glycerin und 1 T. Glycerin verbraucht = 7,4552 T. $K_2Cr_2O_7$. (1 ccm einer Lösung von 74,552 g $K_2Cr_2O_7$ im Liter oxydiert also = 0,01 g Glycerin.) Bei der Rück- titration des überschüssigen Chromats bzw. der Chromsäure entspricht 1 $K_2Cr_2O_7 = 6 J = 6$ Thiosulfat, woraus hervorgeht, daß jedem Kubik- zentimeter n/10 Thiosulfatlösung = 0,004903 g $K_2Cr_2O_7$ entsprechen.

Glykol. $C_2H_4(OH)_2 = 62,07$. Als Ersatz für das Glycerin wurde bei Glycerinknappheit das Glykol empfohlen; es kommt unter verschiedenen Namen wie „Glycerinersatz“, „Glyzerol“ u. a. m. in den Handel. Seine Eigenschaften sind denjenigen des Glycerins sehr ähnlich; sein Siedepunkt liegt bei 198° (Glycerin siedet bei 290°). Die Gehaltsbestim- mung erfolgt ähnlich wie bei Glycerin durch Oxydation mit Bichromat und Rücktitration der unverbrauchten Chromsäure.

Anilinöl und Anilinsalz. $C_6H_5NH_2 = 93,1$; $C_6H_5NH_2 \cdot HCl = 129,56$. Man unterscheidet bei den technischen Anilinölen zwischen Blauanilin und Rotanilin. Das Blauanilin, in der Färberei schlechtweg Anilin ge- nannt, ist ein nahezu chemisch reines Anilin, während das Rotanilin meist aus annähernd gleichen Mengen Anilin, Orthotoluidin und Para- toluidin besteht und in der Anilinschwarzfärberei kaum angewandt werden dürfte.

Prüfung des Anilins (Blauanilins). Das reine Anilin hat bei 15° ein spez. Gew. von 1,0265—1,0267. 10 ccm des Öls sollen mit 50 ccm Wasser und 40 ccm Salzsäure eine völlig klare Lösung geben. Verun- reinigungen wie Nitrobenzol und Kohlenwasserstoffe bleiben dabei ungelöst und können durch Ausschütteln mit Äther getrennt werden.

¹ Nach Kellner liegt das Optimum bei einem Schwefelsäuregehalt der Oxy- dationslösung von etwa 31% (spez. Gew. 1,23). Diesem Erfordernis entspricht das obige Verhältnis von 100 ccm wässriger Glycerinlösung und 25 ccm Mono- hydrat (= 46 g Monohydrat).

Als weitere Verunreinigung kommt Schwefel vor, das durch Kochen des Öls am Rückflußkühler in Schwefelwasserstoff übergeführt wird. Wasser über 0,3% wird nachgewiesen, indem man 100 ccm Öl destilliert, die ersten 10 ccm mit 1 ccm gesättigter Kochsalzlösung versetzt, schüttelt und die eventuelle Volumenzunahme der wässerigen Schicht mißt.

Gehaltsbestimmung. a) Fraktionierte Destillation. 100 ccm Öl werden der Destillation unterworfen und das bei langsamer Destillation (in 25—30 Min.) von Grad zu Grad übergehende Destillat in einem graduierten Zylinder aufgefangen. Es sollen 80% des Öls innerhalb $1\frac{1}{2}^{\circ}$ übergehen, und etwa 96% innerhalb $1-2^{\circ}$. Die Siedetemperatur liegt je nach dem Barometerstand zwischen $181-183^{\circ}$. Von Rotanilin wird verlangt, daß es zwischen 182 und 198° ziemlich vollständig übergeht und ein spez. Gew. von $1,026-1,029$ hat.

Prüfung des Anilinsalzes. Das salzsaure Anilin stellt große, meist etwas grau bis grünlich gefärbte Blätter oder Nadeln dar, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und bei $196,5^{\circ}$ schmelzen. Die wässrige Lösung soll klar sein, Safrosinpapier nicht entfärben und mit Chlorbariumlösung nicht oder kaum getrübt werden. Freies Anilin weist man mit völlig säurefreier Kupfersulfatlösung nach, welche durch die geringste Menge freien Öls grünlichbraun wird, während Chlorhydrat diese Färbung nicht hervorruft. Die Feuchtigkeit wird durch Trocknen von etwa 5 g Salz bis zur Gewichtskonstanz (24—48 Std.) im Exsikkator ermittelt. Der Gewichtsverlust soll 1% nicht übersteigen. Das mittels Ammoniak aus der wässerigen Lösung abgeschiedene und mit gepulvertem Natriumhydroxyd getrocknete Anilin soll wie „Blauanilin“ (s. o.) destillieren. Um die freie Säure zu ermitteln, wird eine Lösung von 5 g des Salzes in 10 ccm Wasser mit 5 Tropfen einer Kristallviolettlösung (1:1000) versetzt und mit einer genau gleich zubereiteten Lösung eines reinen Salzes verglichen; nun titriert man mit $\frac{1}{10}$ proz. wässriger Anilinlösung, bis die Färbung beider Lösungen gleich ist (Liebmann und Studer). Gesamtsäure: Eine gewogene Menge des Salzes wird in Wasser gelöst, Phenolphthaleinlösung zugesetzt und mit n. Natronlauge bis zur schwachen Rotfärbung titriert.

Anilingehalt. a) Nach dem Ölvolumen. Noelting bestimmt den Gehalt des Salzes an Gesamtöl annähernd, indem er in einem graduierten Glasstöpselzylinder von 200 ccm Kapazität 20 g Anilinsalz (in 40 ccm heißen Wassers gelöst) mit 7 g Ätznatron (in 20 ccm Wasser) und 30 g Kochsalz versetzt, gut umschüttelt, abkühlen läßt, auf 200 ccm auffüllt und das Volumen des abgeschiedenen Öles abliest. Die Anzahl Kubikzentimeter Öl, mit 5,13 multipliziert, ergibt den Gehalt an Anilinöl in Gewichtsprozenten.

b) Diazotierungsmethode. Man löst eine gewogene Menge Anilinsalz oder Öl in verdünnter Salzsäure, kühlt die Lösung mit Eis und läßt Natriumnitritlösung von bekanntem Gehalt einfließen, bis beim Tüpfeln Jodkaliumstärkepapier gebläut wird. Der Moment ist maßgebend, wo beim Auftropfen die Reaktion sofort eintritt. Die Stärkelösung muß stets frisch sein. Die Nitritlösung (etwa 23 g im Liter Wasser) wird in gleicher Weise gegen chemisch reines Anilinchlorhydrat gestellt.

Diese in Farbenfabriken vielfach übliche Methode wird auch von Lunge und später auch von Sabalitschka und Schrader¹ als recht brauchbar bezeichnet. Letztgenannte Beobachter arbeiten im einzelnen wie folgt. Zur Diazotierung dient Normal-Natriumnitritlösung, deren Gehalt durch Einstellen gegen reines sulfanilsaures Natrium (s. u. Natriumnitrit) oder chemisch reines Anilinöl ermittelt wird. Bei der Diazotierung von Anilin sind 2—3 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Anilin zuzusetzen. Die Titration des Anilins wird ebenso ausgeführt wie diejenige des sulfanilsauren Natriums, indem Nitritlösung tropfenweise zu der mit Eis abgekühlten Lösung zugeben und nach jedem Tropfen gut durchzuschütteln oder durchzurühren ist. Anfangs verläuft die Diazotierung ziemlich rasch, gegen Ende der Reaktion immer langsamer. Dann ist die Tüpfelprobe auf Jodkaliumstärkepapier immer erst mehrere Min. nach dem letzten Zusatz der Nitritlösung auszuführen. Die Diazotierung ist beendet, wenn die Lösung das Jodkaliumstärkepapier sofort blau färbt, obwohl seit dem Zusatz des letzten Tropfens Nitritlösung bereits eine Viertelstunde vergangen ist. Die Konzentration der titrierten 100 ccm Anilinlösung beträgt vorteilhaft 1—2 g Anilin. Die Ergebnisse sind genau; je 1 ccm n. Natriumnitritlösung entspricht 0,093 g Anilin. — An der Schnelligkeit des Nitritverbrauchs beim Titrieren ist zu erkennen, wie weit man vom Endpunkt der Reaktion entfernt ist. Anfangs können deshalb mehrere Tropfen auf einmal zugegeben werden, später nur einzelne Tropfen. Die Titration von 1—3 g Anilin dauert etwa 1 Std. Zur Orientierung über den Anilingehalt kann erst eine annähernde, dann eine genaue Titration ausgeführt werden, bei welcher letzterer der Verlust der Lösung durch die Tüpfelproben erheblich verringert werden kann. Während der ganzen Zeit müssen bei genauen Bestimmungen Eisstücke in der Lösung zugegen sein.

c) Bromierungsmethode nach Reinhardt-Schaposchnikoff². Reinhardts Methode hat die Bromierung der Amine in bromwasserstoffsaurer Lösung mit Kaliumbromat zur Grundlage. Das Anilin geht dabei in Tribromanilin, die Toluidine in Dibromtoluidine über. Die Bromierungslauge (490 g Brom, 336 g 100proz. Kalihydrat und 1 l Wasser werden 2—3 Std. mäßig gekocht und auf 9 l verdünnt) ersetzt Schaposchnikoff durch das gleichmäßigere Kaliumbromat. Er verwendet durch Umkristallisieren gereinigtes käufliches Kaliumbromat, von dem er 8 g im Liter (ungefähr $\frac{1}{7}$ normal) löst. Zur Titerstellung wird Jod angewandt: $\text{KBrO}_3 + 6\text{HBr} + 6\text{KJ} = 3\text{J}_2 + 7\text{KBr} + 3\text{H}_2\text{O}$. Man versetzt 25 ccm der KBrO_3 -Lösung mit 5 g Jodkalium und 3 ccm 25 proz. Bromwasserstoffsäure. Das ausgeschiedene Jod wird mit bekannter Thiosulfatlösung titriert. Diese Titerstellung deckt sich aufs genaueste mit der empirischen Einstellung gegen chemisch reines Anilin. 3 Moleküle Jod = 1 Molekül Kaliumbromat = 1 Molekül Anilin = $1\frac{1}{2}$ Moleküle Toluidin.

1 g J = 0,22083 g KBrO_3 = 0,1223 g Anilin = 0,1406 g Toluidin.

Zur Ausführung der Titration werden 5 g Anilin in der 60fachen Menge (300 g) 25proz. Bromwasserstoffsäure gelöst und zu 500 ccm mit Wasser aufgefüllt. Diese 1proz. Lösung wird mit der Kaliumbromatlösung titriert. Das Ende der Titration wird nach Reinhardt mit Jodkaliumstärkepapier erkannt. Nach Schaposchnikoff ist die Anwendung desselben nicht nötig, da nach vollendeter Bromierung die oberhalb des Bromniederschlages stehende Flüssigkeit ganz klar wird

¹ Sabalitschka und Schrader, Ztschr. ang. Chem. 1921, S. 45.

² Reinhardt, Chem. Ztg. 1893, S. 413; Ztschr. anal. Chem. 1894, S. 89; Schaposchnikoff und Sachnovsky, Ztschr. Farben- u. Textil-Chem. 1903, S. 7. Lunge-Berl. Dasselbst: Bestimmung von Toluidin neben Anilin usw.

und von dem geringsten Überschuß an Kaliumbromat eine leicht sichtbare, gelbliche Färbung annimmt. Diese Färbung zeigt das Ende der Reaktion sehr scharf an¹. Größere Mengen Toluidin beeinträchtigen die scharfe Endreaktion etwas. — Die Methode liefert auf $\pm 0,3\%$ genaue Resultate, ist aber durch den Reagenzienverbrauch sehr teuer.

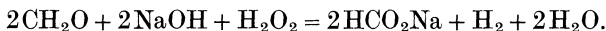
Formaldehyd, Formalin, Formol. $\text{CH}_2\text{O} = 30,02$. Das technische Produkt stellt eine 35—40proz. wässrige Lösung dar. Als Verunreinigungen kommen vor: Freie Säure (bisweilen bis zu 0,2% Ameisensäure), Salz- und Schwefelsäure, Schwermetalle (zuweilen bis zu 0,01% Kupferoxyd), anorganische Salze (im Verdampfdruckstande nachweisbar), Methylalkohol.

Gehalt und spez. Gew. der wässrigen Lösungen bei 18°.

Gew. %:	2,24	4,66	11,08	14,15	19,89	25,44	30,0	37,72	41,87
spez. Gew.:	1,005	1,013	1,031	1,041	1,057	1,072	1,085	1,106	1,116

Gehaltsbestimmung. Von zahlreichen Methoden seien folgende drei erwähnt, die gut eingeführt sind.

a) Verfahren von Blank und Finkenheimer für konzentrierte Lösungen. Formaldehyd wird bei Gegenwart von Natronlauge mit Wasserstoffsperoxyd zu Ameisensäure oxydiert und die überschüssige Lauge mit Schwefelsäure zurücktitriert. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

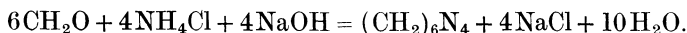


b) In verdünnten Lösungen arbeitet man besser nach dem jodometrischen Verfahren von Romijn, bei dem man den Formaldehyd mit Jod in alkalischer Lösung in Ameisensäure überführt, entsprechend der folgenden Gleichung:



Etwa 4 g einer konzentrierten, etwa 35—40proz. Formaldehydlösung (bei geringerer Konzentration entsprechend mehr) werden zu 1 l verdünnt, 25 ccm der Lösung mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung versetzt und mit reiner Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Nach 10 Min. säuert man mit Salzsäure an und titriert das unverbrauchte Jod mit $\frac{1}{10}$ n. Thio-sulfatlösung zurück. 254 T. Jod = 30 T. Formaldehyd oder 1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung = 0,0015 g CH_2O .

c) Schließlich kann das Formaldehyd durch Ammoniak in statu nascendi in Hexamethylenetetramin übergeführt werden, indem Ammoniak aus Salmiak durch Zugabe von titrierter Natronlauge entwickelt wird. Der Säuregehalt des Formaldehyds ist vorher zu bestimmen und in Korrektur zu bringen. Aus dem Verbrauch an Ammoniak bzw. der ihm äquivalenten Menge titrierter Natronlauge ergibt sich der Gehalt an Formaldehyd. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Geringe Mengen und Spuren von Formaldehyd lassen sich leicht durch die Fuchsin-Schwefligsäurereaktion oder durch Resorzin-Schwefelsäure nachweisen.

¹ S. a. Zinnbestimmung nach Fichter und Müller, S. 207.

Mit schwefliger Säure eben entfärbte Fuchsinlösung wird durch Spuren Formaldehyd rot bis rotviolett gefärbt. Das zu untersuchende Objekt (Appretur, Kleister, geklebte Kartonnagen u. ä.) wird in das Reagens eingelegt und auf Rotfärbung beobachtet. Nach Cohn wird bei der Unterschichtung einer formaldehydhaltigen Resorzinlösung mit konzentrierter Schwefelsäure an der Berührungzone ein dichter weißer Ring und dicht darunter eine violettrote Zone gebildet. Liegen feste Versuchsobjekte vor, so können diese unmittelbar in eine Lösung von wenig reinem Resorzin in konzentrierter Schwefelsäure eingelegt werden, wobei gegebenenfalls Rotfärbung entsteht. Beide Reaktionen sind sehr scharf und geben noch ganz geringe Spuren von Formaldehyd an¹.

Alkohol, Weingeist, Spiritus. $C_2H_5OH = 46,06$. Der Gehalt an Alkohol wird in der Regel nur aräometrisch oder pyknometrisch, am einfachsten vermittels des Alkoholometers, bestimmt. Er wird in Deutschland offiziell in Gew.%, in anderen Ländern z. T. in Vol.% angegeben. Die Hauptverunreinigungen sind Wasser und Denaturierungsmittel, mitunter auch geringe Mengen Säure und Wasserbadrückstand. Zum Lösen von Farbstoffen u. ä. verwendet man meist amtlich denaturierten oder vergällten Alkohol.

Gehalt und spez. Gew. der wässerigen Lösungen von Alkohol bei 15° (Fownes).

Gew. %:	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
spez. Gew.:	0,991	0,984	0,972	0,958	0,940	0,918	0,896	0,872	0,848	0,823	0,794.

Benzin, Petroleumbenzin, Petroläther, Ligroin, bildet ein Gemisch niederer und höherer Kohlenwasserstoffe. Der Wert desselben wird nach dem spez. Gew. (0,7—0,75), der fraktionierten Destillation (dem Siedintervall) und dem bei Wasserbadtemperatur nichtflüchtigen Anteil bestimmt. Ferner wird Wert auf möglichste Geruchlosigkeit und wasserhelle Farbe gelegt.

Tetrachlorkohlenstoff, „Tetra“, „Benzinofom“. Der Siedintervall bei einer guten Ware darf 1° nicht übersteigen; außerdem darf kein wägbarer Rückstand zurückbleiben. Als Verunreinigung kommen in der gewöhnlichen Marke Schwefelverbindungen vor; die Marke „Tetrachlorkohlenstoff schwefelfrei“ darf beim Vermischen mit Alkohol, Silbernitrat und Anilin keine Schwarzfärbung zeigen. Ein Nachteil des Tetra ist, daß es betäubend wirken kann.

Fettlöser (Fettlösungsmittel). Zum Zwecke der Entfettung und Reinigung, auch zum Netzen und Emulgieren wird eine Reihe von aliphatischen und aromatischen, auch chlorierten und hydrierten Kohlenwasserstoffen, Phenolen usw., meist unter Zusatz von Seifen verwendet. Ferner werden auch fertigen Handelsseifenpräparaten Fettlöser zugesetzt (s. Netzmittel). Die Identifizierung der Fettlöser geschieht vor allem durch Bestimmung von Siedepunkt und spez. Gew. Die Siedepunkte und spezifischen Gewichte (Dichten) der wichtigsten Fettlöser sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt².

¹ Ristenpart, Mell. Textilb. 1921, S. 213; 1922, S. 27. Cohn, Chem. Ztg. 1921, S. 997. Heermann, Mell. Textilb. 1922, S. 101.

² Die Konstanten der technischen Fertigungen schwanken nach den Angaben der Literatur.

Fettlöser	Siedepunkt (°C)	Spez. Gew. (bei 15°)
Tetrachlorkohlenstoff („Tetra“)	78,5	1,582 (bei 21°)
Dichlorazetylen (Azetylendichlorid)	52	1,278
Trichloräthylen („Tri“)	85	1,471
Perchloräthylen	119—121	1,625
Tetrachlorazetylen (= Tetrachloräthan) . .	145	1,607
Benzol	80	0,885 (bei 20°)
Toluol	111	0,870
Xylol	130	0,868
Schwerbenzol	100—140	0,92—0,945
Solvent-Naphtha	140—200	0,87—0,882
Benzin (technisch, hochsiedend)	100—180	0,734—0,803
Patent-Terpentinöl (Petroleumfraktion) . .	160—200	unter 0,820
Terpentinöl (Hauptmenge Pinen)	155—162	0,86—0,88
Terpentinöl regeneriert (Hauptmenge Pinen und Limonen)	164—175	0,856—0,874
Tetralin technisch (Tetrahydronaphthalin)	205—209	0,976—0,980
Tetralin reinst	206,5—207	0,9712 (bei 20°)
Dekalin technisch (Dekahydronaphthalin)	185—195	um 0,90
Hexalin (Cyclohexanol, hydriertes Phenol)	um 160	0,92—0,95
Methylhexalin (verschiedene hydrierte Kre- sole)	166—175	0,918—0,934 (bei 20°)

Lösungsmittel, Dispergierungsmittel, Stabilisierungsmittel.

Außer den ausgesprochenen Fettlösungsmitteln (s. Fettlöser) wird in Färberei und Zeugdruck eine Anzahl von Lösungsmitteln verwendet, die dazu bestimmt sind, schwerlösliche Farbstoffe und andere Stoffe in Lösung oder in fein dispergierten Zustand zu bringen, bzw. sie in diesem Zustande zu erhalten. Manche Hilfsmittel dienen auch dazu, zersetzliche Verbindungen (Diazolösungen) zu stabilisieren. Erwähnt seien folgende.

Acetin N. Mischung von Mono-, Di- und Triazetylglycerin. Dicke, wasserhelle Flüssigkeit; nicht flüchtig. Vorzügliches Lösungsmittel für basische und spritlösliche Farbstoffe und Tannin. Greift die Faser nicht an (im Gegensatz zu Oxal- und Weinsäure).

Alkohol. S. d. unter Alkohol.

Äthylweinsäure. $C_6H_{10}O_6 = 178$. Aromatisch riechende Flüssigkeit von 15° Bé. Wie Azetin, Lösungsmittel für Druckfarben. Beim Dämpfen findet Spaltung in Weinsäure und Alkohol statt.

Dekol. Dunkelbraune, viskose, aus Sulfitleauge gewonnene Lösung. Wirkt dispergierend und verhindert die Ausscheidung von Küpenfarbstoffen in kristallinischer Form. Scheidet Kalksalze aus harten Wässern in fein verteilter Form aus.

Diformin. Ameisensäureglycerinester (Nitritfabrik Cöpenick). Ersatz für Azetin.

Fibrit D. Neutrale, geruchlose, indifferente, gelbliche, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeit. Wie Glyecin A (s. w. u.) zum Lösen basischer und saurer Farbstoffe verwendet. Die Druckfarben neigen nicht zum Überziehen von Walzen wie bei Glyecin.

Glyzerin. S. d. unter Glycerin.

Glyecin A und Glyecin J (I. G. Farbenindustrie). Gelbe bis braune, hydrokopische, neutral reagierende, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeiten, die als Ersatz für Azetin und Glycerin zum Lösen schwerlöslicher Farbstoffe (Azetinblau, Nigrosinbase u. a.) Verwendung finden. Sie erhöhen die Haltbarkeit basischer Tannindruckfarben und können bereits verlackte Druckfarben wieder druckfähig machen. Glyecin A ist auch zum Lösen von substantiven und sauren Farbstoffen im Woll- und Seidendruck geeignet. Durch Salzsäure, besonders bei 60°, wird aus ihnen ein gesundheitsschädliches Produkt abgeschieden.

Lävulinsäure. Früher als Lösungsmittel für Induline in größerem Maße verwendet.

Paradulol. Durch Sulfurieren von Naphthalin gewonnen. Erhöht die Haltbarkeit von Klotzbrühen bei Diazodrucken.

Parasanol. Ein naphthalinsulfosaures Natrium. Stabilisator für Diazonitriln-lösungen.

Serikosol. Farblose, klare, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,195. Ist mit Alkohol oder Hexalin streckbar. Dient zum Lösen von Serikose, die zur Fixierung von Pigmenten verwendet wird; ferner zum Reinigen von Druckwalzen (mit Alkohol verdünnt).

Solvenol. Benzylsulfanilsaures Natrium. Wirkt ähnlich wie das Algosol und Solutionssalz B dispergierend auf Druckfarben.

Tamol N. Als Zusatz zu Reservedrucken auf Seide verwendet.

Terpentinöl (s. a. unter Fettlöser). Harzig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Im Kattodruck zum Lösen von Harzreserven verwendet; als Zusatz zu Albumin-farben (verhindert das Schäumen); als Fleckenputzmittel.

Gerbstoffe.

In bestimmten Teilen verschiedener Pflanzen sind gerbend wirkende Stoffe, die sogenannten Gerbstoffe enthalten, so z. B. in der Rinde (Eichen-, Fichten-, Mimosen-, Mangroven-, Mallet-Rinde), im Holz (Quebracho-, Kastanien-, Eichen-, Katechuakazien-Holz), in den Früchten (Valonea, Trillo, Myrobalanen, Dividivi), in den Blättern und Stengeln (Sumach, Gambier), in krankhaften Auswüchsen, den sogenannten Gallen oder Galläpfeln (Knoppere). Die Gerbmittel und Gerbstoffe sind im Handel in Form der gerbstoffhaltigen Pflanzenteile, der Gerbmittel, und der aus diesen gewonnenen und eingedickten Gerbstoffauszüge (Gerbextrakte, Gerbstoffextrakte). Wertbestimmend für ein Gerbmittel oder einen Gerbstoffextrakt ist vor allem der Gerbstoffgehalt, dann aber auch die Art des Gerbstoffes und schließlich der Reinheits- und Helligkeitsgrad (bei gebleichten Extrakten). Der Gerbstoffgehalt der Gerbmittel und Extrakte ist sehr schwankend und hängt wesentlich von der Art, Provenienz, Reife und dem Alter der Pflanze ab. Nachstehende Tabelle gibt nach Stiasny die annähernden Mittelwerte der Gerbstoffgehalte der wichtigsten Gerbmittel wieder.

Durchschnittlicher Gerbstoffgehalt der wichtigsten Gerbmittel (Stiasny).

Eichenrinde	10%	Eichenholz	4%
Fichtenrinde	12%	Kastanienholz	6%
Mimosarinde	33%	Sumachblätter	25%
Malletrinde	42%	Valonea	28%
Mangrovenrinde	38%	Myrobalanen	31%
Weidenrinde	10%	Dividivi	41%
Birkenrinde	12%	Ungar. Knoppere	30%
Quebrachoholz	20%	Algarobylla	42%

Durchschnittlicher Gerbstoffgehalt der wichtigsten Gerbextrakte (Stiasny).

Quebrachoextrakt (flüssig)	34—36%	Mangrovenextrakt (flüssig)	33—35%
„ (teigförm.)	40—45%	Mimosaextrakt „	32—34%
„ (fest)	60—70%	Sumachextrakt „	25—27%
Eichenholzextrakt (flüssig)	24—26%	Myrobalanenextrakt „	26—30%
Kastanienholzextrakt „	28—32%	Indragiri (halbfest)	40—50%
Fichtenholzextrakt „	22—24%		

Für die Textilindustrie sind außerdem von Bedeutung:

Chines. und japan. Galläpfel	70—80%	Gerbstoffgehalt
Aleppo- und Levante-Galläpfel.	55—60%	„
Tannin technisch	50—80%	„
Tannin reinst (Schaumtannin)	96—98%	„
Catechu in Block (Blockgambier)	25—35%	„
Catechu in Würfeln (Gelbes Gambier)	45—50%	„

Der wirksame Bestandteil der Gerbmittel und Gerbextrakte sind verschiedene, einander ähnlich konstituierte Gallusgerbsäuren oder Gerbsäuren. Man nahm lange Zeit an, daß das Tannin die Digallussäure sei. Nach den klassischen Arbeiten von Emil Fischer steht es indessen einwandfrei fest, daß das chinesische Tannin hauptsächlich das Glykosid der Digallussäure, das türkische Tannin das Glykosid der Gallussäure ist. Es ist als sicher anzunehmen, daß das Tannin unzersetzt als Glykosid auf die Faser zieht. Auch die synthetisch nach E. Fischer hergestellten Tannine verhalten sich ähnlich wie die natürlichen, indem sie auf Baumwolle aufziehen und waschechte Antimonbeizungen und Färbungen mit basischen Farbstoffen liefern. Demgegenüber haben Gallus- und Digallussäure¹ nicht die geringste Affinität zur Baumwollfaser und wirken nicht gerbend. — Durch Kondensation von Formaldehyd mit Phenol, Phenolsulfosäuren, Naphthalinsulfosäuren usw. werden die „künstlichen Gerbstoffe“ (s. w. u.) gewonnen. Die Katanole (s. d.) der I. G. Farbenindustrie sind höhermolekulare Verbindungen von kolloidalem Charakter, die durch Verschmelzen von Phenol und Schwefel entstehen. Sie haben auch tanninartigen Charakter und dienen als Tanninersatz.

Qualitative Gerbstoffunterscheidungen. Die Gerbstoffe sind Abkömmlinge des zweiwertigen Phenols Pyrokatechin oder des dreiwertigen Pyrogallol, während einige außerdem noch Phlorogluzin enthalten. Die Pyrokatechingerbstoffe liefern in der Kalischmelze Pyrokatechin (Brenzkatechin), die Pyrogallolgerbstoffe Pyrogallol. Die Gerbstoffe sind durch eine Reihe gemeinschaftlicher Reaktionen charakterisiert: Sie fällen Gelatine und verwandte Körper aus ihren Lösungen aus, gerben tierische Haut, geben mit Eisenoxydsalzen schwarze Fällungen, mit anderen Metallen unlösliche Salze usw. Andererseits reagieren die Gerbstoffe auf gewisse Reagenzien verschieden; solche Reaktionen dienen zum Nachweis der einzelnen Gerbstoffarten. H. Procter² stellt folgende Unterscheidungsreaktionen auf:

a) Einprozentige Eisenalaunlösung liefert mit Pyrokatechin und Protokatechusäure dunkelgrüne Färbungen, während Pyrogallol und Gallussäure blauschwarze Färbungen erzeugen.

b) Bromwasser ist ein Reagens auf Pyrokatechingerbstoffe. Es fällt alle diejenigen Gerbstoffe, welche mit Eisenalaun grünschwärze Färbungen geben und auch viele, welche blau- oder violettschwärze Färbungen erzeugen (die auch Pyrokatechin enthalten). Es fällt nicht die ausgesprochenen Pyrogallolgerbstoffe, mit Ausnahme einiger, die Ellagsäure bilden (z. B. Eichenrinde).

¹ Nach A. Guenther (Ztschr. ang. Chem. 1927, S. 1317) zieht die synthetische Digallussäure auf Baumwolle nur oberflächlich auf und bildet mit Brechweinstein eine nur lose haftende Verbindung und mit basischen Farbstoffen größtenteils abspülbare Färbungen.

² Näheres s. bei Procter-Paeßler, Leitfaden für gerbereichemische Untersuchungen.

c) Bleiazetat in essigsaurer Lösung fällt Pyrokatechingerbstoffe, nicht aber die Pyrogallolgerbstoffe.

Danach kann man die Gerbstoffe in folgende drei große Gruppen einteilen:

1. diejenigen, die mit b) einen Niederschlag und mit a) eine grün-schwarze Färbung geben = Pyrokatechingerbstoffe. (Hierher gehören: Catechu, Gambier, Gerberinde, Korkeichenrinde, Quercitronrinde, Hemlockrinde, Fichtenrinde, Weidenrinde, Quebracho u. a. m.)

2. diejenigen, die mit b) einen Niederschlag, mit a) eine blau- oder violettschwarze Färbung geben = gemischte oder unbestimmte Gerbstoffe. (Hierher gehören: Canaigre, Mimosarinde, Eichenrinde u. a. m.)

3. die mit b) keinen Niederschlag, mit a) blauschwarze Färbung geben = Pyrogallolgerbstoffe. (Hierher gehören: Aleppo-Gallen, Sumach, Myrobalanen, Algarobilla, Dividivi, Valonea, reine Gallussäure bzw. Tannin u. a. m.)

Stiasny teilt die Gerbstoffe nach ihrem Verhalten beim Kochen mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung in drei Hauptgruppen ein, deren jede wieder Untergruppen enthält¹.

1. Mit Formaldehyd starker Niederschlag. Das Filtrat gibt mit Eisena-laun und Natriumazetat keine Violettfärbung, mit Essigsäure und Bleiazetat keinen Niederschlag, mit Brom dagegen einen Niederschlag. Gruppenreagens: Ammoniumhydrosulfid (1a und 1b).

1a. Kein Niederschlag. Grünfärbung mit Eisena-laun zeigt an: Quebracho, Mangrove, Ulmo, Gambier, Pine-bark, Hemlock.

1b. Ein Niederschlag. Blauviolettfärbung mit Eisena-laun: Mimosa, Malet.

2. Mit Formaldehyd nach 15 Min. Kochen kein Niederschlag. Das Filtrat gibt mit Brom keinen Niederschlag, mit Ammoniumhydrosulfid dagegen einen Niederschlag. Gruppenreagens: Essigsäure und Bleiazetat, dem Filtrat wird Eisena-laun zugesetzt (2a und 2b).

2a. Keine Färbung: Eichenholz, Valonea.

2b. Violettfärbung: Kastanie, Myroballanen.

3. Mit Formaldehyd nach 15 Min. Kochen starker Niederschlag. Das Filtrat gibt mit Eisena-laun und Natriumazetat tiefe Violettfärbung. Gruppenreagens: Brom (3a und 3b).

3a. Fällung: Eichen, Pistazien.

3b. Keine Fällung: Sumach, Dividivi, Algarobilla, Galläpfel, Bablah, Teri.

Durch Spezialreaktionen der einzelnen Gerbstoffe können diese weiter erkannt werden. Stiasny gibt hierfür eine ausführliche Tabelle.

Tannin. $C_{14}H_{10}O_9 = 322,15$. Außer den erwähnten natürlichen Gerbstoffträgern kommen Extrakte und Raffinate, mehr oder weniger hochkonzentrierte, flüssige und feste Produkte in den Handel, von denen das (chinesische und türkische) Tannin eins der wichtigsten ist. Es wird in zahlreichen Marken und Reinheitsgraden hergestellt, als weißes bis braunes Pulver, in Form von Nadeln, Schuppen, Körnern, Schaum usw.

¹ Stiasny, Journ. Am. Leath. Chem. Assoc. 1914, S. 19—25.

mit verschiedenen, garantierten Gehalten an Gerbstoff. Von einem guten Tannin wird meist Klarlöslichkeit in Wasser und Alkohol verlangt. Reines Tannin löst sich auch in Ätheralkohol (1:1), klar. Ungelöst bleiben dabei: Stärke, Michzucker, Dextrin, Zucker, Extraktivstoffe, anorganische Salze (Magnesiumsalze, Glaubersalz), Gummistoffe. Der Aschengehalt soll möglichst gering sein.

Catechu in Block (Blockgambier) ist ein wichtiges Hilfsmittel der Seidenfärberei und wird hier für Erschwerungszwecke gebraucht. Er ist der eingedickte Extrakt von *Uncaria Gambier*. Man unterscheidet den rohen, ungereinigten, von den Eingeborenen gewonnenen Catechu und den fabrikmäßig gewonnenen, gereinigten, z. B. Indragiri-Catechu, der vor allem von mechanischen Fremdstoffen befreit ist, sich aber auch färbetechnisch anders verhält als der rohe Catechu der Eingeborenen. Der Blockcatechu soll von schöner braungelber Farbe und schmieriger, tonartiger Beschaffenheit sein. Im Querschnitt des Ballens dürfen sich keine Einlagerungen von Füllstoffen (Sägespänen u. ä.) befinden. Der Geruch soll angenehm-aromatisch, nicht aber stinkend und ammoniakalisch sein. In dest. Wasser soll sich der Catechu nach $\frac{1}{2}$ std. Kochen möglichst klar lösen, und die Lösung soll nach dem Erkalten möglichst wenig Bodensatz aufweisen. Der Catechu soll ferner möglichst trocken sein und nicht mehr als 40% Wasser enthalten (Trocknen bei 105°). Der Gehalt an Gesamtlöslichem soll etwa 40—60% betragen, davon soll der Gerbstoffgehalt möglichst 30—35%, mindestens aber 25% betragen. Demgegenüber enthält der gereinigte Catechu, z. B. Indragiri-Catechu 40—45% Gerbstoff. Über die technische Wertbestimmung siehe weiter unten. Catechu gehört zu den Importartikeln, die mit allen Fehlern gehandelt werden und für deren Eigenschaften die Einbringer keine Gewähr leisten.

Sumachextrakt. Die beste Qualität stellt Extrakt aus sizilianischem Sumach dar. Dickflüssige, braune bis bräunlichgelbe und schwachgelbe („dekolorierte“, gebleichte Ware) Lösung von meist 28—30° Bé. Auch fester Sumachextrakt kommt vor. Bei längerem Lagern gärt die Lösung leicht und büßt an Gehalt ein. Vielfach in der Seidenfärberei zum Erschweren farbiger Seiden verwendet.

Gerbstoffbestimmung.

Die aräometrische Messung des Gerbstoffgehaltes von Lösungen hat nur beschränkte Bedeutung und wird mehr als allgemeine Betriebskontrolle ausgeführt. Für jeden einzelnen Gerbstoff müssen außerdem besondere Tabellen ausgearbeitet werden, da die natürlichen Verunreinigungen der Gerbstoffe nach Art und Menge sehr schwanken. Die zwei wichtigsten exakten Gerbstoffbestimmungen sind die ältere Chamäleonmethode nach Löwenthal und die internationale Hautpulvermethode. Erstere hat wesentlich an Bedeutung verloren, nachdem sich die führenden internationalen Fachvereine auf die Hautpulvermethode als maßgebende Methode geeinigt haben¹.

¹ Die analytischen Einzelheiten der Gerbstoffbestimmungen werden von den wichtigsten Gerbereichemiker-Vereinen von Zeit zu Zeit überprüft und als „inter-

I. Chamäleonmethode nach Löwenthal.

Die Löwenthalsche Methode ist für Serienanalysen, insbesondere zur Kontrolle im Fabrikbetrieb (auch für Tannin-Titrationen) gut geeignet und gibt bei Einhaltung der gleichen Arbeitsbedingungen sehr gut vergleichbare Werte. Auch sind verdünnte Brühen ohne vorhergehende Einengung unmittelbar anwendbar.

Erforderliche Lösungen. a) Kaliumpermanganatlösung 0,5 g im Liter. Man verwendet zweckmäßig eine Vorratslösung von 5:1000 und verdünnt kurz vor dem Gebrauch auf das Zehnfache. b) Indigoschwefelsäurelösung. Man löst 1 g Indigo rein (I. G. Farbenindustrie) in 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure, setzt dann weitere 25 ccm der gleichen Schwefelsäure zu und verdünnt mit Wasser auf 1 l. 25 ccm dieser Lösung sollen bei der unten beschriebenen Titration etwa 25—30 ccm obiger Permanganatlösung verbrauchen. Sie dient als Indikator und Oxydationsregler. c) Gallussäurelösung. 0,1 g reine, lufttrockene Gallussäure wird frisch in 1 l Wasser gelöst.

Ausführung der Bestimmung. Die Ausführung setzt sich aus folgenden Einzeloperationen zusammen¹.

1. Bestimmung der gesamten oxydablen Substanzen.

2. Bestimmung der vom Gerbstoff befreiten oxydablen Substanzen.

Die Differenz von 1 und 2 (1—2) ergibt den Gerbstoffgehalt.

1. Bestimmung der gesamten oxydablen Substanzen.

a) 25 ccm der obigen Indigolösung, auf $\frac{3}{4}$ l mit reinem Wasserleitungswasser verdünnt, werden in einer Porzellanschale mit obiger Permanganatlösung unter starkem Rühren titriert, bis die blaue Farbe in eine rein gelbe übergegangen ist (manche Gerbstoffe liefern nur schmutzig-gelbe Färbung). Die Titration soll gleichmäßig und nur so schnell vonstatten gehen, daß man die Tropfen eben noch zählen kann. Die Titration ergibt die „Indigozahl“.

b) Weitere 25 ccm der Indigolösung werden in gleicher Weise, doch unter Zusatz von 5 ccm der obigen Gallussäurelösung titriert. Zieht man von dem Verbrauch an Chamäleonlösung die obige „Indigozahl“ ab, so erhält man die „Gallussäurezahl“. Diese Gallussäurezahl und die „Gerbstoffzahl“ (s. w. u. c) dürfen nicht höher als die halbe Indigozahl sein, da sonst die Zahlen zu niedrig ausfallen.

c) Schließlich werden 5 ccm der zu untersuchenden Gerbstofflösung (Konzentration s. u. Hautpulvermethode) unter Zusatz von 25 ccm Indigolösung in gleicher Weise mit Permanganatlösung titriert. Von dem Verbrauch zieht man wieder die Indigozahl ab und erhält so die „Gerbstoffzahl“.

national-offizielle“ Methoden festgelegt. Zu solchen Vereinen gehören vor allem: Der Internationale Verein der Lederindustrie-Chemiker (IVLIC), die International Society of Leather Trades Chemists (ISLTC), die American Leather Chemists Association (ALCA), der Verein akademischer Gerbereichemiker Darmstadt (VAGDA) u. a. m.

¹ Nach den festgelegten Ausführungsbestimmungen der VAGDA.

2. Bestimmung der vom Gerbstoff befreiten oxydablen Substanzen (Nichtgerbstoffe).

Man gibt zu 100 ccm der zu entgerbenden Lösung 7 g „schwach chromiertes“ Hautpulver (s. u. Hautpulvermethode) und etwas Kaolin, schüttelt 15 Min. im Schüttelapparat, filtriert durch ein Faltenfilter Schleicher & Schüll Nr. 505 und titriert 5 ccm des klaren Filtrates wie oben angegeben unter Zugabe von 25 ccm Indigolösung mit der gleichen Permanganatlösung. Auch kann mit Gelatinelösung entgerbt werden, indem man zu 50 ccm der Gerbstofflösung 25 ccm einer frisch bereiteten 2proz. Lösung von guter Blattgelatine, dann 25 ccm gesättigte Kochsalzlösung (die im Liter außerdem 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure enthält) und etwa 2 g Kaolin zusetzt, das Gemisch gut schüttelt, 15 Min. stehen läßt, durch ein Papierfilter filtriert und von dem klaren Filtrat 10 ccm (entsprechend 5 ccm der nicht entgerbten Lösung) mit Permanganat titriert. Das Ergebnis wird als „Nichtgerbstoff“ bezeichnet.

Berechnung. Zieht man von den gesamt oxydablen Substanzen (1c) die Nichtgerbstoffe (2) ab, so erhält man den Permanganatverbrauch für den Gerbstoff. Aus der Gallussäurezahl (1b) berechnet man, welcher Menge Gallussäure die in der Gerbstofflösung enthaltene Menge Gerbstoff entspräche, indem man diese Zahl mit dem Gallussäurefaktor des betreffenden Gerbstoffes (bei Gerbstoffgemischen unbekannter Zusammensetzung im Mittel 1,66) multipliziert und erhält so die der Schüttelmethode entsprechende Menge Gerbstoff.

Beispiel.

Verbrauch an Permanganatlösung für die Indigolösung	= 25 ccm
„ „ „ „ Gallussäurelösung	= 28 „
„ „ „ „ Gerbstofflösung	= 37 „
„ „ „ „ entgerbte Gerbstofflösung	= 29 „

Der Permanganatverbrauch für den Gerbstoff allein beträgt dann: $37 - 29 = 8$ ccm. Der Verbrauch für die Gallussäure: $28 - 25 = 3$ ccm. 3 ccm Permanganatlösung für 5 ccm Gallussäurelösung entspricht aber einer Konzentration von 1 g Gallussäure im Liter. 8 ccm entsprechen demnach $= \frac{8}{3} \text{ g} = 2,66$ g Gallussäure im Liter. Dann beträgt die Gerbstoffkonzentration der Lösung: $2,66 \times 1,66$ (= mittlerer Faktor = 4,42 g im Liter. Für Valonea, Sumach u. a. wird der Faktor 1,55, für Würfelgambier der Faktor 1,78, für reine Gallusgerbsäure 1,34, für gemischte oder unbekannte Gerbstoffe 1,66 angenommen.

II. Hautpulvermethode.

Die heute gültige „international-offizielle“ Hautpulvermethode (gültig ab 1. I. 1928) hält gegenüber früher wieder an der Schüttelmethode (statt an der Glockenfiltermethode bzw. den früheren Filterkerzen) und an „leichtchromiertem“ Hautpulver (statt an gewöhnlichem Hautpulver, das mehr Wasserlösliches enthält) fest. Außerdem sind straffe Vorschriften bezüglich der Apparatur und der sonstigen Hilfsmittel vorgesehen, um eine gute Übereinstimmung zwischen den Analysen, die von verschiedenen Chemikern ausgeführt werden, zu gewährleisten. Nachstehend können nur die wichtigsten Vorschriften wiedergegeben werden.

Die Hautpulvermethode setzt sich auch grundsätzlich aus zwei Einzelbestimmungen zusammen:

1. Bestimmung des Gesamtlöslichen.
2. Bestimmung des löslichen Nichtgerbstoffes („Nichtgerbstoffe“).

Die Differenz zwischen 1 und 2 (1—2) ergibt den Gerbstoffgehalt. Die Analysenwerte sollen bis auf 2—3% des Gerbstoffgehaltes übereinstimmen.

Zur vollständigen Analyse gehören außerdem:

3. Bestimmung des Unlöslichen.
4. Bestimmung der Feuchtigkeit.
5. Bestimmung des Aschengehaltes.

Erforderliche Hilfsmittel und Reagenzien. a) Hautpulver. Das zu verwendende Hautpulver (zu beziehen z. B. von der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie in Freiberg i. Sa. oder von der Wiener Versuchsstation) darf nicht mehr als 0,3% Asche enthalten. Wenn man 7 g des lufttrockenen Hautpulvers unter zeitweisem Durchschütteln 24 Std. mit 100 ccm n/10 Chlorkaliumlösung behandelt und dann durch ein Papierfilter filtriert, so muß der p_H -Wert des Filtrates zwischen 5,0 und 5,4 liegen. b) Chromalaunlösung. Die zur Chromierung des Hautpulvers bestimmte Lösung muß bei Zimmertemperatur hergestellt werden, wobei 30 g reiner, krist. Chromalaun zu 1 l mit Wasser gelöst werden. Die Lösung darf nicht älter als 30 Tage sein. c) Kaolin. Nach dem Schütteln von 1 g Kaolin mit 100 ccm Wasser muß der p_H -Wert der Suspension zwischen 4 und 6 liegen, d. h. es darf weder Methylorange gerötet, noch Bromkresolpurpur eine Dunkelrotfärbung geben. Wird 1 g Kaolin mit 100 ccm n/100 Essigsäure geschüttelt, so darf der Abdampfrückstand des Filtrates 1 mg nicht erreichen. Eventuell ist das Kaolin durch Behandlung mit Salzsäure und Waschen mit dest. Wasser von den wasserlöslichen Anteilen zu befreien. d) Gelatine-Kochsalzlösung. 1 g feinste Gelatine und 10 g reines Kochsalz werden in 100 ccm dest. Wasser bei einer Temperatur nicht über 60° gelöst und der p_H -Wert der Lösung durch Zusatz von Säure bzw. Alkali auf annähernd 4,7 gebracht. Die Lösung soll demnach mit Methylrot Rotfärbung und mit Methylorange Gelbfärbung geben. Die Lösung soll am besten jedesmal frisch hergestellt, kann aber durch Zusatz von 2 ccm Toluol für kürzere Zeit haltbar gemacht werden.

1. Bestimmung des Gesamtlöslichen. Man stellt sich zur Analyse eine Lösung bzw. einen Gerbstoffauszug her, der möglichst nahe an einen Gehalt von 4 g im Liter (3,75—4,25 g) durch Hautpulver aufnehmbare Stoffe enthält. Etwa 75 ccm dieser Analysenlösung versetzt man im Becherglas mit 1 g Kaolin, mischt gründlich und filtriert sofort durch ein Faltenfilter von 15 ccm Durchmesser (z. B. von Schleicher & Schüll Nr. 590, Munktel Nr. 1 F, Watmann Nr. 4). Die ersten 25 ccm des Filtrates gießt man wieder auf das Filter und wiederholt diesen Vorgang während 1 Std., indem man möglichst die ganze Kaolinmenge mit auf das Filter bringt. Man wartet, bis das Filtrat optisch klar ist (eine 1 cm hohe Schicht in einem auf schwarzem Glanzpapier ruhenden Becher-

glase soll das Schwarz bei guter Beleuchtung schwarz, und nicht opalisierend erscheinen lassen). 50 ccm des optisch klaren Filtrates werden alsdann in eine genau gewogene Porzellan- oder Glasschale pipettiert und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird bei 98,5—100° im Heißwasser-, Dampf- oder elektrischen Trockenschrank (nicht in mit Gas beheiztem Trockenschrank) bis zur Konstanz getrocknet, im Exsikkator abkühlen gelassen und gewogen (= Gesamtlösliches).

2. Bestimmung des Nichtgerbstoffgehaltes. Man bedient sich zum Entgerben „leichtchromierten“ Hautpulvers (Herstellung s. w. u.), das mit Chromalaunlösung bereitet wird. Zu einer Menge nassem, chromiertem Hautpulver, die möglichst 6,25 g (6,1—6,4) Trockensubstanz entsprechen soll, werden 100 ccm der Analysen-Gerbstofflösung gegeben und sofort genau 10 Min. in einem Schüttelapparat mit einer Umdrehungszahl von 50—65 pro Min. bewegt. Dann werden Hautpulver und Lösung auf ein trockenes Leinwandstück gegossen, das auf einem Trichter ruht. Nach dem Abtropfen wird mit der Hand abgepreßt und zu diesem Filtrate 1 g Kaolin zugesetzt und gut durchgemischt. Dann wird durch ein Faltenfilter von 15 cm Durchmesser gegossen und das Filtrat so oft zurückgegossen, bis es klar ist. Das Filtrat wird mit der Gelatine-Kochsalzlösung (s. o.) auf etwaig vorhandenen Gerbstoff geprüft, wobei 10 ccm des Filtrates mit 1—2 Tropfen des Reagens keine Trübung geben dürfen. 50 ccm des Filtrates werden wie bei 1 abpipettiert, eingedampft, bei 98,5—100° getrocknet und gewogen. Das so erhaltene Gewicht muß noch entsprechend dem Wassergehalt des Hautpulvers (der besonders zu bestimmen ist, s. w. u.) korrigiert werden. Gesamtlösliches (1), abzüglich Nichtgerbstoff (2) entspricht dem Gerbstoffgehalt.

Chromierung des Hautpulvers. Für jede Nichtgerbstoffbestimmung werden 6,25 g Hautpulver-Trockensubstanz benötigt. Außerdem sind 6 g Hautpulver für die Wasserbestimmung erforderlich. Man durchfeuchtet das Hautpulver mit der 10fachen Menge dest. Wassers während 1 Std. und gibt dann pro 1 g lufttrockenes Hautpulver je 1 ccm der Chromalaun-Stammlösung (s. o.) zu. Man rührt während mehrerer Std. häufig durch und läßt über Nacht stehen. Dann bringt man das chromierte Hautpulver auf reines Leinen- oder Baumwollfiltertuch, läßt abtropfen und preßt ab. Nun wird das Tuch mit dem Hautpulver in einem geeigneten Gefäße mit der 15fachen Menge dest. Wassers (bezogen auf lufttrockenes Hautpulver) übergossen, 15 Min. stehen gelassen, herausgehoben, sofort abtropfen gelassen und auf annähernd 75% Feuchtigkeit abgepreßt. Dieses Waschen, Abtropfenlassen und Abpressen wird noch dreimal wiederholt und zuletzt auf annähernd 73% (72—74%) Wassergehalt abgepreßt. Der Hautpulverkuchen wird nun zerteilt und klumpenfrei durchmischt. In 10 g des nassen, chromierten Hautpulvers wird sofort eine Feuchtigkeitsbestimmung (3—4 Std. im Trockenschrank wie bei 1 bei 98,5—100° trocknen lassen) ausgeführt und der ermittelte Wassergehalt als Korrektur bei 2 angebracht.

3. Bestimmung des Unlöslichen. Das Unlösliche ergibt sich aus der Differenz von Trockengehalt und Gesamtlöslichem (2).

4. Bestimmung der Feuchtigkeit bzw. des Trockengehaltes. Bei festen Stoffen wird 1 g der feingemahlten Probe 3—4 Std. wie bei 1 bei 98,5—100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, dann im Exsikkator 20 Min. abkühlen gelassen und möglichst rasch gewogen. Bei Lösungen werden 50 ccm der gut durchgemischten, gleichmäßig trüben Gerbstoff-

lösung auf dem Wasserbade eingedampft und wie oben bei 98,5—100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5. Bestimmung des Aschengehaltes. Der Aschengehalt wird durch unmittelbares Verglühen der Originalprobe z. B. im Porzellantiegel ermittelt.

Technische Versuche.

Statt bzw. neben den analytischen Prüfungen sind zweckmäßig auch technische Versuche auszuführen. Diese haben sich wie immer an die Praxis und an die jeweilige Bestimmung des Gerbstoffes anzulehnen, so daß man entsprechende Färbe-, Druck- oder Erschwerungsversuche ausführen kann.

Man löst beispielsweise genau gewogene Mengen des zu untersuchen- den und des zum Vergleich dienenden Gerbstoffes (von reinem Tannin etwa 0,5 g) in heißem Wasser, füllt bis zu 500 ccm mit heißem Wasser auf, gibt 10 g Kochsalz in jedes Gefäß und beizt darin je 10 g gut abgekochtes Baumwollgarn 3 Std. lang, während die Flüssigkeit erkaltet; alsdann wird jedes Strängchen für sich gut (und untereinander gleichmäßig stark) abgewunden, ohne zu spülen in ein Becherglas mit 200 ccm basisch schwefelsaurem oder holzsaurem Eisen von 1—2° Bé gebracht und 15—20 Min. lang darin umgezogen. Schließlich wird gespült, getrocknet und die Stärke des Gerbstoffes aus der Tiefe der Färbung beurteilt.

Um zu prüfen, inwieweit der Gerbstoff für helle Farbtöne geeignet ist, bzw. inwieweit die Färbung des Gerbstoffes bei Erzeugung heller Nüancen störend wirkt, wird wie oben mit Gerbstoff gebeizt, mit einem Antimonsalz (Brechweinstein o. ä.) fixiert und mit basischen Farbstoffen in zarten Tönen ausgefärbt, z. B. mit Fuchsin, Methylenblau u. a. Der eine Gerbstoff ist mitunter mehr für blaue, der andere für rote Farben geeignet.

Gerbstoffe, die zur Erschwerung der Seide dienen, wie Catechu, Dividivi, Sumach- und Gallusextrakt werden in anderer Weise geprüft. Manche Gerbstoffe zeigen der Seide gegenüber trotz hohen Gerbstoffgehaltes geringe Affinität. Man prüft hier beispielsweise in der Weise, daß man 100—200% des Gerbstoffes (vom Gewichte der Seide) in dem zwanzigfachen Volumen Wasser löst, auf etwa 95° C erhitzt, die abgekochte, lufttrockene und genau gewogene Seide einbringt, 15 Min. kräftig bewegt und dann 3 Std. bis über Nacht einlegt. Die Seide wird aus dem gänzlich erkalteten Bade herausgenommen, ausgewunden, sehr gut in fließendem, kalten Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur (möglichst bei 65% Luftfeuchtigkeit) getrocknet. Nach 24 Std. wird gewogen und die Gewichtszunahme berechnet. Statt abgezogener, reiner Seide wird man zweckmäßig auch metallisch vorerschwerte Seide verwenden; doch ist hierzu genaue Kenntnis der technischen Arbeitsweise erforderlich¹.

¹ Vgl. a. Heermann, Die Affinität der Gerbstoffe zur Seidenfaser. Färb.-Ztg. 1908, Heft 1.

Zwecks Prüfung des Dekolorierungsgrades von für die Seidenfärberei bestimmten Gerbstoffextrakten wird ähnlich verfahren. Man benützt nur statt ungefärbter Seide am besten zartblau oder zartrosa vorgefärbte Seide und führt nebenbei eine Parallelbeizung mit einem als gut bekannten Typgerbstoff aus. Aus der Trübung der Färbung im Vergleich zu der ungebeizten Seide und zu dem Typgerbstoff wird der Dekolorierungsgrad beurteilt. Eine kolorimetrische Prüfung der Gerbstofffärbung ist nicht maßgebend, da es lediglich auf die fixierbaren Farbstoffe des Gerbstoffes ankommt und diese nicht immer mit der Eigenfärbung des Gerbstoffes Hand in Hand gehen.

Fette und Öle¹.

Einteilung. Je nach Herkunft unterscheidet man pflanzliche und tierische Fette bzw. Öle, die im wesentlichen Ester des Glycerins und höherer Fettsäuren sind. Alle Öle und Fette pflanzlichen Ursprungs enthalten in geringen Mengen (0,1—0,3%, selten mehr) als charakteristischen Bestandteil einen hochmolekularen Alkohol der aromatischen Reihe, das Phytosterin; alle tierischen Fette einen diesem isomeren Alkohol, das Cholesterin, in Mengen von 0,1—0,5%. Die pflanzlichen flüssigen Öle zerfallen in a) nicht trocknende Öle mit einer Jodzahl unter 100 (z. B. Olivenöl, Mandelöl, Erdnußöl), b) halbtrocknende Öle mit Jodzahlen von 100—130 (z. B. Rüböl, Sesamöl, Baumwollsamensöl, Maisöl), c) trocknende Öle mit Jodzahlen von 130—190, charakterisiert durch hohen Gehalt an stark ungesättigten Säuren (Linolsäure, Linolensäure, Eläomargarinsäure). Zu diesen trocknenden Ölen gehören z. B. Leinöl, Hanföl, Mohnöl. Die pflanzlichen festen Fette teilt man in a) Fette mit hohem Gehalt an niedrig schmelzenden und flüchtigen Säuren, z. B. Kokosfett, Palmkernöl, b) Fette mit hohem Gehalt an hochschmelzenden, nichtflüchtigen Säuren, z. B. Dikafett, Malabartal, Muskatbutter. Die tierischen Öle kann man gruppieren in a) Öle von Landtieren, welche vorwiegend Ölsäure enthalten, z. B. Klauenöl, Talg- und Schmalzöl, mit Jodzahlen unter 80, b) Öle von Seetieren (Trane), welche stark ungesättigte Säuren, wie Therapinsäure, Clupanodonsäure u. a. enthalten, z. B. Dorschlebertran, Walfischtran, Robbentran. Die tierischen festen Fette stammen nur von Landtieren und sind z. B. Rindertalg, Hammeltalg, Butterfett.

Untersuchungsverfahren für Fette und Öle.

Man unterscheidet I. physikalische und II. chemische Untersuchungsverfahren.

I. Zu den physikalischen Bestimmungen gehören u. a. diejenigen auf: 1. Äußere Beschaffenheit. Konsistenz, Farbe, Fluoreszenz und Geruch werden in 15 mm weitem Reagensglas, bei festen Fetten in beliebig großen Gefäßen beurteilt. 2. Löslichkeit. Sämtliche Öle und Fette sind in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und — mit Ausnahme von Rizinusöl — auch in Benzin und in Mineralölen leicht

¹ Näheres s. in Sonderwerken, z. B. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. Davidsohn, Untersuchungsmethoden der Öle, Fette und Seifen. Erban, Anwendung von Fettstoffen in der Textilindustrie. Grün, Analyse der Fette und Wachse. Hefter, Technologie der Fette und Öle. Herbig, Öle und Fette in der Textilindustrie. Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstoffe und Fette. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. Marcusson, Die Untersuchung der Fette und Öle. Ubbelohde und Goldschmidt, Handbuch der Öle und Fette. Wizöff, Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie.

löslich. In absolutem Alkohol lösen sich die meisten Fette wenig, mit zunehmender Ranzidität (Fettsäuregehalt) mehr. In jedem Verhältnis in Alkohol völlig löslich sind nur Rizinusöl und Traubenkernöl; erheblich löslich in Alkohol sind Öle und Fette mit niedrigmolekularen Säuren (Kokosfett, Butter u. ä.). 3. Spezifisches Gewicht. Die meist gebrauchten Apparate sind die Aräometer und Pyknometer. Von letzteren sind die von Göckel¹ hergestellten, möglichst mit Eichschein versehenen, für 10 ccm Inhalt sehr zu empfehlen. Dickflüssige Öle werden zur Entfernung der eingeschlossenen Luft $\frac{1}{4}$ Std. auf etwa 50° erwärmt, nötigenfalls im Vakuum vollständig entlüftet und nach Abkühlung gewogen. Für feste und salbenartige Fette sind besondere Apparate konstruiert worden². 4. Schmelz-, Erstarrungspunkt und Titertest (näheres hierüber s. u. Seifen). 5. Tropfpunkt. Hierunter versteht man den Wärmegrad, bei dem ein Tropfen unter seinem eigenen Gewicht von einer gleichmäßig erwärmten Masse des tropfenbildenden Stoffes abfällt. Als „Beginn des Fließens“ wird dabei diejenige Temperatur bezeichnet, bei der die Fettmasse in Form einer Kuppe aus dem Apparat austritt. „Beginn des Abtropfens“ ist die Temperatur, bei welcher der erste Tropfen abfällt. 6. Lichtbrechungsvermögen (Refraktion). Dieses spielt hauptsächlich in der Butter- und Schweineschmalzuntersuchung eine Rolle. 7. Zähigkeit (Viskosität, Flüssigkeitsgrad). Für diese Bestimmung wird meist das Englersche Viskosimeter angewendet. Man stellt das Verhältnis der Ausflußzeiten einer bestimmten Ölmenge und einer gleichen Menge Wasser von 20° fest. Die Viskosität wird in Englergraden (E°) angegeben. 8. Kältepunkt von Ölen. Hierunter versteht man die Temperatur, bei der ein Öl vom flüssigen in den salbenartigen Zustand übergeht. Hat lediglich für die Schmieröluntersuchung Bedeutung. 9. Flammpunkt und 10. Brennpunkt hat vor allem für Brennöl Bedeutung.

II. Chemische Untersuchungen.

1. Wasserbestimmung. a) Qualitative Probe. 3—4 ccm Öl oder eine entsprechende Menge festen Fettes werden nach Holde in einem Reagensglas, dessen Wände man vorher mit dem schwach erwärmten Fett benetzt hat, in einem Ölbad bis 160° erhitzt. Wasserhaltige Öle zeigen bei der Abkühlung Emulsionsbildung an den benetzten Wandungen des Reagensglases; außerdem beobachtet man bei beträchtlichem Wassergehalt Schäumen und Stoßen.

b) Quantitative Bestimmung. Diese erfolgt zweckmäßig nach Marcusson³ durch Destillation mit Xylol oder Benzol und Messen des übergegangenen Wassers. Je nach dem zu erwartenden Wassergehalt werden 20—100 g Fett in einem Literkolben mit 100 ccm Xylol unter Zusatz von einigen Stückchen Bimsstein auf einem Ölbad erhitzt. Das durch einen kurzen Kühler verdichtete Destillat wird in einem 100 ccm fassen-

¹ Zu beziehen durch Dr. H. Göckel, Berlin, Luisenstraße 21.

² S. Marcusson, Die Untersuchung der Fette und Öle, S. 23.

³ Der komplette Apparat ist durch die „Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf“, Berlin N, zu beziehen. Er läßt sich aber leicht im Laboratorium zusammenstellen.

den, nach unten sich verengenden und in $\frac{1}{10}$ ccm geteilten Meßzylinder aufgefangen (s. Abb. 4). Die Fettmenge ist so zu bemessen, daß das Volumen des Wassers höchstens 10 ccm und mindestens einige Zehntel Kubikzentimeter beträgt. Man destilliert das angewandte Xylol fast vollständig ab. Im Kühlerrohr etwa sich noch befindliche kleine Wasserbläschen spült man mit etwas Xylol nach. Den das Destillat enthaltenden Meßzylinder stellt man bis zur klaren Trennung der Xylol- und Wasserschicht in warmes Wasser und stößt die an den Wandungen haftenden Wasserbläschen nach unten. Die Ablesung erfolgt nach Einstellen des Destillates in Wasser von 15° . Die Versuchsdauer beträgt etwa $\frac{1}{2}$ Std. Das Verfahren liefert sehr genaue Ergebnisse, bietet außerdem den Vorteil, allgemein, und zwar auch dann anwendbar zu sein, wenn außer Wasser noch sonstige flüchtige Stoffe, z. B. flüchtige Fettsäuren, ätherische Öle, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff usw. vorliegen. Auch für Seifen, Rotöle und derartige Erzeugnisse ist das Verfahren

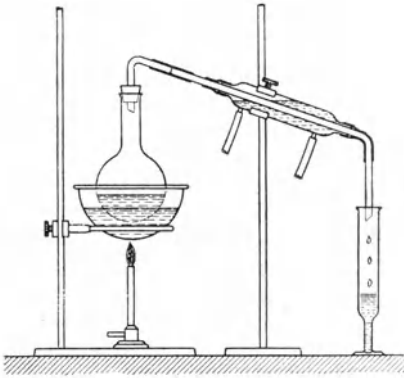


Abb. 4.

sehr zu empfehlen. Um hier das störende Übersäumen zu verhindern, empfiehlt Marcussen einen Zusatz von Oxalsäure oder etwas Kaliumbisulfat.

2. Mechanische Verunreinigungen und Beschwerungsmittel. Fremdkörper, wie Schmutz, Pflanzenteile usw. oder Beschwerungsmittel, wie Stärke, Ton, Kreide u. dgl. bleiben beim Behandeln der Fette mit Benzin ungelöst und werden auf einem gewogenen Filter gesammelt und gewogen. Sind größere Mengen Fremdstoffe zugegen, so empfiehlt sich

die Extraktion im Soxhlet-Apparat, dessen Hülse man vorher bis zum konstanten Gewicht bei 105° getrocknet hat. Rohknochenfette enthalten nach Stadlinger nicht geringe Kalkseifenmengen, die eventuell besonders zu berücksichtigen sind. Über die Bestimmung von Füll- und Beschwerungsstoffen in Seifen s. w. u. unter Seife.

3. Mineralsäuren, freies Alkali. 50—100 g der Probe schüttelt man gut mit dem halben Volumen heißen Wassers und prüft den wässrigen Auszug mit Methylorange. Zu berücksichtigen ist, daß außer freien Mineralsäuren auch wasserlösliche Fettsäuren Methylorange röten können. Bei positivem Ausfall der Probe ist die Mineralsäure durch Fällungsreaktionen oder sonstwie besonders nachzuweisen. Die Menge der freien Säure kann durch Titration des wässrigen Auszuges mit $\frac{1}{10}$ n. Alkali bestimmt werden. Bei genauen Bestimmungen wird die Probe mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, die Auszüge werden vereinigt und titriert.

Freies Alkali in Fetten und Ölen, welches sich fast ausschließlich bei gleichzeitiger Gegenwart von Seifen vorfindet, weist man in alkoholischer oder alkoholisch-ätherischer Lösung mit Phenolphthalein nach. Ein-

tretende Rötung weist auf freies Alkali hin. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch Titration der alkoholisch-ätherischen Lösung mit $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure. Auf geringe Mengen von freiem Ammoniak, welches in sogenannten wasserlöslichen Ölen häufig vorkommt, reagiert Phenolphthalein nicht. Es wird durch Destillation in eine Vorlage von titrierter Säure bestimmt (s. a. u. Ammoniak und -salzen).

4. Atherische Öle, z. B. Rosmarinöl, das dem Olivenöl und den Cottonölen häufig zur Denaturierung zugesetzt wird, oder Terpentinöl, geben sich meist schon durch den Geruch zu erkennen und können durch Destillation mit Wasserdampf vom Öl getrennt werden.

5. Schleim und Eiweiß, welches sich in nicht oder in schlecht raffinierten Ölen gelöst oder fein suspendiert befindet (z. B. in Sulfurölen), wird bestimmt, indem 50—100 g des Öls in einem Becherglase auf 250° erhitzt werden. Dabei scheiden sich die Schleime und Eiweißteile in flockiger Form aus und können vom Öl durch Behandeln mit Benzin in der Kälte getrennt werden. Man sammelt das Unlösliche auf getrocknetem und gewogenem Filter, wäscht aus, trocknet bei 105° und wägt¹.

6. Der Aschengehalt wird, je nach erwarteter Menge, durch Versaschen einer kleineren oder größeren Probe in einem Porzellantiegel bestimmt. Man erhitzt erst mit kleiner Flamme, bis die Oberfläche von selbst weiterbrennt und erhitzt vorsichtig weiter, wenn die Flamme zu erlöschen beginnt. Für genaue Bestimmungen hängt man nach Marcusson über dem Tiegel einen größeren abgesprengten Glastrichter auf, um an dessen Wandungen fortgerissene Ruß- und Aschenteile aufzufangen. Nach Ausbrennen des Öles werden letztere in den Tiegel zurückgebracht und schließlich mit starker Flamme, eventuell vor dem Gebläse oder unter Überleiten von Sauerstoff bis zum Verschwinden der Kohle geglüht, erkalten gelassen und gewogen. Sind bei Glühhitze flüchtige Salze der Alkalien zugegen, so sind diese vor dem starken Erhitzen mit Wasser auszuziehen und die verbleibende kohlige Masse nebst dem verwendeten Filter allein zu Ende zu glühen. Dann bringt man den wässerigen Auszug in eine Schale, verdampft, glüht schwach, wägt und verrechnet beide Teile zusammen als „Mineralstoffe“.

7. Schwefel, Halogen, Stickstoff, Phosphor. Qualitativ prüft man auf diese Elemente in der üblichen Weise mit metallischem Natrium. Quantitativ wird Stickstoff (von Eiweiß in Rohfetten stammend) durch Kjeldahlisieren (s. u. Seidenschwerungen) bestimmt. Schwefel Halogen und Phosphor bestimmt man am besten nach Liebig. Eine Probe wird im Nickeltiegel mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge verseift. Nach Eindampfen bis zur Sirupdicke gibt man etwas festes Kalihydrat, Kalisalpeter und wenig Wasser hinzu, trocknet und erhitzt, bis die Masse weiß wird. Dann löst man in Wasser, säuert an und fällt die gebildeten Säuren, wie Schwefel-, Phosphor- oder Halogenwasserstoffsäure in üblicher Weise. Flüchtige Schwefelverbindungen, die aber selten vorkommen, können hierbei verloren gehen. Gegebenenfalls wird ihre Bestimmung dann nach dem Hempel-Graefeschen Verfahren vorgenommen.

¹ Kalkseifenhaltiges Knochenfett o. ä. wird vorher durch Vorbehandlung mit 5proz. Salzsäure gereinigt.

Äther-Extrakt*¹.

a) Ohne Vorbehandlung mit Salzsäure.

Man löst 3—5 g Fett in 100 ccm Äthyläther, trocknet die nötigenfalls filtrierte (Bestimmung des Ätherunlöslichen) Ätherlösung im Erlenmeyerkolben mit entwässertem Natriumsulfat und filtriert, indem man das Natriumsulfat mehrmals mit entwässertem Äther nachspült. Man treibt die Hauptmenge Äther auf dem Wasserbade ab und entfernt den Rest des Lösungsmittels mit einem Handgebläse (oder Föhn) und erhält nach $\frac{1}{4}$ Std. Gewichtskonstanz, d. i. maximal 0,1% Gewichtsveränderung.

Enthält das Fett flüchtige Fettsäuren (z. B. bei Anwesenheit von Palmkern- oder Kokosfett), so trocknet man nicht über 60°. Leicht oxydierbare Fette (trocknende, halbtrocknende, Trane u. dgl.) werden im Stickstoff- oder Kohlensäurestrom getrocknet. Meist genügt aber auch in solchen Fällen die abgekürzte Trockendauer ohne Benutzung von inertem Gas bzw. ohne Vakuumtrocknung. Der erhaltene Ätherextrakt enthält außer der eigentlichen Fettsubstanz (Neutralfett, Fettsäuren) auch andere ätherlösliche Stoffe (Harze, Naphthensäuren, unverseifbare Stoffe, gegebenenfalls auch Seifen u. a.).

b) Im Extraktionsapparat.

Bei Anwesenheit größerer Mengen Verunreinigungen (schleimiger Substanzen, Stärke, Silikate u. a.) wird der Ätherextrakt durch Extraktion im Soxhlet-, Graefe- oder Besson-Apparat (oder einem ähnlichen Apparate) bestimmt. Die grobzerkleinerte Substanz (5—30 g) wird ohne besondere Vortrocknung in einer Extraktionshülse gewogen und mit Äther erschöpfend extrahiert. Der Extraktionsrückstand ist, mit der halben abgewogenen Menge geglühten Sandes oder Asbestes verrieben, nochmals zu extrahieren. Liegen stark wasserhaltige Stoffe vor, so ist die durch Differenzwägung abgewogene Probe im Mörser mit einer genügenden Menge gebrannten Gipses zu einem möglichst trockenen Pulver zu verreiben, 1—2 Std. stehen zu lassen und quantitativ in die Hülse überzuführen. Die ätherische Lösung wird nach a) weiterbehandelt.

c) Mit Salzsäure-Vorbehandlung.

3—5 g Fett bzw. seifenhaltige Substanzen werden mit ungefähr 10 ccm 25proz. Salzsäure bis zur bleibenden Rotfärbung von Methylorange am Rückflußkühler erwärmt, bis sich das Fett klar abgeschieden hat und keine Emulsion mehr sichtbar ist. Nach dem Abkühlen des Kolbeninhaltes werden 50 ccm Äther durch das Kühlrohr gegossen und damit zugleich die etwa im Kühler kondensierten Fettsäuren in den Kolben gespült. Falls sich durch kurzes Schütteln noch keine klare Fettlösung bildet, wird nochmals gekocht. Die Fettlösung mit dem Sauerwasser wird in einen Scheidetrichter gebracht, das Sauerwasser abgezogen, sobald es sich klar abgesetzt hat, und die ätherische Fettlösung durch wiederholtes Waschen mit 10proz. Kochsalzlösung mineralsäurefrei gewaschen. Mit Rücksicht auf etwaige Gegenwart wasserlöslicher Fettsäuren (Palmkernfett!) und salzsäureunlöslicher Fremdkörper (die leicht

¹ Die mit Sternchen (*) versehenen Verfahren sind Wizöf.-Einheitsmethoden. S. a. Fußnote auf S. 238.

Fett mitreißen) sind die Sauerwässer erschöpfend auszuäthern (Verdampfungsprobe). Sind sonstige, durch Salzsäure schwer angreifbare Beimengungen vorhanden (Erdalkaliseifen, Beschwerungsmittel), so ist die Behandlung nur mit Salzsäure in der Wärme zu wiederholen. Falls durch Emulsionsbildung infolge Anwesenheit emulgierender Stoffe u. ä. keine scharfe Schichtentrennung eintritt, müssen die störenden Anteile durch Filtration unter erschöpfendem Nachwaschen mit Äther entfernt werden.

Die ätherische Lösung wird nach a) weiterbehandelt. Der so erhaltene Ätherextrakt enthält außer den unter a) angegebenen Stoffen auch die als Seifen vorliegenden Fettsäuren.

Unverseifbares*.

Das Verfahren erfaßt die natürlichen unverseifbaren Stoffe sowie die mit gewöhnlichem Wasserdampf nicht flüchtigen organischen Stoffe, wie Mineralöle u. dgl. Besteht Verdacht auf Vorhandensein flüchtiger organischer Stoffe (Benzin, ätherische Öle u. dgl.), so können diese zunächst entfernt und bestimmt werden (Destillation mit Wasserdampf von 30 bis 50 g Substanz in eine graduierte Vorlage, Messung des Volumens, Bestimmung des Siedepunktes, Geruchs usw.), als spez. Gew. wird bei kleinen Mengen 0,8, bei Chlorkohlenwasserstoffen 1,4 angenommen.

a) Bestimmung nach Spitz-Hönig (für gewöhnliche Fette).

5 g Fett oder Ätherextrakt werden mit 12—15 ccm alkoholischer doppeltnormaler Kalilauge etwa 20 Min. unter Rückfluß verseift, mit ebensoviel Wasser versetzt und, falls dabei Ausscheidungen auftreten, nochmals aufgekocht. Die abgekühlte Seifenlösung wird mit etwa 50proz. Alkohol in einen Scheidetrichter gespült und mindestens zweimal mit je 50 ccm Petroläther (S.P. 30—50°, frei von ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen) ausgeschüttelt. Etwaige Emulsionen werden durch Zusatz kleiner Mengen Alkohol oder konzentrierter Kalilauge beseitigt.

Die vereinigten Petrolätherauszüge sind zunächst mit 50proz. Alkohol, dem etwas Alkali zugefügt ist, und dann zur Entfernung mitgerissener Seifenreste wiederholt mit je 25 ccm 50proz. Alkohol zu waschen, bis diesem zugesetztes Phenolphthalein nicht mehr gerötet wird. Die petrolätherische Lösung wird wie beim Ätherextrakt (s. Ätherextrakt, a) weiterbehandelt, jedoch bei einer Trocknungstemperatur von 100°.

b) Bestimmung nach Fahrion (für Trane und Wollfett).

5 g Fett oder Ätherextrakt werden mit 12—15 ccm alkoholischer doppeltnormaler Kalilauge in einer Schale auf dem Sandbade verseift, wobei das Gemisch unter vorsichtigem Erwärmen bis zur Trockne gerührt wird. Die Seife wird mit etwa 50 ccm warmem Wasser unter Nachspülen mit 10 ccm Alkohol in einen Scheidetrichter gebracht. Die abgekühlte Seifenlösung wird mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt und dies ein- bis zweimal mit je 25 ccm wiederholt. Sollten sich die Schichten nicht glatt absetzen, so läßt man einige Kubikzentimeter Alkohol am Rande des Scheidetrichters herabfließen. Die vereinigten Ätherauszüge schüttelt man mit 2 ccm n/2 Salzsäure und 8 ccm Wasser unter Zusatz von Methyl-

orange und entsäuert sie nach dem Abziehen des Sauerwassers mit 3 ccm alkoholischer n/2 Kalilauge und 7 ccm Wasser. Nach einigem Stehen wird die alkoholische Schicht abgezogen und die ätherische Lösung wie oben getrocknet und weiter behandelt.

Gesamtfettsäuren* (einschließlich petrolätherunlöslicher Oxysäuren).

Die nach Abtrennung des Unverseifbaren (s. o.) erhaltenen alkoholischen Seifenlösungen und Waschwässer werden vereinigt und eingedampft, bis der Alkohol völlig verjagt ist, darauf mit heißer verdünnter Salzsäure zersetzt und nach dem Abkühlen im Scheidetrichter bis zur Erschöpfung mit 50—100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser (bei Anwesenheit wasserlöslicher Fettsäuren mit 10proz. Kochsalzlösung) neutral gewaschene Ätherlösung wird bei der Bestimmung des Ätherextraktes (s. d.) weiterbehandelt. Der Trockenrückstand ergibt die Menge der Gesamtfettsäuren (normale und oxydierte Fettsäuren, eventuell Harzsäuren).

Für die Bestimmung der Fettsäuren ausschließlich der petrolätherunlöslichen Oxysäuren und dieser selbst sind von der „Wizöff“ besondere Vorschriften ausgearbeitet.

Chemische Kennzahlen.

Zur Kennzeichnung und Unterscheidung von Fetten und Ölen sind im Laufe der Zeit immer mehr sogenannte Konstanten oder Kennzahlen für bestimmte Öle und Fette aufgestellt worden. Die Ausführung dieser Bestimmungen erfordert Übung in fettchemischen Arbeiten. Nachstehend sollen die wichtigsten dieser Bestimmungen nur kurz in ihren Grundzügen umrissen werden; im übrigen wird auf die Spezialliteratur verwiesen¹.

Vor Ausführung der Bestimmungen sind die Öle bzw. Fette zu reinigen, d. h. von allen Nichtfetten zu befreien. Wasser in geringen Mengen wird durch Erwärmen der Probe mit Alkohol bis zum Verschwinden der Schaumbläschen auf siedendem Wasserbade oder durch Filtration des erwärmten Öles durch ein trockenes Filter, eventuell durch einen Heißwassertrichter entfernt. Hierbei werden auch Fremdstoffe und Beschwerungsmittel, die mechanische Verunreinigungen bilden, auf dem Filter zurückgehalten. Bei größerem Wassergehalt wird die Hauptmenge des Wassers durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade zum Absetzen gebracht und dann im Scheidetrichter oder durch Abhebern entfernt. Nötigenfalls isoliert man das Fett bei vorherrschenden Mengen von mechanischen Verunreinigungen durch Extraktion der Probe mit flüchtigen Lösungsmitteln und durch Verdampfung der letzteren. Die so vorgereinigten Fette können noch fettähnliche Stoffe enthalten, wie Seifen, Harz usw. Auf diese Verunreinigungen ist zu prüfen. Seife wird z. B. durch den hohen Aschengehalt, Harz durch die Morawskische Reaktion (s. w. u.) nachgewiesen. Mit der reinen Fettsubstanz erst werden die chemischen Konstanten ermittelt.

Säurezahl* (Gehalt an freien Fettsäuren).

Die Säurezahl (S.Z.) gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Absättigung der in 1 g Fett enthaltenen Menge freier Fettsäuren

¹ Nachstehend werden in der Hauptsache die von der „Wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung“ e. V., Berlin („Wizöff“) festgelegten „Einheitlichen Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie“ wiedergegeben (mit einem Sternchen gekennzeichnet), s. d. Stuttgart 1927, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.

nötig sind. 1—3 g Substanz werden in 50 ccm genau neutralisiertem Benzol-Alkohol (2:1) oder Äther-Alkohol (1:1) gelöst und mit alkoholischer n/2 Kalilauge bis zur Neutralisation titriert. Bei fettsäurearmen Produkten wird entsprechend mehr eingewogen und mit n/10 Lauge titriert. Als Indikator dient im allgemeinen Phenolphthalein, bei dunkeln Proben Thymolphthalein oder Alkaliblau 6B.

Gegeben:

e = Einwage, a = Verbrauch an n/2 Kalilauge.

Berechnet:

$$\text{S.Z.} = \frac{28,055 \times a}{e}$$

Die Umrechnung auf Prozente freier Fettsäuren geschieht unter Zugrundelage der folgenden Molekulargewichte: Für Kokosfett = 206 (1 S.Z.-Einheit entspricht 0,367% freier Fettsäure), für Palmkernfett = 220 (1 S.Z.-Einheit = 0,392% Fettsäure), für Palmfett = 256 (1 S.Z.-Einheit = 0,456% Fettsäure), für übrige Fette = 282 (entsprechend Ölsäure; 1 S.Z.-Einheit = 0,503% freie Fettsäure).

Verseifungszahl*.

Die Verseifungszahl (V.Z.) gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Verseifung von 1 g Fett nötig sind. Etwa 2 g Substanz und 25 ccm alkoholischer n/2 Kalilauge werden in einem Jenaer Kolben unter Rückfluß und Verwendung von Siedesteinchen $\frac{1}{2}$ Std. im stark siedenden Wasserbade gekocht; bei schwer verseifbaren Fetten oder Gegenwart größerer Mengen unverseifbarer Stoffe fügt man 10—15 ccm Benzol (neutralisiert, thiophenfrei) hinzu und verseift eine weitere halbe Std. In gleicher Weise wird ein Blindversuch ohne Fett angesetzt. Nach beendeter Verseifung wird der Überschuß an Alkalihydroxyd in der warmen Seifenlösung mit n/2 Salzsäure zurücktitriert (Indikator wie oben bei der S.Z.). In gleicher Weise wird der Titer der Blindprobe bestimmt.

Gegeben:

e = Einwage, a = Verbrauch an n/2 Salzsäure in der Blindprobe, b = Verbrauch an n/2 Salzsäure in der Hauptprobe.

Berechnet:

$$\text{V.Z.} = \frac{28,055 \times (a - b)}{e}$$

Esterzahl*.

Die Esterzahl (E.Z.) gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Verseifung der in 1 g Substanz enthaltenen Fettsäureester nötig sind. Bei Abwesenheit innerer Ester oder Anhydride gibt die Esterzahl, d. h. die Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl, einen Maßstab für den Gehalt des Produktes an echtem Neutralfett, d. h. an Fettsäureestern von Glycerin. In technischen Fettsäuren können Säure- und Verseifungszahl zweckmäßig in ein und derselben Einwage hintereinander bestimmt werden.

Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren*.

Das mittlere Molekulargewicht (Mol.Gew.) ergibt sich durch Verseifung (s. u. Verseifungszahl) von etwa 1 g der abgeschiedenen, vom Unverseifbaren befreiten Gesamtfettsäuren.

Gegeben:

V.Z.Gs. = Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren.

Berechnet:

$$\text{Mol. Gew.} = \frac{56,110}{\text{V. Z. Gs.}}$$

Die direkte Berechnung aus den Versuchsdaten ist:

Gegeben:

e = Einwaage an Gesamtfettsäuren, a = Verbrauch an n/10 KOH.

Berechnet:

$$\text{Mol. Gew.} = \frac{10,000 \times e}{a}$$

Berechnung des Gehaltes an freien Fettsäuren, Gesamtfettsäuren und Neutralfett*.

(Auf Grund der Säure-, Verseifungs- und Esterzahl eines Fettes, sowie der Verseifungszahl und des Molekulargewichtes seiner Gesamtfettsäuren.)

Diese Berechnung läßt sich bei Fetten, deren Fettsäuren nur frei oder in Form von Triglyzeriden vorliegen und frei von inneren Estern sowie Anhydriden sind, folgendermaßen durchführen:

Gegeben:

S.Z. = Säurezahl des Fettes, E.Z. = Esterzahl d. F., V.Z. = Verseifungszahl d. F., V.Z.Gs. = Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren, M. = Mol. Gew.

Berechnet:

$$\% \text{ freie Fettsäuren} = \frac{100 \times \text{S.Z.}}{\text{V.Z. Gs.}}$$

$$\% \text{ Gesamtfettsäuren} = \frac{100 \times \text{V.Z.}}{\text{V.Z. Gs.}}$$

$$\% \text{ Neutralfett} = \frac{100 \times \text{E.Z.}}{\text{V.Z. Gs.}} \times \frac{3 \text{ M.} + 38}{3 \text{ M.}}$$

$$\% \text{ Glyzerin} = 0,0547 \times \text{E.Z.}$$

Reichert-Meißl- und Polenske-Zahl*.

Die Reichert-Meißl-Zahl (R.M.Z.) gibt an, wieviel Kubikzentimeter n/10 Alkalilauge zur Neutralisation der aus genau 5 g Fett erhältlichen, mit Wasserdampf flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren nötig sind. Die Polenske-Zahl (P.Z.) gibt an, wieviel Kubikzentimeter n/10 Alkalilauge zur Neutralisation der aus genau 5 g Fett erhältlichen, mit Wasserdampf flüchtigen wasserunlöslichen Fettsäuren nötig sind. Diese beiden Zahlen haben mehr Bedeutung für Speisefette und Butter als für technische Fette und Öle. Es wird deshalb davon abgesehen, die genaue Ausführungsform wiederzugeben.

Azetylzahl*.

Die Azetylzahl (A.Z.) gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Bindung der in 1 g azetyliertem Fett gebundenen Essigsäure erforderlich sind. 6—8 g Fett werden in der doppelten Menge Essigsäureanhydrid 2 Std. im Azetylierungskolben (eingeschliffenes Kühlrohr!) gekocht. Die Mischung wird $\frac{1}{2}$ Std. mit 500 ccm Wasser in einem geräumigen Becherglase gekocht, wobei das Stoßen der Flüssigkeit durch einen langsamen Kohlensäurestrom (Kapillare) verhindert werden kann. Die wässrige Schicht wird abgehebert und das Azetylprodukt nochmals mit frischem Wasser gekocht; im allgemeinen reagiert dann das Wasser schon gegen Lackmus neutral, sonst muß ein drittes Mal 15 Min. lang mit neuem Wasser gekocht werden.

Das geschmolzene Azetylprodukt wird von der Hauptmenge Wasser befreit, in ein feuchtes Filter gegossen und, nachdem das Wasser abgetropft ist, durch ein doppeltes trockenes Filter filtriert. Sowohl vom ursprünglichen als auch vom azetylierten Fett werden die Verseifungszahlen bestimmt (s. o.).

Gegeben:

V_1 = V.Z. des ursprünglichen Produktes,

V_2 = V.Z. des azetylierten Produktes.

Berechnet:

$$\text{A.Z.} = \frac{V_2 - V_1}{1 - 0,00075 V_1}$$

Jodzahl*.

Die Jodzahl (J.Z.) gibt an, wieviel Prozent Halogen, als Jod berechnet, eine Substanz unter bestimmten Bedingungen addieren kann. Zur Bestimmung dient die Methode von Hanuš.

Die Substanzeinwage richtet sich nach der voraussichtlichen Höhe der Jodzahl: 0,1—0,2 g bei J.Z. über 120; 0,2—0,4 g bei J.Z. 60—120; 0,4 bis 0,8 g bei J.Z. unter 60. Die Einwage ist so zu bemessen, daß die zugesetzte Menge Reaktionslösung mindestens das 2,5fache der zur Addition erforderlichen beträgt; weicht bei einer Bestimmung der Halogenüberschuß beträchtlich hiervon ab, so ist die Bestimmung auf Grund des ermittelten Näherungswertes zu wiederholen.

Die in den Jodzahlkolben von 200—300 ccm Inhalt eingewogene Substanz wird in etwa 10 ccm Chloroform oder, wenn möglich, in Eisessig gelöst, mit 25 ccm Jodmonobromidlösung (10 g käufliches Jodmonobromid in 500 g Eisessig) versetzt und im verschlossenen Kolben etwa 15 Min. stehen gelassen. Bei Produkten mit höherer Jodzahl als 120 läßt man etwa $\frac{3}{4}$ Std. einwirken. Ein Blindversuch ist in gleicher Weise anzusetzen.

Nach Zusatz von 15 ccm 10proz. möglichst farbloser Jodkaliumlösung und 50 ccm Wasser wird der Halogenüberschuß unter stetem Umschwenken mit n/10 Thiosulfatlösung zunächst bis zur Gelbfärbung und dann auf Zusatz von Stärkelösung (Blaufärbung) bis zur Farblosigkeit zurücktitriert.

Gegeben:

e = Einwage, a = Verbrauch an n/10 Thiosulfatlösung für die Blindprobe, b = Verbrauch an n/10 Thiosulfatlösung für die Hauptprobe.

Berechnet:

$$J.Z. = \frac{1,269 \times (a - b)}{e}$$

Die neuere Jodzahlmethode nach Margosches, Hinner und Friedemann, ebenso wie das bromometrische Jodzahlverfahren von Kaufmann sind von der „Wizöff“ noch nicht ausreichend nachgeprüft, so daß über diese Verfahren erst später Beschluß gefaßt werden kann.

Jodzahl nach Hübl. Von festen Fetten werden etwa 0,5 g, von flüssigen 0,2 g in eine $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ l-Glasstöpselflasche gebracht, in 20 ccm Chloroform gelöst und zu dieser Lösung 25, bei trocknenden Ölen 30 ccm Hüblscher Jodlösung (Herstellung s. S.13) zugesetzt. Dann schüttelt man um und überläßt die Flüssigkeit, vor direktem Sonnenlicht geschützt, etwa 24 Std. der Ruhe. Gleichzeitig wird ein blinder Versuch, ohne Fett, in gleicher Weise angesetzt, um den veränderlichen Titerwert der Jodlösung festzulegen. Der Jodüberschuß muß mindestens 50% der erforderlichen Menge betragen. Ist deshalb die Reaktionslösung nach mehreren Std. oder nach beendeter Reaktion nicht stark braun gefärbt, so ist weitere Jodlösung zuzusetzen. Nach 24 Std. setzt man zu jeder Probe 20 ccm einer 10proz. Jodkaliumlösung und 100—150 ccm Wasser zu. Scheidet sich hierbei ein roter Niederschlag von Jodquecksilber aus, so war die zugesetzte Menge Jodkali ungenügend, und es ist bis zur Lösung des Niederschlages weiteres Jodkali zuzugeben. In beiden Ansätzen (Probe und Blindversuch) wird nun der Gehalt an wirksamem Jod durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ n. Thiosulfatlösung, gegen Ende unter Zusatz von Stärkelösung, ermittelt. Die Differenz zwischen dem so bestimmten Jodgehalt der Probe und des Blindversuchs gibt die von der angewandten Fettmenge absorbierte Menge Jod an. Man berechnet, wieviel Gramm Jod von 100 g Fett aufgenommen worden sind und erhält so die Jodzahl des Fettes. Alte Jodlösungen nach Hübl werden leicht zu unwirksam; man soll im allgemeinen die Jodlösung nur so lange benutzen, als 25 ccm derselben beim Blindversuch noch mindestens 35 ccm $\frac{1}{10}$ n. Thiosulfatlösung beanspruchen. Beispiel: Einwage = 0,1996 g Olivenöl; verwendete Jodlösung = 25 ccm; zurücktitriert = 24,20 ccm Thiosulfatlösung, Verbrauch für 25 ccm Hübl-Lösung beim Blindversuch = 37,35 ccm Thiosulfatlösung; das absorbierte Jod entspricht also = 13,15 ccm Thiosulfatlösung; 1 ccm Thiosulfatlösung = 0,01197 g Jod; mithin entsprechen 13,15 ccm Thiosulfatlösung = 0,1564 g Jod; demnach beträgt die Jodzahl = 0,1564 : 0,1996 = 78,9.

Jodzahl nach Wijs. Wijs kürzt die Versuchsdauer durch Verwendung einer Lösung von Jodmonochlorid in Eisessig ab. 9,4 g Jodtrichlorid und 7,2 g Jod werden in warmem Eisessig gelöst und mit Eisessig zu einem Liter aufgefüllt. Statt Chloroform wird Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Die übrige Versuchsausführung ist die gleiche wie bei Hübl, nur ist die Reaktion nach $\frac{1}{2}$ —2 Std. beendet. Ein Blindversuch ist nicht nötig. Die nach dem Wijsschen Verfahren erhaltenen Werte fallen meist um einige Einheiten höher, bei manchen Fetten bis zu 34 Einheiten höher aus.

Hexabromidzahl.

Die Hexabromidzahl bezeichnet die nach konventionellem Verfahren aus 100 g Fettsäuren gefällte Menge Alpha-Linolensäure-Hexabromid, ausgedrückt in Gramm. Das Verfahren kommt für Textillaboratorien weniger in Betracht.

Qualitative Reaktionen zur Erkennung der Fettart*.

Reaktion auf frische Pflanzenfette. 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure werden mit 0,1 g fein gepulvertem Natriummolybdat im Schüttelzylinder kräftig 2 Min. geschüttelt. Mit 1 ccm dieses Reagens (das

nach 5 Min. und dann nur $\frac{1}{2}$ Std. gebrauchsfähig ist) wird die Lösung von 5 ccm Öl in 10 ccm Äther in einem trockenen Reagensglas unterschichtet. Nach kurzem tüchtigem Durchschütteln setzt sich unten eine gelb- bis dunkelgrün, mitunter dunkelblau (Cottonöl) gefärbte Schicht ab. Tierische Fette geben höchstens gelbliche Färbung. Im allgemeinen sind frische und chemisch nicht veränderte Pflanzenfette von 10% aufwärts nachweisbar; ranzige oder chemisch gebleichte Fette geben die Reaktion nicht.

Reaktion auf Cottonöl (modifizierte Halphensche Reaktion). Je 2 ccm Öl und 1proz. Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff-Pyridin (1:1) werden unter Rückfluß in einem Bade von etwa 115° erhitzt; unter dem Bade ist die Flamme möglichst zu löschen. Bei Anwesenheit von mehr als 1% Cottonöl färbt sich das Gemisch in kurzer Zeit rot; falls nach 5 Min. keine Färbung eingetreten ist, wird die Schwefel-lösung erneuert. Stark erhitzte und gebleichte Fette geben diese Reaktion schwach oder gar nicht. Fette von Tieren, die mit Baumwollsaatkuchen gefüttert wurden, können die Reaktion geben. Kapok- und Baobaböl zeigen ebenfalls die Reaktion; jedoch geben ihre Fettsäuren (5 ccm geschmolzen und getrocknet) mit 5 ccm absolut-alkoholischer 1proz. Silbernitratlösung beim Schütteln in der Kälte intensiv braune Färbung, während die Fettsäuren des Cottonöls höchstens schwach reduzieren.

Prüfung auf Sesamöl („Sesamol-Reaktion“ oder modifizierte Baudouinsche Reaktion). 5 g Fett werden in 5 ccm Petroläther gelöst und mit 0,1 ccm alkoholischer 1proz. Furfuollösung und 5 ccm Salzsäure (1,19) $\frac{1}{2}$ Min. geschüttelt. Mehr als 1% Sesamöl geben sich durch Rotfärbung der Säureschicht zu erkennen; eventuell sind auch noch 0,5% durch eine Rosafärbung erkennbar. Bei Abwesenheit von Sesamöl zeigt sich höchstens gelbe oder braungelbe Färbung. Falls sich schon Salzsäure (1,125) beim Schütteln mit der Fettprobe durch vorhandene Teerfarbstoffe rot färbt, ist das Öl durch die Soltsiensche Reaktion zu prüfen. Soltsiensche Reaktion: Ist in Zweifelfällen auszuführen, da gewisse Olivenöle positive Sesamolreaktion geben, ferner bei ranzigen Fetten und bei mit Teerfarbstoffen gefärbten Ölen. 1 Vol. Fett, 2 Vol. Benzin (S.P. $70-80^{\circ}$) und 1 Vol. frisches Bettendorfsches Reagens (5 T. festes Zinnchlorür und 3 T. konzentrierte, mit Salzsäuregas gesättigte Salzsäure) werden durchgeschüttelt und in Wasser von 40° getaucht. Nach dem Absetzen der Zinnchlorürlösung wird das Reagensglas in Wasser von 80° gebracht, so daß möglichst die Benzinschicht aus dem Bade herausragt und nicht siedet. Bei Gegenwart von Sesamöl färbt sich die untere Schicht rot.

Prüfung auf Rizinusöl (Kalischmelze). Eine Probe Öl wird mit einem erbsengroßen Stückchen Kaliumhydroxyd in einer Nickelschale allmählich erhitzt und durchgeschmolzen. Ein charakteristischer Geruch (Oktylalkohol) läßt schon Rizinusöl erkennen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und die Lösung direkt mit überschüssiger Magnesiumchloridlösung zur Fällung der Fettsäuren versetzt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure die für Rizinusöl charakteristische Sebazinsäure kristallinisch aus.

Probe auf Erdnußöl, Cottonöl, Sesamöl und Rüböl in Olivenöl.

0,6—0,7 ccm Öl werden mit 5 ccm alkoholischer n/2 Kalilauge (Alkohol 96proz.) im graduierten Reagensglas 2 Min. gekocht; der verdampfte Alkohol wird ergänzt. Bei Gegenwart von viel Erdnuß-, Rüb-, Cotton- oder Sesamöl wird die alkoholische Seifenlösung bei Zimmertemperatur breiig bis gallertartig fest. Merkliche Mengen (z. B. bis zu 10—12% herab) dieser Öle (insbesondere Erdnußöl) verraten sich im Olivenöl, Mohnöl u. dgl. durch flockige Niederschläge, wenn die alkoholische Seifenlösung 15 Min. auf Zimmertemperatur gehalten wird; bei Rizinusöl ist die Seifenlösung in Eiswasser zu stellen. Klarbleiben der Seifenlösung deutet auf Abwesenheit von Erdnuß-, Rüb-, Cotton- und Sesamöl. Bei positivem Ausfall der Reaktion werden Cotton- und Sesamöl durch die charakteristischen Farbreaktionen (s. o.), Rüböl durch die strahlige Struktur der Seifenmasse, eventuell durch niedriges spez. Gew. und niedrige Verseifungszahl erkannt. Sind die Ergebnisse der Prüfungen auf Rüböl, Cotton- und Sesamöl negativ, so rührt die feste Ausscheidung in der alkoholischen Seifenlösung von Erdnußöl her. Die Probe gilt nur für reine, von unverseifbaren Zusätzen freie fette Öle (nicht feste Fette).

Nachweis gehärteter Fette.

Gehärtete Fette an sich sind vielfach schon durch ihren charakteristischen (blumigen) Härtungsgeruch zu erkennen; in Mischung mit anderen Fetten gleicher Konsistenz (namentlich Talg) ist ihr Nachweis häufig sehr schwierig. Er gelingt nicht immer durch die einfache Prüfung auf Nickel, da die Katalysatorsubstanz meist sorgfältig entfernt ist. In diesem Falle ist die Isoölsäureprobe heranzuziehen.

a) Nickelprobe. Möglichst 50—100 g Fett werden mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure $\frac{1}{2}$ Std. im Wasserbade erwärmt, hierbei öfters stark umgeschüttelt und dann durch ein feuchtes Filter in eine Porzellanschale filtriert. Der Eindampfungsrückstand wird mit etwas Salzsäure aufgenommen, stark ammoniakalisch gemacht und darauf mit einer Messerspitze Bleisuperoxyd, einigen Tropfen Natronlauge und 8—10 ccm 1proz. Dimethylglyoximlösung versetzt. Das bis zum Kochen erhitzte Gemisch wird filtriert. Je nach der vorhandenen Nickelmenge ist das Filtrat mehr oder weniger rot gefärbt. Ein gelblicher Stich kann von organischen Zersetzungsprodukten herrühren.

b) Isoölsäureprobe. Für gehärtete Fette charakteristisch ist der relativ hohe Gehalt an festen ungesättigten Fettsäuren, besonders Isosäuren, und die hierdurch bedingte höhere Jodzahl der nach der Bleisalz-Alkoholmethode abgeschiedenen festen Säuren. Aus dem Fett werden 2—3 g Gesamtfettsäuren (s. u. Gesamtfettsäurebestimmung) abgeschieden, in heißem 95proz. Alkohol gelöst und mit einer heißen Lösung von etwa 1,5 g Bleiazetat in 95proz. Alkohol versetzt. Das Gemisch von etwa 100 ccm Inhalt wird langsam erkalten gelassen und bleibt am besten über Nacht stehen. Die über den Bleiseifen stehende klare Flüssigkeit soll noch Blei enthalten (Prüfung mit Schwefelsäure), sonst muß nochmals Bleiazetatlösung zugesetzt werden. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit 95proz. Alkohol gewaschen, bis das Filtrat

klar abläuft. Man spült ihn dann mit etwa 100 ccm Alkohol in ein Becherglas, setzt 0,5 ccm Eisessig dazu, erhitzt zum Sieden und läßt auf 15° abkühlen. Die wie oben abfiltrierten und gewaschenen Bleiseifen werden wieder in das Becherglas gebracht und mit Äther vom Filter abgespült. Aus den Bleisalzen werden mit verdünnter Salpetersäure die festen Fettsäuren abgeschieden und in üblicher Weise ausgeäthert. Die Jodzahl dieser Säuren liegt bei natürlichen Fetten meistens zwischen 1 und 2, bei Talg bis 5 hinauf, dagegen bei gehärteten Fetten von schmalz- bis talgartiger Konsistenz wenigstens um 20 herum, jedoch auch bis 50 und darüber. Eine Jodzahl über 9 spricht für die Anwesenheit von gehärteten Fetten.

Olein.

Von freien Fettsäuren wird hauptsächlich Olein verwendet, und zwar als Ausgangsmaterial für Seifen, Spinnשמälzen (Schmälzölen), Walkölen u. dgl. Da Olein eine besondere Stellung unter den Fetten einnimmt, sei es nachfolgend besonders besprochen.

Olein (Elain, Stearinöl).

Der Hauptbestandteil des Oleins ist die ungesättigte Fettsäure Ölsäure, $C_{17}H_{33}COOH = 282,3$. Die reine Ölsäure hat den Erst.P. von 40° und den Schm.P. von 14°. Die durch Fettspaltung gewonnene technische Ölsäure oder das Olein zeigt einen Erst.P. von 0—10° und einen Schm.P. von 8—15° sowie die Jodzahl von 70—90. Die technischen Oleine sind blond, gelb bis dunkelbraun und werden vorzugsweise für die Seifenfabrikation, als Wollשמälzmittel, zu Walkölen, Appreturen u. dgl. verwendet. Man unterscheidet im Handel das Saponifikatolein (ohne Destillation gewonnen) und das Destillatolein (durch Destillation gewonnen). Ersteres enthält mehr Neutralfett, aber weniger Kohlenwasserstoffe (Unverseifbares), letzteres mehr Kohlenwasserstoffe, Oxysäuren und Laktone, dagegen wenig oder kein Neutralfett. Doppelt dest. Olein ist gelblich-weiß bis dunkelgelb; es soll frei von Kohlenwasserstoffen und Neutralfett sein und mindestens 99% freie Fettsäuren enthalten. „Seifenolein“ ist keine eindeutige Bezeichnung und ist meist ein gutes Destillat oder eine Mischung von Destillat und Saponifikat. Die Destillatoleine haben in der Textilindustrie die Saponifikatoleine fast vollständig verdrängt.

Für die Textilindustrie von Wichtigkeit ist, daß das Olein nicht zu dunkel ist, nicht unangenehm riecht, leicht emulgierbar und auswaschbar ist, keinen zu hohen Gehalt an Neutralfett, an Unverseifbarem und an gesättigten Fettsäuren aufweist. Die Menge der letzteren soll so gering sein, daß bei normaler Temperatur keine Ausscheidungen auftreten. Zu erwähnen ist noch, daß nach Herbig die Oleine sehr oft mit Mineralöl, Harzölen und den sogenannten Wollölen verfälscht werden. Die Kohlenwasserstoffe der Wollfettöle geben die Liebermannsche und die Hager-Salkowskische Farbenreaktionen (s. S. 262). Harzöle werden nach der Morawskischen Reaktion (s. u. Seifen) nachgewiesen. Stiepel hält auch noch die Bestimmung der Laktone für notwendig, ohne daß diese im allgemeinen bestimmt werden. Die Bestimmung von

Erst.P. und Schm.P. ist nahezu wertlos. Mitunter enthalten Oleine Eisen (aus Eisenfässern herrührend). Man schüttelt eine Probe Olein mit verdünnter Schwefelsäure und prüft die wässrige Schicht in üblicher Weise mit Ferrozyankalium o. dgl. Die Gesamtmenge von Wasser und Schmutz darf 2% nicht übersteigen. Schließlich wird von gutem Olein verlangt, daß bei normalem Arbeiten keine Selbstentzündungsfahr (der mit ihm geschmälzten Textilien) besteht. Dementsprechend ist die chemische und physikalische Untersuchung des Oleins auszuführen. Man untersucht das Olein u. a. auf:

1. Unverseifbares (s. u. Fetten S. 243).
2. Freie Fettsäuren (s. u. Säurezahl S. 244).
3. Verseifungszahl (s. u. Fetten S. 245).
4. Neutralfett (s. u. Esterzahl S. 245).
5. Selbstentzündlichkeit (s. w. u.).

Durch zahlreiche Untersuchungen sind Grenzwerte der Kennzahlen festgestellt worden¹, doch schwanken diese vielfach innerhalb weiter Grenzen. Insbesondere was die Jodzahl anbetrifft, sind die Ansichten der Fachleute noch vielfach widersprechend. Stadlinger fand beim Vergleich eines erstklassigen holländischen Destillationsoleins (Marke „Gouda“) und eines führenden deutschen Destillatoleins (Marke „Motard“) folgende Werte, die als Normalzahlen für Ia Destillatolein angesehen werden können.

Olein	Säurezahl	Vers.-Zahl	Esterzahl	Jodzahl	Unverseifb.	Refraktion 40°	Mackey- zahl
„Gouda“	179	187	8	82,5	4,8	43,6	96
„Motard“	195	200	5	87	4,5	45,0	97

Selbstentzündlichkeit.

Am schwierigsten bei der Beurteilung der Oleine ist die einwandfreie Feststellung, ob mit Oleinen oder Oleinersatzstoffen (Wollschmälzmitteln) geschmälztes Fasermaterial, z. B. Wolle, selbstentzündlich ist, also das Material feuergefährlich ist. Zur Beurteilung der Feuergefährlichkeit hat man lange Zeit nur die Jodzahlen herangezogen; später kam die Mackey-Prüfung (s. w. u.) dazu. Neuere Untersuchungen haben aber gelehrt, daß die Jodzahl, die im allgemeinen nicht wesentlich über 90 liegen soll, nicht allein ausschlaggebend ist, weil sie von drei Faktoren abhängig ist: von der Menge a) gesättigter Fettsäuren, b) Ölsäure und c) mehrfach ungesättigter Fettsäuren und die Jodzahl bei wechselnden Mengen dieser Bestandteile gleich hoch sein kann, während für die Feuergefährlichkeit die Menge der mehrfach ungesättigten Fettsäuren (vor allem der Linolsäure) verantwortlich zu machen ist. So

¹ Herbig, Die Öle und Fette in der Textilindustrie. Stadlinger, Ztschr. ges. Text. 1923, Nr. 10; Ztschr. Dtsch. Öl- und Fettind. 1923, S. 129 u. 147. Stiepel, Seifensied.-Ztg. 1923, S. 228; Ztschr. Dtsch. Öl- und Fettind. 1925, Nr. 17. Naphtali, Ztschr. Dtsch. Öl- und Fettind. 1924, S. 619. Kehren, Mell. Textilb. 1926, S. 441, 525, 619, 699, 783, 857, 953; 1927, S. 152. Oestermann, Leipz. Mon. Text. 1928, S. 162, 210, 258.

kann ein Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren (z. B. Linolsäure) bei entsprechend geringerem Ölsäuregehalt und einem entsprechenden Mehrgehalt an gesättigten Bestandteilen durch die Jodzahl leicht ein feuerungsfähliches Produkt vortäuschen. Auch die Mackey-Zahl befriedigt nicht immer; besser in Verbindung mit der Jodzahl. Nach neueren Untersuchungen von H. Kaufmann scheint man dem Problem durch die Bestimmung der Rhodanzahl in Verbindung mit der Jodzahl wesentlich näher gekommen zu sein.

Mackey-Zahl¹.

Die Mackey-Zahl zeigt die Temperatursteigerung geschmälzter Baumwolle im Mackey-Apparat an. Der Apparat (s. Abb. 5) besteht aus einem zylindrischen Wasserbade, dem Deckel mit den Luftein- und Ableitungsrohren A und B und dem mittels Schraube befestigten Thermometer D, sowie einem Zylinder C aus Drahtgaze, der auf die kegelförmige Erhöhung des Gefäßbodens gesetzt wird. Man tränkt 7 g reine Baumwollwatte mit 14 g des zu prüfenden Öles und krepelt die Watte sorgfältig von Hand, damit das Öl ganz gleichmäßig verteilt ist. Die geölte Baumwolle wird in den Drahtzylinder um das Thermometer gestopft, so daß sie bis 12 cm über den Gefäßboden reicht. Hierauf bringt man das Wasser im Wasserbade zum Kochen, setzt den Drahtzylinder auf den Konus, zieht den Deckel über das Thermometer und justiert es durch Anziehen der Schraube.

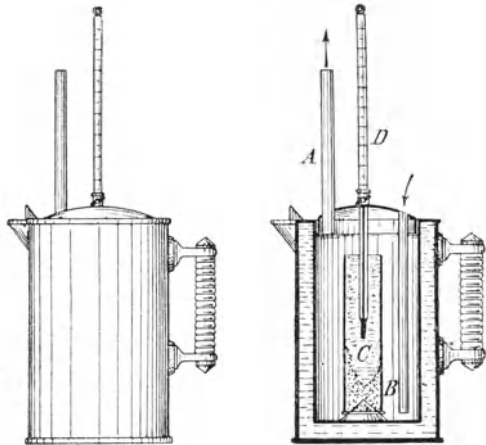


Abb. 5.

Das Thermometer läßt man so weit herausragen, daß eine zu diesem Zwecke auf seiner Skala angebrachte Marke gerade noch sichtbar ist. Das Wasser wird im Sieden gehalten und die Temperatur mindestens 1 Std. beobachtet. Steigt sie in dieser Zeit auf 100°, so soll das Öl feuerungsfählich sein; steigt sie in dieser Zeit auf 150°, so bricht man den Versuch ab, weil sich die Baumwolle entzünden könnte. Übereinstimmender sollen die Versuche sein, wenn man durch den Apparat pro Min. 2 l Luft durchleitet.

Der Wert der Mackey-Zahl wird verschieden beurteilt. So lehnt z. B. Herbig die Mackey-Probe ab; Stadlinger beurteilt sie im allgemeinen günstig, betont aber, daß während des Versuches Feuchtigkeit

¹ Mackey, Journ. Soc. Chem. Ind. 1896, S. 90. S. a. Kißling, Ztschr. ang. Chem. 1895, S. 44. Lippert, Ztschr. ang. Chem. 1897, S. 14. Schaper, Chem. Ztg. 1919, S. 401. Kehren, Mell. Textilb. 1926, S. 441, 525, 619, 699, 783, 857, 953; 1927, S. 152. Herbig, Mell. Textilb. 1927, S. 796.

sorgfältig auszuschließen ist, da andernfalls plötzliche Temperatursteigerung möglich ist. In der Praxis ist aber gerade bei Zutritt von Wasserdampf Selbstentzündung beobachtet worden. Zu bemerken ist noch, daß die Mackey-Zahlen durch bestimmte katalytisch wirkende Verunreinigungen (Eisenseife, Manganharzseife, Trockner u. dgl.) wesentlich erhöht werden können. Umgekehrt wirken Betanaphthol, Schwefel u. a. Stoffe antikatalytisch und erniedrigen die Mackey-Zahl¹ und die Feuergefährlichkeit der Schmelzmittel.

Mackey fand für verschiedene Fette u. dgl. folgende Mackey-Zahlen:

Art des Fettes	Nach 1 Std.	Nach 75 Min.	Nach 90 Min.
Neutr. Olivenöl	97—98 ⁰	100 ⁰	101 ⁰
Olivenöl mit 1% freier Fettsäure . .	98 ⁰	102 ⁰	104 ⁰
Olivenölfettsäure	102—114 ⁰	135—177 ⁰	208 ⁰
Cottonöl.	112—139 ⁰	177—242 ⁰	194—282 ⁰
Leinöl.	—	243 ⁰	—

Nach Kehren ist ein nur 20% Cottonölsäure haltendes Olein der Jodzahl 85 hochfeuergefährlich. Nach Jamieson und Baughman enthält Cottonöl als ungesättigte Bestandteile 30,5% Ölsäureglyzerid und 44,8% Linolsäureglyzerid, während die Anwesenheit von nur 10% der letzteren Fettsäure schon bedenklich ist. Bei Leinöl genügen bereits 5%, um feuergefährlich zu sein. Dabei würde ein von Kehren bereitetes 10% Leinöl enthaltendes Olein, das sehr feuergefährlich ist, auf Grund der Jodzahl von 86,8 nicht zu beanstanden sein. Solche Fälle beweisen die Anfechtbarkeit der Mackey-Zahl (s. a. w. u. bei Rhodanzahl von Kaufmann). Bei verschiedenen technischen Oleinen fand Kehren nach 1½ Std. folgende Mackey-Zahlen: 101⁰ (Pfaulein), 104⁰ (Destillatolein, Overbeck & Sohn), 100⁰ (Sternolein, Rehmsdorf), 99⁰ (Hammonia-Destillatolein).

Rhodomometrische Methode von H. Kaufmann.

Unter „Rhodanzahl“ versteht H. Kaufmann² die Menge Rhodan, ausgedrückt in der äquivalenten Menge Jod, die von 100 g Fett verbraucht wird. Der Unterschied zwischen Jodzahl und Rhodanzahl zeigt den Gehalt an ungesättigten Säuren an. Je kleiner dieser Unterschied ist, desto geringer ist die Selbstentzündlichkeit des Oleins. Je näher beide Werte an 89,9 (theoretische Jodzahl der Ölsäure) heranreichen, desto feuergefährlicher ist das Olein.

Das neue, sehr zukunftsreiche Verfahren von Kaufmann beruht auf der interessanten Tatsache, daß Ölsäure (und Fettsäuren mit einer ungesättigten Bindung der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O_2$) in gleicher Menge freies Rhodan (Di-Rhodan, $(SCN)_2$) anlagert wie es Jod an-

¹ Vgl. a. Oestermann, Leipz. Mon. Text. 1928, S. 162, 210, 258.

² H. Kaufmann, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharm. Ges. 1925, S. 675; Ztschr. ang. Chem. 1928, S. 19, 629, 1046; 1929, S. 20, 73 usf. Seifensied.-Ztg. 1928, Nr. 35. Stadlinger, Chem. Ztg. 1927, S. 667, 686, 706.

lagert¹, während Fettsäuren von zweifach ungesättigter Bindung, wie Linolsäure (und Fettsäuren der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}O_2$), nur halb so viel Rhodan anlagern wie Jod. Gesättigte Fettsäuren, wie Palmitinsäure (und Fettsäuren der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O_2$) lagern weder Rhodan noch Jod an. Dadurch wird eine neue Kennzahl geschaffen, die geeignet ist, in bestimmten Fällen die Zusammensetzung der ungesättigten Bestandteile von Ölen zu ermitteln. Die Jodzahl ermöglicht nämlich nur die Aufstellung von zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten und infolgedessen nur die Analysierung eines aus zwei Komponenten (entweder eines gesättigten und ungesättigten Anteiles oder zweier gesättigter Anteile) bestehenden Gemisches. Die rhodanometrische Zahl gestattet die Einführung einer dritten Gleichung, somit die Berechnung einer dritten Unbekannten. Man kann so mit Hilfe der Rhodanzahl die Zusammensetzung von Gemischen bestimmen, die aus zwei ungesättigten und einem gesättigten Bestandteil oder aus drei ungesättigten Bestandteilen bestehen. Beispielsweise sei die Aufgabe gestellt, die quantitative Zusammensetzung eines Gemisches zu bestimmen, welches aus Linolsäure, Ölsäure und Palmitinsäure besteht. Das Gemisch habe z. B. die gewöhnliche Jodzahl (nach Hanuš, Hübl u. a. Methoden bestimmt) von 110,362 und die rhodanometrische Jodzahl (nach Kaufmann) von 62,373. Die einzelnen Komponenten haben die Jodzahlen (die bekannt sein müssen):

	Jodzahl	Rhodanzahl
Linolsäure	181,09	90,545
Ölsäure	89,9	89,9
Palmitinsäure	0	0

Enthält das Gemisch x% Linolsäure, y% Ölsäure und z% Palmitinsäure, so haben wir die drei Gleichungen mit drei Unbekannten:

$$\begin{aligned} \text{I. } & x + y + z = 100, \\ \text{II. } & 1,8109x + 0,899y + 0z = 110,362, \\ \text{III. } & 0,90545x + 0,899y + 0z = 62,373. \end{aligned}$$

Hieraus berechnet sich x zu 53, y zu 16 und z zu 31, d. h. das Gemisch besteht zu 53% aus Linolsäure, zu 16% aus Ölsäure und zu 31% aus Palmitinsäure. Unter z können natürlich mehrere gesättigte, unter y mehrere ungesättigte Säuren (deren Jod- und Rhodanzahlen identisch sind) zusammengefaßt werden. Nur die Jod- und Rhodanzahlen von mehrfach ungesättigten Fettsäuren weichen voneinander ab. Der annähernde Gehalt an freien, gesättigten Säuren ergibt sich auch direkt, wenn man die Rhodanzahl mit dem Faktor 1,108 multipliziert und von 100 abzieht. Für die Berechnung der gesättigten Fettsäureglyzeride nimmt man den Faktor 1,158² und zieht von 100 ab.

Herstellung der Rhodanlösung nach Kaufmann (Rhodan-Eisessiglösung). Zur Anlagerung von Rhodan an die Fette und Öle ver-

¹ Freies Rhodan wirkt halogenartig, gewissermaßen wie ein milde wirkendes Brom und macht Jod aus Jodkalium frei. Schm.P. — ²⁰, zerfließlich, leicht zersetzlich.

² H. Kaufmann, Chem. Ztg. 1928, S. 469; Ztschr. ang. Chem. 1928, S. 1046.

wendet Kaufmann eine wasserfreie $n/10$ bis $n/20$ Lösung von Rhodan in Eisessig, welcher vorher durch Destillation über Phosphorpentoxyd¹ völlig entwässert wird (auf 1 kg Eisessig 100 g P_2O_5). Die Fraktionen von 118—120, die praktisch wasserfrei sind, werden aufgefangen und zur Bereitung der Rhodan-Eisessiglösung verwendet. Zum Aufbewahren des entwässerten Eisessigs und der fertigen Eisessig-Rhodanlösung dürfen nur Flaschen mit gutem Schliff verwendet werden, da Feuchtigkeit die Lösung zersetzt. Flasche I enthält die Hälfte des Eisessigs und die auf die gewünschte Normalität berechnete Menge Brom mit einem kleinen Überschuß von etwa 5% (für $n/10$ Rhodanlösung also etwa 8,4 g Brom). Flasche II enthält die andere Hälfte Eisessig und die der berechneten Menge Brom entsprechende, im Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknete Menge „Bleirhodanid Kahlbaum“ mit etwa 50% Überschuß (also für die $n/10$ Rhodanlösung etwa 25 g Bleirhodanid Kahlbaum). Die Bromlösung wird in kleinen Portionen unter ständigem Umschütteln zu dem in Eisessig suspendierten Bleirhodanid gegeben. Zuletzt wird Flasche I mit einigen Kubikzentimetern des Inhaltes von Flasche II nachgespült, die Spülflüssigkeit in Flasche II zurückgegossen und nochmals bis zur Entfärbung durchgeschüttelt. (Bei schnellem Arbeiten ist Kühlung, doch nicht bis zur Erstarrung des Eisessigs, notwendig.) Nach dem Absitzenlassen der aus dem überschüssigen Bleirhodanid und dem gebildeten Bleibromid bestehenden Suspension wird durch ein Faltenfilter filtriert, das vorher sorgfältig getrocknet worden ist. Die so erhaltene Lösung von Rhodan in Eisessig soll wasserhell sein und keine Rosafärbung zeigen (andernfalls sind Spuren Eisen zugegen, die als Katalysatoren zersetzend wirken). Die Lösung wird im Dunkeln und sehr gut verschlossen aufbewahrt. Der Rückgang des Titers ist dann geringfügig.

Bestimmung des Titers der Rhodan-Eisessiglösung. Man gibt 25—30 ccm der Rhodanlösung zu Jodkaliumlösung (nicht umgekehrt!), wobei ein Überschuß des letzteren von 50% genügt. (Beim Verdünnen der Rhodanlösung mit wasserfreiem Eisessig, z. B. auf $n/20$ Normalität, ist der Titer neu zu bestimmen.) Das hierbei ausgeschiedene Jod wird mit $n/10$ Thiosulfatlösung in üblicher Weise titriert.

Bestimmung der Rhodanzahl in Fetten und Ölen. Als Lösungsmittel dient Eisessig. Etwa 0,1—0,2 g (je nach ungefährender Jodzahl, s. a. u. Jodzahl) der vorher wasserfrei getrockneten Probe wird im Miniaturbecherglas abgewogen und in Flaschen von 200—300 ccm mit genau abgemessenen 25—30 ccm Rhodan-Eisessiglösung hineingegeben. Bei schwer löslichen Ölen nimmt man die doppelte Menge Rhodanlösung, die vorher mit wasserfreiem Eisessig auf $n/20$ Normalität verdünnt worden ist. Man löst das Öl gut durch Umschütteln und läßt 6—18 Std. einwirken². Nach dieser Zeit wird zu dem Reaktionsgemisch auf einmal und schnell überschüssige Jodkaliumlösung hinzugefügt (hier braucht

¹ Erleichtert durch das Verfahren von Gerber (Seifens.-Ztg. 1928, S. 27), die Entwässerung des Eisessigs durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrit vorzunehmen.

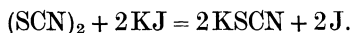
² Nach den Versuchen von Kaufmann erfolgt das Maximum der Rhodanaufnahme bei: Oliven-, Sesam-, Rüb- und Rizinusöl in 5—7, bei Erdnuß- und Mandelöl in 17—18 Std.

Chemische Kennzahlen von Fetten, Ölen und Wachsen.

Material	Spez. Gew. bei t°	Erstarr- Punkt °C	Schmelz- punkt °C	Verseifungs- zahl (N. Z.)	Jodzahl (J. Z.)	Acetylzahl (A. Z.)	Säurezahl (S. Z.)	Viskosität (Englergrade) (E°) (bei t°)
Baumwollsaatöl (Cottonöl)	15	5	—	191—196	101—112	7,6—18	0—2	9,3—10,4 (20°)
„ Fettsäure daraus.	100	32—35	32—46	200—205	111—120	—	—	—
Bienenwachs	15	60—62	62—65	91—95	8—11	15	19—21	—
Erdnußöl (Arachisöl)	15	sehr versch.	—	185—197	83—103	—	1—3—8 (bei tech. Ölen bis 40)	10—14 (21°)
„ Fettsäure daraus.	100	22—32	27—35	200	90—108	—	—	—
Hammeltalg	15	36—41	44—51	193—196	35—46	—	1,7—14	—
„ Fettsäure daraus.	—	43—46	49—50	195—205	35—50	—	—	—
Japanwachs	15	48—53	49—56	205—237	4—13	—	18—25	21 (100°) im Ostwald- Viskosimeter
„ Fettsäure daraus.	—	53—56	56—62	220—230	42	—	—	—
Kokosnußöl	15	14—22	20—28	245—260	8—10	1—12	5—50	—
„ Fettsäure daraus.	100	16—25	25—27	—	8—10	—	—	—
Leinöl	15	10 bis 20	13—24	187—195	170—190	4,0	1—8	6,5—7,7 (20°)
„ Fettsäure daraus.	100	6 bis 2	17—24	180—200	180—200	10,6	2—50	3,2 (50°), 1,76 (100°)
Olivenöl	15	0,861	19—29	188—195	79—92	—	—	10 (20°)
„ Fettsäure daraus.	100	0,843	20—24	200	85—95	—	—	3,8 (50°), 1,8 (100°)
Palmkernöl	15	0,946	23—28	240—250	10—18	2—8	8,5	1,45 (40°)
„ Fettsäure daraus.	100	0,835	25—28	—	12—14	18	—	1,443 (60°)
Palmöl	15	0,924	31—39	196—210	44—58	—	—	—
„ Fettsäure daraus.	100	0,827	27—35	200—220	50—60	—	—	—
Rindstalg	15	0,948	42—46	193—200	35—45	2,7—8,6	2—7 (alte Ware bis 50)	12—13 (100°) im Ostwald-Viskosimeter
„ Fettsäure daraus.	100	0,835	43—44	195—210	50—60	—	—	—
Rizinusöl	15	0,96—0,97	—10 bis 12	180—187	82—90	146—150	0,1—15	200 (15°), 140 (20°)
„ Fettsäure daraus.	15	0,95	13	195	87—93	—	—	16,5 (50°), 3,8 (100°)
Rübol	15	0 bis 5	11—12	167—178	94—122	14,7	1,4—13,2	11—15° (20°)
„ Fettsäure daraus.	100	0,876	27—30	181—185	99—110	—	—	4—5 (50°), 2 (100°)
Schweinefett	15	0,935	33—40	195—197	53—68	2,6	0,5—1,5	—
„ Fettsäure daraus.	100	0,845	43—44	200	60—75	—	—	—
Sesamöl	15	0,923	—3 bis 6	188—190	102—114	—	0,25—20	9,3—10,5 (20°)
„ Fettsäure daraus.	—	20—22	24—26	200—210	109—120	—	—	—
Sonnenblumenöl	15	—17	17—24	188—198	104—135	—	0—1	8,0—8,5 (20°)
„ Fettsäure daraus.	—	42—47	42—49	200	130—140	—	Spuren	—
Walrat	15	0,93	—	130	4	2,5—3	—	—
Wollfett (Wollschweiß- fett)	17	0,943	31—35	80—130	15—29	23,3	13—25	—

Heermann, Färberei. 5. Aufl.

nicht umgekehrt zugesetzt zu werden) und der Überschuß des nicht verbrauchten Rhodans, bzw. die durch das Rhodan in Freiheit gesetzte Menge Jod mit $n/10$ Thiosulfatlösung zurücktitriert. Zuletzt wird das verbrauchte Rhodan auf äquivalente Menge Jod und auf 100 g Versuchsmaterial berechnet. Der Verlauf der Reaktion ist:



Für den Ausbau des Rhodanverfahrens ist es erwünscht, die Rhodanzahlen der wichtigsten Fette und Öle festzustellen.

Zusammenstellung einiger Kennzahlen der wichtigsten Fette, Öle und Wachse.

Die wichtigsten Öle, Fette und Wachse der Färberei und Appretur sind etwa folgende: Olivenöle, Sulfuröle, Rizinusöl und Rizinuspräparate, Sesamöl, Cottonöl, Kokosöl, Rüböl, Schweinefett, Talg, Stearine, Paraffin, Bienenwachs bzw. Seifen aus den vorbenannten und anderen Fetten und Ölen. Einige wichtige Kennzahlen dieser Fette sind vorstehend tabellenförmig zusammengestellt. Im übrigen werden sie nach vorbeschriebenen Grundsätzen untersucht.

Seifen.

Einteilung. Unter „Seifen“ schlechtweg versteht man die Natrium- und Kaliumsalze (seltener Ammoniumsalze) höherer Fett- und Harzsäuren. Seifen mit anderer Basis werden in der Regel besonders bezeichnet, z. B. als Kalk-, Eisen-, Bleiseife usw. Die Einteilung der Seifen geschieht meist wie folgt:

I. Harte oder feste Seifen (meist Natronseifen), a) Kernseifen, b) Halbkernseifen, c) Leimseifen.

II. Weiche Seifen (Schmierseifen, meist Kaliseifen), a) glatte, transparente Seifen, b) Naturkornseifen, c) Kunstkornseifen, d) glatte Seifen von perlmutterartigem Aussehen.

Außer diesen eigentlichen Grundseifen kommen noch manche Gattungen von Seifenpräparaten vor, die man zweckmäßig in die Gruppen teilen kann:

III. Gemahlene Seifen (Sprühseife, Flockenseife, Puderseife usw.), Seifenpulver, Waschpulver u. a. m.

IV. Bleichseifen, Bleichseifenpulver, Bleichwaschpulver.

V. Fettlöserseifen (fest, gepulvert, flüssig).

Die **Zusammensetzung der Seifen** ist sehr schwankend. Die reinen Kernseifen sind im wesentlichen wasserhaltige fettsaure (und harzsaure) Alkalisalze und enthalten noch die geringen Mengen unverseifbare Stoffe, die im natürlichen Fett oder Öl enthalten sind; ferner kleine Mengen Alkali oder Neutralfett, Spuren Salz und Glycerin. Die Halbkern-, Leim- sowie alle Schmierseifen enthalten noch das abgespaltene Glycerin aus dem Fett, den Alkaliüberschuß, Salze usw. Die gefüllten Seifen enthalten noch die künstlichen Zusätze, die sogenannten Füllmittel.

Die wichtigsten Textilseifen sind u. a. folgende. Kernseifen: neutrale Olivenölseife, weiße und grüne Bariseife, Oleinkernseife, Ökonomie- und Walkfettkernseife (billige Walkseife), Talgkernseifen (für schwere Schlichten); Kernseifen aus gehärteten und nicht gehärteten Ölen (z. B. Rußland: Sonnenblumen- und Cottonöl); Kaliseifen: Oleinschmierseife, Silberseife, Naturkornseife aus Olein und Talg; Ökonomie-seifen (billige Walkschmierseife unter Zusatz von Walk- und Wollfett) u. a. m.

Verwendung. Die Seifen finden weitgehende und sehr verschiedenartige Anwendung in der Textilindustrie. Ihre Hauptverwendungsgebiete sind u. a.: Das Waschen, Reinigen, Entfetten der Textilien, das Entbasten der Seide, das Fixieren von Metalloxyden, das Färben, Netzen, Walken, Souplieren Avivieren, das Beuchen, das Wasserdichtmachen usw. Sie werden ferner vielfach zu Appreturen, Schlichten und sonstigen Präparationen der Fasern (zum Weichmachen, Griffigmachen usw.) zugesetzt.

Die Anforderungen an die Beschaffenheit der Seifen richten sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck.

Methoden der Seifenuntersuchung.

Nachstehend werden vorzugsweise die allgemeinen Prüfverfahren für Seifen und Seifenpulver wiedergegeben, welche von der wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung e. V., Berlin (genannt „Wizöff“, s. u. Fetten und Ölen), ausgearbeitet, von den wichtigsten Fachverbänden als Einheitsmethoden vereinbart worden sind und die unter Nr. 871A in der Liste des Reichsausschusses für Lieferbedingungen (RAL) beim Reichskuratorium für Wirtschaftlichkeit (R.K.W.) eingetragen sind¹. Nicht als vereinbarte Einheitsmethoden eingetragene Verfahren, die in der Praxis noch vielfach Anwendung finden, sind nachstehend zur Unterscheidung von den Einheitsmethoden im Kleindruck gebracht. Im Kleindruck gebrachte Wizöff-Einheitsmethoden sind durch Sternchen als solche besonders bezeichnet.

1. Äußere Beschaffenheit. Konsistenz, Farbe (verschieden bei den zum oder vom Licht gewandten Seiten!), Geruch, Geschmack („Stich“ an der Zunge bei zu scharf abgerichteter Seife), Glanz, „Beschlag“, „Ausschwitzen“, Klarheit oder Transparenz usw. sind zur Beurteilung heranzuziehen.

2. Probenahme. Für die Probeentnahme sind besondere Vorschriften aufgestellt. Bei Riegeln, die im Verhältnis zum Querschnitt sehr lang sind, gibt ein mit dem Korkbohrer (Durchmesser etwa 1 cm) senkrecht zur Längsachse herausgebohrtes Stück ein Durchschnittsmuster. Die Einzelproben werden rasch fein geschabt und sofort in Schliff-Flaschen oder Wägegläsern gefüllt; auch bei Wägungen sind sie möglichst wenig mit Luft in Berührung zu bringen.

3. Gesamtfettsäuren*. a) Bestimmung der Gesamtfettsäuren. In den meisten Fällen können in die eigentlichen „Gesamtfettsäuren“ (das sind Fett- und Harzsäuren, eventuell auch Naphthen-Karbon-

¹ Zu beziehen durch die Vertriebsstelle des RAL: Beuth-Verlag, Berlin S 14. S. a. Fußnote auf S. 244.

säuren)¹ ohne wesentlichen Fehler die mitbestimmten geringen Mengen des unverseiften Fettes und des fettähnlichen natürlichen Unverseifbaren eingerechnet bleiben.

Nur wenn besondere Veranlassung besteht, z. B. bei Seifen mit hohem Gehalt an Unverseifbarem (namentlich Mineralöl u. dgl.), Neutralfett und neutralfettähnlichen „Überfettungsmitteln“, ist es oft geboten, diese Bestandteile besonders zu bestimmen (s. u.) und von der Menge der Gesamtfettsäuren abzuziehen.

3—5 g Seife werden in heißem Wasser gelöst und allmählich so lange mit verdünnter Mineralsäure versetzt², bis Methylorange rot gefärbt wird. Man gibt dann noch 5—10 ccm Säure hinzu und erwärmt, bis die Fettsäuren klar oben schwimmen. Das Gemisch wird nach dem Abkühlen in einen Scheidetrichter übergeführt³, mit Äthyläther (spez. Gew. 0,720) nachgespült und mit etwa 75 ccm Äther ausgeschüttelt.

Wenn die Analyse über Nacht stehen bleiben konnte, ist das Säurewasser gewöhnlich völlig klar und eine zweite Ausätherung nicht erforderlich. Bei kürzerer Absetzzeit jedoch wird das Säurewasser ein zweites Mal mit etwa 25 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge sind nach dem klaren Absetzen der Schichten meistens praktisch mineral-säurefrei, so daß sich ein Nachwaschen mit (wenig) 10proz. Kochsalzlösung erübrigt.

Die ätherische Gesamtfettsäurenlösung wird mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und nach einiger Zeit filtriert. Das Natriumsulfat wird durch mehrmaliges Ausschütteln mit ebenfalls über entwässertem Natriumsulfat getrocknetem Äther und Dekantieren fettfrei gewaschen. Man treibt die Hauptmenge Äther ab, bläst einige Male, am besten mit einem Handgebläse, auf den Rückstand, wodurch sich der Rest des Lösungsmittels in kurzer Zeit verflüchtigt, und erzielt durch kurze Trocknung Gewichtskonstanz, d. i. maximal 0,1% Gewichtsänderung in je ¼std. Trockendauer. Bei Anwesenheit flüchtiger Fettsäuren (Palmkern- und Kokosfett) trocknet man bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur. Leicht oxydierbare Fette werden im Stickstoff- oder Kohlensäurestrom getrocknet.

Die stark abgekürzte Trocknungsdauer bei dem obigen Verfahren erübrigt jedoch meist ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit die Benutzung des inerten Gasstromes oder von Vakuum-Trockenvorrichtungen.

Anmerkung. Stark mit wasserunlöslichen Füllstoffen beschwerte Seifen sind zunächst mit Alkohol zu extrahieren (vgl. Abschnitt 6 „Alkoholunlösliche Nebenbestandteile“). Aus dem getrockneten Alkoholextrakt werden dann die Gesamtfettsäuren abgeschieden.

¹ In Hydratform; die veraltete Angabe in Anhydridform ist unzulässig.

² Falls die Bestimmung des Gesamtalkalis angeschlossen werden soll, wird n/2 Mineralsäure aus der Bürette abgelassen und die Menge abgelesen; bei späterer Benutzung des Sauerwassers zur Glycerinbestimmung ist mit Schwefelsäure zu zersetzen.

³ Wenn feste Fettsäuren vorhanden sind, vermeidet man durch Umschwenken beim Abkühlen die Bildung eines zusammenhängenden Kuchens oder zusammenhängender Krusten.

Bestimmung der Fettsäure durch Filtration oder als Wackskuchen.

a) Liegen keine flüchtigen Fettsäuren und keine Füllmittel wie Stärke, Wasser-glas usw. vor, so werden 100 ccm einer Seifenlösung von 20—25 g im Liter mit 20 ccm Normalschwefelsäure in einem samt Glasstab gewogenen, dünnwandigen Becher-gläse zersetzt und auf dem Wasserbade unter Umrühren erhitzt, bis sich die Fettsäure als eine klare Schicht abgeschieden hat und die untenstehende wässrige Lösung fast ganz durchsichtig geworden ist. Alsdann wird heiß durch ein bei 100⁰ getrocknetes und gewogenes Filter filtriert und mit heißem Wasser gewaschen, bis das Filtrat auf Lackmuspapier nicht mehr sauer reagiert. Das die Fettsäure enthaltende Filter wird alsdann in das vorher gewogene und zur Zersetzung be-nutzte Becherglas gebracht, der Trichter, falls er Fettspuren zeigt, getrocknet, mit ein paar Kubikzentimetern Petroläther in dasselbe Glas abgespült und unter zeitweiligem Einblasen von Luft bei 100⁰ bis zur Konstanz getrocknet. Das Mehr-gewicht des Becherglases = Filter + Fettsäurehydrat.

β) Anstatt mit gewogenem Filter zu wägen, löst man die auf dem Filter gesammelte Fettsäure in Petroläther. Man benetzt das Filter erst mit einigen Kubikzentimetern Alkohol und löst dann die Fettsäure mit Petroläther, bis im Filtrat keine Fettspuren mehr nachweisbar sind. Dieses geschieht am besten durch Verdunsten von etwa 10 Tropfen des Filtrates auf einem Uhrglase. Schließ-lich verdampft man das Lösungsmittel, trocknet unter zeitweiligem Einblasen von Luft bei 100⁰ und wägt das Fett.

γ) Wachsmethode. Statt die mit Schwefelsäure ausgeschiedene Fettsäure zu filtrieren, kann sie auch mit etwa 10 g Hartparaffin, Stearinsäure oder reinem Wachs (trocken und an Wasser nichts abgebend) zu einem Kuchen verschmolzen werden. Die Seife wird in einer tarierten Porzellanschale zersetzt, mit dem Wachs verschmolzen, die wässrige Lösung abgossen, der Wackskuchen mit Fließpapier von den Wassertröpfchen vorsichtig befreit, im Exsikkator (oder Trockenschrank) getrocknet, gewogen und der Fettgehalt aus der Gewichts-zunahme des Wachses berechnet. Vorsichtshalber schmilzt man den Wackskuchen mehrmals mit frischem Wasser bis zur neutralen Reaktion um und trocknet dann den Wackskuchen die erste Std. bei 70⁰, die zweite bei 100⁰ unter geringem Alkoholzusatz.

b) Untersuchung der Gesamtfettsäuren zur Erkennung des Fettansatzes der Seife.

Kern- und Leimfett¹. Aus der Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren läßt sich, falls diese nicht erhebliche Mengen unverseifbarer Stoffe, Harze u. dgl. enthalten, annähernd das Mischungsverhältnis der Kern- und Leimfette im Ansatz errechnen. Größere Mengen Harz und Unverseifbares müssen vorher entfernt werden.

Die Fettsäuren der Kernfette haben die mittlere V.-Z. 200, die Fett-säuren der Leimfette 250.

Beispiel:

Gegeben:

$$V.-Z.-Gs. = 210.$$

Berechnet:

$$\frac{(250-210) \cdot 100}{250-200} = 80\% \text{ Fettsäuren der Kernfette,}$$

$$\frac{(210-200) \cdot 100}{250-200} = 20\% \text{ Fettsäuren der Leimfette.}$$

¹ Unter „Leimfetten“ werden Kokos-, Palmkern-, Babassufett u. dgl. verstanden; sie sind wohlgermerkt von Leimsiederfetten zu unterscheiden. Die festgestellten Prozentmengen können bei Kernfetten mit dem Faktor 1,046, bei Leimfetten mit dem Faktor 1,058 auf Neutralfett umgerechnet werden.

Qualitativer Nachweis der Harzsäuren*. Eine Probe Gesamtfettsäuren wird unter schwachem Erwärmen mit 1 ccm Essigsäureanhydrid geschüttelt und nach dem Abkühlen mit 1 Tropfen Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,53 (hergestellt durch Vermischen von 34,7 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 35,7 ccm Wasser) versetzt. Bei Gegenwart von Harzsäuren färbt sich das Gemisch vorübergehend rotviolett und wird dann braungelb bis grünlich fluoreszierend (Liebermann-Storchsche Reaktion). Die Reaktion ist nicht eindeutig, da sie durch Harzöle, gewisse Sterine, Fettsäuren aus grünen Sulfurölen u. a. ebenfalls verursacht werden kann. Erhöhung des spez. Gew. und der optischen Aktivität der Gesamtfettsäuren sind daher für die Anwesenheit von Harzsäuren mitbestimmend. Auch der Geruch kann schon Harzsäuren verraten.

c) Unverseiftes Neutralfett und Unverseifbares.

Wird eine Sonderbestimmung des Unverseifbaren und Neutralfettes nötig, so sind 10—15 g Seife in 60proz. Alkohol zu lösen und nach Spitz-Hönig wie folgt zu behandeln:

Die Seifenlösung wird mit etwa 50proz. Alkohol in einen Scheidetrichter gespült und mindestens zweimal mit je 50 ccm Petroläther (S.P. 30—50°, frei von ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen) ausgeschüttelt. Etwaige Emulsionen werden durch Zusatz kleiner Mengen Alkohol oder konzentrierter Kalilauge beseitigt.

Die vereinigten Petrolätherauszüge sind zunächst mit 50proz. Alkohol, dem etwas Alkali zugesetzt ist, und dann zur Entfernung mitgerissener Seifenreste wiederholt mit je 25 ccm 50proz. Alkohol zu waschen, bis diesem zugesetztes Phenolphthalein nicht mehr gerötet wird.

Die petrolätherische Lösung wird mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach dem Verjagen des Petroläthers trocknet man den verbleibenden Rückstand nur solange bei 100°, bis der Petroläthergeruch verschwunden ist, und wägt nach kurzem Erkalten.

Der erhaltene Petrolätherextrakt wird mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge verseift und abermals nach Spitz-Hönig behandelt.

Die Differenz zwischen dem ersten Petrolätherextrakt (Unverseifbares + Neutralfett) und dem zweiten Extrakt (Unverseifbares) ergibt den Gehalt an unverseiftem Neutralfett.

Mitunter, namentlich bei gefüllten Seifen, empfiehlt es sich, die Seife mit gereinigtem Quarzsand zu vermischen, mit Alkohol zu extrahieren und den Alkoholextrakt wie oben zu behandeln.

d) Freie Fettsäuren¹.

Bei negativem Ausfall der Alkalitätsprobe (s. 4c) wird auf freie Fettsäuren geprüft.

10 g Seife werden in 60proz. Alkohol gelöst und mit alkoholischer n/10 Kalilauge titriert (Phenolphthalein).

Gegeben:

e = Einwage,

a = verbr. n/10 Lauge.

Berechnet:

$$\text{Freie Fettsäuren} = \frac{2,82 \cdot a}{e} \% , \text{ ber. als Ölsäure.}$$

4. Basenbestandteile*. a) Gesamtalkali. Das Gesamtalkali, d. i. die Summe des an Fett- und Harzsäuren, Naphthen-Karbon-

¹ S. „Säurezahl“ unter Fetten und Ölen, S. 244.

säuren, eventuell auch an Kohlen-, Kiesel- und Borsäure gebundenen sowie des freien Alkalis, wird im Anschluß an die Gesamtfettsäurenbestimmung ermittelt.

Das nach Vorschrift 3a erhaltene Sauerwasser wird nach dem Verjagen des Äthers mit $n/2$ Alkalilauge zurücktitriert (Methylorange).

Gegeben:

- e = Einwage an Seife,
- a = $n/2$ Säure, vorgelegt,
- b = $n/2$ Lauge, zurücktitriert.

Berechnet:

$$\text{Gesamtalkali bei Natronseifen} = \frac{1,55 \cdot (a-b)}{e} \%, \text{ ber. als Na}_2\text{O},$$

$$\text{Gesamtalkali bei Kaliseifen} = \frac{2,35 \cdot (a-b)}{e} \%, \text{ ber. als K}_2\text{O}.$$

b) Gebundenes Alkali. Als gebundenes Alkali wird das an die Gesamtfettsäuren der Seife gebundene Alkali bezeichnet. Man berechnet es aus der Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren¹.

Gegeben:

- e = Einwage,
- a = $n/2$ KOH, zur Verseifung der Gesamtfettsäuren verbr.

Berechnet:

$$\text{Gebundenes Alkali} = \frac{1,1 \cdot a}{e} \%, \text{ ber. als (Na—1)},$$

$$\text{entspr. } \frac{1,55 \cdot a}{e} \%, \text{ ber. als Na}_2\text{O},$$

bzw.

$$\text{Gebundenes Alkali} = \frac{1,905 \cdot a}{e} \%, \text{ ber. als (K—1)},$$

$$\text{entspr. } \frac{2,35 \cdot a}{e} \%, \text{ ber. als K}_2\text{O}.$$

Aus den Mengen des als Alkalimetallrest (Na—1) = (Na—H) bzw. (K—1) = (K—H) berechneten gebundenen Alkalis und der Gesamtfettsäuren ergibt sich als Summe der Gehalt an Reinseife².

¹ In diesem besonderen Falle genügt es meist, nur die Titrationsdaten für die Verseifungszahl zu bestimmen und daraus direkt die Werte für das gebundene Alkali zu berechnen. Nur zur weiteren Charakterisierung der Gesamtfettsäuren wird auch die Verseifungszahl selbst berechnet.

² Enthält die Seife erhebliche Mengen unverseiftes Neutralfett und freie Fettsäuren, die beide in die Gesamtfettsäurenmenge übergehen, so müssen sie quantitativ bestimmt (s. c und d) und bei der Berechnung des gebundenen Alkalis berücksichtigt werden.

a% freie Fettsäuren (ber. als Ölsäure) in e g Seife haben als Titrationsäquivalent:
0,0709 a · e ccm $n/2$ Lauge

Dieses Äquivalent muß natürlich auf die Einwage an Gesamtfettsäuren umgerechnet werden.

b% unverseiftes Neutralfett in e g Seife haben das Titrationsäquivalent:
0,0679 b · e ccm $n/2$ Lauge

(ebenfalls auf Einwage an Gesamtfettsäuren umzurechnen).

Die berechneten Titrationsäquivalente werden von der Laugenmenge b abgezogen, die zur Verseifung der Gesamtfettsäuren nötig war, und dann wird aus der Differenz das gebundene Alkali berechnet.

Aus der Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren läßt sich auf deren Art schließen (vgl. 3b).

c) Freies Alkali.

Als freies Alkali gelten Kalium- und Natriumhydroxyd.

Qualitative Erkennung. Eine erbsengroße Probe Seife wird in der 10—15fachen Menge neutralen absoluten Alkohols¹ gelöst; nach dem Erkalten zeigt Rotfärbung durch Phenolphthalein freies Alkali, Farblosigkeit dagegen Neutralität oder einen Säuregehalt der Seife an. (Frische Schnittflächen der Seife, mit Quecksilberchloridlösung betupft, ergeben bei Gegenwart freien Alkalis gelbe bis braungelbe Färbung. In der Praxis wird auch die sogenannte Schmeckprobe ausgeführt, indem eine frische Schnittfläche 5—10 Sek. an die Zungenspitze angelegt wird und aus der Schärfe der Seife der Alkaligehalt geschätzt wird.) Der Nachweis der Alkalität durch Betupfen einer Schnittfläche der Seife mit Phenolphthaleinlösung ist nur für den negativen Ausfall der Probe zuverlässig.

Quantitative Bestimmung. Bei harten Seifen werden 5—10 g Seife in genügender Menge (50—150 ccm) neutralen, absoluten Alkohols gelöst und nach Erkalten und Zusatz von 3—4 Tropfen Phenolphthaleinlösung mit n/10 Salzsäure titriert.

Stark wasserhaltige Seifen werden wie Schmierseife (s. u.) behandelt.

Gegeben:

e = Einwage,

a = Verbrauch an n/10 Säure.

Berechnet:

$$\text{Freies Alkali bei Natronseifen} = \frac{0,4 \cdot a}{e} \%, \text{ ber. als NaOH,}$$

$$\text{Freies Alkali bei Kaliseifen} = \frac{0,56 \cdot a}{e} \%, \text{ ber. als KOH.}$$

Bei weichen Seifen (Seifenpasten, Schmierseifen u. dgl.) werden 3—5 g Seife durch Kochen am Rückflußkühler mit 50—70 ccm neutralisiertem Alkohol gelöst. In die erkaltete Lösung werden unter Umschwenken 4—6 g entwässertes, feingepulvertes Natriumsulfat in kleinen Portionen geschüttet. Zur Titration dient n/10 alkoholische Salzsäure².

a) Kochsalzmethode. Etwa 10 g Seife werden in 100—150 ccm frisch ausgekochtem dest. Wasser gelöst und mit 50 g reinem Kochsalz (möglichst Steinsalz) bei Siedehitze gefällt. Nun wird in einen 250 ccm-Meßkolben filtriert, schnell mit neutraler, gesättigter Kochsalzlösung nachgewaschen und das gesamte Filtrat auf 250 ccm gebracht. Zur Bestimmung von Alkalihydrat + Karbonat werden 100 ccm des Filtrates mit $\frac{1}{10}$ n. Säure (Methylorange) titriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Säure

¹ Der Alkohol muß über Kalium- oder Natriumhydroxyd destilliert und kurz vor dem Gebrauch mit n/10 alkohol. Lauge neutralisiert werden.

² 10 g Salzsäure (spez. Gew. 1,19) werden mit 1000 ccm Alkohol gemischt und mit n/10 Lauge eingestellt. Der Titer der alkoholischen Salzsäure ist jeweils zu kontrollieren. Bei manchen Schmierseifen kommt es vor, daß trotz des Glaubersalzzusatzes nach der Titration wieder eine Rötung eintritt. Es empfiehlt sich dann, die alkoholische Lösung von dem Glaubersalz zu dekantieren, dieses mit neutralisiertem Alkohol nachzuwaschen und die vereinigten alkoholischen Lösungen zu titrieren.

= 0,0031 g Na_2O als Hydrat + Karbonat. Für die Bestimmung des Ätzkalis allein werden weitere 100 ccm mit etwa 15—20 ccm einer 10proz. Chlorbariumlösung versetzt und ohne zu filtrieren mit $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure (Phenolphthalein) titriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Säure = 0,004 g NaOH. Die Differenz beider Titrationsen entspricht dem Sodagehalt. Das Kochsalz ist durch einen blinden Versuch alkalimetrisch zu prüfen; an dem Ergebnis ist nötigenfalls eine Korrektur anzubringen.

3) Chlorbariummethode nach Heermann¹ (bei geringen Mengen bis Spuren freien Alkalis). Etwa 5—10 g Seife werden in 3—400 ccm frisch ausgekochtem dest. Wasser gelöst und mit 15 ccm konzentrierter neutraler Chlorbariumlösung (300 : 1000) heiß gefällt. Die ausgefallene Barytseife mitsamt dem Bariumkarbonat wird bis zum Zusammenballen kurze Zeit auf freier Flamme erhitzt, dann filtriert, ausgewaschen und das Filtrat mit $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure (Phenolphthalein) titriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Säure = 0,004 g NaOH bzw. 0,00561 g KOH. Davidsohn und Weber² lösen zur Vermeidung der Hydrolyse der Seife 5 g Seife in 100 ccm 60proz., neutralem Alkohol, fällen nach dem Vorgang von Heermann mit neutraler, überschüssiger Chlorbariumlösung und titrieren das freie Alkali mit $n/10$ Salzsäure (Phenolphthalein). Bosshard und Huggenberg³ ändern obige Heermannsche Methode ab, indem sie zur Lösung der Seife 50proz., neutralisierten Alkohol verwenden, die abgekühlte Lösung mit Chlorbariumlösung fällen und, ohne zu filtrieren, mit absolut alkoholischer, $\frac{1}{40}$ n. Stearinsäurelösung unter Verwendung von α -Naphtholphthalein als Indikator titrieren. Ismailski⁴ verwirft die Alkoholmethode und verhindert die Hydrolyse der Seife bei der Heermannschen Chlorbariummethode durch Anwendung höherer Konzentration der Seifenlösung.

Er wägt a (ungefähr 10) g Seife ab, löst in der 20fachen (20 a) Menge dest. Wasser, setzt zu der heißen Lösung nach und nach 2 a ccm Chlorbariumlösung (30 : 100, gegen Phenolphthalein neutralisiert), hält in Umdrehung, kocht kurze Zeit, bis sich der Niederschlag absetzt, kühlt dann unter der Wasserleitung den fest verschlossenen Kolben ab und filtriert sofort durch ein Rapidfilter in einen konischen Kolben. Filter und Fällungskolben werden zum Schluß mit kaltem dest. Wasser (10 a ccm) nachgespült und das Filtrat samt Waschwasser mit $n/10$ Säure gegen Phenolphthalein titriert. Die erhaltene Zahl bezeichnet Ismailski als Alkalizahl. Sie deckt sich mit der Zahl, die für freies Natron ermittelt wird.

Rechnerisch läßt sich der Sodagehalt ermitteln, indem man vom Gesamtalkali die Summe des an Fettsäure gebundenen und des freien Alkalis in Abzug bringt. Sind noch Borate und Wasserglas zugegen, so gestaltet sich die Berechnung komplizierter, indem auch noch das an Borsäure und Kieselsäure, die gesondert bestimmt werden müssen, gebundene Natron bzw. Kali abgezogen werden muß.

d) Kohlensaures Alkali.

Man bestimmt die Kohlensäure direkt im Geißlerschen Apparat (s. Abb. 6) und rechnet den gefundenen Wert auf Kalium- oder Natriumkarbonat um.

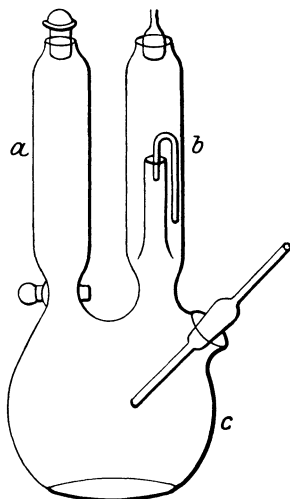


Abb. 6.

¹ Heermann, Chem. Ztg. 1904, S. 53; Ztschr. ang. Chem. 1914, S. 135.

² Davidsohn und Weber, Seifensieder-Ztg. 1907, S. 61.

³ Bosshard und Huggenberg, Ztschr. ang. Chem. 1914, S. 11, 456.

⁴ Ismailski, Ztschr. ang. Chem. 1918, S. 159, 449.

3—5 g Seife (harte Seife geraspelt) werden in den großen Behälter des Apparates eingewogen. Aus dem mit dem Hahn versehenen Turm läßt man Salzsäure (spez. Gew. 1,142) auf die Seife fließen; man schließt sofort den Hahn. Die Kohlensäure entweicht durch den zweiten Turm, in dem sich konzentrierte Schwefelsäure befindet. Wenn die Kohlensäureentwicklung nachläßt, stellt man den Apparat etwa $\frac{1}{2}$ Std. in ein Wasserbad (50—60°), läßt erkalten und wägt.

Gegeben:

e = Einwage an Seife,
a = Gewichtsabnahme (CO₂).

Berechnet:

$$\text{Karbonatgehalt} = \frac{2,41 \cdot a}{e}, \text{ ber. als Na}_2\text{CO}_3,$$

$$\text{bzw.} = \frac{3,14 \cdot a}{e}, \text{ ber. als K}_2\text{CO}_3.$$

e) Kalium- und Natriumgehalt im Gesamtalkali*.

Aus 5 g Seife wird das Gesamtfett wie üblich mit verdünnter Salzsäure abgeschieden, das Sauerwasser in eine möglichst dunkelblau glasierte Porzellanschale filtriert und siedend heiß mit 2 ccm salzsaurer Bariumchloridlösung (10 g BaCl₂, 5 ccm konzentrierte HCl, 100 ccm H₂O) versetzt. Falls eine Trübung entsteht, muß nochmals filtriert werden. Das Filtrat wird mit 25 ccm Perchlorsäure¹ gefällt, auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Salzsäuregeruches und Auftreten von Überchlorsäuredämpfen eingedampft und der Rückstand nach dem Erkalten mit etwa 20 ccm Alkohol verrieben. Die über dem Kaliumperchlorat stehende Flüssigkeit wird nach kurzem Absitzenlassen durch ein bei 105° getrocknetes, gewogenes Filter (Filtertiegel o. dgl.) filtriert, der Rückstand zweimal mit Alkohol, der 0,1—0,2% Perchlorsäure enthält, verrieben, nochmals filtriert und mit möglichst wenig Alkohol gewaschen. Filter und Niederschlag sind dann bei 70—80° zu trocknen und erkaltet zu wägen.

Der Niederschlag kann auch mit heißem Wasser aus dem Filter gewaschen und in einer Porzellanschale eingedampft und gewogen werden.

Gegeben:

e = Einwage,
a = Kaliumperchlorat.

Berechnet:

$$\text{Kaliumgehalt} = \frac{34a}{e} \%, \text{ ber. als K}_2\text{O},$$

$$\text{oder} = \frac{40,5a}{e} \%, \text{ ber. als KOH}.$$

Der Natriumgehalt wird folgendermaßen ermittelt:

Gegeben:

Kaliumgehalt² = K₁%, ber. als K₂O, bzw. K₂%, ber. als KOH,
Gesamtalkaligehalt³ = N₁%, ber. als Na₂O, bzw. N₂%, ber. als NaOH.

Berechnet:

$$\text{Natriumgehalt} = N_1 - 0,658 K_1 \%, \text{ ber. als Na}_2\text{O},$$

$$\text{bzw.} = N_2 - 0,713 K_2 \%, \text{ ber. als NaOH}.$$

Zur Angabe des Gesamtkalium- und Natriumgehaltes der Seife muß der oben gefundene Gehalt um die Kalium- und Natriumwerte der in der Seife enthaltenen Salze wie Kochsalz, Glaubersalz u. dgl. vermehrt werden.

¹ Spez. Gew. 1,125 (entspr. etwa 20% HClO₄); die Perchlorsäure darf weder durch Bariumchloridlösung noch durch Alkohol getrübt werden.

² Auf Grund der vorstehenden Bestimmung.

³ Auf Grund der Bestimmung des Gesamtalkalis (s. 4a).

f) Ammoniak (Ammoniumsalze)*.

10 g Substanz werden im 200 ccm-Meßkolben in Wasser gelöst, durch 10proz. Schwefelsäure zersetzt und mit 1 g geglähter Kieselgur gut durchgeschüttelt. Nach dem Auffüllen der wässrigen Schicht bis zur Marke wird der Kolbeninhalt in einen größeren Kolben übergeführt, nochmals durchgeschüttelt und filtriert. Aus 100 g Filtrat wird das Ammoniak durch 20 ccm 40proz. Natronlauge in eine Vorlage mit überschüssiger n/10 Schwefelsäure überdestilliert. Wenn das Ammoniak völlig übergetrieben ist, wird die Schwefelsäure zurücktitriert (Methylorange).

1 ccm n/10 Säure entspricht 0,0017 g NH_3 .

Die Ammoniakmenge ist auf Prozent umzurechnen.

g) Kalziumgehalt*.

Der Kalziumgehalt wird in der mit Salzsäure gelösten Asche der Seife auf übliche Weise bestimmt und als „% CaO “ angegeben.

5. Wassergehalt¹*. 10—20 g Seife (möglichst so, daß 3—5 ccm Wasser erhalten werden) erhitzt man im Rundkolben mit 50—80 ccm Benzol². Die Benzolwasserdämpfe gehen in einen graduierten, sorgfältig mit Bichromatschwefelsäure gereinigten Destillieraufsatz über (s. Abb. 7), wobei sich das Wasser absetzt und das Benzol kontinuierlich destilliert. Nach klarer Schichtentrennung kann man die Wassermenge ablesen und auf Prozent umrechnen. Ein Alkoholgehalt der Seife macht die Bestimmung ungenau.

Trocknungsverfahren. Falls außer Wasser keine anderen, flüchtigen Bestandteile zugegen sind, kann der Wassergehalt durch direkte Austrocknung ermittelt werden. 5—8 g gut zerkleinertes Probematerial werden am besten in einer flachen Platinschale nebst ausgeglühtem Sand oder Bimsstein sowie Glasstäbchen (das zum zeitweiligen Umrühren der Seifenmasse dient) abgewogen und erst bei 60—70° und schließlich bei 100—105° bis zur an nähernden Gewichtskonstanz getrocknet. Der Gewichtsverlust entspricht dem Wassergehalt. Schneller gelangt man zum Ziele, wenn man 50 ccm einer Lösung (25 : 1000) in gleicher Weise mit Sand zur Trockne verdampft und dann bei 100—105° zu Ende trocknet. Gegen Schluß der Trocknung werden zweckmäßig ein paar Kubikzentimeter Alkohol zugesetzt, um die Verdampfung der letzten Wasserreste zu beschleunigen. Schmierseifen und Seifen mit erheblichem Ätzkaligehalt werden zweckmäßig im Erlenmeyer mit vorgelegtem Natronkalkrohr getrocknet, um die atmosphärische Kohlensäure abzuschließen.

Differenzberechnung. Man ermittelt die Summe der Einzelbestandteile und bezeichnet den Rest zu 100 als Wasser. Diese Berechnung ist wenig genau.

6. Alkoholunlösliche (anorganische und nicht flüchtige organische) Nebenbestandteile*. Qualitativer Nachweis. Eine Probe Seife wird mit etwa 50 ccm absolutem Alkohol unter Rückfluß und wiederholtem Schütteln gekocht. Nach völliger Auflösung der Seife bleiben Kochsalz, Karbonate, Glaubersalz, Wasserglas, Sand, Talkum, Stärke, Dextrin, Eiweißkörper u. dgl. als Rückstand; geringe Mengen eines solchen Rückstandes brauchen kein Beweis für Füllstoffe

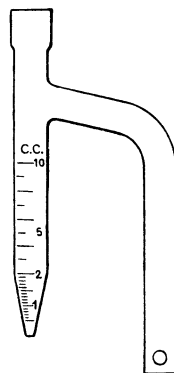


Abb. 7.

¹ Vgl. a. S. 239 Wasserbestimmung in Fetten und Ölen.

² Das Benzol ist vorher mit Natrium oder wenigstens entwässertem Natriumsulfat zu trocknen.

Statt Benzol kann auch Xylol, bei dem jedoch ohne besseren Effekt bei höherer Temperatur gearbeitet werden muß, benutzt werden. Auch die ursprüngliche Versuchsanordnung nach Marc usson u. a., z. T. allerdings stark verteuernde Apparaturen, liefern brauchbare Resultate.

zu sein, sondern können normalerweise durch die Verarbeitung bedingt sein (Kochsalz bei Kernseifen, Pottasche bei Schmierseifen u. a.).

Quantitative Bestimmung. 5 g Seife werden allmählich auf 105° erwärmt, getrocknet und dann heiß mit absolutem Alkohol digeriert. Eventuell wird die Seife einige Std. im Extraktionsapparat (am besten nach Besson) mit Alkohol extrahiert; hierbei empfiehlt es sich, die Seife in ein bei 105° getrocknetes, gewogenes Filter einzuwickeln oder einen Filtertiegel, ein Spaethsches Schiffchen o. dgl. zu benutzen. Filterhülsen sind für diesen Zweck ungeeignet.

Das mit dem Rückstand bei 105° getrocknete Filter ergibt nach Abzug seiner Tara die Menge des alkoholunlöslichen Gesamtrückstandes (anorganische und nicht flüchtige organische, alkoholunlösliche Nebenbestandteile). Durch Veraschen erhält man dann die Menge der anorganischen Nebenbestandteile. Die Differenz beider Werte gibt die Menge der organischen nicht flüchtigen Nebenbestandteile an.

Sollen die anorganischen Nebenbestandteile direkt in der Seife bestimmt werden, so verfährt man nach Abschnitt 7.

7. Anorganische Nebenbestandteile*. Die anorganischen Nebenbestandteile können außer nach Vorschrift 6 auch folgendermaßen bestimmt werden:

Etwa 5 g Seife werden wie folgt vorsichtig verascht: 3—5 g Seife werden im Platin-, Nickel- oder Porzellantiegel allmählich abgeschwelt, bis ein kohlgiger Rückstand bleibt; dieser wird völlig verascht und gewogen. Schwer verbrennliche Kohle verascht sich leicht nach Befeuchten mit Wasserstoffsperoxyd oder durch kurzes Glühen in schwach sauerstoffhaltiger Luft, die durch einen Rose-Tiegeldeckel in den Tiegel geleitet wird. Sintern der Asche zeigt die Gegenwart flüchtiger Alkalisalze an; in diesem Falle zieht man den kohlgigen Rückstand zunächst mehrmals mit heißem Wasser aus und verascht Kohle und Filter für sich. Darauf gibt man den wässrigen Auszug hinzu, dampft auf dem Wasserbade ein und verascht den Rückstand bei mäßiger Rotglut. Die Aschenmenge wird um die auf Karbonat umgerechnete Menge des gebundenen Alkalis vermindert und stellt annähernd die Gesamtmenge der anorganischen Nebenbestandteile (Füllstoffe) dar.

Es ist zu berücksichtigen, daß kristallwasserhaltige anorganische Salze (Glaubersalz, auch Wasserglas u. dgl.) in der Asche völlig wasserfrei erscheinen, bei der Wasserbestimmung aber unter Umständen nicht ihr ganzes Wasser abgeben. Die experimentell ermittelten Prozentgehalte Reinseife, Asche (eventuell auch organische Füllmittel) sowie Wassergehalt können sich daher bei Anwesenheit von Wasserglas u. dgl. nicht unbedingt zu 100 ergänzen, wie häufig angegeben wird.

8. Trennung der wasserunlöslichen und wasserlöslichen anorganischen Nebenbestandteile*. Die nach 7 erhaltene Asche wird mit heißem Wasser ausgezogen. Der unlösliche Teil enthält die wasserunlöslichen anorganischen Füllmittel wie Talkum, Kaolin, Kieselgur, Bimsstein, Asbest, Kreide, Erdfarben, Sand u. a., deren Identifizierung nach dem Vorgang der anorganischen Analyse meistens nicht schwierig ist, da die Stoffe selten zu mehreren nebeneinander vorkommen. Die wasserlöslichen anorganischen Bestandteile (Kochsalz, Glaubersalz usw.) sind im oben erhaltenen wässrigen Auszug durch Eindampfen und Trocknen bis zur Gewichtskonstanz zu bestimmen. Bei Anwesenheit von Wasserglas empfiehlt es sich, den alkoholunlöslichen Rückstand (s. 6) mit Wasser zu digerieren und den wasserunlöslichen sowie den wasserlöslichen Anteil getrennt zur Entfernung der organischen Substanz zu veraschen. Eventuell können aliquote Teile des wässrigen Auszuges sowohl zur Bestimmung der Gesamtmenge wasserlöslicher anorganischer Stoffe sowie zur Prüfung auf Einzelbestandteile (Chloride, Karbonate, Sulfate, Silikate, Borax, Natriumphosphat, Sauerstoffmittel u. a.) benutzt werden; gewöhnlich jedoch wird die Bestimmung der folgenden Stoffe (s. 9—12) an besonderen Einwagen der Seife selbst vorgenommen. Bestimmung der Karbonate s. 4d; Sauerstoffmittel w. u.

9. Chloride*. (Vornehmlich Natrium- und Kaliumchlorid.) Das salpetersaure Sauerwasser¹ oder die in Salpetersäure gelöste Asche² wird nach einer

¹ Die Seife wird wie bei der Abscheidung der Gesamtfettsäuren zersetzt, nur mit verdünnter Salpetersäure. ² Vgl. 7 „Anorganische Nebenbestandteile“.

der bekannten anorganischen Bestimmungsmethoden des Chlors behandelt (s. S. 88).

Gegeben:

e = Einwage,

a = verbr. n/10 Silbernitratlösung.

Berechnet:

$$\text{Chloridgehalt} = \frac{0,585 a}{e} \%, \text{ ber. als NaCl,}$$

$$\text{bzw.} = \frac{0,745 a}{e} \%, \text{ ber. als KCl.}$$

10. Wasserglas*. Qualitativer Nachweis. Eine Probe Seife wird in Wasser gelöst und eventuell heiß filtriert. Das Filtrat wird mit Salzsäure zersetzt und ausgeäthert. Bei Anwesenheit von Wasserglas scheiden sich charakteristische Flocken frisch gefällter Kieselsäure im Sauerwasser ab. Treten keine Ausflockungen auf, so wird das abgezogene Sauerwasser zur Trockne verdampft und mit heißem Wasser aufgenommen. Ein unlöslicher Rückstand, der auch bei nochmaliger Behandlung mit rauchender Salzsäure nicht verschwindet und beim Zerreiben sandig knirscht, deutet auf die Anwesenheit von Wasserglas.

Quantitative Bestimmung. 5 g Seife werden in Wasser gelöst und heiß filtriert; das wässrige Filtrat (einschließlich Waschwasser) wird mit Salzsäure zersetzt und ausgeäthert. Das abgezogene Sauerwasser wird eingedampft, der Rückstand wiederholt mit Salzsäure aufgenommen und wieder eingedampft, darauf mit heißem Wasser aufgenommen und durch ein aschefreies Filter filtriert. Die Asche stellt die abgeschiedene Kieselsäure (als SiO_2) dar.

Gefunden:

e = Einwage,

a = Aschenmenge (SiO_2).

Berechnet:

$$\text{Trocknes Wasserglas (Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9) = \frac{125,7 a}{e} \%,$$

$$\text{Trocknes Wasserglas (K}_2\text{Si}_4\text{O}_9) = \frac{139 a}{e} \%$$

$$\text{Normalwasserglas}^1 = \frac{392,1 a}{e} \%.$$

11. Borate*. Qualitativer Nachweis. Die Asche von etwa 5 g Seife wird in verdünnter Salzsäure gelöst; mit der Salzsäurelösung wird ein Streifen Curcuminpapier befeuchtet und bei 60—70° getrocknet. Waren Borate zugegen, so färbt sich das gelbe Papier rötlich oder orangerot und beim Betupfen mit 0,2proz. Natriumkarbonatlösung blau. Rotbraune, rotviolette bis blaugviolette Färbungen nach dem Betupfen lassen Zweifel zu; dann ist die folgende Flammenprobe ausschlaggebend. Freie oder aus ihren Salzen mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure freigemachte Borsäure färbt eine Bunsenflamme grün.

Quantitative Bestimmung. Etwa 10 g Seife werden in der gerade genügenden Menge Wasser gelöst und mit 1—2 g kalz. Soda gründlich durchgerührt. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und bei mäßiger Rotglut verascht. Die in Wasser gelöste Asche muß von Verjagen der Kohlensäure kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler gekocht werden. Nach dem Neutralisieren mit n/2 Kali- oder Natronlauge (Methylorange!) und Zusatz von 20 cem neutralisiertem Glycerin² wird die Lösung mit n/10 Natronlauge bis zur Rotfärbung titriert (Phenolphthalein!). Entfärbt sich die Lösung auf Zusatz weiterer 10 cem Glycerin, so wird sie nochmals mit der Lauge titriert usf., bis ein scharfer Umschlag in rot und nach Glycerinzusatz keine Entfärbung mehr eintritt.

¹ Flüssiges Wasserglas vom spez. Gew. 1,346 („38° Bé“) mit 7,7% Na_2O und 25,5% SiO_2 .

² Statt dessen kann die Borsäure auch mit etwa 5 g Mannit aktiviert werden.

In gleicher Weise ist ein Blindversuch auszuführen:

Gegeben:

e = Einwage Seife,

a = Verbrauch an n/10 Lauge.

Berechnet:

$$\text{Borsäuregehalt} = \frac{0,35 \cdot a}{e} \% , \text{ ber. als } B_2O_3.$$

12. Sulfate*. Diese werden im salz- oder salpetersauren Sauerwasser der Seife oder in einem Teil des Auszuges der wasserlöslichen anorganischen Bestandteile in üblicher Weise bestimmt.

13. Schwer- und nichtflüchtige organische Nebenbestandteile*. (Außer dem schwerflüchtigen Glycerin sind diese Stoffe im allgemeinen alkoholunlöslich.)

a) Glycerin.

Etwa 20 g Seife werden in Wasser gelöst und mit geringem Überschuß Eissig zersetzt. Das quantitativ von den Fettsäuren abgetrennte Sauerwasser einschließlich Waschwasser wird im 250 ccm-Meßkolben schwach alkalisch gemacht und mit 10proz. bas. Bleiazetatlösung¹ versetzt, bis nichts mehr ausfällt. Zu der aufgefüllten Lösung werden für je 10 ccm verwendete Bleilösung 0,15 ccm Wasser über die Marke hinaus zugesetzt. Von der gut durchgeschüttelten Mischung wird ein Teil abfiltriert; davon sind zwei Proben von je 25 ccm zu pipettieren und nach der Bichromatmethode zu untersuchen.

Bei Gegenwart von Rohrzucker wird dessen nach 13d bestimmte Menge in folgender Weise berücksichtigt:

0,01084 g Rohrzucker (d. i. 0,01142 g Invertzucker) entsprechen 1 ccm Hehnerscher Bichromatlösung. Die errechnete, auf Oxydation des Rohrzuckers entfallende Bichromatmenge wird von dem Gesamtverbrauch an Bichromatlösung abgezogen. Der Rest entspricht dem Glyceringehalt der Seife.

b) Alkoholunlösliche organische Nebenbestandteile.

Die Gesamtmenge dieser Stoffe (Stärke, Kartoffelmehl, Dextrin, Zucker, Gelatine, Kasein usw.) ergibt sich annähernd als Differenz des alkoholunlöslichen Rückstandes der Seife (s. 6) und der nach 7 erhaltenen Asche dieses Rückstandes.

Von den organischen Nebenbestandteilen sollen hier nur die wichtigsten mit ihren Bestimmungsmethoden angeführt werden; im übrigen muß auf die Spezialliteratur verwiesen werden.

c) Stärke (Kartoffelmehl).

Qualitativer Nachweis. Stärke verrät sich durch Blaufärbung beim Betupfen des alkoholunlöslichen Rückstandes der Seife mit Jodlösung.

Quantitative Bestimmung. 5—10 g Seife werden mit 60—80 ccm alkohol. n/2 Kalilauge unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wird heiß filtriert und der Rückstand so oft mit Alkohol gekocht und gewaschen, bis das Lösungsmittel nicht mehr alkalisch reagiert. Das Filter mit Inhalt wird in den Kolben zurückgebracht, mit 60 ccm 6proz. Kalilauge auf dem kochenden Wasserbade erhitzt und öfters umgeschüttelt, nach dem Erkalten mit Essigsäure schwach angesäuert und bei 15° im 100 ccm-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt. Die umgeschüttelte Flüssigkeit wird mehrmals durch Watte filtriert, bis ein schwach opaleszierendes Filtrat entsteht. Je nach dem Stärkegehalt werden davon 25 oder 50 ccm mit 2—3 Tropfen Essigsäure und 30 bzw. 60 ccm Alkohol unter Umrühren versetzt. Die abgesetzte Stärke wird durch ein getrocknetes, tariertes Filter filtriert und mit 50proz. Alkohol so lange gewaschen, bis das Filtrat keinen Rückstand mehr hinterläßt. Das mit absolutem Alkohol und zuletzt mit Äther gewaschene Filter samt Rückstand wird bei 100—105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Eventuell (z. B. bei Wasserglasfüllung) ist die gefundene Stärkemenge zu veraschen und um den Aschegehalt zu vermindern. Der ermittelte Stärkegehalt wird durch Multiplikation mit 1,25 auf Kartoffelmehl umgerechnet.

d) Zucker.

5—10 g Seife werden mit Salzsäure zersetzt; das abgetrennte Sauerwasser einschließlich Waschwasser wird 15 Min. gekocht und nach dem Abkühlen neutra-

¹ 10proz. Bleiazetatlösung wird 1 Std. mit überschüssiger Bleiglätte gekocht und heiß filtriert.

liert. Der gebildete Invertzucker wird nach den bekannten Methoden der Fachliteratur durch Reduktion von Kupferlösung bestimmt und mit dem Faktor 0,95 auf Saccharose (Rohrzucker) umgerechnet.

e) Lanolin (auch Eucerin) wird im Unverseifbaren durch die Wollfettreaktion nachgewiesen.

14. Leichtflüchtige organische Nebenbestandteile*. Diese Stoffe lassen sich leicht mit Wasserdampf in folgender Weise abtreiben:

Mindestens 30—40 g Seife werden in 150 ccm Wasser gelöst, mit geringem Überschuß verdünnter Schwefelsäure zersetzt und nach Zusatz von Bimsstein destilliert (eventuell auch durch regelrechte Wasserdampfdestillation). Das Destillat wird in einer graduierten Vorlage, wenn möglich im graduierten Scheidetrichter, aufgefangen¹. Aus dem Volumen der wasserunlöslichen Schichten und ihren spez. Gew. läßt sich die Gesamtmenge der mit Wasserdampf flüchtigen, wasserunlöslichen organischen Bestandteile feststellen. Die Natur dieser Stoffe (Benzin, Benzol, Chlorkohlenwasserstoffe, Tetralin, Dekalin, Riechstoffe u. v. a.) ergibt sich durch weitere Untersuchung (Fraktionierung, optische Prüfung u. a.), deren Beschreibung den Rahmen der vPrüferfahren überschreiten würde. Ebenso muß bezüglich der medizinischen Zusätze (Formalin, Phenol usw.) auf die Spezialliteratur verwiesen werden.

Seifenpulver.

Seifenpulver werden nach dem Vorgang der Seifenanalyse untersucht; im besonderen ist bei ihnen häufig die Prüfung auf aktiven Sauerstoff nötig, die aus diesem Grunde an dieser Stelle behandelt wird.

1. Prüfung auf aktiven Sauerstoff*. Qualitativer Nachweis. Etwa 2 g Seifenpulver werden in kaltem Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und mit Chloroform vorsichtig umgeschwenkt. Man überschichtet das Ganze (im Reagensglas) mit peroxydfreiem Äther, tropft wenig verdünnte Kaliumbichromatlösung hinzu und rührt die beiden oberen Schichten vorsichtig durch. Bei Gegenwart Sauerstoff entwickelnder Substanzen wird der Äther durch Übersäure blau gefärbt.

Persulfate geben die vorstehende Reaktion nicht; sie werden im filtrierten Sauerwasser einer mit Salzsäure zersetzten Pulverprobe durch Jodzink-Stärke-lösung (allmähliche Blaufärbung) und Chlorbariumlösung (weiße Fällung von Bariumsulfat) nachgewiesen.

Perborate, die am häufigsten in Sauerstoffwaschmitteln vorkommen, können durch die Boratreaktion (s. o.) von den übrigen Sauerstoffmitteln (Perkarbonat, Persulfat usw.) unterschieden werden.

Bei den Reaktionen auf aktiven Sauerstoff ist stets eine Blindprobe anzustellen.

Quantitative Bestimmung.

a) Bei persulfatfreien Seifenpulvern: 0,2 g Substanz werden in wässriger Lösung mit 10 ccm 20proz. Schwefelsäure und 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff vorsichtig im Scheidetrichter umgeschwenkt. Das Sauerwasser wird nach dem Ablassen des Tetra (unten!) nochmals mit Tetra umgeschwenkt, abgetrennt und in ein Becherglas gespült, worauf es nach Zusatz von 2 g Jodkalium $\frac{1}{2}$ Std. stehen bleibt. Das freigewordene Jod wird mit n/10 Thiosulfatlösung in bekannter Weise zurücktitriert.

1 ccm n/10 Thiosulfatlösung entspricht 0,0008 g akt. Sauerstoff (O), das sind 7,704 mg Natriumperborat ($\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) bzw. 3,9 mg Natriumsuperoxyd (Na_2O_2).

b) Bestimmung von Persulfat. 2 g Pulver werden in etwa 100 ccm Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit 10 ccm Ferroammoniumsulfatlösung versetzt. Durch Erhitzen und Umrühren werden darauf die Fettsäuren abgeschieden. Die ganze Flüssigkeit wird in einen Jodzahlkolben übergeführt, mit etwa 10 ccm Chloroform, dann mit Wasser nachgespült und

¹ Für den Fall, daß sich im Destillat Fraktionen mit höherem und niedrigerem spez. Gew. als Wasser befinden, empfehlen sich Vorlagen, deren Hals und Boden verjüngt und graduiert sind, s. a. S. 227. Bestimmung der Fettlösungsmittel.

durchgeschüttelt; sollte das Sauerwasser durch suspendierte Fettsäuren getrübt sein, so wird der Kolbeninhalt mit reiner Kieselgur geschüttelt. Unter Umschütteln wird nun solange mit $n/10$ Permanganatlösung titriert, bis die wässrige Flüssigkeit dauernd rosafarben bleibt. Mit 10 ccm Ferroammoniumsulfatlösung wird ein Blindversuch angestellt.

Gegeben:

e = Einwage,

a = verbr. $n/10$ Permanganatlösung beim Hauptversuch,

b = verbr. $n/10$ Permanganatlösung beim Blindversuch.

Berechnet:

$$\% \text{ akt. Sauerstoff (O)} = \frac{0,08 \cdot (a-b)}{e}$$

$$\% \text{ Persulfat (Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) = \frac{1,195 \cdot (a-b)}{e}$$

2. Annähernde Sodabestimmung in Seifenpulver*. 2—4 g Seifenpulver werden in wässriger Lösung mit $n/2$ Salzsäure titriert (Methylorange), wobei sich Soda, Seife und Wasserglas umsetzen. Unter Annahme eines mittleren Molekulargewichtes der Fettsäuren von 300 entspricht:

1% Fettsäuren	0,18% Na ₂ CO ₃ ,
1% Wasserglas (Na ₂ Si ₄ O ₉)	0,35% Na ₂ CO ₃ .

Gegeben:

e = Einwage

a = verbr. $n/2$ Salzsäure

b % = Fettsäuregehalt ber. als Na₂CO₃,

c % = Wasserglasgehalt ber. als Na₂CO₃.

Berechnet:

$$\text{Soda} = \frac{2,65 a}{e} - (b + c) \%, \text{ ber. als Na}_2\text{CO}_3.$$

Bei Gegenwart von Perborat ist zu berücksichtigen, daß 1% aktiver Sauerstoff 3,59% Natriumkarbonat¹ entspricht.

Schmelzpunkt, Tropfpunkt, Erstarrungspunkt und Titerfest*.

Schmelzpunkt. Bei Fett- und Fettsäuregemischen kann, streng genommen, nicht von einem Schmelzpunkt gesprochen werden, sondern der sogenannte Schmelzpunkt (Schm.P.), wie er praktisch bestimmt wird, kennzeichnet den Endpunkt des Schmelzintervalls, d. h. die Temperatur des völligen Klarwerdens. Dieser Punkt wird folgendermaßen bestimmt: Möglichst etwa 15 ccm der Probe werden in ein Reagensglas (18 mm weit, etwa 20 cm lang) gefüllt und in einem Becherglas mit Schwefelsäure, die gerührt wird, langsam erwärmt, wobei die Temperatur der Badflüssigkeit nicht mehr als 0,3° über der Fetttemperatur liegen darf. Das Fett wird mit einem in $1/10^0$ geteilten Thermometer langsam bis zum Klarschmelzen gerührt. Vor der Prüfung sind die Proben mindestens 24 Std. lang in Eis oder in einer Kältemischung zu lagern.

Tropfpunkt. Das eventuell erweichte Fett wird in die Kappe eines Ubbelohdeschen Tropfpunktprüfers luftblasenfrei gefüllt und die Kappe auf die Thermometerkugel gepreßt. Die überschüssige Masse wird abgewischt, das Thermometer in einem 4 cm weiten Reagensglas durch einen Korkring befestigt und in einem Wasserbade erwärmt, so daß der Temperaturanstieg 1° pro Min. beträgt. Die Temperatur, bei der sich deutlich

¹ Der theoretische Wert ist 3,31.

eine Fettkuppe zeigt, gilt als Fließpunkt, bei welcher der erste Tropfen abfällt, als Tropfpunkt.

Erstarrungspunkt. Der Erstarrungspunkt (Erst.P.) der Fette und Fettsäuren wird nach folgendem Verfahren ermittelt:

Das Fett wird durch ein doppeltes, trockenes Filter im Heißwassertrichter oder Trockenschrank in ein Shukoff-Kölbchen¹ filtriert, bis dies fast voll gefüllt ist. Mit einem fest schließenden Kork wird das Thermometer² so befestigt, daß die Kugel in die Mitte des Gefäßes kommt. Man läßt das geschmolzene Fett auf etwa 5° über dem erwarteten Erst.P. abkühlen und schüttelt es dann bis zur deutlichen Trübung, wobei man den Kork fest andrückt. Darauf stellt man das Gefäß ruhig hin und beobachtet das meist sofortige Ansteigen der Temperatur. Das Maximum, bei dem die Temperatur gewöhnlich einige Min. anhält, ist der Erstarrungspunkt. Nötigenfalls ist zu kühlen, bis Erstarrung eintritt. Die Resultate decken sich mit denjenigen nach Wolfbauer erhaltenen vollständig, nur ist der Shukoffsche Apparat (s. Abb. 8) wegen seiner Handlichkeit besonders zu empfehlen.

Titertest. Unter Titertest versteht man den nach Shukoff bestimmten Erst.P. der folgendermaßen abgechiedenen wasserunlöslichen Fettsäuren:

50—100 g Fett werden durch Istd. Kochen mit etwa 40—80 ccm 50proz. Kalilauge unter Zusatz von 25 ccm Alkohol in einer Porzellanschale verseift. Nach Verjagen des Alkohols wird die Seife in Wasser aufgenommen, allmählich unter Rühren mit verdünnter Salzsäure versetzt und das Gemisch erhitzt, bis die Fettsäuren klar oben schwimmen. Man zieht die wässerige Schicht mit einem Heber ab und wäscht die Fettsäuren mit heißem Wasser mineralsäurefrei, filtriert sie wie bei der Bestimmung des Erst.P. in einem Heißwassertrichter oder einem Trockenschrank und prüft sie auf den Erst.P. Es ist vor allem darauf zu achten, daß die Fettsäuren völlig frei von Neutralfett und Wasser sind.

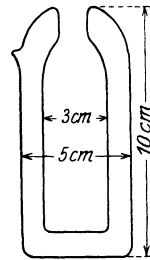


Abb. 8.

Gebrauchswert der Seife.

Die praktische Eignung einer Seife für einen bestimmten Zweck ist aus der chemischen Zusammensetzung oft nur zum Teil zu erkennen. Der Praktiker wird deshalb gern zu technischen Vergleichsversuchen greifen, um sich auf empirischem Wege ein Bild über die Eignung einer Seife zu verschaffen.

Waschwirkung der Seife.

Der Wasch- oder Reinigungsvorgang stellt einen komplizierten Vorgang dar, in dem Netz- oder Emulgierungswirkung, Emulgierungsvermögen, Schmutzadsorptionsvermögen, Quellungs- und Schaumvermögen ge-

¹ Das Kölbchen ist ein Weinhold-Gefäß mit Vakuummantel, das in den handlichen Größen von 10—50 ccm hergestellt wird. Die Größe des Kölbchens und die entsprechende Menge an Fettsäuren ist ohne Einfluß auf das Ergebnis.

² Von 10—60°, in $\frac{1}{10}^{\circ}$ geteilt (zweckmäßig ist ein Anschütz-Thermometer).

meinsam die Gesamtwirkung auszuüben haben. Für die Beurteilung der Waschwirkung hat man deshalb versucht, die Bestimmung dieser und ähnlicher Funktionen der Waschwirkung auszuführen. Die Verfahren sind jedoch noch nicht ausreichend ausgebildet. So hat Hillyer und nach ihm Goldschmidt versucht, durch stalagmometrische Prüfungen (abgeänderter Stalagmometer von Traube, Tropfenzähler) das Waschvermögen von Waschpulvern usw. abzuleiten. Richardson und Jaffe bestimmten den „Schaumgrad“, Leimdörfer die „Schaumkraft“, Stiepel die „Schaumzahl“ (Volumen des Schaumes, der beim Schütteln von 100 ccm Seifenlösung unter konventionellen Bedingungen entsteht), François bestimmt in Schmierseifen die „Schaumbeständigkeit“ usw.

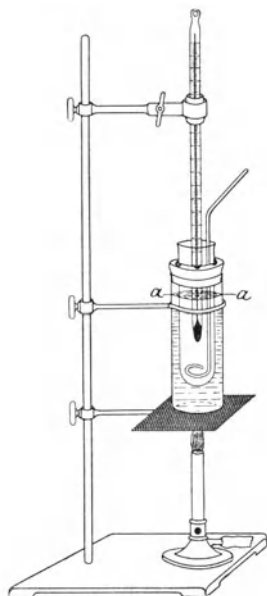


Abb. 9.

riert; 50 ccm klares Filtrat werden in das innere Gefäß des Apparates (Abb. 9) gebracht, eventuell nochmals bis zum Klarwerden erwärmt und nach dem Entfernen der Heizquelle ständig gerührt, bis sich die erste Trübung zeigt. Der Beginn der Trübung ist leichter zu beobachten, wenn man einen seitlichen Lichtkegel in die Lösung fallen läßt und einen dunklen Hintergrund anbringt.

Spinnfähigkeit*.

Die Lösung von 10 g Seife in 100 ccm heißem Wasser wird allmählich abgekühlt und beobachtet, bei welcher Temperatur der Seifenleim Faden zieht, d. h. „spinnt“.

In neuerer Zeit hat sich u. a. B. Walther¹ mit der Wertbestimmung von Waschmitteln auf Grund der Oberflächenspannung befaßt. Nach ihm hat eine Waschflotte eine um so größere Netzfähigkeit, je geringer die Oberflächenspannung ist, so daß stalagmometrische Versuche, im Verein mit anderen Versuchen, in vielen Fällen ein abgerundetes Bild über das Verhalten einer Seife oder eines Waschmittels geben können. Alle diese Versuche, durch Bestimmung physikalischer Eigenschaften die Waschwirkung zu ermitteln, führten aber doch nicht zu dem gewünschten Endziel.

Außerdem hat man versucht, die Trübungstemperatur und die Spinnfähigkeit einer Seifenlösung zur Beurteilung der Seife mit heranzuziehen.

Trübungstemperatur*.

Von einem Durchschnittsmuster der Seife wird soviel abgewogen und in 100 ccm Wasser gelöst (100 ccm-Meßkolben), daß eine Seifenlösung mit 0,5% Fettsäuren entsteht. Falls die Lösung nicht klar ist, wird sie heiß fil-

¹ Ztschr. ang. Chem. 1928, S. 1083.

Empirische Waschversuche.

1. Waschtestapparat von Schiewe und Stiepel¹. Der Apparat besteht aus einem mit Rührwerk versehenen Glaszylinder von 3 l Inhalt. Mit dem aufgeschraubten Deckel ist ein Gestell verbunden, das das Einspannen des zu waschenden, vorher getrockneten, abgeklopften und genau gewogenen Versuchslappens in Form eines Zylindermantels ermöglicht. Der Schmutz wird mittels Pinsels auf den zu waschenden Stoff aufgetragen. Dann wird 20 Min. bei 40—45° C gewaschen, dreimal nachgewaschen, getrocknet und zurückgewogen. Die Gewichtsabnahme durch das Waschen wird als Schmutzverlust in Prozenten berechnet und ergibt den „Wascheffekt“. Die Waschmittel werden in vier Gruppen geteilt: Gruppe 1 = Kernseifenlösung 5 : 1000, Gruppe 2 = Sodalösung 5 : 1000, Gruppen 3 und 4 = reines Wasser. Die zur Gruppe 1 bestimmte Anschmutzung wird a) mit einer 5% Mineralöl enthaltenden Benzinlösung hergestellt, der 5% Lindenkohle zugerührt worden sind. Für Gruppe 2 verwendet man dieselbe Lösung a), nur statt des Mineralöls eine 40% Neutralöl enthaltende Fettsäure. Für die Gruppen 3 und 4 verwendet man eine wässrige Aufschlammung von Lindenkohle. Das Schiewe-Stiepelsche Verfahren weicht insofern von der praktischen Wäscherei ab, als es a) den Wascheffekt durch Wägung und nicht durch Musterung zu ermitteln sucht und b) das Waschen ohne mechanische Bearbeitung oder Walkung (nur durch Flottenzirkulation) bewerkstelligt wird.

2. Schema der Bestimmung der Waschwirkung nach Heermann. Den Arbeitsbedingungen der praktischen Wäscherei in höherem Grade angepaßt ist das von Heermann gegebene Schema². Baumwollener (eventuell halbleinener, leinener usw.), gebleichter, schlichte- und appreturfreier, lufttrockener, gut saugender Wäschestoff wird in einer gleichmäßigen, gut durchgeschüttelten Suspension von 2—5 g Indigo-Kolloid-Paste (I. G. Farbenindustrie) in 1 l dest. Wasser gleichmäßig unter Durchdrücken mit der Hand getränkt, herausgenommen, bis auf das Doppelte des Anfangsgewichts ausgedrückt und bei Zimmerwärme getrocknet (= Anschmutzung I). Ein Teil dieses so angeschmutzten Stoffes wird in einer Lösung von 30—50 g Mineralöl in 1 l Benzin oder Äther getränkt, schnell ausgedrückt und unter gleichmäßiger Hin- und Herbewegung in voller Stofffläche schnell vom Lösungsmittel befreit, so daß sich das zurückbleibende Öl ganz gleichmäßig in dem Stoff verteilt (= Anschmutzung II). Weitere Anschmutzungen (IIIa, IIIb usw.) können mit Hilfe von Appreturmassen, Stärkekleistern usw. aus der Anschmutzung I oder bei besonderem Bedarf auch aus II hergestellt werden, sind aber für die Beurteilung des Waschvermögens im allgemeinen von untergeordneter Bedeutung. Je 10 g der so künstlich angeschmutzten Stoffe werden nun vergleichsweise gewaschen u. a. in 1. 250 ccm dest. Wasser, 2. 250 ccm Sodalösung (kalz. Soda 4 : 1000), 3. 250 ccm Seife-Sodalösung (1,2—1,25 g 60proz. Kernseife + 0,8—0,75 g kalz. Soda in 1 l Wasser). Für besondere Fälle können noch andere Konzentrationsverhältnisse und andere Vergleichswaschmittel herangezogen werden. Für die zu prüfenden Waschmittel werden sinngemäß die günstigsten Arbeitsbedingungen gewählt; in der Regel genügen die für die Vergleichswaschmittel aufgestellten, nachstehenden Bedingungen. Das Waschen erfolgt in Porzellankasserollen. Man beginnt bei Zimmerwärme, drückt 20 mal kräftig mit der Hand aus, erwärmt dann in 15 Min. auf schwach angeheiztem Wasserbade unter dauerndem Rühren mit dem Thermometer bis zu 50° C, drückt zum zweiten Male 20 mal mit der Hand kräftig aus, stellt vom Wasserbade ab und drückt nach 30, 45 und 60 Min. nochmals je 20 mal kräftig durch. Dieses Durchdrücken oder Durchkneten hat gleichmäßig zu erfolgen, und nach jedesmaligem Durchdrücken ist der Stoff wieder mit der Waschlauge zu tränken. Nach 100maligem Ausdrücken innerhalb 1 Std. wird erst in dest. Wasser von 40—50° unter Ausdrücken des Stoffes erschöpfend gespült, zuletzt in kaltem Leitungswasser, bis das Spülwasser farblos bleibt. Dann wird ausgewunden, bei Zimmerwärme getrocknet

¹ Schiewe und Stiepel, Seifenfabrikant 1916, S. 737. Der Waschtestapparat wird von R. Muencke, Berlin N, Chausseestraße 8 in den Handel gebracht.

² Heermann, Mell. Textilb. 1921, S. 37, 61; Ztschr. d. deutsch. Öl- u. Fettindustrie 1921, S. 338.

und ohne erhebliche Wärmezufuhr geglättet. Typwaschungen und Versuchs-
waschungen werden zuletzt auf ihren Reinheitsgrad mit bloßem Auge verglichen
und der Reinheitsgrad koloristisch abgeschätzt. Bei häufig vorkommenden Ver-
suchen dieser Art können Reproduktionen von Färbungen und feststehende Skalen
die Wiederholung der Typwaschungen ersetzen; doch nur, wenn es sich um genau
gleiche Anschmutzung handelt, die für diesen Zweck im größeren Maßstabe auf
Vorrat gehalten werden kann. Der Reinheitsgrad kann auch in Prozenten an-
gegeben werden, indem die Wirkung des Wassers = Null, diejenige der 60proz.
Kernseife (Normalseife) = 100 gesetzt wird o. ä. Bei einiger Übung stimmen die
Versuche untereinander gut überein; bei wirksamen Waschmitteln sind noch Ab-
weichungen von 0,1% Waschmittelgehalt deutlich zu unterscheiden. Der ange-
schmutzte Stoff soll möglichst egal sein. Bei Fettanschmutzungen kann auch der
Fettgehalt der gewaschenen Proben bestimmt werden.

3. Verfahren von Sturm-Bosshard¹. Sturm wäscht Wollflanell, der nach
bestimmten Bedingungen mit Eisenoxyd beschmutzt ist, und bestimmt die nach
dem Waschen auf der Faser zurückgebliebene Menge Eisenoxyd. A. Herstellung
der fettfreien Anschmutzung. Man schneidet vorgereinigten Wollflanell
in Stücke von 1 qdm und behandelt sie nach dem Abtropfenlassen in 200 ccm
Wasser + 20 ccm Eisenammonlösung (8 : 1000) im Wasserbade unter Umschütteln.
Nach Erreichung der Temperatur von 90° innerhalb 25 Min. erhitzt man die Flüssigkeit
weiter $\frac{1}{2}$ Std. unter freier Flamme zum Sieden und schüttelt so lange um,
bis die Flüssigkeit farblos und klar geworden ist. Der Eisenoxydgehalt der Faser
wird rechnerisch ermittelt, da das gesamte Eisenoxyd der Lösung auf die Faser
zieht. B. Herstellung der fetthaltigen Anschmutzung. Man durchtränkt
die mit Eisen gebeizten und getrockneten Lappen vorsichtig mit Äther und läßt
auf jedes Stück von 1 qdm aus einer Bürette 10 ccm Paraffin-Ätherlösung tropfen,
die in 100 ccm 5 g Paraffin enthält, und läßt den Äther verdunsten. C. Wasch-
prozeß. Die noch nassen Lappen werden auf einen Glasrahmen des Waschappa-
rates aufgespannt und mit einer 1proz. Lösung der Probewaschmittel bei 90° mit
100 Umdrehungen pro Min. während 15 Min. gewaschen und dann ebenso mit dest.
Wasser ausgewaschen. Der Wollappen A wird in fast trockenem Zustande ver-
ascht und das Eisenoxyd der Asche titrimetrisch bestimmt. Der so gefundene
Wert, abgezogen von der dem Wollstoff beigefügten Menge Eisenoxyd, ergibt das
durch das Waschmittel entfernte Eisen, das, in Prozenten des Gesamteisens aus-
gedrückt, den Washwert der Seife ergibt. Den Wollappen B extrahiert man
mit Äther, bestimmt die Menge Extrakt (Paraffin + Eisenoxyd), darauf den Eisen-
gehalt des Extraktes besonders und zuletzt das auf der Faser verbliebene Eisen-
oxyd. Dann berechnet man die beim Waschen entfernte Paraffin-Eisenmenge,
d. h. die reinigende Wirkung des Waschmittels gegenüber der fetthaltigen An-
schmutzung.

Untersuchung der Waschmittel auf Faserschädigung.

Die Untersuchung auf etwaige Faserschädigung durch Waschmittel geschieht
1. durch chemische und eventuell mikroskopische Prüfung der Faser vor und nach
dem Waschen, also der etwaigen Faserveränderung (hierüber s. u. Oxyzellulose,
Biuretreaktion usw. a. a. S.), 2. sicherer durch mechanisch-technologische Prüfung
der verschiedenen Faser- bzw. Gewebeeigenschaften, vor allem der Festigkeits-
und Elastizitätseigenschaften, dann durch Prüfung des Glanzes, Griffes usw. Die
Festigkeitseigenschaften werden mit Hilfe von mechanischen Apparaten (Festig-
keitsprüfern, Dynamometern) ausgeführt; ihre Handhabung ist a. a. O. ausführlich
beschrieben worden². Da die Faserschädigung durch eine einmalige Waschbehand-
lung meist eine nur geringe und mit Rücksicht auf den natürlichen Ungleichmäßig-
keitsgrad der Textilien nicht unmittelbar faßbar ist, wird es in den meisten Fällen
erforderlich sein, das Versuchsmaterial einer Dauerbehandlung (z. B. 25—50 Wä-
schen) zu unterziehen. Erst dann gelingt es in der Regel, brauchbare Werte zu
erhalten.

¹ H. Sturm, Promotionsarbeit Nr. 429 aus dem Laboratorium von Bosshard, Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich, 1925.

² Heermann, Mechanisch- und physikalisch-technische Textiluntersuchungen.

Türkischrotöl (Appreturöle u. ä. Öle).

Als „Türkischrotöle“, „Rotöle“ oder „Appreturöle“ usw. kommen verschiedenartige Produkte in den Handel. Das echte Rotöl wird durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Rizinusöl gewonnen und ist durch Hydroxyl- und Karboxylgruppen sowie durch doppelte Bindung charakterisiert. Es gelangen auch Fabrikate aus Olivenölen, Cottonöl, Kokosöl, Rüböl, Oleinsäure u. a., sowie Mischungen derselben mit Rizinusöl unter demselben Namen in den Handel. Die Hauptbestandteile des echten Rotöls sind Rizinusölsäure, Rizinusölschwefelsäure und Oxyölsäuren, an Natrium oder Ammonium gebunden. Die sulfonierten Fettsäuren gelten als die wertvollsten Bestandteile des Rotöls, sind aber nicht in jedem Rotöl vorhanden.

Die Untersuchung geschieht ähnlich wie bei Seifen, doch muß vor allem der partiellen Löslichkeit der Sulfofettsäuren in Wasser Rechnung getragen werden.

1. Vorprüfung. Mit 10 Volumina Wasser soll das Türkischrotöl eine vollkommene Emulsion geben, aus der sich erst nach längerem Stehen Öltröpfchen ausscheiden dürfen. Die Emulsion soll gegen Lackmus schwach sauer reagieren. In Ammoniak soll sich ein gutes Öl in jeder Konzentration klar lösen und nur bei starker Verdünnung trübe erscheinen.

2. Wasser. Der Wassergehalt kann nach Stein annähernd bestimmt werden, indem etwa 10 g Öl mit etwa 25 g reinem trockenem Wachs zusammenschmolzen, 75 ccm gesättigte Kochsalzlösung zugesetzt werden, der Wackuchen getrocknet und aus der Gewichtszunahme derselben das „wasserfreie Öl“ und daraus der Wassergehalt berechnet wird. Fahrion¹ kocht das Wasser von 3—5 g Rotöl im Platintiegel direkt über freier Flamme weg, bis das Schäumen aufhört und ein kleines Rauchwölkenchen auftritt (Genauigkeit $\pm 1\%$). Die genaue Wassergehaltsbestimmung erfolgt nach dem Wizöff-Einheitsverfahren durch Destillation mit Benzol und Messung des überdestillierten Wassers (s. S. 267).

3. Handelsüblicher Prozentgehalt. Der Verband deutscher Türkischrotölfabrikanten, e.V. in Krefeld, hat folgendes Einheits- oder Normalverfahren für die „Bewertung und Untersuchungsmethoden von Türkischrotölen“ festgelegt². Nach den hier gegebenen Begriffsbestimmungen ist unter „handelsüblichem Prozentgehalt“ in den Angeboten der Fabriken und Händler der Prozentgehalt des fertigen Türkischrotöls an „Sulfonat“, d. i. sulfuriertem und gewaschenem Rizinusöl (nicht aber an Fettsäure) zu verstehen. Ein 50proz. handelsübliches Türkischrotöl (Appreturöl) ist also ein Produkt, zu dessen Herstellung auf 100 kg Türkischrotöl 50 kg „Sulfonat“ verwendet worden sind. Der Fettsäuregehalt des Sulfonats seinerseits kann zwischen 72 und 76% schwanken und soll im Durchschnitt 75% betragen, so daß also ein 50proz. handelsübliches Türkischrotöl (Appreturöl) einen Fettsäuregehalt von 36—38% aufweist. Bei der chemischen Untersuchung wird

¹ Fahrion, Chem. Ztg. 1913, S. 1372.

² S. z. B. Chem. Ztg. 1921, S. 560; Ztschr. d. dtsh. Öl- u. Fettind. 1921, S. 328.

dagegen der Fettsäuregehalt unmittelbar als solcher bestimmt. Zwecks einfacher Fabrikkontrolle hat der genannte Verband a) eine einfache volumetrische Bestimmung aufgestellt. In Streitigkeitsfällen soll durch ein chemisches Untersuchungslaboratorium eine Schiedsanalyse nach einem genaueren b) gravimetrischen Verfahren entscheiden. Die Ausführung geschieht wie folgt.

4. Bestimmung der Gesamtfettsäuren (Gesamtfett).

a) Volumetrische Fettsäurebestimmung. Man wägt in einem etwa 100 ccm fassenden Becherglas genau 10,000 g von hochprozentigen oder 20,000 g von niedrigprozentigen Türkischrotölen ab, verdünnt mit etwa 25 ccm Wasser unter Erwärmen, bis Lösung eingetreten ist, und spült dann unter mehrmaligem Nachwaschen quantitativ in den Fettsäurebestimmungskolben über (verbesserter Büchnerscher Fettsäurebestimmungskolben, Inhalt des Kolbens etwa 200 ccm, Hals eingeteilt in 15 ccm mit $\frac{1}{10}$ -ccm-Einteilung; Bezugsquelle: Ströhlein & Co., Düsseldorf, Adlerstraße 95). Dann gibt man 30 ccm konzentrierte Salzsäure zu und erhitzt etwa 20 Min. auf freier Flamme (Siedesteinchen nicht vergessen). Hierauf füllt man mit konzentrierter Kochsalzlösung von etwa 100° C auf, bis die Fettsäureschicht innerhalb der kubizierten Röhre steht, bringt in ein lebhaft siedendes Wasserbad und liest nach einer Viertelstunde das Volumen der Fettsäure ab. Nach weiteren 10 Min. überprüft man durch ein nochmaliges Ablesen das erste Ergebnis. Die Anzahl der gefundenen Kubikzentimeter Fettsäure, multipliziert mit dem spez. Gew. der Fettsäure bei 99° C, gibt das Gewicht der im Türkischrotöl enthaltenen Fettsäure an. Dieses mit 10 bzw. 5 multipliziert ergibt den Prozentgehalt des Türkischrotöles an Fettsäure.

Beispiel: Angewandt 20,000 g Türkischrotöl, gefunden 8 ccm Fettsäure. Das spez. Gew. der Fettsäure wurde im Pyknometer bestimmt (99°) und zu 0,894 gefunden. Gewicht der Fettsäure: $8,0 \times 0,894 = 7,152$ g Fettsäure in 20 g Substanz. Der Prozentgehalt des Türkischrotöles an Fettsäure beträgt also $7,152 \times 5 = 35,76\%$.

Werden häufig derartige Bestimmungen ausgeführt, so empfiehlt es sich, eine Tabelle herzustellen, aus der ohne weiteres der Prozentgehalt abgelesen werden kann.

Z. B. 6,1 ccm = 27,27%, 6,2 ccm = 27,72%, 6,3 ccm = 28,16%, 6,4 ccm = 28,61% usw. Diese Tabelle gilt bei Anwendung von 20 g Substanz. Wendet man nur 10 g an, so ist hierfür eine neue Tabelle anzulegen.

b) Gravimetrische Fettsäurebestimmung. Etwa 10 g Türkischrotöl werden auf 4 Dezimalen genau abgewogen, in dem Porzellantiegel mit 50 ccm Wasser versetzt und auf dem Wasserbade zur Lösung gebracht. Dann fügt man 15 ccm konzentrierte Salzsäure zu und läßt diese $\frac{1}{2}$ Std. auf das Türkischrotöl einwirken. Zweckmäßig bringt man die Fettschicht 2—3mal durch leichtes Blasen mit dem darunter stehenden Säurewasser in Berührung. Sobald die Fettsäure klar auf dem Wasserbade schwimmt, gibt man 10,000 g Wachs zu und läßt wieder $\frac{1}{2}$ Std. auf dem Wasserbade stehen, wobei man die beiden Schichten gut miteinander mischt. Nach einer weiteren $\frac{1}{2}$ Std. wird der Tiegel vom Wasserbade genommen und der Wachskuchen zum Erkalten gebracht. Nach dem vollständigen Er-

kalten nimmt man den Wachskuchen vorsichtig heraus, gießt das Säurewasser ab, spült den Wachskuchen mit dest. Wasser ab und schmilzt nochmals mit dest. Wasser um. Zum Schluß werden die Luftblasen an der Wandung des Tiegels durch Annäherung eines heißen Glasstabes vorsichtig entfernt. Nach dem Erkalten tupft man den Wachskuchen mit Filtrierpapier ab, trocknet auf gleiche Weise den Porzellantiegel, bringt den Wachskuchen in den Porzellantiegel und trocknet etwa $\frac{1}{2}$ Std. bei 105—110° C. Die Differenz zwischen (Tiegelgewicht + Wachs + Fett) und (Tiegelgewicht + Wachs) ergibt das Gewicht der Fettsäure.

Beispiel: Tiegel + Türkischrotöl	69,4520 g
Tiegel	59,4490 g
Türkischrotöl	10,0030 g
Wachsgewicht	10,0000 g
Tiegel + Wachs + Fettsäure	73,1900 g
Tiegel + Wachs	69,4490 g
Fettsäure 3,7410 g in 10,0030 g Türkischrotöl = 37,40%.	

c) Äthermethode. Nach Herbig¹ kommt entgegen den Erfahrungen des Verbandes deutscher Türkischrotölfabrikanten² für eine exakte Bestimmung des Gesamtfettes nur die Zersetzung der Türkischrotöle mit Salzsäure, kochend bis zur völligen Spaltung der Sulfosäuren und darauf folgendes Ausäthern des abgeschiedenen Fettes in bekannter Weise (s. a. u. Fettsäurebestimmung in Seifen S. 259) in Betracht.

5. **Neutralfett.** 30 g der Probe werden in 50 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm Ammoniak und 30 ccm Glycerin versetzt und 2—3mal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit Wasser gewaschen, der Äther aus einem gewogenen Kölbchen abdestilliert und der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen. Herbig benutzt statt Äther Azeton³.

6. **Sulfonierte Fettsäuren.** 5 g der Probe werden in einem Erlenmeyerkolben mit 30 ccm verdünnter Salzsäure (1:5) 40 Min. lang unter häufigem Schütteln gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit mit Hartparaffin versetzt, kurze Zeit wie oben gekocht, filtriert und im Filtrate die Schwefelsäure durch Ausfällen mit Bariumchlorid bestimmt. Von dem so erhaltenen Schwefelsäuregehalt wird die als Sulfat vorhandene Schwefelsäure (s. 7) in Abzug gebracht und der Rest durch Multiplikation mit 4,725 als Rizinolschwefelsäure berechnet (80 T. SO₃ = 378 T. Rizinolschwefelsäure, C₁₈H₃₃O₂ · O · SO₃H). Aus dem Gehalt an Rizinolschwefelsäure kann weiterhin der Sulfurierungsgrad berechnet werden, d. i. der prozentuale Anteil an Rizinolschwefelsäure in den Gesamtfetten. Beispiel: 44% Gesamtfettsäuren, 22% Rizinolschwefelsäure; Sulfurierungsgrad = $\frac{100 \cdot 22}{44} = 50\%$.

7. **Sulfat.** Eine gewogene Menge der Probe wird in Äther gelöst, 2—3mal mit wenigen Kubikzentimetern gesättigter, schwefelsäurefreier Kochsalzlösung ausgeschüttelt, die Auszüge werden vereinigt, verdünnt,

¹ Herbig, Ztschr. dtsh. Öl- u. Fettind. 1921, S. 257 und S. 633.

² Ztschr. dtsh. Öl- u. Fettind. 1921, S. 739.

³ Herbig, Färb.-Ztg. 1914, S. 169; 1915, S. 148 u. 233. Welwart, Färb.-Ztg. 1915, S. 132 u. 193.

filtriert, und in dem Filtrat wird die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt. Es wird so nur die an Natrium und Ammonium gebundene Schwefelsäure erhalten. (Nach Erban dampft man die Probe auf dem Wasserbade möglichst weitgehend ein und fällt das Sulfat mit absolutem Alkohol, wäscht mit Alkohol nach und bestimmt nach Lösung in Wasser die Schwefelsäure als Bariumsulfat. Das sulfatfreie Filtrat kann direkt zur Bestimmung der organischen Schwefelsäure verwendet werden.)

Nach neueren Untersuchungen von Herbig¹ verwendet man zum Lösen des Öles bei manchen Produkten (z. B. bei Monopolbrillantöl, Türkonöl, Avirol KM u. a.) statt Äther eine Mischung von 5 ccm Benzol und 15 ccm Äther auf 10 g Öl, wäscht dann dreimal mit Kochsalzlösung aus und verfährt wie oben. Bei manchen Spezialprodukten versagt nach Herbig auch dieses Ausführungsverfahren, z. B. bei Prästabilitöl, Appretavirol E, Avirol KM extra u. a. m. Hier verfährt Herbig wie folgt: Man schüttelt 10 g Öl mit 200 ccm absolutem Alkohol in einem Erlenmeyerkolben und läßt am besten über Nacht verschlossen stehen. Dann zieht man die klare alkoholische Lösung so weit wie möglich ab, bringt den Niederschlag mit einem Male auf ein genügend großes Filter und wäscht mit absolutem Alkohol erschöpfend aus. Den Niederschlag löst man dann auf dem Filter mit heißem Wasser, wäscht das Filter gut aus und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure als Bariumsulfat.

8. Gesamtalkali wird wie in Seifen durch Zersetzung mit gemessener überschüssiger Schwefelsäure und Hartparaffin, sowie Rücktitration der Restschwefelsäure bestimmt.

9. Ammoniak- und Natronbase. Nach Benedikt werden etwa 10 g Öl in wenig Äther gelöst, viermal mit je 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:6) ausgeschüttelt, die sauren Auszüge in bekannter Weise mit Kalilauge destilliert und das übergehende Ammoniak in genau abgemessener Normalsäure aufgefangen.

Soll das Ammoniak neben dem Gesamtfett bestimmt werden, so verfährt Welwart² derart, a) daß er den erstarrten Fettkuchen noch zweimal in Wasser, dem einige Kubikzentimeter verdünnte Schwefelsäure zugesetzt werden, umschmilzt. Die sauren Filtrate, welche das Ammoniak des Rotöls als Sulfat enthalten, werden mit überschüssiger Natronlauge gekocht und als Ammoniak in titrierter Säure aufgefangen. Diese Methode ist überhaupt allgemeiner anwendbar als die vorbeschriebene von Benedikt, da viele Ölpräparate in Äther nur ganz unvollkommen löslich sind. Aber sie ist deshalb nicht allgemein anwendbar, weil manche türkischrotöl-ähnliche Produkte, welche neben Natron auch Ammoniak enthalten, mit verdünnten Mineralsäuren gekocht, weder das Ammoniak, noch das Natron völlig abspalten.

Welwart² empfiehlt b) deshalb für solche Präparate ein mehrstündiges Kochen mit erheblich größeren Mengen konzentrierter Säure unter aufgesetztem Rückflußkühler. Nach erfolgter Spaltung der Fettsäureester werden die Fettsäuren nach Zusatz von Stearinsäure in Kuchenform gebracht und noch zweimal mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht.

¹ Herbig, Mell. Textilb. 1928, S. 144. ² Welwart, Chem. Ztg. 1920, S. 719.

Noch einfacher und schneller ist die Ammoniakbestimmung nach Welwart¹ c) in sämtlichen ammonhaltigen Fettpräparaten auszuführen, indem man eine gewogene Menge derselben in einem Erlenmeyerkolben genügend mit Wasser verdünnt und nach Zusatz einiger Körnchen Bimsstein und einer überschüssigen Menge von Chlorkalziumlösung (Bildung nichtschäumender Kalkseifen!) das Ammoniak mit Natronlauge in eine Vorlage von titrierter Säure überdestilliert. Flüchtige Lösungsmittel und leichtere Mineralöle sind hierbei ohne Einfluß. In ähnlicher Weise kann die Fettsäure erst durch Chlorbarium ausgefällt, die Lösung auf Volumen gebracht und ein aliquoter Teil des Filtrates unmittelbar der Ammoniakbestimmung unterworfen werden.

Zur Bestimmung des Natrons wird der nach Welwart a)—b) hergestellte Fettkuchenabguß in einer Platinschale eingedampft, dann wird die überschüssige Schwefel- oder Salzsäure vorsichtig abgeraucht, unter Zusatz von Ammoniumsulfat geglüht und das Natriumsulfat gewogen.

10. Natur des Öles. Zur näheren Charakterisierung des Öles wird die Azetylzahl und die Jodzahl des Gesamtfettes bestimmt. Liegt ein Produkt aus reinem Rizinusöl vor, so wird die Azetylzahl von 125 oder mehr, die Jodzahl von 70 oder etwas niedriger gefunden. Bei Abweichungen von diesen Zahlen, besonders bei niedrigerer Azetylzahl, kann auf fremde Öle geschlossen werden.

11. Technischer Versuch. Die chemische Analyse gibt nicht immer ausreichenden Aufschluß über die praktische Brauchbarkeit eines Rotöles für einen bestimmten Zweck. Mehr als bei anderen Produkten ist hier deshalb ein geeigneter technischer Versuch, der sich an seine jeweilige Verwendung anzupassen hat, angebracht. Aber auch Versuche im kleinen versagen vielfach, so daß Versuche im großen, also an Probestartien ausgeführte Versuche endgültig entscheiden müssen.

Monopolseife, monopolseifenhaltige und ähnliche Erzeugnisse.

Monopolseife.

Die Monopolseife ist ein von Stockhausen & Co. in Krefeld hergestelltes, eigenartiges Produkt von bräunlich-gelbem Aussehen, schmierseifenartiger Konsistenz, neutraler bis schwach saurer Reaktion, vollkommener Klarlöslichkeit in Wasser und besonderer Wirkungsart. Der Fettgehalt derselben, auf sulfonierte Fettsäure berechnet, beträgt etwa 80%. Diese Seife hat u. a. folgende (Seifen sonst nicht zustehende) hervorragende Eigenschaften: 1. Ausgezeichnete Beständigkeit gegen Kalk- und Magnesiumsalze (Vermeidung von unlöslichen Metallseifen), 2. besondere Beständigkeit gegen verdünnte Säuren, auch Mineralsäuren, 3. große Beständigkeit gegen konzentrierte Salzlösungen, einschließlich Bittersalzlösungen. Außerdem hat die vorzügliche Netz Wirkung gegenüber dem Fasermaterial günstigen Einfluß auf Egalität, Lebhaftigkeit und Frische der Färbungen, sowie auf das Durchfärben, den Glanz und den Griff des Materials. Sie besitzt ferner hohes Emulsionsvermögen gegenüber Fetten und Ölen, einschließlich

¹ Welwart, Chem. Ztg. 1920, S. 719.

der Mineralöle, verhütet das Schäumen der Farbflotten, die Schimmelbildung bei Appreturmassen u. a. m. Sie wird in ausgedehntem Maße in der Färberei, Appretur, Schlichterei, Beucherei, Bleicherei und zum Teil beim Mercerisieren verwendet. Bei der Ergiebigkeit dieses Produktes arbeitet man mit ihm sparsam und in verdünnten Lösungen. Zum Lösen der Monopoleife bringt man sie zunächst mit höchstens der gleichen Menge Wasser unter Zufuhr von direktem Dampf zum Schmelzen, setzt dann unter Rühren die 15—20fache Menge warmes Wasser zu und gibt dann diese verdünnte Lösung unter Rühren in die Farb- oder Appreturflotte.

Die Untersuchung der Monopoleife erstreckt sich u. a. auf folgende Bestimmungen.

1. Reaktion. 1 g Monopoleife wird in etwa 20 ccm dest. Wasser warm gelöst. Diese Lösung zeigt gegen Phenolphthalein saure Reaktion, die erst auf Zusatz von 8—12 Tropfen (etwa 0,5 ccm) n. Alkali in eine alkalische umschlägt.

2. Säure- und Kalkbeständigkeit¹. 1 g Monopoleife wird in 20 ccm Wasser warm gelöst und die Lösung tropfenweise mit n. Schwefelsäure versetzt. Nach Zusatz einiger Tropfen zeigt sich eine Trübung wie bei jeder anderen Seife. Entgegen dem Verhalten anderer Seifen, verschwindet aber die anfänglich entstandene Trübung bei weiterem Säurezusatz: Die Lösung wird wieder klar und auch bei starkem Erwärmen nicht zersetzt. Weiterer größerer Säurezusatz trübt die Lösung von neuem, die aber durch Erwärmen und Umschütteln wiederum klar wird. Erst nach Zusatz von im ganzen 6—8 ccm n. Schwefelsäure wird die Lösung endgültig unter Fettausscheidung zersetzt. Die Kalkbeständigkeit wird gegen Kalksalzlösungen geprüft.

3. Bittersalzbeständigkeit. 1 g Monopoleife wird wie oben in 20 ccm Wasser gelöst und die Lösung in einem Becherglas mit 80 ccm 20proz. warmer Bittersalzlösung durchgeschüttelt, wobei sich eine gute Emulsion bildet, die erst nach einiger Zeit eine ölige Schicht abscheidet. Gelindes Schütteln führt die Abscheidung wieder in die ursprüngliche Emulsionsform über. Flockige Ausscheidungen treten hierbei nicht auf.

4. Gesamtfett. Die Gesamtfettsäuren werden wie bei Türkischrotölen bestimmt. In der Praxis hat sich die Wachskuchenmethode (Abscheidung als Wachskuchen mit Hilfe von einer gewogenen Menge Hartparaffin, reiner Stearinsäure oder — weniger gut — Wachs) bewährt. Man verfährt z. B. nach den Vorschriften des Verbandes deutscher Türkischrotölfabrikanten (s. u. Türkischrotölen, Fettsäuren 4b, S. 278). Auch kann die Äthermethode angewendet werden (s. u. Seifen und Türkischrotölen 4c, S. 279). Da die Spaltung der Fettschwefelsäuren und die Zersetzung der Salze bei Monopoleife schwerer vor sich geht als bei gewöhnlichen Türkischrotölen, so ist gegebenenfalls durch eine Vorprobe festzustellen, ob die Spaltung vollständig eingetreten ist. Näheres hierüber s. w. u. die von Welwart mitgeteilten Beobachtungen (Alkali-bestimmung 5).

¹ S. a. Herbig und Seyferth, Über die Bestimmung der Säure- und Kalkbeständigkeit sulfurierter Öle. Mell. Textilb. 1927, S. 363, 457, 544, 621.

5. Alkali. a) Gesamtalkali. 10 g Monopolseife werden in 75 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm Schwefelsäure (1:1) bis zur vollständigen Zersetzung am Rückflußkühler gekocht. Dann wird in eine gewogene Platinschale filtriert und mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Das Filtrat wird eingedampft, abgeraucht, schließlich gegläht, der Rückstand (zwecks Überführung etwa durch Ölspuren entstandenen Sulfids und Karbonats in Sulfat) mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, nochmals abgeraucht, gegläht und als Na_2SO_4 gewogen. — Nach den Beobachtungen von Welwart¹ zeigt die zunächst auf der Oberfläche schwimmende, klare Fettschicht noch beträchtliche Wasserlöslichkeit, enthält also noch Alkali. Welwart verfährt deshalb in der Weise, daß er die Erhitzung mit Schwefelsäure solange fortsetzt, bis eine vorsichtig entnommene Probe der klaren Fettschicht, mit Wasser geschüttelt, sich sofort wieder abscheidet. Sinngemäß hat diese fortgesetzte Erhitzung auch bei einer exakten Fettsäurebestimmung zu erfolgen, da andernfalls etwas Alkali (und auch Schwefelsäure) als Fettsäure bestimmt würden (s. u. 4). Im übrigen ist es nach Welwart einwandfreier, die abgeschiedene Fettsäure nicht unmittelbar durch Filtration von der wässrigen Lösung zu trennen, sondern sie durch 10—15 g Hartparaffin oder Stearinsäure zu binden und den Wackuchenabguß (einschließlich der Waschwässer von zweimaligem Umschmelzen des Wackuchens mit heißem Wasser) zu verdampfen, abzurauchen und zu glühen. Wegen der Schwierigkeit des Abrauchens größerer Mengen Schwefelsäure dürfte es sich empfehlen, die Schwefelsäure tunlichst durch Salzsäure zu ersetzen und erforderlichenfalls das gebildete Kochsalz zum Schluß durch Schwefelsäure in Glaubersalz überzuführen.

b) Alkalisulfat. Eine zweite Probe Monopolseife wird in Alkohol gelöst, wobei das Glaubersalz ungelöst bleibt. Man filtriert, wäscht den Rückstand bis zur völligen Entfernung der Seife mit heißem Alkohol und bestimmt das Sulfat durch Lösen des Filtrerrückstandes in heißem Wasser, entweder direkt als Na_2SO_4 (Eindampfen und Glühen) oder als Bariumsulfat. Die Differenz zwischen Gesamtalkali und Alkalisulfat, als Na_2O berechnet, ergibt den Gehalt an fettgebundenem Natron.

6. Schwefelsäure. a) Gesamtschwefelsäure. Man löst 5 g Monopolseife in 50 ccm Wasser und kocht etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Std. mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler bis zur vollständigen Zersetzung der Fettschwefelsäuren (s. u. 5). Nach dem unmittelbaren Filtrieren und Neutralwaschen des Filterinhaltes (bzw. nach Herstellung des Wackuchens, s. Welwart unter 5) wird in dem Filtrate nebst den Waschwässern (bzw. den Umschmelzwässern) die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt.

b) Sulfatschwefelsäure. Eine zweite Probe der Monopolseife wird wie bei der Alkalisulfatbestimmung (s. 5b) mit Alkohol behandelt und das ermittelte Glaubersalz bzw. Bariumsulfat als SO_3 berechnet. Aus der Differenz zwischen Gesamtschwefelsäure (a) und Sulfatschwefelsäure

¹ Welwart, Chem. Ztg. 1921, S. 990.

(b) wird die an Fettsäure gebundene Schwefelsäure erhalten. Wie bei Türkischrotöl kann diese an Fettsäure gebundene Schwefelsäure mit 4,725 multipliziert werden, woraus sich der ungefähre Gehalt an Fettsulfonat ergibt.

Monopol-Brillantöl. Das Monopol-Brillantöl von Stockhausen & Co. ist eine Monopulseife in flüssiger Form und hat demnach qualitativ dieselben Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten wie die Stammsubstanz. Es wird gleichfalls in der Färberei (besonders Apparatefärberei) und in der Appretur verwendet. Unter anderem hat es sich in der Kunstseidenfärberei eingeführt; hierbei ist zu bemerken, daß eine Reihe von basischen Farbstoffen mit dem Öl (und natürlich auch mit Monopulseife selbst) Ausscheidungen verursacht, daß also beim Färben mit basischen Farbstoffen Vorversuche geboten sind.

Das **Monopol-Avivageöl** (Stockhausen & Co.) ist ebenfalls auf der Grundlage von Monopulseife hergestellt. Es bildet mit Wasser eine beständige Emulsion, die auch bei starker Verdünnung lange haltbar ist. Wie der Name besagt, findet das Öl vorzugsweise als Avivieröl Verwendung, wobei es u. a. die Eigenschaft hat, das Bronzieren des Schwefel-schwarz zu verhindern. Man aviviert in Flotten von 1—2 g Öl (Wollfärbungen) oder 2—4 g Öl (Baumwollfärbungen) im Liter, $\frac{1}{4}$ Std. bei 20—30°, quetscht ab und spült, oder setzt auch dem letzten Spülbade von dem Öle, in heißem Wasser gelöst, zu. Als Ersatzprodukte werden die verschiedensten „Avivieröle“ angeboten; es sind das vielfach einfache Türkischrotöle, zum Teil auch Mischungen von Türkischrotölen oder Seifenlösungen mit Mineralölen.

Das **Monopol-Spinnöl** (identisch mit dem älteren Monopulseifenöl) derselben Firma ist eine dunkelbraune, klare Flüssigkeit mit einem Fettgehalt von etwa 85%, gleichfalls auf der Grundlage von Monopulseife aufgebaut. Es dient als Spinnerschmalze und hat vor den meisten anderen Schmalzen den Vorzug leichter Auswaschbarkeit. Man verwendet 1 T. Monopol-Spinnöl auf 8—15 T. Wasser. Auch läßt es sich mit anderen Ölen kombinieren (z. B. 1 T. Monopol-Spinnöl + 1 bis 2 T. Olein, oder + 1 bis 2 T. Mineralöl).

Tetrapol. Das Tetrapol der Firma Stockhausen & Co. war ursprünglich eine besondere Lösung von Monopulseife in Tetrachlorkohlenstoff. Heute ist an dessen Stelle Perchloräthylen getreten (12 bis 16%). Das Tetrapol ist eine klare, gelbe Lösung, die sich in Wasser klar löst. Die Reaktion der konzentrierten Lösung ist neutral, diejenige der stark verdünnten Lösung schwach alkalisch. Der Zusatz hochsiedender Kohlenwasserstoffe hat den Vorzug, daß sie auch in kochender Flotte noch voll zur Wirkung kommen und daß ein vorzeitiges Verdunsten der Kohlenwasserstoffe bzw. ihrer Chlorsubstitutionsprodukte ausgeschlossen ist (wichtig z. B. als Zusatz zur Beuchflotte). Das Tetrapol wird als hervorragendes Reinigungs-, Entfettungs-, Waschmittel usw. verwendet. Bei seiner Untersuchung sind 1. Art und Gehalt an Fettlösungsmittel, 2. Art und Gehalt an Fettsäuren zu berücksichtigen.

1. Fettlösungsmittel. Der Gehalt an Fettlösungsmitteln wird nach Ansäuerung mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Bimsstein durch

Destillation mit Wasserdämpfen bestimmt. Sämtliche in Frage kommenden Fettlösungsmittel sind im Wasserdampfstrom flüchtig und werden als Destillat in einer geeigneten Vorlage aufgefangen, gemessen, gewogen und nach Belieben weiter geprüft. Sind nur spezifisch schwere Fettlösungsmittel zugegen (> 1), zu denen alle chlorierten Kohlenwasserstoffe gehören, so genügt der Marcussonsche Meßzylinder; liegen auch leichte Lösungsmittel vor (Benzin, Terpentinöl, die man meist schon am Geruch und der Brennbarkeit erkennt), so empfiehlt sich ein Meßzylinder nach Art der Huggenbergschen Bürette, der unten und oben engere Teile mit $\frac{1}{10}$ ccm-Einteilung hat, in der Mitte aber weiter ist und nicht graduiert zu sein braucht. Die schweren Destillate werden unten, die leichten oben gleichzeitig in ein und demselben Meßgefäß abgelesen. Für 10 g Einwaage genügen Meßzylinder von ungefähr 100 ccm Gesamtinhalt und einer Graduierung auf einer Strecke von 4—5 ccm. — Ist nur ein einziges Fettlösungsmittel in dem Tetrapol oder einem ähnlichen Erzeugnis vorhanden, so genügt die Ablesung des Volumens des öligen Destillates, eine annähernde Bestimmung des spez. Gew. desselben im kleinen Pyknometer und eine Siedepunktsbestimmung im Fraktionskölbchen (s. Tabelle der Fettlösungsmittel S. 227). Sind aber zwei oder mehrere Fettlösungsmittel vorhanden, so wird die Bestimmung wesentlich schwieriger, und es können mitunter überhaupt nur Annäherungs- oder Schätzwerte (mit den Mitteln eines durchschnittlichen Textillaboratoriums) erhalten werden. Auch müssen in solchen Fällen größere Mengen Versuchsmaterial verarbeitet werden.

2. Gesamtfettsäuren. Wenn lediglich unter 100° siedende Fettlösungsmittel (z. B. leichtsiedende Benzine, Tetrachlorkohlenstoff, S.P. 76° , Dichloräthylen, S.P. 55° , Trichloräthylen, S.P. 88°) zugegen sind und diese Zusätze nicht besonders bestimmt zu werden brauchen, so wird die Äthermethode zur Bestimmung des Gesamtfettes nach dem Trocknen bei 100° bis zur Konstanz in der Regel direkt brauchbare Werte für den Fettsäuregehalt liefern (s. unter Seifen S. 259, unter Türkischrotölen S. 279). Sind hochsiedende Fettlösungsmittel zugegen oder soll der Fettgehalt nach den Verbandsmethoden bestimmt werden (s. unter Türkischrotölen a) und b), S. 278), so müssen die Fettlösungsmittel erst im Wasserdampfstrom übergetrieben und die Fettsäuren im Rückstand nach den beschriebenen Verfahren bestimmt werden.

Das **Verapol** wird von Stockhausen & Co. in Krefeld und Simon & Dürkheim in Offenbach a. M. in den Handel gebracht. Es unterscheidet sich vom Tetrapol durch den Fettträger, der bei Verapol gewöhnliche Seife, beim Tetrapol Monopulseife ist. In bezug auf das Fettlösungsmittel unterscheiden sich beide nicht voneinander. Das Verapol zeigt dementsprechend: Größeres Schaumvermögen (deshalb Walk- und Walkzusatzmittel), geringeres Netz- und Durchdringungsvermögen, geringere Kalkbeständigkeit als Tetrapol. Letzteres verleiht der Ware auch einen weicheren und geschmeidigeren Griff. Das Verapol dient auch zum Waschen, Entgerbern wie das Tetrapol, außerdem zum Walken und als Walkzusatz, zum Beuchen usw.

Das **Tetrol F** von Stockhausen & Co. ist ein ähnliches Produkt.

Es unterscheidet sich vom letztgenannten durch die Natur des Fettlösungsmittels und durch das Verhältnis von Kohlenwasserstoff zu Seife und ist im übrigen, wie Verapol, auf der Grundlage gewöhnlicher Seife hergestellt. Es dient ähnlichen Zwecken wie das Verapol.

Tetralix der Firma Stockhausen & Co. ist ein dem Tetrapol ähnliches Erzeugnis; es enthält nur erheblich mehr Fettlösungsmittel, und zwar etwa 90%. Infolgedessen löst es sich beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr klar, sondern gibt eine Emulsion, die aber auch bei großer Verdünnung und bei längerem Stehen gut haltbar ist. Es wird hauptsächlich in der Detachur als Entfettungs- und Reinigungsmittel und in der Wollwäscherei angewendet. In Verbindung mit Seife kommt es für die Zwecke des Entgerberns und Auswaschens von Tuchen zur Anwendung. Die Untersuchung dieses und der vorgenannten Erzeugnisse geschieht wie bei Tetrapol bzw. Rotölen und Seifen.

Prästabitol G und V (Stockhausen & Co.). In neuerer Zeit sind noch verschiedene Prästabitolmarken in den Handel gekommen¹, die sich durch besondere Beständigkeit gegen organische und anorganische Säuren, gegen Bittersalzlösungen, Kalksalze, Chlor und Alkalilaugen auszeichnen. Die Spezialmarke Prästabitol FE ist noch besonders als Emulgierungsmittel von Wert. Durch die zum Teil neuen und vielseitigen Eigenschaften dieser Hilfsmittel in der Verwendung beim Netzen, Beuchen, Bleichen, Färben, Mercerisieren, Karbonisieren, Walken usw. sind zugleich auch der Technik neue und teilweise wichtige Arbeitsmöglichkeiten erschlossen. Die Prästabitole sind vor dem Gebrauch erst mit der 3—5fachen Menge heißen Wassers zu verdünnen und dann nach Bedarf weiter zu verarbeiten.

Netzmittel (Egalisierungs-, Emulgierungs-, Waschmittel usw.).

Zwecks besserer Durchdringung des Fasermaterials in der Bearbeitungsflotte oder -masse und damit gleichmäßigerer und schonenderer Einwirkung auf die Textilien, oft auch zwecks Ersparung von Material, Arbeit und Feuerung werden den Arbeitsbädern vielfach sogenannte „Netzmittel“ zugesetzt. Ihr Anwendungsgebiet ist ein außerordentlich weites und betrifft u. a. das Anteigen von Farben, Appretieren, Beuchen, Bleichen, Karbonisieren, Drucken, Emulgieren, Entfetten, Entschlichten, Färben, Imprägnieren, Kochen, Netzen, Mercerisieren, Rösten, Schlichten, Spinnen, Walken, Waschen usw. Die im Handel erschienenen Produkte und einzelnen Marken zählen nach vielen Dutzenden. Ihre Wirkung ist vielfach untereinander gleich oder sehr ähnlich, so daß oft ein Erzeugnis durch das andere ersetzt werden kann. Nachstehend werden nur die wichtigsten Typen erwähnt.

Chemische Natur. Nach ihrer chemischen Natur können die Netzmittel in verschiedene Klassen geteilt werden.

I. Seifen und Harzseifen. Dies sind die ältesten Vertreter dieser Textilhilfsmittel. Den einfachen Seifen werden mit Vorliebe verschiedene Fettlöser (s. d.) zugesetzt. Hierher gehören u. a.: Cykloran, Hydraphtal (+ Tetralin), Lanadin (+ Tetrachloräthan), Solventol, Terpuril, Tetrol, Verapol, Veraporseife u. a. m.

¹ S. a. Fisel und Münch, Mell. Textilb. 1928, S. 44.

II. Sulforizinate (s. Türkischrotöl). Je höher der Sulfurierungsgrad, desto höher ist im allgemeinen die Beständigkeit der Präparate gegen Säuren, Salze usw. Hierher gehören u. a.: Appret-Avirol E, Avirol KM extra, Flerhenol M, Monopolbrillantöl, Monopulseife, Prästabitol V, Solapolöl, Türkischrotöl, Türkonöl, Universalöl. Auch den Sulforizinen werden vielfach Fettlöser zugesetzt; solche Erzeugnisse sind z. B.: Brillantavirol (+ Tetralin), Hexoran (+ Tetra), Hydroexamin (+ Methylhexalin), Penterpol (+ Terpentinöl), Pertrürköl (+ Trichloräthylen), Prästabitol G und K u. a. m.

III. Alkylierte Naphthalinsulfosäuren. Hierher gehören u. a.: Leonil S, SB, SBS (I. G. Farbenindustrie), Nekal BX trocken (I. G.), Neomerpin N, Oranit. Fettlöser enthalten u. a.: Eukarnit (+ Trichloräthylen), Flerhenol PF (+ Trichloräthylen), Floranit M (+ Amylalkoholazetat), Laventin BL (+ Terpen) der I. G., Neomerpin (+ Methylhexalin).

IV. Verschiedenes. Hierher gehören u. a.: Curazitnatron (Taurochol- und Glykocholsäure bzw. Salze derselben), Egalisal und Nutrilan (Eiweißspaltungsprodukte), Merzerol (Hexalin + Kresol), Novokarnit (Pyridinbasen + Nekal), Oleokarnit (Pyridinbasen + Sulforizinat), Tetrakarnit (Pyridinbasen), Sapamin CH der Ciba (Diäthylamino-äthyl-oleylamid, zeichnet sich u. a. durch seine besondere Schaumfähigkeit aus: Grenze der Schaumfähigkeit = 1:2000000).

Von zahlreichen anderen Erzeugnissen und Marken seien hier nur noch folgende erwähnt: Azidol, Alhazit, Amarzit, Avivan, Benzodin, Beuchol, Bremesol, Coloran, Devetol, Diffusil, Duron, Efesatol, Effektol konz., Esdeformextrakt, Esfesol, Eufullon W, Geneukol, Hexapol, Hexasol, Hydromerpin, Indulan, Isomerpin, Lamerol, Lanapol, Leukapol, Nettolavol, Neroformextrakt, Nilin, Oleokarnit, Oleonat, Perfektol, Perlano, Perpentol, Pinol, Poko, Posavonseife, Puropol, Puropolöl, Risotan, Tachyol, Terpinopol, Tetraisol, Tetralix, Tetraseife, Textilol, Transferin, Triol, Universol, Usol u. a. m.

Erzeuger der Netzmittel. Die bekanntesten Erzeuger der genannten Netz- usw. Mittel sind u. a.: A. Th. Böhme, Dresden, H. Th. Böhme, Chemnitz, Chemische Fabrik Landshoff & Meyer, Grünau, Chemische Fabrik Pott & Co., Dresden, Farb- und Gerbstoffwerke Fleisch jr., Frankfurt a. M., Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, Hansawerke Hemelingen, I. G. Farbenindustrie, Oranienburger chemische Fabrik, Charlottenburg, Simon & Dürkheim, Offenbach a. M., Stockhausen & Co., Krefeld, Stockhausen & Co.-Buch & Landauer, Berlin.

Prüfung des Netzvermögens. Die Bewertung eines Netzmittels auf Grund bestimmter Methoden ist sehr schwierig, da sie den Verhältnissen der Praxis nicht, nicht immer oder nicht ausreichend Rechnung tragen. Die exakte chemische Untersuchung, ebenso die Beständigkeitsprüfung gegen Säuren, Salze, Laugen usw. (s. u. Seifen, Türkischrotöl, Monopulseife) geben — so wichtig diese Untersuchungen an sich sind — kein ausreichendes Bild über Netz-, Emulgierungsvermögen usw. Das Gleiche ist von den viskosimetrischen Prüfungen zu sagen. Ganz allgemein haben Kraus und Gensel¹ beobachtet, daß

¹ Kraus und Gensel, Leipz. Mon. Text. 1926, S. 237.

die Oberflächenspannung und die Untersinkzeiten beim Netzen bei steigender Konzentration des Netzmittels abnehmen. Diejenigen Netzmittel, die die Kapillaritätskonstante des Wassers am meisten herabsetzen, beschleunigen das Untersinken einer Probe am meisten. Außer den praktischen Laboratoriumsversuchen (Färbe-, Appreturversuchen u. ä.) hat man sich bemüht, ein Netzmittel auf Grund eines Netzversuches zu bewerten. Trotzdem nach dieser Richtung zahlreiche, mühevoll ausgeführt worden sind, so lieferten diese Arbeiten bisher nur Vergleichsverfahren von sehr relativem Wert, und die aus ihnen gezogenen Schlüsse sind nur mit starker Einschränkung zu verwerten.

Nach Angaben der I. G. Farbenindustrie (s. Nekalbroschüre I. G. 70/Dd) genügt es für einen oberflächlichen Versuch, wenn gleichgroße Stoffabschnitte von verschiedenen Qualitäten auf die zu netzende Lösung aufgelegt und die „Netzzeiten“ (bis zum Untersinken der Proben) genau bestimmt bzw. verglichen werden. Der wirkliche Wirkungswert beim Arbeiten in laufenden Flotten usw. wird aber am besten in der Praxis durch laufende Betriebsversuche ermittelt.

Ausführungsarten des Netzversuches. Erban¹ legte schon 1911 Textilproben auf die Netzflüssigkeit und zog aus dem mehr oder weniger schnellen Untersinken derselben Schlüsse auf das Netzvermögen eines Produktes. Kraus und Gensel² legen ein 3,5 cm langes Stück eines dicken 15fachen, nötigenfalls mit einer Mikroflamme abgesengten Makozwirnes auf die Versuchsflüssigkeit und tauchen es eventuell mit einem Glasstabe unter die Oberfläche. Die Zeit bis zum vollständigen Untersinken wird mit der Stoppuhr gemessen. Ristenpart und Petzold³ legen einen 15 cm langen, am unteren Ende beschwerten Faden in die Flüssigkeit ein und messen die Zeitdauer vom Beginn des Eintauchens bis zum Aufstoßen des oberen Fadenendes auf den Boden des Gefäßes. Landolt⁴ gibt dieser Ausführungsart die Form, daß er Wollfilzschnitzel von bestimmter Größe mit Hilfe eines gebogenen Drahtes, an dem ein Seidenfaden mit leichter Angel befestigt ist, unter die Flüssigkeit eintaucht, wobei der Moment des Sinkens scharf markiert ist. Aus fünf Einzelbestimmungen wird das Mittel gezogen. Als „Netzvermögen“ gelten für ihn die Zahlen, die angeben, wieviel mal schneller die betreffende Flüssigkeit netzt als Wasser von gleicher Temperatur (20 und 40°). Kind und Auerbach⁵ führten umfangreiche Versuche in der Art aus, daß sie das Eindringen von Farbstofflösung in senkrecht aufgestellte Kreuzspulen nach der Tiefe beobachteten. Außerdem unterwarfen sie quadratische Stücke von 16 qcm Rohwollstoff bei verschiedener Temperatur (16, 30, 50, 80°) dem Netzversuch. Volz⁶ hängt rohes Webgarn an Glasstäben zu etwa $\frac{1}{3}$ in eine mit Methylenblau angefärbte Netzlösung und

¹ Erban, Anwendung von Fettstoffen in der Textilindustrie, 1911.

² Kraus und Gensel, Leipz. Mon. Text. 1926, S. 237.

³ Ristenpart und Petzold, Ztschr. ges. Text. 1926, S. 176; 1927, S. 333.

⁴ Landolt, Mell. Textilb. 1928, S. 759.

⁵ Kind und Auerbach, Mell. Textilb. 1926, S. 775.

⁶ Volz, Ztschr. ges. Text. 1926, Nr. 8.

beobachtet das Einsinken der Proben und den kapillaren Aufstieg der Farblösung. Herbig¹ taucht ein Garnsträngchen in die Netzlösung, schleudert und bestimmt die Gewichtszunahme. Für die Prüfung von Mercerisierlaugen auf Netzfähigkeit schlägt Landolt² einen neuen Weg ein, da das Untersinken bei dem hohen spez. Gew. der Mercerisierlaugen nicht scharf genug beobachtet werden kann. Er beobachtet die Schrumpfgeschwindigkeit eines Baumwollfadens in den Laugen mit und ohne Netzmittelzusatz³.

Verdickungsmittel.

Stärke (C₆H₁₀O₅)_n.

Die Hauptverwendung findet in der Textilindustrie die Kartoffelstärke, dann folgt die Maisstärke, weiter die Weizen- und Reisstärke. Untergeordnete Bedeutung haben die Roggen-, Mannihot- und Sagostärke. Kartoffelstärke gibt vollen, harten Griff, Weizenstärke etwas geschmeidigeren, Mais- und Reisstärke einen dünnen, papierartigen. Man beschränkt sich bei der Untersuchung in der Regel auf die Bestimmung des Wassergehaltes, des Aschengehaltes, des Säuregehaltes, auf einen technischen Versuch und vor allem auf die makro- und mikroskopische Besichtigung. Bisweilen werden auch Versuche in bezug auf Viskosität der daraus hergestellten Kleister und das Steifungsvermögen ausgeführt⁴.

Wassergehalt. Der Wassergehalt der Stärke ist ein sehr schwankender und kann bei längerem Lagern an feuchter Luft bis zu 35% steigen, während der normale Feuchtigkeitsgehalt für Kartoffelstärke 16—18%, für Weizenstärke 14—16% beträgt. Als zulässig wird im allgemeinen ein Wassergehalt von 20% bzw. 18% angenommen. Außer den verschiedenen Spindelungs- und pyknometrischen Verfahren⁵ kommt vor allem die direkte Trocknung zur Anwendung. Etwa 10 g Stärke werden zuerst 1 Std. bei 40—50°, dann etwa 4 Std. bis zum konstanten Gewicht bei 120° getrocknet, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen. Für das Trocknen eignet sich besonders gut der elektrische Trockenschrank von Heraeus.

Aschengehalt. Reine Stärke enthält etwa 0,2—0,3% Asche und soll nicht mehr als 0,5% enthalten. Verunreinigungen durch Sand, Gips,

¹ Herbig, Ztschr. ges. Text. 1922, Nr. 19/20. ² Landolt, Mell. Textilb. 1928, S. 759.

³ Von weiteren Arbeiten seien hier nur erwähnt: Auerbach, Mell. Textilb. 1926, S. 681. Herbig und Seyferth, Mell. Textilb. 1925, S. 751; 1926, S. 81; 1927, S. 45, 149, 799. Höchtlen, Mell. Textilb. 1927, S. 349. Junge, Ztschr. ges. Text. 1924, S. 218. Kafka, Leipz. Mon. Text. 1926, S. 126, 468. Kraiss, Mell. Textilb. 1926, S. 757. Lang, Leipz. Mon. Text. 1928, S. 115. Lindner und Zickermann, Mell. Textilb. 1924, S. 307, 385. Roiger, Ztschr. ges. Text. 1925, S. 487. Ruperti, Mell. Textilb. 1926, S. 936; 1927, S. 283. Seck, Mell. Textilb. 1927, S. 359. Seck und Lachmann, Mell. Textilb. 1926, S. 851. Volz, Ztschr. ges. Text. 1927, S. 355.

⁴ S. z. B. Binz und Marx, Färb.-Ztg. 1909, S. 197; Chem. Ind. 1909, Nr. 7.

⁵ Eine gute Zusammenstellung dieser Verfahren gibt z. B. Krizkovsky, Mell. Textilb. 1928, S. 594, 766.

Kreide, Schwerspat, Ton u. a. m. werden in der Asche qualitativ und quantitativ nachgewiesen. Zu demselben Resultat gelangt man durch Verzuckerung der Stärke vermittels Diastafor (s. d.), wobei die mineralischen, wasserunlöslichen Fremdkörper ungelöst zurückbleiben und durch Filtration getrennt werden können. Cailletot schüttelt 4—5 g feingepulverte Stärke mit Chloroform. Die spezifisch leichtere Stärke schwimmt dann obenauf, während die meisten Fremdkörper als schwerere Stoffe zu Boden sinken (normalfeuchte Stärke hat etwa das spez. Gew. 1,4; Chloroform 1,526; absolut trockene Stärke 1,65).

Organische Fremdkörper bestehen aus sogenannten Stippen, welche von Kohlenstaub, Ruß, Staub, Kartoffelschalenresten, Pilzmyzel, abgestorbenen Algen, Holzteilchen, Fäden von Sackleinwand u. ä. herühren. Diese bleiben nach Auflösung der Stärke durch Diastafor ungelöst zurück. Durch Betrachtung unter dem Mikroskop bei 300facher Vergrößerung werden leicht Häufigkeit und Art der Stippen erkannt. Ebenso kann die Stippenzahl auf 1 qcm berechnet werden.

Farbe. Sehr wertvolle Dienste leisten für die makroskopische Prüfung von Stärke- und Mehlsorten auf Farbe, Glanz, Stippen und Säure besonders hierfür konstruierte Mehlprüfer. So beschreibt z. B. Reinke¹ ein von ihm zusammengestelltes, mit den erforderlichen Utensilien versehenes Kästchen, dessen Inhalt hauptsächlich aus einer Unterlage und einer Glasplatte zum Ausbreiten und Glattstreichen der Stärke, aus Vergleichsmustern, Reagenzien usw. besteht. Einen anderen Mehlprüfer beschreibt Fornet² und weiter Krizkovsky³. Für Großverbraucher ist auch Ostwalds Chrometer zu empfehlen.

Säuregehalt. Man bringt auf eine glattgestrichene Stärkeprobe 1 bis 3 Tropfen (auf Bordeauxweinfarbe) verdünnte Lackmus- (oder Azolitmin-) lösung. Wird die Stärke zartblau oder dunkelviolett, so ist sie säurefrei; wird sie weinrot, so ist sie sauer; wird sie ziegelrot, so ist sie stark sauer (Schwefelsäure, Gärungsmilchsäure).

Zur Bestimmung des Säuregehaltes werden nach Saare 25 g Stärke mit 30 ccm Wasser zu einem Brei angerührt und unter starkem Umrühren mit $\frac{1}{10}$ n. Lauge titriert, bis ein Tropfen der Stärkemilch, auf Filtrierpapier aufgetragen, durch Lackmuslösung nicht mehr rot gefärbt wird. Bei Verbrauch bis zu 1—1,5 ccm $\frac{1}{10}$ n. Lauge wird die Stärke als „zart sauer“, bei 1,5—2 ccm als „sauer“ und bei mehr als 2 ccm als „stark sauer“ bezeichnet. Neuerdings wird Phenolphthalein als Indikator empfohlen; als Umschlag wird zartestes Rosa angenommen. 100 g hochfeine Stärke sollen nicht mehr als 7,5 ccm, Superiorstärke bis zu 10 ccm und Primastärke bis 15 ccm n/10 Natronlauge verbrauchen. Bei der Berechnung der Säure wird diese als Schwefelsäure berechnet.

Alkaligehalt. Häufig ist Stärke alkalihaltig. Man schlämmt eine größere Probe der fein zerriebenen Stärke in dest. Wasser auf und titriert mit $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure gegen Methyloange.

¹ Reinke, Chem. Ztg. 1910, S. 1193.

² Fornet, Chem. Ztg. 1910, S. 1287. ³ Krizkovsky, Mell. Textilb. 1928, S. 594.

Säuerungsversuch. 50 g Stärke werden mit Wasser verkocht und der Kleister auf 1 kg aufgefüllt. Man läßt ihn mehrere Tage stehen und prüft (am besten neben einem Parallelversuch mit haltbarem Stärkekleister) täglich mit Lackmuspapier. Diejenige Stärkesorte, welche am längsten neutral bleibt, nicht schimmelt oder Pilzvegetationen aufweist, sowie nicht zerrinnt, ist in bezug auf Säuerung die beste.

Technische Versuche. Die üblichen Stärkeprüfungen erfüllen ihren Zweck mitunter nur teilweise. Wichtig für den Praktiker wird dann ein technischer Appretur- oder Druckversuch sein. Es werden beispielsweise mit empfindlichen Farbstoffen (Benzopurpurin, Türkischrot, Blauholzscharz u. a.) vorgefärbte oder auch gebleichte Stoffe (bei Weizenstärke) mit der fraglichen Stärke auf einer Klotzmaschine, Riegelappreturmaschine o. ä. behandelt und dann getrocknet. Bei der Prüfung ist auf den Griff, die erzielte Steifung, die Farbenbeeinflussung zu achten und das Ergebnis mit einem auf gleiche Weise vermittels Typestärke hergestellten Muster zu vergleichen.

Zu speziellen technischen Versuchen gehören noch folgende.

Die Waschung und das Absitzen. Die Stärke wird mit der zehnfachen Menge Wasser aufgerührt und 1 Std. stehen gelassen. Dabei setzt sich die Stärke größtenteils ab, während die leichteren Stärkekörnchen in der Schwebelage bleiben. Bei schlecht gewaschener Stärke ist die überstehende Flüssigkeit trübe und gelblich. Das Absitzen prüft man dabei durch Aufdrücken mit einem Glasstab. Eine gute Stärke setzt sich hart ab und hat möglichst wenig freischwebende leichte Teilchen.

Verkleistern. Die Stärke wird durch ein Sieb aus Seidengaze Nr. 14 durchgewaschen und der verbleibende Rest getrocknet und gewogen. Er soll möglichst gering sein und rührt daher, daß die Trocknungstemperatur in der Stärkefabrik überschritten worden ist, wodurch Kleisterklümpchen entstehen, die zu Grieß- oder Graupenbildung führen, d. i. zu nicht pulverisierbaren, geringwertigen Teilen.

Steifungsvermögen. Das Steifungsvermögen bestimmt man nach Wiesner im kleinen derart, daß man 50 cm lange Stücke eines bestimmten Normalgarnes (z. B. von Marshall & Co., Shrewsbury, Nr. 18) mit einem durch 4 Min. langes Kochen von 3 g Stärke und 50 cm Wasser hergestellten Kleister gleichmäßig steift, die Fadenstücke nach dem Trocknen vertikal hängend einspannt und den einzelnen Faden langsam in die Höhe schiebt, bis er sich so weit umbiegt, daß das obere Ende in einer Horizontalen mit dem Klemmpunkt zu liegen kommt. Man mißt endlich den über dem Klemmpunkt hinausragenden Anteil der 50 cm langen Fäden. Je länger dieser Teil ist, desto größer ist das Steifungsvermögen.

Viskositätsversuche. Diese werden mit Hilfe der Viskosimeter oder Viskositätsprüfer ausgeführt und kommen für Textilbetriebe bisweilen in Frage. Zu den verschiedenen Konstruktionen gehören u. a.: Der Viskositätsprüfer von Malison (zum schnellen, annähernden Vergleich kleiner Kaufmuster von einigen Gramm). Wissenschaftlich genau arbeitet der Viskosimeter von Engler (Englergrade, E^o, drücken das Verhältnis der Auslaufzeiten von z. B. 200 cm der zu untersuchenden Flüssigkeit zu derjenigen von 200 cm Wasser von 20° C aus). Weitere Konstruktionen stammen von Holde, Ubbelohde, Aubry-Reischauer, Frank-Markwald, Rarizza, Stern u. a. m. Auf diese in Textilbetrieben seltener angewandten Verfahren kann hier jedoch nicht näher eingegangen werden¹.

Mikroskopische Prüfung. Die morphologischen Eigentümlichkeiten der Stärkekörner verschiedener Herkunft sowie deren verschiedene Formen und Größen werden vermittels des Mikrokopes erkannt. Hierbei

¹ Näheres s. z. B. bei Krizkovsky, Mell. Textilb. 1928, S. 766.

werden ebenfalls Verunreinigungen nachgewiesen und quantitativ ziemlich sicher geschätzt. Die wichtigsten Stärkesorten sind: Die Kartoffel-, die Weizen-, die Reis- und die Maisstärke.

Lösliche Stärke. Als Amylose AN, D und N (I. G. Farbenindustrie), Oborstärke, Ozonstärke und unter anderen Bezeichnungen kommt eine Reihe löslicher Stärkesorten in den Handel, die nicht zu der Klasse der Dextrine gehören. Sie lösen sich in heißem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit von geringer Klebkraft und Viskosität. Mit Jod reagieren sie wie Stärke unter reiner Blaufärbung. Die Untersuchung erfolgt wie bei Stärke. Infolge der geringen Klebkraft und des geringen Steifungsvermögens werden diese Erzeugnisse für besondere Zwecke verwendet.

Mehle. Die Mehle sind die aus verschiedenen Rohstoffen aufgeschlossenen, pulverigen und körnigen, von Gewebsteilen teilweise oder nahezu ganz befreiten Körper. Die chemische Untersuchung bezieht sich auf die Ermittlung des Wassergehaltes, die Menge der stickstoffhaltigen und -freien Substanz und insbesondere auf den Aschengehalt. Der Wassergehalt soll 18% nicht überschreiten; bei 15% ballt sich das Mehl (zwischen den Händen gedrückt). Der Aschengehalt feinsten Mehle beträgt 0,5 bis 1%, mittelfeiner 1—2% und grober Mehle 2—3%. Kreide, Marmorpulver, Gips u. a. werden wie bei Stärke nachgewiesen. Feinstes Weizenmehl hat 10% Kleber, etwa 70% Stärke, 0,5% Asche, gröberes 11—12% Kleber und 1% oder mehr Asche.

Bei der sonstigen Prüfung der Mehle ist zu achten auf: Farbe, Glanz, Feinheit, Griff, Geruch, Geschmack und mikroskopische Beschaffenheit. Der Glanz muß lebhaft sein, der Griff und die Feinheit dürfen kein staubartiges, sondern ein körnig-feinpulveriges Produkt ergeben. Der Griff darf nicht schlüpfrig sein, der Geruch ist eigenartig, aber nicht unangenehm. Dumpfiger, muffiger Geruch verrät brandiges, schimmeliges oder durch tierische Parasiten verdorbenes Mehl. In feuchtem Mehl entwickeln sich häufig Schimmelpilze. Die Mehlmilbe, die Mehlmotte, die Larven des Mehlkäfers sind Parasiten, die das Mehl verderben. Solches Mehl ballt sich zu Klümpchen und hat einen üblen süßlich-bitterlichen, kratzenden Geschmack. Gutes Mehl schmeckt nach frischem Kleister. Die mikroskopische Untersuchung läßt zellige Organe, die Form und Größe der Stärke- und Kleberkörner, sowie Brandpilzsporen, Kornrade, Parasiten usw. auffinden. Die wichtigsten Mehlsorten sind Kartoffel- und Weizenmehl.

Dextrin und Dextrinierungsprodukte. Durch Behandeln von Stärke mit verdünnten Säuren oder durch längeres Erhitzen (Rösten) auf 180 bis 220° entsteht das Dextrin (Säuredextrin, Röstdextrin), das je nach der Darstellung und der Höhe der angewandten Temperatur ein weißes, gelbes bis braunes Pulver bildet, welches unter Namen wie Dextrin (aus Kartoffelmehl), gebrannte Stärke (aus Weizenstärke), britisches Gummi (aus Maisstärke hergestellt), künstliches Gummi, Stärkegummi, Röstgummi, Dampf gummi, Gomme line, gomme d'Alsace, Leiogomme (aus Kartoffelmehl) u. ä. in den Handel gelangt. Vermittels verdünnter Salpetersäure hergestelltes weißes Dextrin wird auch Kristallgummi, das mit Malzauszug bereitete

Dextrin in Lösung Dextrinsirup oder Gummisirup genannt. Die zahlreichen Phantasienamen bieten übrigens keine Gewähr für Herkunft und Art der Herstellung.

Reines Dextrin darf nicht hydroskopisch sein, sondern soll trocken, geruchlos, schwach fade schmeckend, leicht zerreiblich, in einem gleichen Volumen Wasser löslich und in Alkohol unlöslich sein. Es muß mit Wasser eine möglichst farblose, klare, neutral reagierende Lösung geben, welche mit Jodlösung sich nicht blau färben (Stärke), durch Kalkwasser nicht getrübt (Oxalsäure), durch Gerbsäure und Barytwasser nicht gefällt (lösliches Stärkemehl), mit Bleiessig keinen Niederschlag geben (Gummi arabicum, Pflanzenschleim) und Fehlingsche Lösung kaum reduzieren darf (Maltose).

Quantitativ können bestimmt werden:

Der Wassergehalt durch Trocknen von 3—4 g bei 110° bis zum konstanten Gewicht. Der normale Feuchtigkeitsgehalt beträgt etwa 8%.

Der Aschengehalt, durch Veraschen einer Probe ermittelt, beträgt bei reinem Dextrin etwa 0,5%.

Der Säuregehalt wird durch Titration der wässrigen Lösung mit $\frac{1}{10}$ n. Alkali (Phenolphthalein) bestimmt.

Wasserunlösliches. 3 g der Probe werden in kaltem Wasser gelöst und die Lösung durch ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter filtriert. Man wäscht gut mit kaltem Wasser nach, trocknet bei 110° und wägt. Zur Kontrolle kann der Filterinhalt verbrannt und der so erhaltene Aschengehalt besonders berechnet werden.

Maltose gibt sich schon durch den süßen Geschmack zu erkennen. Zur Bestimmung derselben bedient man sich am besten der gravimetrischen Methode mit Fehlingscher Lösung. Durch eine Vorprobe wird bestimmt, wieviel von der Dextrinlösung (25:500) zur Reduktion von 10 ccm Fehlingscher Lösung notwendig ist; sodann nimmt man bei dem zweiten Versuch 1—2 ccm weniger, verdünnt auf etwa 60—70 ccm mit Wasser, kocht genau 4 Min., filtriert das Kupferoxydul durch ein mit Asbestfilter versehenes, gewogenes Röhrchen, wäscht mit 300 ccm heißem Wasser und dann mit 20 ccm Alkohol, trocknet bei 120°, erhitzt zum schwachen Glühen, leitet unter gelindem Erwärmen einen Wasserstoffstrom durch, läßt erkalten und wägt. 113 T. Cu entsprechen 100 T. Maltose.

Die mikroskopische Prüfung gibt bei stark gefärbten Produkten oft keine Aufschlüsse; dagegen können ein Säuerungsversuch (wie bei Stärke), eine Viskositätsbestimmung und entsprechende technische Versuche mit Erfolg ausgeführt werden.

Glykose, Glukose, Traubenzucker, Sirup. Diese Produkte kommen in gelblichen Brocken oder in Sirupform in den Handel. Der Wassergehalt kann durch Trocknen bei 100°, anorganische Stoffe durch Verbrennen von 5 g Substanz ermittelt werden. In Frage kommen noch: Schwefelsäuregehalt, Salzsäuregehalt, Rohrzucker, Dextrin, Invertzucker. Traubenzucker löst sich bei 15° in 10 T. Schwefelsäure ohne Färbung auf, Rohrzucker bräunt die Lösung. Der Traubenzucker soll sich in 20 T. siedendem 90proz. Alkohol ohne Rückstand auflösen (Dextrin

bleibt ungelöst). Die wässrige Lösung wird durch Jod nicht gefärbt, Dextrin wird rot gefärbt. Der Gehalt an Traubenzucker oder Invertzucker wird aus dem spez. Gew. der wässrigen Lösungen, durch Polarisation oder nach einem Reduktionsverfahren mit Fehlingscher Lösung bestimmt.

Arabisches Gummi, Gummi arabicum. Das Gummi arabicum oder das arabische Gummi soll unregelmäßige, glänzende und spröde Stücke von weißer, weingelber bis brauner Farbe darstellen, die innen meist von Rissen durchzogen sind. Es muß leicht zu pulvern und darf nicht hydroskopisch sein; es muß ferner einen muscheligen, glänzenden Bruch zeigen und mit Wasser eine fast klare, dickschleimige, schwerflüssige, etwas fadenziehende, schwach opalisierende, aber keine zähe oder gallertartige Lösung geben. Diese darf nur schwach sauer reagieren und muß stark klebend sein. Der Geschmack muß fade und schleimig sein.

Das Gummi arabicum ist häufig durch unlösliches Kirschharz, Dextrin usw. verfälscht und mit schwefliger Säure gebleicht. In letzterem Falle ist Schwefelsäure nachweisbar. Ferner wird es oft mit minderwertigerem Senegalgummi verfälscht, oder solches sogar direkt für arabisches Gummi verkauft.

Es muß ferner für Druckereizwecke völlig sandfrei sein und in Lösung nicht zu schnell sauer werden. Ein Säuerungsversuch wird ähnlich wie bei Stärke ausgeführt. 100 g Gummi, in 1 l Wasser gelöst, sollen eine etwa 5° Bé starke Lösung ergeben. Asche darf nur in Bruchteilen eines Prozentes enthalten sein.

Nach Liebermann¹ kann man Verfälschungen durch Senegalgummi und Dextrin folgendermaßen nachweisen. 1. Man versetzt die wässrige Lösung mit überschüssiger Kalilauge und etwas Kupfervitriollösung, erwärmt schwach, filtriert und kocht das Filtrat. Deutliche Ausscheidung von rotem Kupferoxydul oder gelbem Hydrat zeigt Dextrin an. 2. Der durch Fällung mit Kalilauge und Kupfervitriol erzeugte Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und ein großer Überschuß von Alkohol zugesetzt. Man läßt $\frac{1}{2}$ bis 1 Tag absitzen, gießt die Flüssigkeit ab, löst die am Boden liegende Gummischeibe in Wasser und setzt einen Überschuß von Kalilauge und Kupfervitriollösung zu. Ballt sich nun der entstehende Niederschlag und steigt in die Höhe, so liegt reines arabisches Gummi vor (die wässrige Lösung wird beim Kochen mit Kalilauge bernsteingelb). Bleibt derselbe aber gleichmäßig in der Flüssigkeit verteilt, so ist die Gegenwart von Senegalgummi erwiesen. Färbt sich die wässrige Lösung beim Kochen mit Kalilauge bernsteingelb, so liegt ein Gemenge von arabischem und Senegalgummi vor; färbt sie sich nicht oder nur schwach gelblich, so liegt reines Senegalgummi vor.

Minderwertige Ersatzgummis (Gummi Gheziri u. ä.) in Gummipulvern weist man nach Jettel² nach, indem man das verdächtige Gummi mit der zehnfachen Menge heißen Wassers übergießt und unter häufigem Umrühren 3 bis 4 Std. stehen läßt. Nach dem Absetzen der unlöslichen Bestandteile wird die Hälfte der Flüssigkeit abgossen, durch das gleiche Quantum kalten Wassers ersetzt und wieder gut umgerührt. Diese Prozedur wird binnen 1 Std. noch zweimal wiederholt. Die letzte Mischung scheidet sich schon nach kurzem Stehen in zwei Teile, von welchen der obere aus Wasser besteht, während der untere von gallertartiger, stark lichtbrechender Beschaffenheit ist. Auf diese Weise läßt sich noch ein Zusatz von 5% erkennen.

¹ Liebermann, Chem. Ztg. 1890, S. 665.

² Lunge-Berl, a. a. O.

Technische Versuche. Gutes Gummi darf zarte Farben nicht trüben (z. B. ein zartes Rhodaminrosa nicht gelblichschmutzig machen), muß sich mit Druckbeizen vertragen, darf nicht gerinnen und muß die nötige Verdickung liefern (100 g:1 l soll eine Lösung von 5^o Bé ergeben).

Senegalgummi. Das Senegalgummi bildet im Gegensatz zum arabischen Gummi größere, durchsichtigere, runde Stücke, zeigt seltener Risse, die ihn dann aber bis in das Innere zerklüften und hat im Innern oft tränenartige, große Lufthöhlen. Es ist außen rauher und von geringerem Glanz als arabisches Gummi, weiß bis rötlich gelb gefärbt und auf dem Bruche großmuschelrig und stark glänzend.

Nach Liebermann bildet das Senegalgummi Stücke von mattem Aussehen (etwa wie geätztes Glas), die jedoch im Innern glänzend und durchsichtig sind. Die Stücke sind meist länglich, gerade oder gewunden, zylindrisch, wurmförmig geringelt, also gewissermaßen maulbeerförmig. Man kann demnach das Senegalgummi schon aus dem Äußeren von dem arabischen unterscheiden.

Ferner unterscheidet es sich vom arabischen Gummi noch dadurch, daß es durch salpetersaures Quecksilberoxydul nur schwach getrübt und durch Borax sehr stark verdickt wird; es ist auch im Wasser schwerer löslich, mehr schleimig und gallertartig — also von geringerer Bindekraft — und gerinnt leichter mit einer Reihe chemischer Präparate. Aus diesen letzten Eigenschaften geht die Minderwertigkeit des Senegalgummis gegenüber dem arabischen Gummi hervor.

Tragant, Tragantgummi, Gummitragant. Der Gummitragant kommt in vielen Sorten in den Handel. Am meisten geschätzt ist der syrische Tragant. Er soll geruch- und geschmacklos, durchscheinend, hornartig und zähe sein, so daß er nur schwer pulverisierbar ist. Nur ein geringer Teil löst sich in Wasser, das meiste quillt in demselben zu einem nicht klebrigen, aber leimend wirkenden Schleim auf. Der Tragant darf nicht zu rasch sauer werden und keine fremden Bestandteile enthalten (Asche). Vor dem Gebrauch wird der Tragant mehrere Tage bis Wochen kalt in Wasser geweicht und dann meistens stark verkocht.

Senegalgummi im Tragant weist Planche nach, indem er zu dem Tragantschleim 4—5 Tropfen alkoholischer Guajak tinktur zusetzt. Bei mehr als 5% Gummi tritt nach einiger Zeit Blaufärbung auf, während reiner Tragant ungefärbt bleibt. Gummi arabicum wird nach Payet¹ sicher nachgewiesen, wenn man dem kalten Tragantschleim (1:30) ein gleiches Volumen wässriger Guajaklösung (1:100) und 1 Tropfen Wasserstoffsperoxyd zugibt und umschüttelt. Gummi arabicum gibt sich durch sofortige Braunfärbung zu erkennen.

Ein dem Tragant ähnelnder Stoff ist das Tragasol, das aus der Frucht des Johannisbrotbaumes gewonnen und für Schlichtezwecke empfohlen wird.

Pflanzenschleime. Die wichtigsten Pflanzenschleime sind: Agar-Agar, Carrageen oder irländisches Moos (Europa, Nordamerika, 63% Carragenin), isländisches Moos (Nordeuropa, 70% Lichenin oder

¹ Payet, Ann. Chim. anal. appl. 10, S. 63; Ztschr. ang. Chem. 1906, S. 253.

Flechtenstärke), Salep (Orient, 48% Schleim, 27% Stärke), Leinsamen, Flohsamen, Funori (japanische Meeressalge) u. a. m. Diese Produkte werden fast ausschließlich nach der äußeren Reinheit und der praktischen Wirksamkeit beurteilt. Bei den hohen Preisen und der meist nicht großen Ausgiebigkeit ist ihre Verwendung eine beschränkte.

Leim und Gelatine.

Gelatine und Leim sind durch ihren Gehalt an Glutin charakterisiert. Aus diesem entsteht durch Abbau die im Leim enthaltene Glucose oder Gelatose. Man unterscheidet Knochenleim, Hautleim (oder Lederleim) und Fischleim. Namen wie Patentleim, Kölner Leim, Nördlinger Leim, flandrischer Leim u. a. m. besagen heute nicht mehr viel. Russischer Leim ist durch Zusatz von Knochenasche, Bleiweiß oder Barytweiß undurchsichtig gemacht. Flüssiger Leim ist eine haltbare Leimlösung, welche nicht gelatiniert; sie wird mit Hilfe von Salpetersäure, Essigsäure, Alaun u. ä. Stoffen aus festem Leim bereitet. Alle diese Leime sind tierischen Ursprungs und stickstoffhaltig. Unter „vegetabilischem“ Leim oder Pflanzenleim versteht man verschiedene Pflanzenstoffe, z. B. Agar-Agar, sowie aufgeschlossene Stärkekleister u. a. m.

Allgemeine Anforderungen. Im allgemeinen wird in der Appretur von guten Leimen und Gelatinen weniger die Klebkraft (wie z. B. bei Tischlerleimen), als vielmehr weitgehendes Steifungs- und Verdickungsvermögen verlangt. Nebenbei wird je nach Umständen möglichst weitgehende Geruch- und Farblosigkeit, Neutralität usw. verlangt. Besonders muß der Leim frei von Säure und von, von der Klärung herrührendem, Alaun sein. Ein guter Leim ist ferner nicht zu dunkel gefärbt, läßt sich schwer und sehnig brechen, zeigt splitterigen Bruch und gewisse Elastizität und ist nicht hyroskopisch. Der Bruch muß glasartig glänzen. In kaltem Wasser darf guter Leim die Form nicht ändern, nur groß aufquellen und selbst nach 48 Std. nicht zerfließen. Bei 48° beginnt der aufgequollene Leim flüssig zu werden und ist bei 50° flüssig. Die Klebkraft des Leimes ist um so größer, je weniger seine Lösung erhitzt wurde und je besser das dazu verwendete Material war. Der gelöste Leim muß möglichst lange haltbar sein. Der Leim darf nicht salzig oder sauer schmecken.

Chemische Prüfung des Leimes. Wasserbestimmung. 3—5 g Leim werden in geraspelttem Zustande vorsichtig vorgetrocknet, dann fein gepulvert und bei 100° bis zum konstanten Gewicht fertig getrocknet.

Aschengehalt. Man erhitzt die geraspelte Probe im Tiegel über freier Flamme und glüht die Asche bis zur vollständigen Verbrennung der Kohle. Die Asche von Knochenleim schmilzt unter dem Bunsenbrenner; ihre wässrige Lösung reagiert neutral und sie enthält erhebliche Mengen Phosphorsäure und Chloride. Die Asche von Lederleim schmilzt nicht unter dem Bunsenbrenner; sie enthält erhebliche Mengen Ätzkalk und reagiert deshalb alkalisch; sie ist ferner meist frei von Phosphorsäure und Chloriden. Der Aschengehalt der Leime ist schwankend; guter Leim soll nicht mehr als 3% Asche enthalten.

Säuregehalt (Gesamtsäure). Man schüttelt eine 10proz. Leimlösung (2 g Leim und 18 g Wasser) kräftig längere Zeit mit 40 g 99proz. Alkohol aus und titriert einen möglichst großen aliquoten Teil des Auszuges mit alkoholischer Natronlauge.

Freie und gebundene schweflige Säure. a) Freie schweflige Säure. Man treibt aus einer Leimlösung (30 g Leim und 70 ccm Wasser) die freie schweflige Säure mit einem Wasserdampfstrom in eine Vorlage über und fängt das Destillat in bromhaltiger Natronlauge auf. Die schweflige Säure wird hierbei quantitativ zu Schwefelsäure oxydiert und diese wird gewichtsanalytisch bestimmt. b) Gebundene schweflige Säure. Als dann säuert man die Leimlösung mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure an, macht dadurch die gebundene schweflige Säure frei und treibt diese in gleicher Weise mit Wasserdampf in eine Vorlage mit bromhaltiger Natronlauge über. Die gebildete Schwefelsäure wird wie bei a) gewichtsanalytisch bestimmt.

Bestimmung des Fettgehaltes nach Fahrion. Man erwärmt 10 g zerkleinerten Leim mit 40 ccm 8proz. alkoholischer Natronlauge in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter dauerndem Umrühren bis zur Verjagung des Alkohols. Bleibt ein Teil ungelöst, so setzt man etwas Alkohol zu und bringt nochmals zur Trockne. Man löst nun das Umwandlungsprodukt des Glutins, sowie die Natronsalze der Fett- und Oxyfettsäuren in wenig heißem Wasser, säuert mit Salzsäure an, erhitzt die angesäuerte Lösung etwa $\frac{1}{2}$ Std. bis nahe zum Sieden und führt den Schaleninhalt nach dem Erkalten unter Nachspülung mit Äther in einen Scheidetrichter über. Nach erschöpfender Ausschüttelung der wässrigen Lösung mit Äther destilliert man den Äther ab, löst die im Scheidetrichter verbliebenen festen Oxyfettsäuren in warmem Alkohol, vereinigt diese alkoholische Lösung mit dem Ätherrückstande, destilliert den Alkohol ab, wägt den getrockneten Rückstand, ermittelt den Aschengehalt und berechnet den Fett- bzw. Fettsäuregehalt als Differenz zwischen Rückstands- und Aschenmenge.

Fällung des Glutins mit Tannin (nach Gräger, Gantter, A. Müller), mit Alkohol (nach Stelling), Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach Noffat (reines, trockenes Glutin enthält 17,5 bis 18% Stickstoff) sowie andere in Vorschlag gebrachte chemische Untersuchungsmethoden haben nach Kießling nicht die auf sie gesetzten Erwartungen erfüllt.

Physikalische Prüfung des Leimes. Quellungsvermögen. Man wägt eine Platte Leim genau ab, legt sie 24 Std. in Wasser von Zimmertemperatur (16—18°), nimmt sie alsdann heraus, trocknet sie vorsichtig mit Filtrierpapier ab und wägt wieder. Diese Prüfung erlaubt ein ungefähres Urteil über den Gehalt an Glutin. Je mehr Wasser der Leim bindet, um so gehaltreicher ist er. Ordinärer Leim bindet etwa 2—3 T., bessere Hautleime binden 3—4 T., Gelatine 6—8 T. Wasser. Diese Ergebnisse dürfen aber nicht überschätzt werden. Nach Kießling, Stadlinger u. a. bilden sie kein ausreichendes Kennzeichen für die Güte eines Leimes.

Schmelzpunkt von Leimgallerten. Man gießt nach Kißling eine aus 1 T. Leim und 2 T. Wasser bestehende, auf 40° abgekühlte Leimlösung in kleine Glaszylinder, kühlt diese in Eiswasser auf 0° ab und läßt sie dann 2 Std. bei Zimmertemperatur (16—18°) stehen. Hierauf bringt man die Glaszylinder in einen Thermostaten, der durch ein auf 50° gehaltenes Wasserbad erwärmt wird, und zwar in genau wagerechter Lage, und ermittelt den Schm.P. der Leimgallerte, d. h. den Wärmegrad, bei dem die Oberfläche der Gallerte sich zu neigen, also aus der lotrechten in die wagerechte Ebene überzugehen beginnt. Kißling hat zu diesem Zweck einen besonderen Apparat konstruiert. In einer Leimfabrik wurden folgende Grenzwerte nach dieser Methode ermittelt:

Schmelzpunkt von Gallerte von	Mischleimpulver:	25,0—29,2°
„ „ „ „	Knochenleimpulver:	25,0—27,1°
„ „ „ „	Mischleimtafeln:	23,8—26,6°
„ „ „ „	Knochenleimtafeln:	23,7—25,1°
„ „ „ „	Lederleimtafeln:	26,9—32,9°.

Es soll nach Kißling aber auch Knochenleime in Tafeln geben, deren Schm.P. (bzw. ihrer Gallerten) unterhalb 20° bis zu 18,5° liegt.

Cambon und Herold haben ihrerseits besondere Apparate für diese Bestimmung konstruiert, auf die hier nicht eingegangen werden kann.

Auch andere Beobachter halten die Schmelzpunktbestimmung der Leim- bzw. Gelatinegallerten für mehr oder weniger zweckmäßig. Steinherz zieht diese Bestimmung der Viskositätsbestimmung vor, Serger gibt als normalen Schm.P. einer 10proz. Gelatinegallerte 31—33° an, Kühl berücksichtigt außerdem die Gelatinierbarkeit der Gelatinelösung 1:100, Cobenzl betont, daß die Erstarrungspunkte der reinen Gelatinelösung mit großer Zuverlässigkeit und sehr genau bestimmbar sind und einen klaren Aufschluß über die Güte der Gelatine geben. Nach ihm beeinflussen indes Säuren, Alkalien, Salze, Alkohol usw. die Gelatinierbarkeit der Lösungen erheblich. Alkoholzusatz macht Gallerten flüssiger und leichtfließender und erniedrigt den Erst.P. erheblich; Säuren und Alkalien erniedrigen, Alaun erhöht den Erst.P. Längeres Stehen der Gallerten und längeres Erwärmen der Lösungen erniedrigen den Erst.P. und die Festigkeit der Gallerten. Durch das längere Erhitzen der Lösungen wird das Glutin (der Gelatine) zu Glucose oder Gelatose (des Leims) abgebaut; die Klebkraft steigt hierbei anfänglich bis zu einer bestimmten Grenze und nimmt dann bei weiterer Spaltung dauernd ab. Es ergibt sich etwa folgendes Bild:

Gelatine — Klebkraft sehr gering — Gelatinierbarkeit groß
 Leim — Klebkraft sehr groß — Gelatinierbarkeit gering

Endprodukte der Spaltung — Klebkraft 0 — Gelatinierbarkeit 0.

Viskositätsbestimmung von Leimlösungen nach Fels. Fels setzt eine (von ungelösten Fremdkörpern absolut freie, möglichst filtrierte) 15proz. Leimlösung in einem mit Steigrohr versehenen Kolben 30 Min. der Temperatur des siedendes Wasserbades aus und bestimmt dann ihre Viskosität unter Verwendung des Englerschen Viskosimeters bei einer Temperatur von 35°. Die Viskositätszahlen (Englergrade, E°) zahlreicher von Fels untersuchter Leimproben lagen innerhalb der Grenzen von 3,7—1,4 (Viskosität des Wassers bei 20° = 1)¹. Auch nach Stadlinger² kann die Viskosität der Leimlösungen als Gradmesser des Leim-

¹ Fels, Chem. Ztg. 1901, S. 23. ² Stadlinger, Chem. Ztg. 1927, S. 507.

wertes angesehen werden. In Gebrauch ist meist die Temperatur von 40° und eine Leimkonzentration von 17³/₄%. Stadlinger fand bei 10 Hautleimen Viskositäten zwischen 2 und 12,6 E°.

Festigkeit geleimter Papiere. Setterberg tränkt Streifen ungeleimten Papiers mit einer Leimlösung von bekanntem Gehalt, entfernt die überschüssige Leimlösung durch Pressen zwischen Fließpapier und bestimmt nach dem Trocknen der so mit Leim imprägnierten Papierstreifen mit Hilfe des Papier-Festigkeitsprüfers die Reißfestigkeit der geleimten und ungeleimten Papierstreifen.

Von anderen Prüfungsverfahren seien nur erwähnt: a) Die Bestimmung der Klebkraft des Leimes durch Ermittlung der Zugfestigkeit verleimter Ahornblöcke, Pappen u. dgl. Dieses Verfahren dürfte lediglich für die Beurteilung von Tischlerleimen Wert haben. Nach Kißling steht die Klebkraft des Leimes in keiner Beziehung zur Viskosität und Gelatinierbarkeit der Leimlösungen. b) Die Bestimmung des Steifungsvermögens von Leimlösungen durch Ermittlung des Steifungsgrades geleimter Fäden (s. u. Stärke).

Technischer Versuch. In der Praxis wird man gut tun, außer den chemischen und physikalischen Prüfungen technische Versuche auszuführen. Beispielsweise werden geeignete Appreturversuche ausgeführt, am besten auf halbseidenem Gewebe. Man wählt hierzu zweckmäßig mit empfindlichen Benzidinfarbstoffen, Anilinschwarz, Holzschwarz o. ä. Farbstoffen gefärbte Ware.

Albumin, Eiweiß. Man unterscheidet Eialbumin und Blutalbumin. Ersteres kommt als wasserlösliches „trockenes Eiereiweiß“ in den Handel; letzteres ist weit billiger und deshalb gebräuchlicher, es kommt in hornartigen, hellgelben bis braunen Blättchen vor. Albumin koaguliert in der Hitze bei über 70°, ferner durch Einwirkung von verdünnten Säuren, von Ton-, Zink-, Bleisalzen usw.

Die Handelsware kann durch wasserunlösliche Bestandteile, Blutfarbstoff und koagulierte Eiweiß verunreinigt oder durch Zusatz von Gummi, Dextrin, Kasein, Leim u. ä. verfälscht sein. Die Prüfung erstreckt sich vor allem auf die Herkunft, die Menge der wasserunlöslichen Bestandteile und den Aschengehalt. Wichtig ist auch ein praktischer Druckversuch.

Herkunft. Man versetzt die wässrige Lösung mit Äther und schüttelt um. Eialbumin wird gefällt, Blutalbumin nicht.

Unlösliches. Man weicht 3—5 g der Probe in warmem Wasser von 30° auf, rührt bis zur größtmöglichen Lösung, dekantiert und filtriert durch ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter. Dann wird gut mit lauwarmem Wasser gewaschen, der Rückstand bei 110° getrocknet und gewogen.

Gerinnungsprobe. Die Lösung von 1 T. Albumin in 40 T. Wasser soll sich bei 50° trüben und bei 75° gerinnen.

Kasein. Kasein oder Laktarin, der Käsestoff der Milch, ist ein Eiweißkörper, der bei der Molkenbereitung gewonnen wird. Die gewöhnliche Handelsware bildet ein gelbliches, krümliges Pulver, das in Wasser unlöslich ist, sich dagegen in ätzenden Alkalien, Erdalkalien, kohlen-

sauren Alkalien und besonders in Borax löst. Es enthält wie Albumin Stickstoff (15%) und außerdem etwa Phosphor (0,8%) und hat mit Albumin die Eigenschaft gemein, daß es durch Dämpfen koaguliert, aber nicht so fest fixiert wird.

Die Prüfung des Kaseins erstreckt sich meist auf die Wasserlöslichkeit, Löslichkeit in Alkalien, den Aschengehalt, Säuren, den Fettgehalt und Wassergehalt. Geruch, Farbe und Haltbarkeit des Produktes werden mit berücksichtigt.

1. Der Aschengehalt des reinsten Kaseins beträgt 0,5—1%, technisches Kasein enthält bis zu 6% Asche. Zuweilen kommt Kaseinnatrium als Kasein in den Handel. Man erkennt ersteres an der Löslichkeit in Wasser und seinem hohen Aschengehalt (Natriumkarbonat).

2. Säuregehalt. Die Säurebestimmung wird sehr verschieden ausgeführt, so daß die Angaben über den Säuregehalt auch verschieden zu werten sind. Berechnet wird fast ausschließlich auf Milchsäure. a) Höpfner und Jaudas¹ bestimmen die „abwaschbare Säure“, indem sie das Kasein mit Alkohol ausziehen und den Extrakt mit n/10 Alkali (Phenolphthalein) titrieren. Der so ermittelte Säuregehalt schwankt sehr je nach der Korngröße des Kaseins (z. B. direkt ermittelt 0,36%, einmal gemahlen 0,47%, zweimal gemahlen 0,54% Milchsäure). Erfasst wird nur die abwaschbare Säure. b) Nach Lunge werden 10 g Kasein mit 100 ccm Wasser gut durchgeschüttelt und filtriert. In 50 ccm des Filtrates wird die Säure titriert. c) Nach Ulex² arbeitet man, indem man 1 g Kasein in einem Kölbchen mit 25 ccm n/10 Lauge versetzt, schüttelt, in 15—25 Min. zur Lösung bringt, noch 1 Std. stehen läßt (auch 12std. Stehen ändert die Ergebnisse nicht) und dann mit n/10 Säure zurücktitriert. Von dem so erhaltenen Wert wird nun der Alkaliverbrauch reinsten säure-, fett- und aschefreien Kaseins in Abzug gebracht, den Ulex im Mittel zu 6,97% ermittelte. Die Differenz ergibt den „Säuregehalt“. Beispiel: 1 g Kasein, 25 ccm n/10 Lauge, zurücktitriert 15 ccm n/10 Säure, Alkaliverbrauch 10 ccm n/10 Alkali (entsprechend 9% Milchsäure), konstanter Abzugswert 6,97%. Säuregehalt $9 - 6,97 = 2,03\%$ Milchsäure. Nach Ulex sind Kaseine noch als gut zu bezeichnen, die nicht mehr als 2,5% Milchsäure enthalten. d) In den U.S.A. wird der „Säuregrad“ bestimmt, indem 1 g Kasein mit 25 ccm n/10 Lauge geschüttelt und gelöst und dann mit n/10 Säure zurücktitriert wird (ohne Abzugswert). Ein und dasselbe Kasein lieferte nach den Versuchen von Ulex nach Methode a) 0,36—0,54, b) 1,12, c) 2,03, d) „Säuregrad“ 9% Milchsäure. e) Nach dem Ätherverfahren von Marcusson und Picard³ verreibt man 5 g Kasein mit 5 ccm Wasser zu einer Paste, läßt $\frac{1}{4}$ Std. quellen, verreibt mit Quarzsand, extrahiert im Soxhlet mit Äther und titriert den Auszug mit alkoholischer Lauge (Phenolphthalein). Nach diesem Verfahren lassen sich auch Milch- und Fettsäure im Kasein nebeneinander bestimmen. Man schüttelt den Ätherauszug 3—4 mal mit Wasser aus und titriert in den vereinigten wässerigen Auszügen die Milchsäure. Dann titriert man den ätherischen Teil mit alkoholischer Lauge und bestimmt so die Fettsäure (Mol.Gew. 280). Die Werte nach diesem Verfahren nähern sich den nach c) gefundenen ziemlich an.

3. Fettgehalt. Auch der Fettgehalt wird sehr verschieden bestimmt. a) Meist bestimmt man den Fettgehalt durch direkte Extraktion mit Äther im Soxhletapparat. Hierbei soll aber nicht alles Fett ausgezogen werden. b) Nach Ratzlaff werden 5 g Kasein mit 15 ccm Salzsäure 1,125 auf dem Wasserbade gelöst, die Lösung im Scheidetrichter ausgeäthert und das Fett in üblicher Weise weiter bestimmt (s. u. Fettbestimmung S. 242). Während nach a) nur 0,41% Fett gefunden wurden, wurden nach Ulex nach Verfahren b) 2,47% Fett ermittelt. Ulex fand im Mittel nach b) noch 3% Fett und hält einen Fettgehalt unter 3,5% noch als zulässig. Ulex fand so in einem guten Handelsprodukt 7,8% Wasser, 4,4% Asche und 2,1% Fett. c) Marcusson und Picard³ verbinden die Fettbe-

¹ Höpfner und Jaudas, Chem. Ztg. 1925, S. 281.

² Ulex, Chem.-Ztg. 1925, S. 641, 717.

³ Marcusson und Picard, Chem. Ztg. 1927, S. 104.

stimmung mit der Säurebestimmung (s. o.). Nach der Titration der Fettsäure im Ätherauszuge schüttelt man die Ätherlösung 2mal mit Wasser zur Entfernung der Seife aus, destilliert den Äther ab und wägt den Rückstand (= Neutralfett). Fettsäure + Neutralfett = Gesamtfett.

Letztgenannte Autoren fanden in vier Handelsproben:

1. 3,9% Milchsäure, 2,1% freie Fettsäure, 3,2% Neutralfett, 3,1% Asche, 9,1% Wasser, 12,5% Stickstoff.
2. 1,7% Milchsäure, 0,8% freie Fettsäure, 1,5% Neutralfett, 3,6% Asche, 10,0% Wasser, 12,7% Stickstoff.
3. 2,2% Milchsäure, 1,7% freie Fettsäure, 1,1% Neutralfett, 3,5% Asche, 9,2% Wasser, 12,9% Stickstoff.
4. 1,6% Milchsäure, 4,0% freie Fettsäure, 0,8% Neutralfett, 3,6% Asche, 8,8% Wasser, 12,5% Stickstoff.

Diastasepräparate.

Der wirksame Bestandteil dieser Präparate ist das Enzym oder Ferment Diastase, das amylytische, diastatische oder stärkeabbauende bzw. -verflüssigende Ferment, das sich u. a. in der keimenden Gerste (im Malz), dann aber auch in der Pankreasdrüse bzw. der Bauchspeicheldrüse des Schlachtviehes (wie des Menschen) vorfindet. Die Präparate können pflanzlichen oder tierischen Ursprungs sein. Von der Verwendung von Malz und Malzauszügen ist man allmählich mit Vorteil zu haltbaren Handelsprodukten von verschiedenem Wirkungsgrad übergegangen. Die amylytische Wirkung der Präparate vollzieht sich am besten in neutralem oder schwach organisch-saurem Medium, meist bei 55—70°, wobei die Stärke zu leichtflüssiger, wenig verdickender Stärkelösung verwandelt wird und bei fortschreitender Wirkung über das Dextrin und die Maltose zu Glukose abgebaut wird. Bei Temperaturen über 75° wird das Enzym zerstört. Eine hervorragende Eigenschaft dieser Fermente ist, daß sie weder die Faser noch die Farbstoffe angreifen.

Handelsmarken. Diastafor (Diamalt-Ges., München) in verschiedenen Marken, z. B. „Diastafor extra stark“, „Diastafor doppelt konz.“ usw. Braungelbe, dickflüssige Malzprodukte, säure- und fettfrei, in lauwarmem Wasser löslich. — Ferment D und A (Schweizerische Ferment-Akt.-Ges., Basel) sind zwei hochkonzentrierte Malzauszüge, dem Diastafor ähnlich; nur in bezug auf Stärke voneinander verschieden. — Novo-Fermasol A und B werden von der Diamalt-Ges. und der genannten Schweizer Gesellschaft hergestellt. Es sind hochkonzentrierte, haltbare, wasserlösliche Pulver tierischen Ursprungs (Pankreaspräparate) von 5—10mal höherem Verflüssigungs- bzw. Verzuckerungsvermögen als die vorstehenden. Außerdem arbeiten die Fermasole schneller; die günstigste Arbeitstemperatur ist 55°. Den Bädern werden beim Entschlichten kleine Mengen Kochsalz (3—4 g pro Liter) (oder Chlorkalzium) zugesetzt. — Fermasol DB konz. unterscheidet sich von Novo-Fermasol nur in bezug auf Konzentration und wird durch Trocknen tierischer Diastase auf Holzmehl gewonnen. — Degomma DL wird von Röhm & Haas, Darmstadt, hergestellt und gehört, wie die vorstehenden, in die Klasse der tierischen Diastasepräparate. Ist ein hochkonzentriertes Produkt. — Biolase (I. G. Farbenindustrie, Biebricher Werk) kommt „flüssig“ und als „N extra in Pulver“ in den Handel.

Ist pflanzlichen Ursprungs; äußert seine optimale Wirkung bei 70—80°; über 80° geht die Wirkung verloren. Es soll die Stärke nicht bis zur Maltose abbauen. — Erwähnt seien noch die Diastase L, das Maltoferment, das Textilomalt und verschiedene Präparate, von denen ein Teil im Inlande keine Rolle mehr spielt und von den führenden Marken verdrängt ist: Brimal, Diastol, Glicorzo, Maltine, Multomalt, Orzil, Polygen, Polyval, Syrop de malt, Unomalt, Zellomaltin u. a. m. Von führenden ausländischen Produkten sei die französische Rapidase erwähnt.

Verwendung. Die Diastasepräparate kommen in der Technik zur Anwendung als Stärkeverflüssigungsmittel 1. bei der Bereitung stärkehaltiger Schlichten, Appretur-, Druckmassen u. ä. Je nach Art der Präparate, der Art der Stärke und der Art des Aufschließens können größere oder geringere Mengen von Maltose in der aufgeschlossenen Stärke auftreten. 2. Bei der Entschlichtung der Rohgewebe als Vorbehandlung der Kochoperation, als Voroperation für die Schnell- oder Kaltbleiche usw.; ebenso bei sonstiger Entfernung von Verdickungen und Appreturen aus Geweben.

Untersuchungsmethoden. Es sind folgende grundsätzliche Verfahren zur Bestimmung der verflüssigenden und verzuckernden Kraft von Diastasepräparaten zu unterscheiden.

a) Man bestimmt die Menge Stärke, welche von 1 g Diastasepräparat innerhalb einer bestimmten Zeit verzuckert bzw. in Jod nichtfärbende Abbauprodukte verwandelt wird.

b) Man bestimmt die Viskosität der mit Diastasepräparaten unter konventionellen Bedingungen verflüssigten Stärke mit dem Viskosimeter.

c) Man bestimmt die Menge Fehlingsche Lösung reduzierender Zucker, die sich bei der Verflüssigung von Stärke unter bestimmten Bedingungen bilden.

d) Man bestimmt jodometrisch die Abbauprodukte der Stärke, die sich bei der Verflüssigung unter bestimmten Bedingungen bilden¹.

Zu einer einheitlichen Bestimmungsmethode ist man indessen bis heute noch nicht gelangt, zumal man über die Abbauprodukte der Stärke und ihr Verhalten nicht genügend unterrichtet ist². Die nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Werte haben also nur einen relativen Wert und sind nicht miteinander vergleichbar.

a) Verzuckerte Stärkemenge durch 1 g Diastasepräparat. Man ermittelt in der Regel diejenige Stärkemenge, ausgedrückt in Gramm, welche 1 g Diastasepräparat innerhalb 1/2 Std. aus einer 3proz. Arrowrootstärkelösung bei 37,5° gerade noch verzuckert. 7,5 g Arrowrootstärke werden in 20 cm Wasser suspendiert, zu 250 cm mit kochendem Wasser aufgefüllt und aufgeköcht (= 3proz. Stärkelösung). 100 cm dieses 3proz. Kleisters wärmt man im Wasserbade auf 40° an und setzt nun, je nach der Konzentration des Präparates, z. B. 0,01—0,05 g desselben, in Wasser gelöst, zu. Man hält die Temperatur genau zwischen 37—38°, bis Jodlösung keine Blaufärbung mehr liefert, und notiert diesen Zeitpunkt. Beispielsweise sei bei einem Zusatz von 0,05 g Präparat die

¹ S. Haller, Hackl und Frankfurt, Mell. Textilb. 1928, S. 309, 757.

² S. z. B. Nopitsch, Mell. Textilb. 1926, S. 358, 445, 528, 858, 944.

Verzuckerung bis zum Verschwinden der Jodreaktion in 6 Min. eingetreten. Es verzuckern dann 0,05 g Präparat in 6 Min. = 3 g Stärke, oder 1 g Präparat in 30 Min. = 300 g Stärke. Das Verzuckerungsvermögen ist dann also = 300.

Nach der älteren Methode von Effront zur Bestimmung der verzuckernden Kraft von Malz arbeitet man wie folgt. 2 g lösliche Stärke werden kochend in 100 ccm Wasser frisch gelöst, davon werden 50 ccm mit 107,5 ccm Wasser verdünnt und hierzu 2,5 ccm des Malzauszuges gegeben. Man verzuckert 1 Std. im Wasserbade bei 60°, erhitzt rasch zum Kochen und läßt abkühlen. Nun gibt man in eine Reihe von Reagensgläsern je 2 ccm Fehlinglösung und verschiedene Mengen der verzuckerten Lösung (3, 4, 5, 6 usw. ccm) und erhitzt 10 Min. in kochendem Wasserbade. Man sucht alsdann das Gläschen aus, in dem die Kupferlösung eben entfärbt ist, und setzt einen neuen Versuch mit engeren Intervallen von 0,25 zu 0,25 ccm an. Die zur Reduktion von 2 ccm Fehlinglösung erforderliche Menge Kubikzentimeter der mit Malzextrakt behandelten Stärkelösung bezeichnet Effront als Verzuckerungszahl des betreffenden Malzes.

b) Viskosimetrisches Verfahren. Nach Liepatoff¹ verfährt man in der Weise, daß man zu 600 ccm eines 3proz. Stärkekleisters bei 37,5° eine bestimmte Menge Diastasepräparat hinzugibt und nach gewissen Zeiträumen (Stoppuhr!) Proben von 50 ccm entnimmt, zur Aufhebung der Diastasewirkung etwas Essigsäure zusetzt und die Viskosität der Lösung mit dem Englerschen oder Ostwaldschen Viskosimeter bestimmt. Vergleichsweise sind verschiedene Diastasepräparate nebeneinander zu prüfen.

Ähnlich arbeiten Haller und Hohmann², indem sie 8 g Kartoffelstärke in 100 ccm Wasser aufschwemmen, nach jeweiligem Umschütteln je 20 ccm (= je 1,6 g Stärke) in fünf Reagensgläser geben, die Stärke verkleistern und die Gläschen mit sich arithmetisch steigenden Mengen der Lösung des Aufschließungsmittels (auch Aktivin, Perborat u. dgl.) beschicken, mit Wasser auf gleiches Volumen bringen und die Lösungen nach dem Aufschließen bei der jeweils optimalen Temperatur viskosimetrisch bei 70° bestimmen, indem sie das Viskosimeter in 70° warmes Wasser bringen. Die Durchlaufzeit der aufgeschlossenen Stärke, dividiert durch den Wasserwert des Viskosimeters, ergibt die Viskositätszahl. Die gewonnenen Ergebnisse haben bisher nur Vergleichswert.

c) Kupferreduktionsverfahren. Seeligmann verfährt in der Weise³, daß er 7,5 g Arrowrootstärke mit 20 ccm Wasser suspendiert, zu 250 ccm mit kochendem Wasser auffüllt, aufkocht, auf 40° abkühlen läßt, bestimmte Mengen Diastasepräparat zusetzt, umschüttelt und genau 1/2 Std. verzuckern läßt. Durch Zugabe von 3 ccm 10proz. Natronlauge und Abkühlung unterbricht er dann die weitere Fermentwirkung, verdünnt die Lösung auf 300 ccm, füllt damit eine Bürette und titriert mit der Lösung 25 ccm einer mit 25—50 ccm Wasser verdünnten Fehlingschen Lösung, die geschüttelt und zum Sieden erhitzt wird. Die Titration ist beendet, wenn die über dem tiefroten Kupferoxydul stehende Flüssigkeit keine Bläuung, sondern eine schwache Gelbfärbung zeigt. Der Titer der Fehlinglösung wird mit reiner Maltose festgestellt.

¹ Liepatoff, Mell. Textilb. 1927, S. 541.

² Haller und Hohmann, Mell. Textilb. 1926, S. 239.

³ Seeligmann, Chem. Ztg. 1925, S. 943.

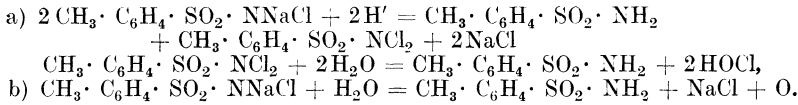
Beispiel. 25 ccm Fehlinglösung entsprechen 185,5 mg Maltose. Andererseits verbrauchten 25 ccm Fehlinglösung 31 ccm der obigen verzuckerten Arrowrootstärkelösung bis zur völligen Entfärbung. Zur Verzuckerung angewandt sind 0,4 g Malzextrakt. Somit würden 300 ccm Arrowrootstärkelösung = 1793,0 mg Maltose, und 1 g Malzextrakt 4482,5 mg Maltose ergeben. Ein Blindversuch mit Malzextrakt mag nun weiter, in der gleichen Weise ausgeführt, 632,5 mg Maltose pro 1 g Malzextrakt ergeben haben. Diese Korrektur zieht man von 4482,5 ab und erhält dann die Zahl 3850,0, d. h. der Malzextrakt besitzt 3850 Pollakeinheiten, wobei also eine Substanz die diastatische Kraft von 1000 Pollakeinheiten besitzt, von der 1 g innerhalb $\frac{1}{2}$ Std. imstande ist, aus einer 3proz. Arrowrootstärkelösung bei 40° = 1 g Maltose zu erzeugen. Die Ausführung der Bestimmung dauert nach Seeligmann 1 Std.

Burnus. Ist ein von der Firma Röhm & Haas, Darmstadt, in den Handel gebrachtes Spezialpräparat, dessen wirksame Bestandteile tryptische Enzyme (Tryptase) sind. Es wird aus der Bauchspeicheldrüse (Pankreasdrüse) des Schlachtviehes hergestellt und dient als Einweich- und Reinigungsmittel in der Wäscherei. Es hat die Eigenschaft, Eiweißstoffe, dann auch Fette und Kohlehydrate abzubauen und Schmutzsubstrate direkt zu adsorbieren. Auf Faser und Farbstoffe wirkt es nicht schädlich ein. Da die Enzyme bei 40° abgetötet werden, muß es optimal bei $35\text{--}40^{\circ}$ angewandt werden. Die Gehaltsprüfung geschieht ähnlich wie bei Diastasepräparaten (s. d.), nur daß an Stelle von Stärkekleister geeignete Eiweißsubstanz angewandt und ermittelt wird, welche Mengen Eiweißsubstanz das Präparat in der Zeiteinheit abbaut.

Degomma S. Ein dem vorstehenden ähnliches Präparat der gleichen Firma, das für die Entbastung der Seide dient. Es enthält gleichfalls Pankreasenzyme neben anorganischen, in wässriger Lösung alkalisch reagierenden Salzen (Soda, Phosphat). Seide wird mit 4—5% Degomma S bei 40° vorbehandelt und dann mit 10% Seife zu Ende gekocht. Es bezweckt eine schonende Entbastung der Seide und eine Ersparnis an Seife. Die Gehaltsprüfung geschieht wie bei Burnus (s. o.) oder empirisch durch einen technischen Versuch.

Aktivin (Chemische Fabrik Pyrgos, Dresden-Radebeul). Paratoluolsulfonchloramidnatrium bzw. Paratoluolsulfonchloxyimidnatrium = 227,62, mit 3 Mol. Wasser = 281,7. Auch als Chloramin T und Mianin (Fahlberg, List & Co., Magdeburg) im Handel. 100 T. Wasser lösen bei 10° = 12,5 T., bei 100° = 300 T. Aktivin. Organisches Oxydationsmittel von großer Beständigkeit: Eine 10proz. Lösung ist bei 3std. Kochen recht beständig. Bei Gegenwart von oxydierbaren Stoffen (Akzeptoren) tritt langsame und gleichmäßige Oxydation ein, so daß das gesamte Chlor der Verbindung ausgenutzt werden kann. Die Aktivinbäder halten sich gut und können unter Nachfütterung fortgesetzt benutzt werden. Nach Schiemann und Novák¹ entsteht in saurer Lösung (a) durch Hydrolyse unterchlorige Säure, in wässriger Lösung (b) Sauerstoff nach folgenden Gleichungen:

¹ Schiemann und Novák, Ztschr. ang. Chem. 1927, S. 1032.



Gehaltsprüfung. Der Gehalt an aktivem Chlor kann mit arseniger Säure, jodometrisch oder nach einer anderen üblichen Methode bestimmt werden. Das Mol.Gew. des mit 3 Mol. Wasser kristallisierenden Chloramins = 281,7, das Äquivalentgewicht = 140,85. Durch Auflösen von 14,1 g Reinaktivin im Liter wird also eine n/10 Lösung erhalten.

a) Für das Arsenigsäureverfahren verwendet man n/10 arsenige Säure in bikarbonat-alkalischer Lösung (s. Penotsche Methode bei Chloralkali). Als Indikator dient Jodkaliumstärkelösung. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Aktivins ist langsamer als bei Hypochloriten; man läßt deshalb nur langsam zufließen und rührt oder schüttelt kräftig. Es wird die Aktivinlösung zu der Arsenitlösung zufließen gelassen, nicht umgekehrt, also von farblos auf blau titriert, da Aktivin die Blaufärbung rasch zerstört.

b) Jodometrisch arbeitet man, indem man etwa 0,5 g Aktivin in Wasser löst, mit etwa 2 g Jodkalium versetzt, mit Salzsäure ansäuert und das ausgeschiedene Jod mit n/10 Thiosulfatlösung titriert.

1 ccm n/10 Thiosulfatlösung = 0,01408 g Aktivin.

c) Zur schnellen Fabrikkontrolle von Aktivinbädern, die keine zu hohen Ansprüche an Genauigkeit macht, haben Kraus und Meves¹ ein Schnellverfahren ausgearbeitet. Man löst 3,6 g Indigo rein in 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure durch 1std. Erhitzen in einem siedenden Wasserbade und füllt zu 1 l auf. Der Gehalt dieser Indigolösung ist so bemessen, daß man auf 10 ccm einer 1proz. Aktivinlösung genau 10 ccm der Indigolösung braucht, bis der Übergang der vorher gelben in eine grünblaue Färbung den vollständigen Verbrauch der Aktivinlösung anzeigt. Zur leichteren Ausführung ist ein kleiner Apparat (s. Abb. 10) konstruiert, der aus einem etwa 16 cm hohen graduierten Meßzylinder mit eingeschlifftem Glasstopfen besteht und für Aktivinlösungen bis 1% herauf brauchbar ist (bei konzentrierteren Lösungen ist entsprechend zu verdünnen). Man gießt die Aktivinlösung in den Zylinder genau bis an den ersten Teilstrich, dann gibt man bis zum nächsten Teilstrich konzentrierte Salzsäure zu und setzt nunmehr vorsichtig bis zum Teilstrich 0,1 obige Indigolösung zu. Nach Aufsetzen des Stopfens schüttelt man um. Wird dabei die Lösung gelb, so gibt man von Teilstrich zu Teilstrich weitere Indigolösung hinzu, bis nach dem jeweiligen Umschütteln eine schwachblaugrüne Färbung bestehen bleibt. Der Teilstrich, bis zu welchem die Flüssigkeit dann reicht, gibt direkt den Prozentgehalt der Aktivinlösung an. Apparat und Indigolösung sind von der Chemischen Fabrik Pyrgos gebrauchsfertig zu beziehen.

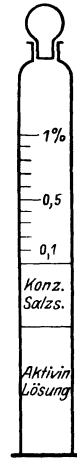


Abb. 10.

¹ Kraus und Meves, Ztschr. ang. Chem. 1925, S. 1045. S. a. Aktivinbroschüre der Firma Pyrgos, Dresden-Radebeul.

Verwendung. Als mildes Oxydations- und Bleichmittel, als Stärkeaufschließungsmittel in der Appretur, Schlichterei, zum Entschlichten der Ware u. dgl.

Schlichte- und Appreturmassen¹.

Einfache Massen enthalten oft nur verkleisterte oder aufgeschlossene Stärke. Das Aufschließen geschieht entweder mit überhitztem Dampf unter Druck oder Zuhilfenahme von Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Ameisensäure), von Chlor, Ätznatron, in neuerer Zeit häufiger mit Aktivin, Perborat, Diastasepräparaten u. dgl. Diese Massen bilden meist eine gummiartige, zähflüssige Verdickung, die eine harte, trockene und wenig beliebte Steifung erzeugt. Deshalb werden in der Regel je nach gewünschtem Effekt weitere Stoffe zugesetzt.

Zusammengesetzte Massen enthalten zunächst 1. Binde- oder Steifmittel wie Stärkearten, verkleistert oder aufgeschlossen, Dextrin, dextrinartige Produkte, Pflanzengummis (arabisches Gummi, Senegalgummi, Tragant), Leim, Pflanzenschleime, Kasein usw. Sie können ferner enthalten: 2. Softenings, das sind Mittel zum Weich- und Geschmeidigmachen wie Fette (Talg, Knochenfett, Wollfett, Kokosnußöl, Palmöl, Rizinusöl, Olivenöl, Olein u. a. m.), Seifen (Kernseifen, Monopoleife, Monopoleifenöl, Türkischrotöl, usw.), Wachsorten, Japanwachs, Walrat, Paraffin; 3. Hydroskopika, das sind Mittel, um der Ware eine gewisse Feuchtigkeit zu erhalten, wie Glycerin, Azetin, Glukose, Chlormagnesium, Chlorkalzium, Chlorzink u. a. m.; 4. Füll- und Beschwerungsmittel, wie Kochsalz, Glaubersalz, Natronphosphat, Bittersalz, Kalziumsulfat, Bariumsulfat, China-Clay (kieselsaure Tonerde), Speckstein (kieselsaure Magnesia) u. a. m.; 5. Antiseptika oder Konservierungsmittel, wie Karbolsäure, Salizylsäure, Benzoësäure, Borsäure, Borax, Ameisensäure, Milchsäure, Formaldehyd, Naphthol u. a. m.; 6. Wasserabstoßende Mittel zum Wasser- und teilweise Luftdichtmachen, wie essigsäure Tonerde, Seifen, Fette, Paraffin. In der Regel wird das Wasserdichtmachen besonders vorgenommen, und zwar durch Niederschlagen von fettsauren Salzen (Ton-, Kalksalzen), Fettstoffen u. ä.; 7. Flammenschutzmittel, wie wolframsäure, borsäure Salze neben Ammoniumsalzen, Wasserglas, Tonsalze, Stannate u. a. m. 8. Blendmittel (zum Korrigieren der meist gelblichen Grundfarbe der Verdickungen oder der Fasern) wie Ultramarin, Anilinblau, Zinkweiß, Barytweiß; zur Erzielung besonderer leichter Farbenschattierungen oder tieferer Färbungen können auch andere Farbstoffe oder Pigmente benutzt werden.

Bei der systematischen Untersuchung prüft man in der Regel auf Trockensubstanz und Art derselben, wasserlösliche und wasserunlösliche Anteile, Aschengehalt und Art der mineralischen Stoffe, Fettgehalt und Art der Fette. Eine genaue Untersuchung von Appreturmassen gehört zu den schwierigsten Aufgaben des Textilchemikers. Die wichtigsten Reaktionen der gebräuchlichsten, organi-

¹ S. a. Massot, Anleitung zur qualitativen Appretur- und Schlichteanalyse. Eugen Schmidt, Beitrag zur Appreturanalyse, Chem. Ztg. 1912, S. 313. W. Herbig, Mell. Textilb. 1928, S. 59.

schen Verdickungsmittel sind nachstehend tabellenförmig zusammengestellt. Erwähnt seien noch zwei Sonderreaktionen, die in der Tabelle keine Aufnahme finden konnten. 1. Glyzerin liefert beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat das durch seinen stechenden Geruch charakteristische Akrolein, welches mit Paranitrophenylhydrazin ein orangegefärbtes Hydrazon liefert. 2. Glykose liefert mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumazetat gelbe, kristallinische Abscheidungen, die unter dem Mikroskop als büschelförmig vereinte Nadeln erkennbar sind.

Erläuterungen und Abkürzungen der folgenden Tabelle. Bei der Reaktionsbeschreibung ist überall sinngemäß zu ergänzen: „Entsteht“, „tritt ein“, „wird“ usw., z. B. „Fllg.“ bedeutet: „Entsteht eine Fällung“; „bl.“ bedeutet: „Wird blau“ usw.; fl. = flockig; gel. = gelatinös; gall. = gallertartig; Fl. = Flocken; Tr. = Trübung; Fllg. = Fällung; Üb. = Überschuß; üb. = überschüssig; schw. = schwarz; wß. = weiß; bl. = blau; verschw. = verschwindend; Rg. = entsprechendes Reagens; Cu₂O = Abscheidung von Kupferoxydul; Inv. = Bildung von Invertzucker bzw. Inversionsprodukten, die Fehlingsche Lösung reduzieren; Ko. = Kochen; Erw. = Erwärmen.

In neuerer Zeit hat W. Herbig¹ ein neues Analysenschema für die Untersuchung von Appreturmassen und Appretur auf Geweben veröffentlicht, das die Massotsche Analysenmethode ergänzt und den Vorteil hat, in angenäherter Weise die Mengen einzelner Gruppen auch quantitativ zu erfassen. Außerdem weicht es von dem Massotschen Gang in verschiedener Beziehung ab. Massot zieht z. B. den auf dem Filter gesammelten Niederschlag der Alkoholfällung mit siedendem Wasser aus, Herbig wägt den möglichst trockenen Rückstand, reibt ihn mit kaltem Wasser an, schüttelt kräftig, saugt wieder ab und wägt den Rückstand von neuem. Unter Zuhilfenahme der Ergebnisse der Aschenbestimmung lassen sich so die Mengen der anorganischen Salze und des Dextrins erkennen. Die Tabelle nimmt keine Rücksicht auf Spezialpräparate wie Appretavirol E, Prästabilitöl usw., zumal diese in den meisten Appreturmassen nicht vorkommen. Die Tabellen sind also für kompliziertere Appreturen unzulänglich.

Ferner hat Herbig noch I. die Reagentien zur Appreturanalyse, II. Blindreaktionen mit selbsthergestellten Lösungen, III. die Reihenfolge der Arbeiten bei der Untersuchung von Appreturmitteln in Substanz und IV. auf Geweben in übersichtlicher Weise zusammengestellt. Das Schema Herbigs wird nachstehend wiedergegeben.

I. Reagentien zur Appreturmittel-Analyse.

1. Fehlingsche Lösung, siehe S. 12.
2. Reagens von Adamkiewicz auf Eiweiß, siehe S. 12.
3. Millons Reagens auf Eiweiß, siehe S. 12.
4. Kupferacetatlösung. 10 g Kupferacetat in 150 ccm Wasser. 100 g dieser Lösung versetze man mit 2 g 50 proz. Essigsäure.
5. Basisch essigsäures Blei. 3 Teile Bleizucker, 1 Teil Bleiglätte mit 1/2 Teil Wasser, auf dem Wasserbad verrühren, bis die Masse weiß geworden ist, dann 10 Teile Wasser hinzurühren und nach dem Absitzen filtrieren.

¹ W. Herbig, Mell. Textilb. 1928, S. 59.

Reaktionen der wichtigsten organischen Appretur-

Reagenzien	Trauben- zucker (Glykose) 3proz.	Rohrzucker (Saccha- rose) 3proz.	Dextrin 3proz.	Stärke 3proz.	Gummi arabic. 3proz.
1. Alkohol (96vo- lumproz.)	aus konz. Lsg. durch viel Rg. Fllg.	—	durch 5—6 fach. Vol. Rg. Fllg.	lose wß. Fllg.	verd. Lsg. Tr., konz. + Spur HClfl. wß. Fllg.
2. Fehlingsche Lö- sung	beim Erw. Cu ₂ O	—	in konz. Lsg. heiß Cu ₂ O	—	beim Durch- schütteln mit üb. Natron- lauge wß. Fl.
3. Ferrozyan- kalium und Essigsäure	—	—	—	—	—
4. Tanninlösung (5proz.)	—	—	in konz. Lsg. wß. Tr. durch HCl stärker werdend	milchige Tr. oder Fllg.	—
5. Jodlösung	—	—	wein-, purpur- bis braunrot, heiß farblos	bl., beim Erhitzen verschw.	—
6. Kupfervitriol- lösung (5proz.) u. Natronlauge	beim Ko. Cu ₂ O	—	heiß allmäh- lich Cu ₂ O	hellbl. Fllg., beim Ko. nicht schw. wenn kein Üb. von Cu	hellbl. Fllg. beim Erw. bl. bleibend
7. Kupferazetat und Essigsäure	nach Ko. beim Stehen Cu ₂ O	—	auch heiß meist kaum Cu ₂ O	—	—
8. Millons Reagenz	—	—	—	—	wß. Fllg., im Üb. klar, heiß bisweilen schwach rosa
9. Quecksilber- chloridlösung	—	—	—	—	—
10. Verdünnte Sal- petersäure	—	—	—	—	—
11. Verdünnte Schwefelsäure	—	beim Ko. Inv.	beim Ko. Inv.	beim Ko. Inv.	nach längerem Ko. Inv.
12. Reagenz nach Adamkiewicz (1 Vol. konz. H ₂ SO ₄ und 2 Vol. Eisessig)	—	—	—	—	—
13. Barytwasser	—	—	—	—	—
14. Bleiessig (bas. Bleiazetat)	—	—	—	Tr. bis Fllg.	wß. gall. Fllg.

mittel mit den Hauptreagenzien (nach Massot).

Gummi Tragant 3proz.	Pflanzen- schleime 3proz.	Leim (Gelatine) 1proz.	Albuminlsg. 3proz.	Albumin fest	Sulfitzellulose- ablauge 3proz.
beim Ein- gießen in Rg. fadenartige Fl.	durch viel Rg. fl. oder gall. Fllg.	in konz. Lsg. Fllg., in verd. Lsg. Tr.	wß. Fllg.	bei längerer Behandlung schwer wasser- löslich. Biuret- reaktion	starke Fllg.
nach länge- rem Ko. beim Stehen manchmal Cu ₂ O	—	Biuretreak- tion (Violett- färbung)	tropfenweise zugesetzt, Biuret- reaktion	—	beim Erw. sofort Cu ₂ O
—	—	—	wß. Fllg.	—	kaum Tr.
—	Isl. Moos, Agar-Agar, Leinsamen- schleim Tr. bis Fllg.	durch Üb. in neutr. Lsg. Fllg., beim Erw. zäher	durch Üb. Fllg.	—	—
bisweilen etwas bl.	Isl. Moos manchmal etwas bl.	—	—	—	meist erst Entfärbung des Jods
klumpige bl. Fllg. selten Cu ₂ O	klumpige bl. Fllg.	1—2 Tropfen Rg. zur alkal. Leimlsg. Biu- retreaktion	Biuret- reaktion	Biuret- reaktion	beim Ko. Reduktion
—	—	—	—	—	—
—	—	zuweilen schwache Fllg., warm rosa	wß. Fllg., beim Ko. gelblich röt- lich bis rosa.	beim Ko. rosa bis rot	kalt rot, beim Ko. schmutzig- violett
—	—	—	wß. Tr. bis Fllg.	—	—
—	—	—	wß. Ring bei vorsichtigem Unter- schichten, beim Ko. gelb	konz. Säure färbt gelb	—
nach länge- rem Ko. Inv.	nach länge- rem Ko. Inv.	—	—	—	—
—	—	—	—	kalt lang- sam, warm schneller rotviolett	dunkel- bis braunrot
fl. Fllg.	meist fl. bis gel. Fllg.	starke Tr.	—	—	starke Fllg.
ähnlich wie Gummi arabic.	meist gall. Fllg.	in sehr konz. Lsg. Tr.	wß. Tr. oder Fllg.	—	starke Fllg.

6. Schiff's Reagens: Fuchsin-schweflige Säure. Lösung: 1 g Fuchsin in 1000 ccm Wasser (alte Fuchsinlösungen lassen sich nicht entfärben). 150 ccm dieser Lösung verdünne man auf 1000 ccm und leite SO_2 ein, bis sehr nahe zur Entfärbung. Beim Stehen tritt völlige Entfärbung ein. Eine andere Vorschrift lautet: 50 ccm einer 1proz. Fuchsinlösung mische man mit 250 ccm H_2O , dazu 20 ccm NaHSO_3 -Lösung von 4° Bé und 2 ccm H_2SO_4 (1,84).

7. Tanninlösung. 5 g in 100 Wasser (auf dem Wasserbad) lösen. Leim, Eiweiß (Blutalbumin gibt nur schwache Trübung mit Tanninlösung), Stärke und Schleime geben Fällungen. Nur die Leimfällung löst sich teilweise in verd. HCl , andere nicht.

8. Ferrozyankaliumlösung. 10 g auf 1000 Wasser.

9. Sodalösung. 100 g auf 1000 Wasser.

10. Natronlauge. 100 g auf 1000 Wasser.

11. Jodlösung. 1:1000.

12. Alaunlösung. 10 g in 100 Wasser.

13. Chlorammonlösung. 10 g in 100 Wasser.

II. Blindreaktionen mit selbsthergestellten Lösungen.

- | | | |
|------------------|------------|------------------|
| 1. Glycerin | 4. Stärke | 7. Leim |
| 2. Traubenzucker | 5. Dextrin | 8. Carrageenmoos |
| 3. Rohrzucker | 6. Eiweiß | 9. Tragant |

1—2 g Substanz werden in 100 ccm Wasser gelöst, davon wird 1 ccm für die Reaktion verwendet.

Leim muß vorher mit Wasser mehrere Stunden quellen, dann auf dem Wasserbade gelöst werden. Die Eiweißlösung ist in der Kälte herzustellen. Tragant und Carrageen müssen mehrere Std. auf dem heißen Wasserbad quellen, dann, mehrere Std. mit viel Wasser gekocht, dann absetzen gelassen und durch Leinwand filtriert werden.

1. Glycerinprobe. 1 Tropfen Glycerin wird mit soviel KHSO_4 in einem Schälchen verrieben, bis die Masse trocken ist und dann in ein Reagenzglas gebracht. Das aus dem auf dem Reagenzglas angebrachten Glasabzugsrohr ausströmende Gas leitet man längere Zeit in die vorgelegte Fuchsinlösung ein.

Durch Einwirkung von KHSO_4 auf Glycerin bildet sich Akrolein, wodurch die rote Farbe wieder hergestellt wird. Man taucht 15 Min. in kochendes Wasser, kühlt 5 Min. ab: indigoblaue Färbung.

2. Traubenzucker mit Fehlingscher Lösung. Man gebe davon 20 ccm zur zu prüfenden Lösung, bis eben blau und erwärme. Gelbrotes Cu_2O scheidet sich sofort ab. Dextrine geben die Reaktion nicht sofort, wohl aber nach längerem Stehen oder schneller beim Kochen.

3. Reaktion auf Rohrzucker. Man behandle zuerst Rohrzucker in Lösung direkt mit Fehlingscher Lösung und beachte die Nichtabscheidung von Cu_2O , dann koche man einen zweiten Teil der Rohrzuckerlösung 10 Min. mit verd. H_2SO_4 (3—5 ccm) zur Inversion und neutralisiere genau mit NaOH . Prüfen mit Fehlingscher Lösung (Abscheiden von Cu_2O). Kupferacetat gibt schwarze Abscheidungen von CuO .

4. Reaktion auf Stärke und Dextrin. Mit Jodlösung (zur kalten Lösung einige Tropfen Jod geben). Die Flüssigkeit ist vorher zu neutrali-

sieren. Stärke gibt eine blaue, Dextrine eine rotviolette Färbung. Acchroodextrin gibt keine Färbung.

6a. Tanninreaktion auf Eiweiß und Leim. Beide geben mit Tannin starke Trübung. Die Leimfällung löst sich teilweise in verd. HCl wieder auf, die Eiweißfällung nicht.

6b. Reaktion mit Ferrozyankalium auf Eiweiß. Man setze, nachdem zuvor reichlich Essigsäure zugegeben worden ist, einige (5—6) Tropfen der Lösung zu. Eiweiß gibt starken weißen Niederschlag (in HNO_3 unlöslich).

6c. Reaktion auf Eiweiß mit Reagens von Millon oder Adamkiewicz. Mit Reagens von Adamkiewicz rotviolett beim Erwärmen. Mit Reagens von Millon beim Kochen rosa oder rot.

Anmerkung: Bluteiweiß gibt mit Reagens von Adamkiewicz keine Reaktion, wohl aber mit dem Reagens von Millon.

Eialbumin gibt mit beiden Reagentien die Reaktion.

7. Biuret-Reaktion a) auf Leim; b) auf Eiweiß. a) Man mache alkalisch, gebe Fehlingsche Lösung tropfenweise zu, bis eben schwach blau und erwärme; schwachviolette Färbung deutet auf Leim. b) Man koche unter Zusatz von NaCl und 2 Tropfen Essigsäure; das Eiweiß gerinnt, man filtriere und prüfe das Filtrat auf Leim wie bei a.

III. Reihenfolge der Arbeiten bei Untersuchung der Appreturmittel in Substanz.

1. Ansetzen der Fällung mit Alkohol. Je nach der Konsistenz des Mittels muß vorher mit Wasser verdünnt oder es muß konzentriert werden. Man wägt 50 g der ursprünglichen Substanz ab, setzt das 8—10fache Volumen Alkohol und 3 ccm der Chlorammonlösung zu und läßt 24 Std. verschlossen stehen.

2. Ansetzen der Wasserbestimmung.

3. Ansetzen der Aschenbestimmung in der Platinschale. Sulfate werden reduziert. Beim Ansäuern der Asche meist H_2S -Entwicklung. Cl aus MgCl_2 geht meistens als Salzsäure fort. Zur vollständigen Beseitigung verkohlter Teilchen wiederholtes Befeuchten mit 10proz. Ammonnitratlösung und Glühen.

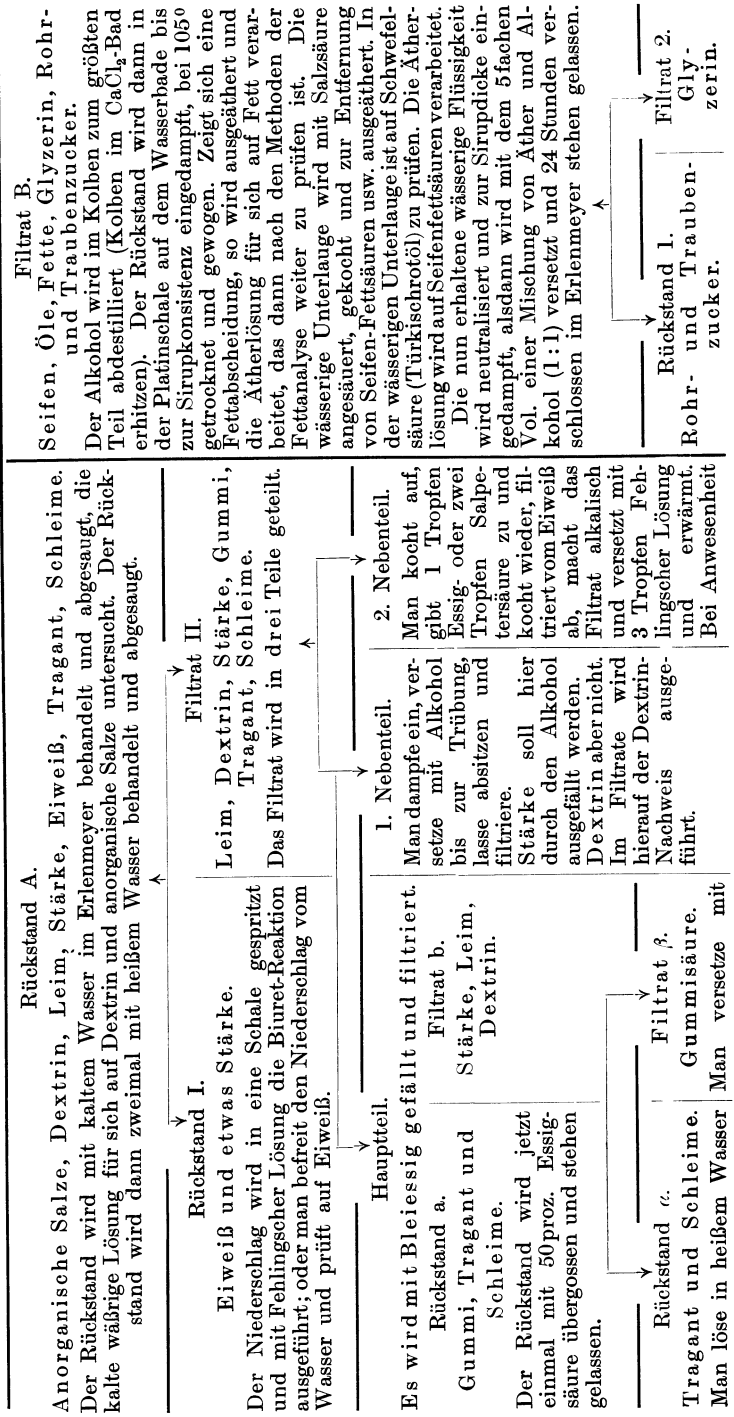
4. Qualitative Untersuchung der Asche. Beim Veraschen arbeite man mit zwei Brennern. Mit einem rauschenden Brenner behandle man die verkohlte Masse von oben, während man die Substanz von unten vorsichtig erwärmt. Es bildet sich so eine feste Kruste, die ein Übersteigen der schmelzenden Masse verhindert.

5. Vorprüfung der wässerigen Lösung des Appreturmittels. Diese, ebenso wie die Arbeiten unter 2, 3 und 4 werden ausgeführt, während Nr. 1 24 Std. steht.

Vorprüfungen:

- a) Fällung mit Alkohol.
- b) Prüfung auf alkalische oder saure Reaktion.
- c) Zugabe von HCl zu a) — Beobachtung, ob sich etwas löst.
- d) Prüfung mit Jodlösung.
- e) Fällung mit Bleiessig.

Systematischer Gang der Appreturmittelanalyse in wässriger Lösung (nach W. Herbig)¹. Man neutralisiere bei saurer oder alkalischer Reaktion der Appreturmasse und dampfe, wenn die Appreturmasse sehr verdünnt ist, auf richtige Konsistenz ein. Bei normal dicken Appreturmassen fälle man direkt 50 g mit 500 ccm absolutem Alkohol. Zu dicke Appreturmassen verdünne man mit heißem Wasser bis zur richtigen Konzentration, setze etwa 3 ccm einer 10proz. NH₄Cl-Lösung und 500 ccm absoluten Alkohol in dünnem Strahl unter lebhafter Bewegung zu, schüttle, lasse verschlossen 24 Stunden stehen, sauge auf dem Büchner-Trichter ab und wäge die lufttrockene Masse.



und filtriere vom unlöslichen Bleiniederschlag ab, versetze mit der 6—8fachen Menge Alkohol und verleihe mit selbsthergestellter Schleimlösung die Art der Flockenbildung. Oder: Man gebe zu der wässrigen Lösung eine 5proz. Tanninlösung im Überschub. Entsteht eine Trübung: Isländisches Moos. Entsteht keine Trübung: Tragant, Agar-Agar, Leinsamen und Flohsamen. Setze verdünnte HCl zur Tanninlösung.	Fehling'scher Lösung, bis sich das PbSO ₄ löst, versetze mit Lauge, bis die Sulfatabscheidung verschwunden ist, schüttele kräftig und lasse bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Ist Gummi (mit reiner Gummi-lösung entsteht eine weiße, flockige Fällung, die sich absetzt) vorhanden, so bilden sich an der Oberfläche weiße, zähe Flocken.	von Leim oder Gelatine zeigt sich eine violette Färbung. Bestätige die Reaktion durch Zugabe der früher erwähnten Tanninlösung zu der neutralisierten wässrigen Lösung des zweiten Nebenteils. Eine auftretende Trübung zeigt gerbsauren Leim an.	Man löse in wenig Wasser, verdünne, mache mit Natronlauge alkalisch, gebe einige Tropfen Fehling'sche Lösung zu, bis die Lösung dauernd blau bleibt, und erwärme. Traubenzucker bildet einen Niederschlag von Kupferoxydul. Man filtriert; das Filtrat wird mit verdünnter H ₂ SO ₄ , 10 Minuten lang gekocht, dann neutralisiert, mit einigen Tropfen Fehling'scher Lösung versetzt, bis die Lösung dauernd blau bleibt, und wieder gekocht: Bildung von Kupferoxydul zeigt Rohrzucker an.	Nachweis mit Schiff'schem Reagens.
Entsteht keine Trübung: Agar-Agar.	Dextrin, Leim, Schleime, Tragant zeigen diese Reaktion nicht.	Stärke, Schleime, gebildet auch diese Fällung mit Tannin.		

f) Prüfung mit Fehling'scher Lösung.

g) Prüfung mit Ferrozyankalium und Essigsäure.

h) Prüfung auf Leim und Eiweiß mit Tannin.

i) Biuret-Reaktionen auf Leim und Eiweiß.

k) Prüfung mit Millon's Reagens auf Eiweiß.

l) Fällung mit Barytwasser, anorganische Salze und Pflanzenschleime.

IV. Untersuchung der Appretur auf Geweben.

1. Prüfung auf Griff und Aussehen. Ein Stück wird zum Vergleich auf die Seite gelegt. Man trocknet zuvor im Wägegläschen bei 105° bis zur Konstanz und wägt.

2. Ätherextraktion. 4 bis 6 Std. im Soxhlet (eventuell aufeinanderfolgende Extraktion mit Benzol, Äther, Alkohol). Nach jeder Extraktion ist wieder bei 105° bis zur Konstanz zu trocknen und zu wägen.

3. Der Äther wird mit je 20 ccm 50 proz. Alkohol zweimal im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die verdünnte alkoholische Lösung ist auf Seife mit HCl zu prüfen. (Trübung durch abgeschiedene Fettsäuren.)

4. Äther abdestillieren und Rückstand nach dem Gang der Fettanalyse prüfen.

Bestimmung von Säurezahl, Verseifungszahl, unverseifbarer Substanz, Schmelzpunkt usw. (bei geringeren Fettmengen ist nur Schmelzpunkt bestimmbar). Untersuchung auf sulfurierte Öle.

¹ Herbig, Mell. Textilt. 1928, S. 59.

5. Dreimal kalt 10 Min. unter mechanischer Bearbeitung mit Wasser behandeln. Extrakte vereinigen, absitzen lassen, die klare Lösung auf dem Wasserbad konzentrieren. Prüfung auf Dextrin mit Jod und weitere qualitat. Prüfungen. Der Niederschlag wird abgesaugt und für sich auch mikroskopisch geprüft.

6. Auskochen mit Wasser (3mal) je eine halbe Stunde mit der 20fachen Menge Wasser unter Ersatz des verdampfenden Wassers, je nach der Größe des Stückes. Die Auszüge sammeln. Absitzen lassen. Abgießen vom Niederschlag, diesen auf dem Büchner-Trichter absaugen. Eine Probe veraschen; die Asche qualitativ prüfen, sonst wie unter 5 arbeiten.

7. Ist die Lösung gefärbt, so muß entweder mit Tierkohle gekocht und auf dem Büchner-Trichter abgesaugt werden (zu berücksichtigen ist dabei, daß die Tierkohle durch Adsorption eine Reihe von Salzen und kolloiden Substanzen zurückhält), oder es muß mit Chlorkalk oder Hydrosulfit entfärbt werden.

8. Die klare Flüssigkeit wird auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen (50 ccm) eingengt. Ausführung von Einzelreaktionen. Fällung mit Alkohol und Arbeiten nach dem Gang der Analyse.

9. Der Niederschlag in 6 ist mikroskopisch auf Stärkemehl usw. zu prüfen.

10. Eiweiß ist auf tierischer Faser direkt nicht nachzuweisen, auf Pflanzenfasern direkt mit Reagens von Adamkiewicz.

Untersuchung der Teerfarbstoffe in Substanz.

Allgemeines. In den meisten Fällen von Farbstoffuntersuchungen handelt es sich um die Ermittlung des technischen Farbwertes bekannter oder neu einzuführender Farbstoffe oder Farbstoffmarken, seltener um die Ermittlung des Farbstoffcharakters oder gar einer bestimmten Farbstoffmarke eines unbekanntes Erzeugnisses. Im ersteren Falle wird der bekannte Farbstoff vor allem durch Probefärbung auf Farbton und Farbstärke kontrolliert oder der neu einzuführende Farbstoff auf Färbearbeit, Preisverhältnis, Echtheitseigenschaften usw. geprüft; im letzteren Falle wird auf Grund des färberischen Verhaltens eines Farbstoffes gegenüber verschiedenen oder verschieden vorbehandelten Faserstoffen die Zugehörigkeit zu einer der großen Farbstoffklassen ermittelt. Nebenher findet eine chemische Prüfung auf Verdünnungsmittel, auf Einheitlichkeit, Egalisierungsfähigkeit, mitunter auch eine physikalische Prüfung auf kolorimetrischem oder spektroskopischem Wege statt. Die wichtigste Untersuchung bleibt die Probe- oder Vergleichsfärbung.

Von Interesse ist unter Umständen ferner das Verhalten bei künstlicher Beleuchtung (elektrischem Bogen- und Glühlicht, Gasglühlicht, Schnittbrennerlicht, Petroleum-, Kerzenlicht usw.). Im allgemeinen verlangt man von den Färbungen, daß sie sich „photoskopisch“ nicht zu ungünstig verhalten und ihren Gesamteindruck bei ungünstiger Beleuchtung nicht ändern. Technisch von Wichtigkeit ist auch das Verhalten der Farbstoffe gegen höhere Temperaturen (Auramin ist z. B.

nicht kochbeständig, s. a. u. Bügelechtheit) und gegen normale (Kalksalze) und anormale Bestandteile des Wassers (Schwefelverbindungen, organische Substanz u. a.), sowie die allgemeine Löslichkeit und die bisweilen vorkommende Verharzung oder Verteerung der (basischen) Farbstoffe.

Probefärbung.

Die qualitative Ausfärbung bezweckt vor allem die Feststellung der Anfärbung von verschiedenen und verschieden vorbehandelten Faserstoffen (die Affinität des Farbstoffes zu den Fasern) und des Farbtones oder der Nüance der Färbung. Durch die quantitative oder eigentliche Probefärbung wird zugleich die Farbstärke oder die Ausgiebigkeit des Farbstoffes bestimmt. Da man die Farbstärke in Vergleich zu einem bekannten Farbstoff, der Stammprobe oder dem Typ, setzt, nennt man diese Probefärbung auch Vergleichsfärbung. Neben diesem Hauptzweck der Probefärbung kann noch auf Art des Aufziehens des Farbstoffes, auf Egalisierungsvermögen, Ausziehen usw. und schließlich auf die Echtheitseigenschaften der Färbung (s. w. u.) gesondert geprüft werden.

Die Probefärbung geschieht unter möglichst gleichen Arbeitsbedingungen:

a) Durch Verwendung gleicher Farbstoffmengen (des zu untersuchenden und des Typfarbstoffes) und durch Vergleichung bzw. Abschätzung der so erhaltenen Ausfärbungen.

b) Durch Herstellung gleicher (gleich tiefer) Färbungen mittels der zu vergleichenden Farbstoffe und Berechnung der hierzu verbrauchten Farbstoffmengen. Letztere sind der Farbstärke der beiden Farbstoffe umgekehrt proportional.

c) Durch Herstellung von Preisfärbungen, d. h. von solchen Färbungen, zu deren Erzeugung Farbstoffmengen von gleichem Geldaufwand verwendet worden sind.

Die jeweilig angewandten Arbeitsverfahren sowie das zu färbende Material sollen bei Vergleichsfärbungen untereinander die gleichen sein. Die Färbemethoden sind entweder die im Betrieb üblichen und haben sich dann den letzteren tunlichst anzupassen, oder sie sind die von den Farbenfabriken angegebenen bzw. sinngemäß abgeänderten. Im Hinblick auf die umfangreiche Spezialliteratur¹ kann davon abgesehen werden, die üblichen Färbemethoden hier im einzelnen wiederzugeben.

Vorbereitung des Materials. Das zu färbende Material oder das Färbegut soll unter sich völlig homogen und in geeigneter Weise vorbereitet, z. B. gut abgekocht, gebleicht, entfettet, entbastet sein usw.

Unter „Prozentigkeit“ der Ausfärbung versteht man die auf 100 g Fasermaterial angewandte Gewichtsmenge des Farbstoffes. Der Färber bezieht seine Angaben über Prozente fast immer auf das Warengewicht und nicht auf die Konzentration des Bades.

Unter „Konzentration“ des Bades versteht man dagegen die auf ein bestimmtes Volumen, meist auf 1 l, angewandte Menge Farbstoff,

¹ S. a. Ruggli, Praktikum der Färberei und Farbstoffanalyse.

Hilfsmittel o. dgl. Diese Konzentration des Bades spielt besonders bei stehenden Bädern, Grundierbädern, Beizbädern usw. eine sehr wichtige Rolle.

Unter „Flottenverhältnis“ des Bades versteht man das Verhältnis der Warenmenge zur Flottenmenge. Färbt man z. B. 5 g Fasermaterial in 100 ccm Flotte oder Bad, so ist das Verhältnis = 1:20; man spricht in diesem Falle auch von der „20fachen Flotte“ oder Flottenmenge.

Das Abmustern der Vergleichsfärbungen geschieht nach dem Trocknen: es erfordert ein gutes und geschultes Auge und große Übung, da auch die kleinsten Unterschiede im Farbton und in der Farbtiefe prozentual abgeschätzt werden müssen. Man nimmt das Abmustern am besten in hellen Tagesstunden, bei zerstreutem Tageslicht und möglichst in auffallendem Nordlicht vor. Farbige große Flächen, wie rote Backsteinmauern, führen hierbei leicht irre, so daß man zweckmäßig in einer besonderen Musterkammer mit gleichmäßigem Oberlicht mustert. Diese Kammer sollte verdunkelt werden können, um die Färbungen zugleich bei künstlicher Beleuchtung prüfen zu können. Steht Tageslicht nicht oder in nicht ausreichender Helligkeit zur Verfügung, so bedient man sich mit gutem Erfolg einer geeigneten „Tageslichtlampe“.

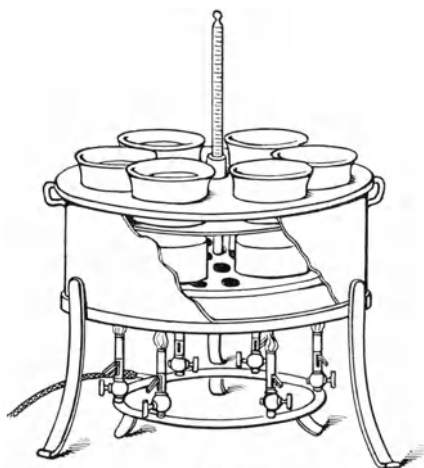


Abb. 11.

Apparatur. Einzelne Ausfärbungen können auf jedem Wasserbade, z. B. in Hartglas- oder Porzellanbechern, ausgeführt werden. Den auf einem Glasstab ruhenden Strang taucht man mit dem einen

Ende in das fertig bereitete Färbebad, netzt ihn gut durch und hebt ihn dann mit zwei Fingern der linken Hand in die Höhe, indem man den Glasstab mit der rechten Hand festhält und das untere Ende des Stranges mit dem Glasstab etwas anspannt. Dabei legt man den Glasstab so an den Rand des Bechers, daß die vom Strang ablaufende Flotte oder Brühe verlustlos in den Becher zurückfließt. Nun „wendet“ man, indem man das obere Ende des Stranges in die Flotte zurücksinken läßt. Dieses „Umziehen“ wird je nach Art des Farbstoffes und der Geschwindigkeit seines Aufziehens anfangs möglichst oft wiederholt, später allmählich weniger oft. Küpen-, Schwefelfarbstoffe u. dgl. färbt man zweckmäßig unter der Flotte. Man legt den um den Glasstab locker herumgeschlungenen Strang samt einem Glasstabe ganz unter die Flotte oder verwendet mit Vorteil U-förmig gebogene Glasstäbe, so daß sich der ganze Strang unter der Flotte befindet. Ein Färbereilaboratorium, das regelmäßig Probefärbungen ausführt, wird sich zweckmäßig besonderer Erhitzungsbäder oder Digestorien bedienen. Diese können in Größe,

Form und Gesamtanlage sehr verschieden sein. Abb. 11 zeigt z. B. einen einfachen Kasten aus Eisenblech oder Gußeisen. Derselbe ist zur Aufnahme von sechs Färbechern bestimmt, die gleichmäßig untereinander erhitzt werden können. Der Kasten wird von unten mittels Gas oder durch Wasserdampf geheizt. Soll die Temperatur in den Bechergläsern bis zum Sieden gesteigert werden, so wird der Kasten mit höher siedenden Flüssigkeiten (Salpeter-, Chlorkalziumlösung u. a.) gefüllt, derart, daß der S.P. der Lösungen etwa 110—115° beträgt. Auch wird Glyzerin zu diesem Zweck verwendet; es verbreitet aber bei längerem Erhitzen sehr lästige Dämpfe. Abb. 12 und 13 zeigen einen vollkommeneren Färbeapparat für 12 Färbecher bis zu 3 l Inhalt, wobei kleinere Färbecher durch Anwendung entsprechender Ringe mitverwendet werden können. Außer

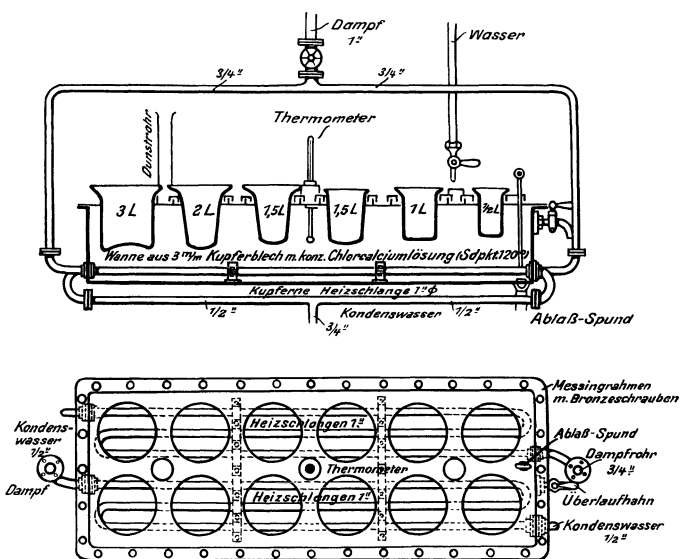


Abb. 12 und 13.

Hartglas- und Porzellankochbechern werden auch verzinnte oder emailierte sowie kupferne Geschirre verwendet. Für besondere Zwecke bedient man sich auch verzinnter, sogenannter Duplexkessel in Größen bis zu 10 l.

Nimmt man auch größere, technische Versuche vor, so ist die Versuchsfärberei dem jeweiligen Betriebe anzupassen. Handelt es sich z. B. um Färbereien von losem Material, Kops, Spulen u. ä., so wird man zweckmäßig einen Versuchsfärbeapparat, bei Stranggarn wieder kleine Wannen aus Holz oder Kupfer brauchen, um Probepartien von 5—10 Pfd. richtig färben zu können. In Frage kommen ferner: Kleines Foulard, Jigger, Haspelkufe, Versuchszentrifugen usw.¹ Für die Vornahme von Druckversuchen, die nur in Zeugdruckereien oder Farbenfabriken ausgeführt zu werden pflegen, sind kleine Druckmaschinen usw. erforderlich.

Als Versuchsmaterial verwendet man Baumwolle in Strangform (sogenannte Fitzenhaspelung), gut ausgekocht und gewaschen, für helle

¹ Näheres s. bei Erban, Laboratoriumsbuch für Tinktorialchemiker.

bzw. lichte Färbungen gebleicht; bei Beizenfarbstoffen entsprechend vorgebeizte Baumwolle oder sogenannte Alizarin- oder Garanzinestreifen (mit verschiedenen Beizen bedruckter Kattun). Wolle wird als Garn (Zephyrgarn o. ä.) oder als Flanellappen, Seide abgekocht in Strangform (Cuiteseide) verwendet. Für jede Versuchsreihe wägt man etwa 5 g Fasermaterial genau ab und berechnet den aufzufärbenden Farbstoff in Prozenten des Färbeguts.

Die Farbstoffe werden in der Regel 1:1000 im Meßkolben in dest., weichgemachtem oder in dem jeweiligen Betriebswasser gelöst. Das Ausfärben hat unter fleißigem Hantieren bzw. Umziehen zu erfolgen, um bunte, unegale bzw. fleckige Färbungen zu vermeiden. Schwer egalierende Farbstoffe werden unter besonderen Vorsichtsmaßregeln ausgefärbt: Man beginnt mit dem Färben in der Kälte und erwärmt langsam, setzt die Farbstofflösung portionenweise zu, färbt unter Zusatz von Ammonazetat o. dgl.

Für die Vergleichsfärbungen stellt man meist hellere Nüancen her, da das Bad in verdünnten Bädern besser auszieht und die lichten Farbtöne besser vergleichbar sind. Es empfiehlt sich, daneben auch noch eine dunklere Färbung herzustellen. Bei Gelb und Orange wird zweckmäßig ein grüner oder blauer Farbstoff zugesetzt, um Farbtiefe und Reinheit des Farbtons besser beurteilen zu können. Zieht der Farbstoff nicht ganz aus, so können die Farbstoffreste im Bade durch Eintauchen von Streifen Filtrierpapiers oder durch Nachfärbungen („Nachstellungen“) von neuem Versuchsmaterial abgeschätzt werden. Diese Nachzüge kommen praktisch hauptsächlich dort zur Mitberechnung, wo es sich um „stehende Farbbäder“ im Betriebe handelt. Die Nachzüge bieten auch oft Anhaltspunkte dafür, ob Farbstoffmischungen vorliegen, da bei Mischungen die Komponenten meist nicht im vorhandenen Mischungsverhältnis aufziehen und die Nachzüge dann eine andere Nüance zeigen als die Hauptfärbungen (s. a. w. u.).

Ausführungsbeispiele. Gleichprozentuale und gleichtiefe Ausfärbungen. Fünf Strängchen gebleichter, ungebeizter Baumwolle von je 5 g werden mit 0,75, 1, 1,25 und 1,5% eines zu prüfenden Farbmusters (also z. B. mit 37,5, 50, 62,5 und 75 ccm einer Farbstofflösung von 1:1000) und mit 1% des Typfarbstoffes (also 50 ccm der 0,1proz. Lösung) unter den erforderlichen Zusätzen in fünf Färbebechern gefärbt, indem man die vorher gut genetzten Strängchen unter Benutzung von geraden oder gebogenen Glasstäben in die vorbereiteten Bäder kalt einbringt und unter fleißigem Umziehen allmählich, tunlichst bis zur Erschöpfung des Bades, erhitzt. Dann wird herausgenommen, gewaschen und getrocknet. Zeigt es sich nun bei der Abmusterung, daß z. B. die Färbung mit 1½% des Farbmusters etwas tiefere Färbungen ergeben hat als die mit 1% des Typfarbstoffes, so folgt der ersten, gröberen Orientierung eine feinere Einstellung mit kleineren Abstufungen möglichst nahe der abgeschätzten Farbstärke. Man färbt nun z. B. neue Baumwollsträngchen der gleichen Sorte mit 1,35, 1,40 und 1,45% des Farbmusters und vergleicht diese mit der zuerst hergestellten 1proz. Typfärbung. Genügen auch diese Ausfärbungen noch nicht, so werden weitere Ausfärbungen mit noch engeren Intervallen hergestellt, bis die 1proz. Typfärbung genau erreicht ist. Aus der endgültigen Ausfärbung (z. B. 1,4% des Farbmusters = 1% des Typs) ergibt sich unmittelbar das Stärkeverhältnis zwischen den zwei Vergleichsfarbstoffen: Typ : Muster = 14 : 10. Kommen solche Vergleichsfärbungen gegen feststehende Typen häufig vor, so stellt man sich zweckmäßig Farbtonskalen dieser Typfarbstoffe her, die man dann ohne weiteres mit den Musterfärbungen

vergleichen kann. Überhaupt erleichtert eine möglichst reichhaltige Mustersammlung von Färbungen die Bewertung neuer Farbstofflieferungen außerordentlich. Solche Mustersammlungen sollen unter Lichtabschluß und gegen sonstige Einflüsse geschützt und sorgfältig aufbewahrt werden.

Preisfärbungen. Man wägt z. B. 1 g eines Farbstoffes vom Verkaufspreis 6 Mk. und andererseits 0,89 g eines solchen von 6,75 Mk. (6 : 6,75) ab, löst jeden für sich in 1 l Wasser und färbt gleiche Mengen Fasermaterial mit gleichen Volumina Farbstofflösung aus. Die dunklere Färbung entspricht dem preiswerteren Farbstoff.

Chemische und physikalische Farbstoffprüfung.

Prüfung auf indifferente Zusätze (Verdünnungs-, Verschnitt-, Füllmittel). Die meisten technischen Farbstoffe werden mit bestimmten indifferenten (das Färben nicht beeinflussenden) Zusätzen, wie Dextrin, Kochsalz, Glaubersalz, Phosphat u. dgl. auf „Typ“, d. h. auf eine bestimmte, stets gleichbleibende Markenstärke eingestellt. Selbstverständlich ist dieses „Einstellen“ oder Verschneiden der Farbstoffe, entgegen der vielfach in Nichtfachkreisen herrschenden Ansicht, nicht als Verfälschung der Farbstoffe anzusehen und für den Farbstoffverbraucher von ganz unerheblicher Bedeutung, da der Verbraucher lediglich Anspruch auf eine bestimmte Typstärke hat. In besonderen Fällen kommt es aber darauf an, die Zusatzstoffe näher zu bestimmen. Dieser Nachweis der Zusatzstoffe gelingt meist in einfacher Weise durch fraktioniertes Lösen, z. B. durch Herauslösen des reinen Farbstoffes mit geeigneten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Anilin, Pyridin, Chinolin u. dgl. und Prüfung des Rückstandes auf üblichem Wege. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man den Zusatzstoff oder den Farbstoff in geeigneter Weise (z. B. mit viel Alkohol, Kochsalz, Glaubersalz o. ä.) aus der konzentrierten wässrigen Lösung fällt (fraktionierte Fällung) und dann den farbstofffreien Anteil (Fällung oder Filtrat) in üblicher Weise untersucht.

Die anorganischen Zusätze werden auch in der Asche der Farbstoffe aufgefunden, wobei jedoch zu beachten ist, daß zahlreiche Farbstoffe Natriumsalze von Sulfo Säuren enthalten und deshalb in der Asche Sulfate finden lassen müssen¹. Dextrin macht sich schon beim Lösen des Farbstoffes in heißem Wasser durch seinen Geruch kenntlich. Es kann auch als alkoholunlöslicher Körper durch Alkohollösung des Farbstoffes oder Alkoholfällung der wässrigen Farbstofflösung nachgewiesen werden, wobei auch Kochsalz, Glaubersalz usw. ausfallen. Zur Trennung des Glaubersalzes vom Farbstoff kann die wässrige Lösung mit Kochsalz gefällt werden, wobei gewisse Farbstoffe (z. B. substantive) quantitativ gefällt werden, während das Glaubersalz in der filtrierten Lösung verbleibt und bestimmt werden kann.

Farbstoffmischungen sind meist gröberer Natur, d. h. werden durch Mischen oder Vermahlen fertiger, trockener Farbstoffe hergestellt. Solche Mischungen werden leicht erkannt:

¹ Einige neuere Farbstoffgruppen (Ergan-, Erganon-, Neolanfarbstoffe) enthalten als konstituierenden Bestandteil Chrom oder Kupfer, die in der Asche gefunden werden. Bestimmte Methylenblauarten sind chlorzinkhaltig.

1. Blasprobe. Durch vorsichtiges Aufblasen des feingepulverten Farbstoffes auf befeuchtetes Filterpapier, Wasser, Alkohol, Essigsäure, konzentrierte Schwefelsäure o. dgl. werden die Einzelbestandteile und meist das annähernde Verhältnis der einzelnen Bestandteile zueinander dadurch erkannt, daß sie sich mit verschiedener Farbe lösen. Dabei ist immerhin eine gewisse Vorsicht am Platze, da auch manche homogene Farbstoffe (z. B. Chrompatentgrün A von Kalle) Erscheinungen zeigen, die auf Farbstoffmischungen schließen lassen; insbesondere erscheinen manche Farbstoffe in verschiedener Konzentration verschieden gefärbt (z. B. braunroter Rand, grüne Fäden oder grüne Zonen).

2. Mikroskopie. Durch mikroskopische Besichtigung (bzw. mit Hilfe des Binokulars oder der Lupe).

Feinere Mischungen, die durch Kristallisieren, Eindampfen usw. von Farbstofflösungen erhalten worden sind, können erkannt werden durch:

3. Fraktionierte Ausfärbung. Die fraktionierte Ausfärbung beruht auf der meist vorhandenen verschiedenen Verwandtschaft verschiedener Farbstoffe zu den gleichen Fasern. Beispielsweise wird auf einem und demselben Färbebade eine Skala von sechs Bruchfärbungen, die unmittelbar hintereinander ausgeführt werden, hergestellt. Jede einzelne Färbung wird schnell abgebrochen, um ausreichend Farbstoff für die nächsten Stufen im Bade zu belassen. Bei Mischungen von Farbstoffen wird sich meist eine Farbtonskala herausstellen, d. h. die Einzelausfärbungen werden im Farbton untereinander verschieden sein. Die Farbtiefe soll bei den einzelnen Stufen möglichst gleich gehalten werden, um die Nüancen besser beurteilen zu können.

4. Fraktionierte Lösung. Die fraktionierte Lösung beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Komponenten eines Gemisches in bestimmten Lösungsmitteln. Als letztere kommen in Frage: Äthyl-, Methyl-, Amylalkohol, Äther, Benzol, Benzin, Chloroform, Gemische derselben, angesäuerte Lösungen usw. Bei der Untersuchung blauer Säurefarbstoffe fanden Schmidt und Gabler¹ folgende drei Lösungsmittel als praktisch brauchbar: Äthylalkohol 95proz., Äthylalkohol + Chloroform 3:2, Äthylalkohol + Schwefelsäure. Vermittels dieser Reagenzien konnten Farbmischungen genannter Art oft in ihre Komponenten, z. B. in den grünen und violetten Anteil, getrennt werden.

5. Kapillarisation. Für die Kapillaranalyse gibt Goppelsröder folgende Anleitung. In die mit Wasser, Alkohol o. dgl. hergestellten Farbstofflösungen werden Streifen von schwedischem Filtrierpapier eingehängt. Sie ragen 5—10 mm tief in die Farblösung hinein und sind oben befestigt. Lösungsmittel und Farbstoffe steigen nun in die Haarröhren des Papiers. Durch das verschiedene Kapillaritätsvermögen verschiedener Farbstoffe gelingt es meist, bei Mischungen die schneller fortlaufenden von den langsamer aufsteigenden Farbstoffen in den entsprechend gefärbten Streifen und Zonen zu erkennen. Der Versuch ist meist in $\frac{1}{2}$ —1 Std. beendet. Beispiel: Pikrinsäure-Indigokarminmischung liefert schnell drei Zonen: oben Gelb, in der Mitte Grün und

¹ Schmidt und Gabler, Färb.-Ztg. 1913, S. 342.

unten Grünblau bis Blau. Oft gelingt der Nachweis von Mischungen in einfacherer Weise, indem man einen Tropfen der ziemlich konzentrierten Farbstofflösung auf trockenes, feines Filtrierpapier auffallen läßt und das etwaige Auftreten verschieden gefärbter Zonen am Rande und im Kern des Tropffleckes beobachtet.

6. Spektroskopie. Die Spektroskopie ermöglicht es, bestimmte Farbstoffindividua an ihren charakteristischen Absorptionsspektren und dem gesamten spektroskopischen Bilde zu erkennen. Bei der ungeheuren Zahl der Farbstoffe, zumal deren Mischungen, ist diese Erkennung sehr schwierig und erfordert ein besonderes Studium. Formánek gebührt das Verdienst, dieses Gebiet systematisch ausgebaut und zusammengestellt zu haben. Zwecks näheren Studiums wird auf sein Sonderwerk verwiesen¹.

Kolorimetrie. Unter kolorimetrischen Prüfungen versteht man die Farbmessung oder -vergleichung der Farbstärke eines Farbstoffes (oder des Gehaltes einer Farblösung) nach der Farbtiefe bzw. Lichtabsorption seiner Lösung. Die Bestimmung dieser Farbstärke zweier oder mehrerer Farbstoffe geschieht durch Versetzen eines bestimmten Volumens der zu untersuchenden Lösungen mit dem Verdünnungsmittel, bis die Farbtiefen der Lösungen bei gleichem Volumen gleich sind. Oder man verändert das Volumen der Lösung (die Schicht), durch welche man hindurchsieht, so lange, bis gleiche Farbtiefe bei verschiedenem Volumen erreicht ist. Die Richtigkeit des hier zugrunde liegenden Prinzips, daß die Farbstärke im umgekehrten Verhältnis zum Volumen steht, wird in letzter Zeit als wissenschaftlich nicht einwandfrei erachtet.

Für ein geschultes und farbensicheres Auge genügen in der Regel mehrere genau gleiche Zylinder, die in ihren Dimensionen, ihrer Glasstärke und Glasfärbung genau gleich sind. Die Zylinder werden derartig nebeneinander auf eine weiße Unterlage (Filtrierpapier o. ä.) aufgestellt, daß sie zu der vorhandenen Lichtquelle (Fenster o. dgl.) genau die gleiche Lage einnehmen. Dann wird von oben hineingesehen und das Verhältnis der Farbtiefen abgeschätzt. Die dunkler gefärbte Lösung wird durch Zusatz von Wasser oder einem sonstigen Verdünnungsmittel entsprechend verdünnt, bis die Farbtiefen beider Vergleichslösungen gleich sind. Schließlich wird der Verbrauch des Farbstoffes für jede der Lösungen berechnet; er steht im umgekehrten Verhältnis zur Farbstärke des Farbstoffes. Für genauere Versuche bedient man sich besonderer Kolorimeter. Bei der praktisch geringen Bedeutung der kolorimetrischen Prüfungen von Farbstoffen kann an dieser Stelle auf die Apparate im einzelnen nicht eingegangen werden².

Von zahlreichen Konstruktionen sei hier nur das Kolorimeter von C. H. Wolff erwähnt. Es besteht im wesentlichen aus zwei kubisierten Zylindern, in die die zwei Vergleichslösungen gebracht werden. Unter den Zylindern befindet sich ein Beleuchtungsspiegel. Durch ein Prismenpaar werden die beiden Strahlenbündel

¹ Formánek und J. Knop, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 2. Aufl. Berlin: Julius Springer 1927.

² Näheres s. bei G. und H. Krüss, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse.

im Gesichtsfeld einer Lupe so vereinigt, daß die eine Hälfte des Gesichtsfeldkreises dem durch das eine, die andere Hälfte dem durch das andere Prisma gegangenen Licht entspricht. Kolorimeter mit einem Lummer-Brod'hunschen Prisma bieten keine nennenswerten Vorteile. Die beiden Vergleichslösungen werden in die Zylinder gefüllt, und dann wird von der dunkler erscheinenden Lösung durch den seitlichen Abflußhahn so viel abgelassen, daß beide Gesichtsfelder vollkommen gleich gefärbt erscheinen. Das Lichtabsorptionsvermögen ist nun umgekehrt proportional der Schichtdicke, welche die Lichtstrahlen durchlaufen. Ist z. B. bei gleicher Helligkeit beider Hälften des Gesichtsfeldes die Flüssigkeitssäule im Zylinder A halb so hoch wie im Zylinder B, so schließt man, daß die Flüssigkeit in A ein doppelt so großes Absorptionsvermögen besitzt als die in B. Da Lichtabsorptionsvermögen in direktem Verhältnis zur Konzentration steht, so gilt, wenn die Höhen der Flüssigkeiten in den Zylindern A und B mit h und h' und deren Konzentrationen mit m und m' bezeichnet werden, die einfache Beziehung $m : m' = h' : h$. Die Farblösungen sollen in ihrem Farbton vollkommen übereinstimmen und derart verdünnt sein, daß bei erfolgter Einstellung auf gleiche Farbtiefe beider Felder im Kolorimeter beim Ablassen von 1—2 ccm einer der Lösungen sofort deutliches Hellerwerden des betreffenden Gesichtsfeldes wahrnehmbar ist; andererseits sind die Lösungen zu konzentriert oder zu verdünnt.

In der Praxis des Färbereichemikers kommt die kolorimetrische Prüfung z. B. in folgenden Fällen in Frage: bei der annähernden Konzentrationsbestimmung der Lösung eines bekannten Farbstoffes, bei der Prüfung auf völlige Typkonformität, bei der Messung von Farbstoffspuren, bei der Bestimmung geringer Mengen von Eisen, Ammoniak, salpetriger Säure usw. (s. u. Wasser).

Die **maßanalytische Bestimmung** der Farbstoffe ist bisher nicht systematisch ausgebildet. Eine Sonderstellung nimmt der Indigo ein (s. w. u. Naturfarbstoffen). Es finden sich verschiedene Ansätze zur quantitativen Farbstoffbestimmung bestimmter Klassen, doch haben diese Verfahren zurzeit noch keine allgemeine Bedeutung erlangt und werden in Färbereilaboratorien kaum oder nur ausnahmsweise ausgeübt¹. Erwähnt seien: das Titrationsverfahren mit Titanchlorid (Knecht u. a.), dasjenige mit Hydrosulfit, das Ausfällungsverfahren von Farbstoffen untereinander.

Ermittlung des Farbstoffcharakters.

Während die Farbstoffe wissenschaftlich nach Chromophoren, werden sie in der Färbereindustrie meist nach ihrem färberischen Verhalten klassifiziert. Bancroft unterschied subjektive (direkt ziehende) und adjektive (beizenziehende) Farbstoffe. Hummel teilte die Farbstoffe in monogenetische (in einem Farbton färbende) und polygenetische (je nach der Beize in verschiedenen Farbtönen färbende); Ganswindt nannte letztere auch heterochrome, erstere homochrome Farbstoffe und unterschied als dritte Klasse noch die Pigmentfarbstoffe. Schaposchnikoff teilt die Farbstoffe in solche mit dem Charakter der Säuren, der Salze, der Basen und in indifferente Farbstoffe ein. Heute teilt man die Farbstoffe² etwa ein in: 1. Substantive (Salz-

¹ S. a. Siegmund, Maßanalytische Methoden der Farbstoffbestimmung, Färb.-Ztg. 1913, S. 439. Über die Analyse von Zwischenprodukten, wie Amininen, Naphtholen, Sulfosäuren usw. s. a. Fierz-David, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, Berlin: Julius Springer; Ruggli, a. a. O.

² Z. B. nach Heermann, s. Technologie der Textilveredelung; Berlin: Julius Springer.

Benzidin-, Baumwoll-) Farbstoffe, welche vor allem ungebeizte Baumwolle in neutralem oder alkalischem Bade anfärben. Auch tierische Fasern werden angefärbt. 2. Saure (Säure-, Woll-) Farbstoffe, die vor allem tierische Fasern in saurem Bade, pflanzliche Fasern dagegen nicht direkt anfärben. 3. Schwefel- (Sulfin-) Farbstoffe, die ungebeizte Baumwolle in schwefelalkalischer Flotte anfärben. 4. Basische Farbstoffe, die tierische Fasern direkt, pflanzliche Fasern auf Tanninbeize anfärben. 5. Beizenfarbstoffe, die tierische und pflanzliche Fasern mit Hilfe einer metallischen Beize anfärben. Eine Unterklasse der Beizenfarbstoffe bilden die Nachchromierungsfarbstoffe. 6. Küpfenfarbstoffe, die erst durch Reduktion in wasserlösliche Leukoverbindungen übergeführt und als solche auf die pflanzliche oder tierische Faser aufgefärbt und dann erst zu dem eigentlichen Farbstoff oxydiert werden. Ihr Prototyp ist der Indigo. 7. Oxydationsfarbstoffe, die sich aus erst ungefärbtem Ausgangsmaterial durch Oxydation im Bade oder auf der Faser zum Farbstoff entwickeln (Prototyp: Anilinschwarz). 8. Diazotier- (Entwicklungs-, Eis-, Ingrain-) Farbstoffe, die durch Diazotierung von Amidverbindungen und Kuppelung mit bestimmten Komponenten auf der Faser selbst erzeugt werden. 9. Pigment- (Albumin-, Lack-) Farbstoffe, die mit Hilfe von mechanisch fixierenden Hilfsmitteln, meist durch Druck, auf die Faser gebracht werden. 10. Zu einer Mischklasse kann man schließlich solche Farbstoffe rechnen, die verschiedenen Farbstoffklassen angehören, z. B. gleichzeitig substantiv- und beizenfärbend sind. In neuerer Zeit sind noch die Naphthol-AS-Farbstoffe, die Indanthrenfarbstoffe, die Indigosome u. a. m. hinzugekommen.

Chemische Methoden.

Man hat versucht, die wichtigsten Farbstoffgruppen durch Gruppenreagentien zu bestimmen. So haben Rota, Weingärnter, Green, Ruggli¹ u. a. umfangreiche Tabellen hierfür ausgearbeitet. Diese werden heute aber nur wenig angewandt, da sie durch den steten Wechsel und Ausbau der Teerfarbenerzeugung täglich an Bedeutung verlieren. Nachstehend seien nur die wichtigsten Gruppenreagentien von allgemeinem Wert kurz erwähnt. Die Farbstofflösungen werden meist als 0,5—1proz. angewandt.

Tanninreagens. 10 g Tannin + 10 g Natriumazetat in 200 ccm Wasser gelöst. Das Reagens fällt basische Farbstoffe.

Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure. Die heiße Farbstofflösung wird mit etwas Zinkstaub und 5proz. Essigsäure (manchmal besser mit verdünnter Salzsäure) versetzt und erwärmt.

a) Es tritt Entfärbung ein; die ursprüngliche Farbe kehrt, auf Fließpapier getupft, an der Luft zurück: Azine, Akridine, Thiazine, Oxazine (basische Azine, Oxazine und Thiazine geben mit Chromfluoridreagens² keine Fällung, beizenfärbende geben Fällung), Stilbenfarbstoffe, Indigokarmin u. a.

¹ S. a. Ruggli, Praktikum der Färberei und Farbstoffanalyse.

² 10 g Chromfluorid + 5 g Natriumazetat zu 100 ccm gelöst.

b) Es tritt Entfärbung ein; die Farbe kehrt erst durch Betupfung mit Oxydationsmitteln (Persulfat, saure Permanganatlösung¹, 1proz. Chromsäurelösung, 3proz. Wasserstoffsuperoxyd u. ä.) zurück: Triphenylmethan-, Pyronfarbstoffe u. a.

c) Es tritt Entfärbung ein; die Farbe kehrt auch durch Oxydationsmittel nicht wieder zurück: Azo-, Nitro-, Nitrosfarbstoffe.

d) Es tritt keine (oder keine vollständige) Entfärbung ein, zum Teil Farbenänderung: Ketonimide, Chinolinfarbstoffe, Antrachinonfarbstoffe (Farbenänderung).

Zinnsalz-Salzsäure. 100 g Zinnchlorür + 100 ccm reine, konzentrierte Salzsäure + 50 ccm Wasser. Man erwärmt die Farbstofflösung mit dem Reagens und prüft mit Bleipapier.

a) Braunschwarzer Fleck: Schwefelfarbstoffe.

b) Kein (oder nur geringfügiger) Fleck: Substantive Baumwollfarbstoffe (man prüft außerdem mit Zinkstaub-Essigsäure).

Wasserunlösliche Farbstoffe.

a) Löslich in 5proz. Natronlauge: Schwefelfarbstoffe (Zinkstaubreaktion positiv, Zinnsalzreaktion positiv), Beizenfarbstoffe der Anthrazen-, Pyron- oder Oxazinklasse (Zinnsalzreaktion negativ), Beizenfarbstoffe der Azo- oder Nitrosoklasse (Zinkstaubreaktion: Farbe kehrt nicht zurück).

b) Unlöslich in 5proz. Natronlauge: Spritfarbstoffe (in Alkohol löslich), Schwefelküpenfarbstoffe wie Hydron- usw. Farbstoffe (in Alkohol unlöslich, Zinnsalzreaktion positiv), Indigoide (in Alkohol unlöslich, Zinnsalzreaktion negativ, Leukoverbindung ist gelb oder hellorange), Anthrazenfarbstoffe und einige Indigoide wie Algol-, Indanthrenfarbstoffe (in Alkohol unlöslich, Zinnsalzreaktion negativ, Leukoverbindung dunkelfarbig).

Koloristische Methoden. In den meisten Fällen wird man sich auf koloristische Methoden, d. h. Färbeversuche beschränken.

Ganswindt stellt folgende fünf Färbeversuche an. a) In das erste Bad wird mit chromgebeizter Wolle eingegangen, $\frac{1}{2}$ Std. hantiert und dann langsam zum Kochen getrieben; b) zu dem zweiten Bade werden 10% (vom Gewicht der Wolle) Glaubersalz und 4% Schwefelsäure zugesetzt, mit ungebeizter Wolle eingegangen und erwärmt; c) zu dem dritten Bade werden nur 10% Glaubersalz zugesetzt und Wolle in demselben bis zur Kochhitze behandelt; d) zu dem vierten Bade werden 30—50% Kochsalz gegeben und ungebeizte Baumwolle darin von kalt bis heiß behandelt; e) im fünften Bade wird mit Tannin und Brechweinstein vorgebeizte Baumwolle kalt bis warm behandelt.

Wird bei a) die Wolle gefärbt, so kann ein Beizenfarbstoff vorliegen; zieht das Bad hier ganz aus, so liegt wahrscheinlich ein Beizenfarbstoff vor. Ist die Wolle in b) und c) außerdem ungefärbt, so liegt bestimmt ein Beizenfarbstoff vor. Ist aber die Wolle in b) gefärbt und in c) ungefärbt, so kann es sich um einen Beizenfarbstoff handeln, der sich auch

¹ 1 g Kaliumpermanganat + 2g konzentrierte Schwefelsäure zu 1000 ccm gelöst.

nach der Einbad-Färbemethode färben läßt. Um einen Beizenfarbstoff endgültig als solchen zu erkennen, muß die Lackbildung erwiesen werden. Zu diesem Zwecke kocht man je einige Kubikzentimeter Farbstofflösung einerseits mit essigsauerm Chrom und andererseits mit essigsaurer Tonerde. Bei einem Beizenfarbstoff muß sich nach einigem Kochen in beiden Fällen ein Niederschlag gebildet haben (Chrom- und Tonerdelack des Farbstoffes, nach dem Erkalten filtrierbar).

Wird ferner die Wolle im sauren Bade (b) gefärbt, so kann entweder ein saurer oder ein Beizenfarbstoff vorliegen. Tritt obige Lackbildung nicht ein, so ist es ein saurer Farbstoff. In diesem Falle muß die Baumwolle bei den Versuchen d) und e) ungefärbt oder nur schwach angeschmutzt bleiben.

Wird bei Versuch c) im neutralen Glaubersalzbade eine Färbung erhalten, so sind drei Fälle möglich: saurer, substantiver oder basischer Farbstoff. Liegt ein saurer Farbstoff vor, so muß auch bei b) Färbung stattfinden, während bei d) und e) keine Färbung stattfindet. Bei einem substantiven Farbstoff muß auch bei d) die Baumwolle stark angefärbt sein; bei einem basischen muß die Baumwolle auch bei e) stark gefärbt erscheinen und eine Fällung mit Tanninreagens (s. o.) entstehen.

Erscheint die Baumwolle bei d) nur schwach gefärbt, so kann ein saurer oder basischer Farbstoff in Frage kommen; im ersteren Falle wird die Wolle bei b), im anderen Falle die Wolle bei c) und die Baumwolle bei e) stark gefärbt sein müssen. In beiden Fällen wird die geringe Baumwollfärbung durch heißes Seifen fast vollständig ausgewaschen. Ist dagegen die Baumwolle stark gefärbt und die Färbung seifenecht, so liegt ein substantiver Farbstoff vor. Meist wird dann auch die Wolle bei c) gefärbt erscheinen.

Ist die Baumwolle bei e) gefärbt und bei nicht zu großen Farbstoffmengen das Bad schnell und fast vollständig ausgezogen, so liegt ein basischer Farbstoff vor¹, in welchem Falle die Wolle bei c) meist gefärbt, bei b) meist ungefärbt bleibt. Es gibt hier aber auch Ausnahmen (Bismarckbraun, Viktoriablau), wo die Wolle in neutralem Bade kaum, in saurem Bade dagegen stark angefärbt wird.

Auch sonst kommen Abweichungen von der Regel vor, weil die einzelnen Farbstoffgruppen durch Eintritt bestimmter Radikale oder Komplexe allmählich ineinander übergehen können. Die Aufschlüsse, die durch die Färbeversuche erhalten werden, sind daher in der Hauptsache nur allgemeine Orientierungen.

Über Einzelreaktionen von Farbstoffen s. u. a. Schultz, Tabellarische Übersicht der künstlichen organischen Farbstoffe; über das färberische Verhalten der Farbstoffe im einzelnen gibt die Literatur der Farbfabriken ausreichende Auskunft.

Messung und Benennung von Farbtönen.

Einer einheitlichen Benennung und Messung von Farbtönen stehen heute noch große Schwierigkeiten entgegen, da der zu messende Farbton wesentlich abhängig ist: 1. von der Oberflächennatur des gefärbten Körpers, 2. von der Art

¹ Tanninreagens s. S. 323.

der Beleuchtung, 3. von der Art des Musterns (Aufsicht oder Übersicht) usw. Man ist deshalb in der Praxis immer noch auf den empirischen Vergleich mit den Mustervorlagen angewiesen. Es seien hier deshalb nur ganz kurz die wichtigsten Farbenkarten und Farbtonmessungen erwähnt¹.

1. Die wichtigsten Farbenkarten sind folgende: Raddes internationale Farbenskala (1870 erschienen) enthält etwa 900 mit Steindruck hergestellte Töne; das Corlexikon von Langbein wird seit Jahren bearbeitet, aber ist noch nicht erschienen; der Code des Couleurs von Klincksieck und Valette, 1908 in Paris erschienen; Baumanns Farbentonskarte². Letztere Karte wird von Kraiss trotz der ihr anhaftenden Mängel günstig beurteilt. Sie ist gegenüber den anderen Karten, die mit Lasurfarben arbeiten, und, gegenüber den Apparaten mit Lichtfarben, bis auf Ostwalds Farbenatlas, am vollkommensten und arbeitet mit absolut matten Pigmentaufstrichen.

2. Farbtonmessungen mit 'Lösungen' nach dem System von Karl Mayer³ und demjenigen von Paul Wilhelm. Diese Messungen basieren auf dem subtraktiven Dreifarbensystem.

3. Farbenmeßapparate. Kallabs Farbenanalysator arbeitet gleichfalls mit dem subtraktiven Dreifarbensystem, nur daß die Farben hier auf Zelloidscheiben aufgetragen sind. v. Klemperers und Löwes Farbprüfer⁴ benutzt die Kallabschen Farbskalen, stellt aber zugleich ein optisch einheitliches Vergleichsbild des Objekts und der Farbmischung nebeneinander her. Lovibonds Tintometer (in England seit 1886 von „The Tintometer Ltd.“, Salisbury, vertrieben) besteht aus Sätzen von blauen, gelben und roten Gläsern. Arons Chromoskop erzeugt die Farben auf rein physikalischem Wege durch Kombination von Kalkspatprismen und Quarzplatten, so daß sich jeder Farbton durch ein paar Zahlen festlegen läßt.

4. Drehscheibenapparate. Dosnes und Rosenstiehls Apparate beruhen auf der Anwendung von rasch drehbaren Scheiben (Farbenkreisel), um beliebige Mischungen von Farbenempfindungen erzeugen zu können.

5. Ostwalds Farbenatlas. Durch das von Wilh. Ostwald geschaffene System, seinen Farbenatlas, Farbkörper usw. sind die erwähnten Farbenkarten und Farbenmeßapparate in den Hintergrund gerückt worden. In seinen Schriften⁵ entwickelt Ostwald auf wissenschaftlicher Grundlage seine systematische Farbenlehre. Sein Farbenatlas enthält etwa 2500 matte Farbaufstriche auf Papier, die nach den drei Komponenten jeder Farbe — dem Farbton, dem Weißgehalt und dem Schwarzgehalt — systematisch angeordnet sind und von denen jeder mit Zahlen und Zeichen wiedergegeben werden kann. Sein Farbkörper stellt gewissermaßen einen abgekürzten Farbenatlas dar mit 680 verschiedenen, auf 12 Tafeln wiedergegebenen Farbentönen. Auf das System kann im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden.

Untersuchung der Naturfarbstoffe in Substanz.

Die technische Bedeutung der Naturfarbstoffe hat seit langer Zeit dauernd abgenommen. Nachdem der Indigo als Naturfarbstoff ausgediehen ist, kann heute das Blauholz als der wichtigste Naturfarbstoff angesehen werden⁶. Die wichtigste Untersuchungsmethode der Naturfarbstoffe ist, mit Ausnahme des Indigos, die Probefärbung.

¹ Nach P. Kraiss, Ztschr. ang. Chem. 1914, S. 25 und Färb.-Ztg. 1914, S. 133.

² Von Paul Baumann, Aue i. Sa., käuflich zu beziehen.

³ Farbenmischungslehre von Karl Mayer, Julius Springer.

⁴ v. Klemperer und Löwe, Ztsch. ang. Chem. 1912, S. 1191.

⁵ Z. B. Die Farbenfibel; Der Farbkörper; Die Farborgel; Der Farbenatlas (alle im Verlage Unesma, Leipzig, erschienen). Ferner: Beiträge zur Farbenlehre (Teubner, Leipzig); Die wissenschaftlichen Grundlagen zum rationellen Farbenatlas usw.

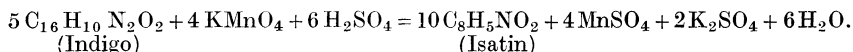
⁶ Die Untersuchung des Indigos ist nur aus praktischen Gründen unter den Naturfarbstoffen untergebracht.

Indigo.

Der Indigo kommt als künstlicher (synthetischer) Indigo, in Form von Pulvern, Pasten, Küpen usw. und (im Auslande noch) als natürlicher Indigo in den Handel. Letzterer verschwindet immer mehr vom Weltmarkt; im Inland wird er überhaupt nicht mehr gebraucht.

Die gebräuchlichsten Untersuchungsmethoden sind die oxydimetrische Chamäleonmethode und die Reduktionsmethode mit Hydrosulfit. Die erstere ist leichter ausführbar und liefert bei synthetischem Indigo zufriedenstellende Ergebnisse, während sie bei Rohsorten (Naturindigos) meist etwas zu hohe Werte (um etwa 0,2—0,3%) gegenüber der Hydrosulfitmethode ergibt. Die Hydrosulfitmethode verlangt eine etwas kompliziertere Apparatur, sehr genaues und gleichmäßiges Arbeiten sowie eine ziemliche Übung. In Betrieben, wo dauernd Indigo untersucht wird, ist die Hydrosulfitmethode trotzdem vorzuziehen, weil sie sich mehr den wirklichen Verhältnissen der Praxis anpaßt.

I. Kaliumpermanganat-Methode. Das Verfahren beruht auf der quantitativen Oxydation des Indigos durch Chamäleon zu Isatin nach der Gleichung:



Theoretisch verbrauchen also 65,5 g Indigotin = 31,6 g KMnO_4 oder 1 ccm n. Permanganatlösung = 0,0655 g Indigotin. Der Vorgang verläuft aber nur unter ganz bestimmten Arbeitsbedingungen fast quantitativ im Sinne der obigen Gleichung, und zwar wenn neben dem Indigotin keine anderen oxydablen Stoffe (im Naturindigo z. B. Indigorot, -braun, -lein usw.) vorhanden sind. Wesentlich für den glatten Verlauf der Reaktion ist u. a. die Art und Weise der Lösung des Indigos in Schwefelsäure und die geeignetste Verdünnung der Indigolösung. Eine unmittelbare Berechnung des Indigotingehaltes aus dem Chamäleonverbrauch ist untunlich. Man verwendet vielmehr zur Vergleichstitration ein Indigotin von bekanntem Gehalt, z. B. einen raffinierten Indigo rein, der seinerseits auf 100proz. Indigotin eingestellt ist.

100proz. Indigotin und Gebrauchstyp. Indigo rein BASF wird mit Hydrosulfit gelöst, wieder mit Luft ausgeblasen, auf einem Hartfilter gesammelt, mit heißer verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol erschöpfend ausgewaschen und bei 100—105° C getrocknet. Man erhält so den Gebrauchstyp (etwa 99—99,5proz. Indigotin). Von diesem trägt man allmählich 2 g in 25 g reines sublimiertes Phthalsäureanhydrid, das auf dem Sandbade ungefähr bis zu seinem S.P. (270°) erhitzt ist, ein und läßt nach erfolgter Lösung langsam erkalten, wobei das Indigotin in prächtig glänzenden Nadeln auskristallisiert. Durch erschöpfendes Auskochen der Kristalle mit Alkohol entfernt man das Phthalsäureanhydrid, kocht die Indigotinkristalle noch sechsmal mit Alkohol, zweimal mit verdünnter Salzsäure und sechsmal mit Wasser aus, indem man die Kristalle nicht filtriert (Filterfasern!), sondern nur dekantiert. Zum Schluß wird auf gehärtetem Filter abgesaugt, mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei 100—105° C getrocknet. Dieses so erhaltene

Indigotin setzt man als 100proz. Urtyp und stellt auf ihn den oben erwähnten Gebrauchstyp, gegen den die zu untersuchenden Proben Indigo verglichen werden, ein für alle mal ein (s. w. u.).

Herstellung der Indigolösungen. Man wägt genau 2 g der sehr fein gepulverten Indigoproben ab und löst sie mit 12 ccm Schwefelsäuremonohydrat 5 Std. bei 40—50° unter häufigem Umschwenken auf, gießt dann nach erfolgter Lösung in Wasser und füllt auf 1 l auf. Geht man beim Lösen mit der Temperatur erheblich höher (z. B. auf 80—90°) oder verwendet zu viel Schwefelsäure, so entstehen dunklere Lösungen, welche die Titration erschweren. Zur Beschleunigung der Lösung kann man aber ohne Nachteil an Stelle des Schwefelsäuremonohydrates ein Gemisch von 2 T. Monohydrat und 1 T. 24proz. Oleum verwenden und bei 40—50° sulfieren (wieder auf 1 g Indigo sechs Raumteile des Gemisches). Die Lösung hält sich in verschlossenen Glasgefäßen im Dunkeln mehrere Wochen unverändert.

Permanganatlösung. Man löst 1 g möglichst reines Kaliumpermanganat in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, füllt auf 1 l auf, schüttelt gut durch und filtriert durch Glaswolle. Bei jeder Indigo-bestimmung wird der Titer der Chamäleonlösung neu bestimmt.

Ausführung der Titration. Man verdünnt 50 ccm der Indigolösung (= 0,1 g feste Substanz) mit 1 l dest. Wasser, so daß die zur Titration gelangende Indigolösung mindestens 1:10000 verdünnt ist und tröpfelt langsam und unter stetigem Rühren aus einer Bürette obige Chamäleonlösung zu, bis die blaue Farbe verschwunden ist und eine hellgelbe Farbe aufgetreten ist (bei Naturindigos bleibt die Farbe oft braungelb bis schmutzigrün).

Berechnungsbeispiele.

50 ccm Urtyp-Indigolösung (0,1 g Indigotin) verbrauchten = 45,00 ccm Chamäleonlösung. 1 ccm Chamäleonlösung also = 0,002222 g Indigotin.

50 ccm Gebrauchstyp-Indigolösung (0,1 g Gebrauchstyp) verbrauchten = 44,8 ccm Chamäleonlösung. 0,1 g Gebrauchstyp enthält also $44,8 \times 0,002222$ g = 0,09954 g Indigotin; der Gebrauchstyp ist also 99,54proz.

50 ccm Indigolösung einer zu untersuchenden Probe (0,1 g feste Substanz) verbrauchten 42,9 ccm Chamäleonlösung. 0,1 g des zu untersuchenden Indigos enthält also $42,9 \times 0,002222$ g = 0,09532 g Indigotin; der Indigo ist also 95,32proz.

50 ccm Indigolösung eines Naturindigos (0,1 g feste Substanz) verbrauchten 27,1 ccm Chamäleonlösung. 0,1 g des Naturindigos enthält also $27,1 \times 0,002222$ g = 0,06021 g Indigotin; er ist also 60,2proz.

Das Indigorot wird bei vorstehend angegebenen Arbeitsbedingungen kaum angegriffen, so daß die Methode auch für Rohsorten (Naturindigos) eine gute Annäherung (0,2—0,3%) liefert.

II. Hydrosulfitmethode. Nach den Versuchen der BASF¹ ist diese Methode die zuverlässigste und genaueste, weil sie von den Verunreinigungen des Indigos und von subjektiven Fehlern am wenigsten beeinflußt wird. Sie ist auch schnell durchführbar (5—6 Std.) und beansprucht die geringsten Mengen Versuchsmaterial (0,1—0,2 g). Andererseits verlangt sie eine etwas kompliziertere Apparatur und liefert nur in den Händen des Geübten sichere Werte. Sie beruht auf der quanti-

¹ S. a. Broschüre „Indigo rein BASF“, 1. Aufl.

tativen Reduktion und damit Entfärbung der Indigosulfosäuren durch Hydrosulfit. Theoretisch braucht 0,1 g Indigotin = 0,0664 g reines, wasserfreies Natriumhydrosulfit, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Ähnlich wie bei der Chamäleonmethode, werden auch bei der Hydrosulfitmethode Vergleichstitrationen mit Indigo von bekanntem Gehalt ausgeführt.

Indigolösungen. Der Indigo wird, wie bei der Chamäleonmethode, mit 6 T. Schwefelsäuremonohydrat bei 40—50° sulfuriert. Der Titerwert der zu untersuchenden Probe wird auch hier gegen den Urtyp bzw. den Gebrauchstyp verglichen.

Natriumhydrosulfitlösung. Als Titrierflüssigkeit wird frisch bereitete, bis höchstens 1% Alkali enthaltende Natriumhydrosulfitlösung verwendet. Stärker alkalische Lösungen sind ausgeschlossen, weil die Titration in saurer Lösung vor sich gehen soll. Praktisch empfehlenswert ist eine Hydrosulfitlösung, von welcher etwa 10 ccm = 0,1 g Indigotin d. s. 100 ccm einer 0,1proz. Indigolösung reduzieren. Man verwendet entweder das technische Natriumhydrosulfit (Natriumhydrosulfit konz. Pulver der I. G.) oder das reinere, 90proz. Natriumhydrosulfit (Blankit der I. G., s. u. Natriumhydrosulfiten S. 127) und löst von diesem etwa 10—12 g auf 1 l schwach alkalisch gemachtes, frisch ausgekochtes dest. Wasser.

Wirkungswert der Natriumhydrosulfitlösung. Man saugt in eine Bürette die obige, empirisch hergestellte Hydrosulfitlösung auf und läßt zur annähernden Einstellung davon solange in 100 ccm einer 0,1proz. Indigolösung zufließen, bis alles Blau reduziert ist. Diese konzentriertere Lösung verdünnt man dann so weit, daß etwa 10 ccm der Hydrosulfitlösung = 100 ccm der 0,1proz. Indigolösung entfärben und führt dann mit dieser verdünnten Hydrosulfitlösung die genaue Einstellung der Hydrosulfitlösung und dann die Titration des Indigos unter besonderen Vorsichtsmaßregeln aus.

Ausführung der Titration. Man saugt die Hydrosulfitlösung in eine Bürette, deren Auslauf durch eine Spitze von 8—10 cm verlängert ist und schichtet auf die Hydrosulfitlösung etwa 1 ccm Ligroin als Luftabschluß. Hat man viel zu titrieren, so ist es empfehlenswert, einen Apparat nach beigegebener Skizze (s. Abb. 14) zusammenzustellen. Man füllt die hochgestellte Literflasche A mit der Hydrosulfitlösung und schichtet etwa 1—2 cm Erdöl oder Benzol als Luftabschluß darauf. Durch einen Quetschhahn C läßt man das Hydrosulfit in die mit Alkohol

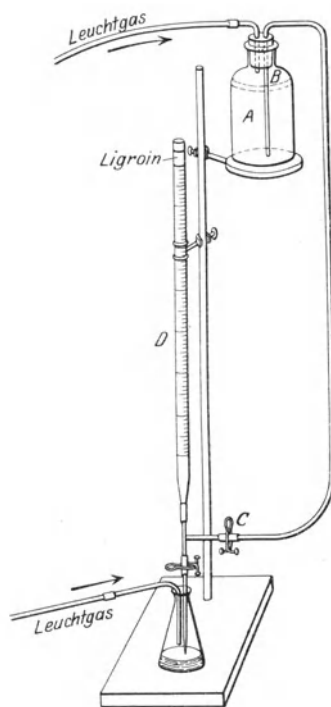


Abb. 14.

und Äther gut gereinigte Bürette D treten, in die man vorher schon etwa 1 ccm Ligroin gebracht hat. Nun bringt man 100 ccm einer 0,1proz., kurz vorher zur Luftvertreibung aufgekochten und abgekühlten Indigolösung in ein Becherglas, taucht die Spitze der Bürette in die Lösung ein, damit das Hydrosulfit nicht mit Luft in Berührung kommt, und läßt so lange unter leichtem Umschwenken oder Umrühren von der Hydrosulfitlösung zulaufen, bis die blaue Farbe der Indigolösung gerade verschwunden ist. Am genauesten arbeitet man im Stickstoff- oder Leuchtgasstrom wie folgt. Man gießt die abgemessene Indigolösung in einen $\frac{1}{4}$ l-Erlenmeyerkolben, leitet einen schwachen Leuchtgasstrom hinein, taucht auch hier die Spitze der Bürette in die Lösung und läßt das Hydrosulfit so lange zufließen, bis schwachblaue Färbung eintritt. Alsdann hebt man die Spitze etwas aus der Flüssigkeit heraus und titriert tropfenweise bis zur Entfärbung. Man führt 2—3 gut übereinstimmende Titrationsen aus und nimmt das Mittel. In gleicher Weise titriert man schließlich den zu untersuchenden Indigo und berechnet.

Berechnungsbeispiele.

100 ccm Urtyp-Indigolösung (0,1 g Indigotin) verbrauchten 8,4 ccm Hydrosulfitlösung.

100 ccm Gebrauchstyp-Indigolösung (0,1 g Gebrauchstyp) verbrauchten 8,35 ccm Hydrosulfitlösung. 0,1 g Gebrauchstyp enthält also 0,0994 g Indigotin ($8,4 : 8,35 = 0,1 : x$; $x = 0,0994$); der Gebrauchstyp ist also 99,4proz.

100 ccm Indigolösung eines zu untersuchenden Indigos (0,1 g Probe) verbrauchten 8,0 ccm Hydrosulfitlösung. 0,1 g der Probe enthielt also 0,09524 g Indigotin ($8,4 : 8 = 0,1 : x$; $x = 0,09524$); die Probe enthält also 95,24% Indigotin.

Oder allgemein: Wenn a ccm Hydrosulfitlösung = 100 ccm der reinen 0,1proz. Indigolösung und b ccm Hydrosulfitlösung = 100 ccm einer anderen 0,1proz.

Indigoprobe verbrauchen, so enthält 0,1 g der Probe $\frac{0,1 \times b}{a}$ g Indigotin ($a : b = 0,1 : x$). Wenn genau 1 g Indigo zu 1 l gelöst war, so ist die Probe = $\frac{100 \times b}{a}$ proz.

Zur Darstellung einer Normal-Indigolösung (0,1 g in 100 ccm) wägt man von obigem 99,4proz. Gebrauchstyp 10,06 g ab, sulfiert sie, gießt die Lösung in Wasser und verdünnt genau auf 10 l. Man bewahrt die Lösung vor Licht geschützt in schwarz angestrichenen Flaschen auf. Die Lösung enthält dann genau 0,1 g Indigotin in 100 ccm, und mit ihr werden alle zu analysierenden Sorten verglichen. — Die Hydrosulfitlösung wird jedesmal auf die Normalindigolösung eingestellt. In Büretten verbliebene Reste Hydrosulfitlösung sollen nicht länger als 1 Tag weiter benutzt werden, während die Lösung in der mit Leuchtgas gefüllten und mit Benzol von der Luft abgeschlossenen Reserveflasche mehrere Tage ihren Titer unverändert behält. — Indigorot wird nach der Hydrosulfitmethode erst entfärbt, wenn alles Blau reduziert ist; man erhält also auch in Gegenwart von Indigorot richtige Zahlen.

III. K ü p e n m e t h o d e. Weniger genau und für analytische Laboratorien kaum in Betracht kommend ist die sog. Küpenmethode. Sie besteht darin, daß man eine größere Menge (etwa 15 g) fein gepulverten Rohindigo auf 1 kg verküpt, in einem aliquoten Teil (z. B. 200 g) das Indigoblau durch einen $1\frac{1}{2}$ —2 Std. lang hindurchgeleiteten Luftstrom abscheidet, das Indigoblau auf gehärtetem Filter sammelt, in eine Schale abspritzt, mit verdünnter Salzsäure (30 : 1000) kocht, durch ein gewogenes Filter filtriert, nachwäscht, trocknet und wägt.

IV. E x t r a k t i o n s m e t h o d e n. Auch die Extraktionsmethoden eignen sich nicht für genaue analytische Untersuchungen. Man hat hierfür verschiedene Lösungsmittel vorgeschlagen, von denen kochender Eisessig am geeignetsten ist. Die Methode ist nur brauchbar für die Bestimmung von Indigo auf der Faser (s. Indigo auf der Faser S. 387).

Blauholzextrakt.

In dem Saft des Blauholzes, Hämatoxyton Campechianum, befindet sich das den Farbstoff liefernde Glykosid, das in einen zuckerartigen Körper und das Hämatoxylin, $C_{16}H_8(OH)_6$, gespalten wird, welches letzteres durch Oxydation weiter in das Hämatein, $C_{16}H_6(OH)_6$ übergeht, das den eigentlichen Blauholzfarbstoff darstellt.

Die Blauholzextrakte kommen als flüssige und feste Extrakte im Handel vor, letztere immer mehr in kristallähnlichen Gebilden als sogenannte „Kristalle“. Ihre Untersuchung beschränkt sich in der Regel auf Farbgehalt; bisweilen kommen noch Prüfungen auf Zusätze oder Verschnitte durch Gerbstoffe und Melasse sowie auf Wassergehalt, Aschengehalt, Farbstoffzusätze usw. hinzu. Bei der Prüfung auf Farbgehalt ist sowohl der Gehalt an Hämatoxylin als auch an Hämatein zu berücksichtigen, besonders seitdem der nichtoxydierte Extrakt für die Technik der Seidenfärberei sehr große Bedeutung erlangt hat und ein gewisser Gehalt an Hämatoxylin für bestimmte Zwecke erforderlich ist. Der Extraktfabrikant hat es mehr oder weniger in der Hand, den Oxydationsgrad zu regulieren, so daß Extrakte mit angeblich $2\frac{1}{2}$ —75% Hämatein vom Gesamtfarbstoff im Handel angeboten werden. Die Prüfung des nichtextrahierten Holzes selbst (Blockholz, geraspelt, fermentiertes Holz) geschieht sinngemäß in derselben Weise, indem das Holz erschöpfend extrahiert und der so gewonnene Extrakt bzw. der wässrige Auszug untersucht wird.

Probefärbung. Die Bestimmung von Hämatein und Hämatoxylin, zusammen oder jedes einzelnen für sich allein, beruht auf den Eigenschaften verschiedener Chrombeizungen¹, entweder nur mit dem ersteren oder mit beiden zusammen einen Farblack zu bilden. Befindet sich z. B. a) lediglich nicht oxydierendes Chromoxyd (grüngebeizte Wolle) auf der Faser, so bildet das letztere nur mit dem Hämatein des Färbebades einen Farblack, den Chrom-Hämateinlack, während das Hämatoxylin des Färbebades unberührt bleibt. Enthält die Wollfaser b) aber auch Chromsäure, so vermag diese in der ersten Reaktionsphase das Hämatoxylin des Bades zu Hämatein zu oxydieren, während sie dabei selbst zu Chromoxyd reduziert wird. In der zweiten Phase verbindet sich das so gebildete Chromoxyd mit dem gebildeten Hämatein zu dem gleichen Chrom-Hämateinlack wie im Falle a). Es kommt also zunächst darauf an, die Wollfaser in bestimmter Weise und zwar einerseits derart zu beizen, daß sie nur das Hämatein des Blauholzes bindet, andererseits aber derart, daß sowohl das Hämatein als auch das Hämatoxylin in die Erscheinung tritt. Im ersten Falle erhält man durch die darauffolgende Ausfärbung ein Bild über den Hämateingehalt, im anderen Falle über den Gehalt der Ware an Hämatein + Hämatoxylin. Für derartige Beizungen liegen viele Vorschläge vor. v. Cochenhausen² verfährt bei seinen Probefärbungen wie folgt.

¹ Es sei hier der Einfachheit wegen nur von Chrombeizungen die Rede, obwohl in Wirklichkeit eine große Zahl von Metallbeizen mit Blauholz Farblacke bildet. Ebenso wird nachstehend nur von Wollfärbungen gesprochen.

² v. Cochenhausen, Ztschr. ang. Chem. 1904, S. 874.

Zur Ermittlung des Gesamtgehaltes an Hämatein + Hämatoxylin werden dünne Wollgewebe (sonst wird auch vielfach Wollgarn verwendet) mit 1% Bichromat und 2% Weinstein (vom Gewicht des Wollmaterials) etwa 1 Std. im kochenden Bade gebeizt. Zur Herstellung der Vergleichsskala färbt man zehn gleichschwere Streifen dieser so gebeizten Wolle mit 0,05%—0,10%—0,15%—0,20%—0,25%—0,30%—0,35%—0,40%—0,45%—0,50% reinem Hämatoxylin, welches in schönen, strohgelben Kristallen durch Umkristallisieren des im Handel befindlichen Hämatoxylin leicht herzustellen ist. Zur Ermittlung des Hämateingehaltes allein stellt man sich eine zweite Vergleichsskala mit den gleichen Mengen Hämatein (0,05%—0,50%) her und verwendet hierzu chromoxydgebeizte Wolle, die durch 1std. Kochen der Wolle mit 3% Chromfluorid und 3% Weinstein bereitet worden ist. Das reine Hämatein kann aus dem Handel bezogen oder nach Erdmann durch vorsichtige Oxydation von reinem, in wasserhaltigem Äther gelösten Hämatoxylin mit Salpetersäure hergestellt werden.

Da eine Abschätzung der Farbtöne nur bei nicht zu dunklen Farben möglich ist, und die Farbbäder möglichst ausziehen sollen, so darf nur so viel Material angewendet werden, daß nur blaue, nicht aber schwarze Färbungen entstehen. Damit keine Überoxydation des Hämateins stattfindet, darf auch kein zu großer Überschuß von Chromsäure in der gebeizten Wolle enthalten sein. Auf jede der chromgebeizten Wollen stellt man nun für die Probefärbungen je zwei Färbungen her, eine hellere und eine dunklere. Die Menge des hierzu erforderlichen Extraktes o. ä. ist von seinem Farbstoffgehalt abhängig; gewöhnlich braucht man 0,5 und 1% festen Extrakt, 1 und 2% flüssigen Extrakt, 2,5 und 5% gutes, nicht verdorbenes Holz, 5—20% schlechteres oder verdorbenes Holz, alles vom Gewicht des zu färbenden Wollmaterials. Eine größere Menge der Materialien wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, die Lösungen werden vereinigt, mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen gebracht und filtriert. Hiervon verwendet man für die Färbungen ein den angegebenen Mengen entsprechendes Volumen, indem man die gebeizten und gut durchfeuchteten Wollmuster bei gewöhnlicher Temperatur ohne weiteren Zusatz in das Färbebad bringt, innerhalb 1 Std. zum Kochen treibt und noch $\frac{1}{2}$ Std. lang kocht. Die Färbung wird auf Farbtiefe und Reinheit des Farbtones geprüft. Klare, reine Töne sind trüben Tönen überlegen.

Beispiel. 5,53 g eines festen Extraktes wurden zu 1 l gelöst. Das Gewicht der Wollmuster betrug je 5 g. Zwei Muster wurden mit 5 ccm = 27,75 mg = 0,553% Extrakt gefärbt, zwei andere mit der doppelten Menge, also mit 1,106% Farbmateriale. Die Farbe des hellen Musters, welches mit Chromsäure und Chromoxyd gebeizt war, paßte zwischen die Muster Nr. 3 (gefärbt mit 0,15% Hämatoxylin) und Nr. 4 (gefärbt mit 0,20% Hämatoxylin) und diejenige des dunkleren Musters, welches ebenso gebeizt war, stimmte mit Nr. 7 (gefärbt mit 0,35% Hämatoxylin) der ersten Vergleichsskala überein. Demnach hatten 1,106 T. des Extraktes denselben Farbwert wie 0,35 T. Hämatoxylin; der Extrakt enthielt also 31,7% Hämatoxylin + Hämatein. Da ferner die Färbung mit 1,106% Extrakt auf Wolle, welche nur mit Chromoxyd gebeizt war, zwischen die Muster Nr. 1 und Nr. 2 der zweiten Vergleichsskala fiel, so haben hierbei 1,106 T. Extrakt denselben Hämateingehalt wie 0,075 T. Hämatein. Der Extrakt enthielt also 6,8% Hämatein und 31,7—6,8 = 24,9% Hämatoxylin. Da jedoch während des 1std. Färbepro-

zesses immer ein Teil des Hämatoxylin in Hämatein übergeht, so daß ein mit Chromoxyd gebeiztes Wollmuster, das mit reinem Hämatoxylin gefärbt worden ist, trotz der Abwesenheit von Chromsäure schwachblau gefärbt wird und in der Färbung mit Nr. 1 der Hämatein-Chromoxydskala übereinstimmt, so muß die dieser Färbung entsprechende Menge Hämatein in Abzug gebracht werden, da sie erst während des Färbens entstanden ist. Es müssen demnach für 1,106 T. Extrakt 0,05 T., oder für 100 T. Extrakt 4,5 T. abgezogen werden. Der Extrakt enthält nach dieser Korrektur also in Wirklichkeit $6,8 - 4,5 = 2,3\%$ Hämatein und $31,7 - 2,3 = 29,4\%$ Hämatoxylin.

Probeerschwerung. Blauholzextrakte, die insbesondere zum Erschweren von Seide nach dem Monopolschwarzverfahren verwendet werden sollen, werden zweckmäßig technischen Erschwerungsversuchen unterzogen. Zu diesem Zwecke werden mit Zinnphosphat vorerschwerete Seidensträngchen mit 100% Blauholz und etwa 100% Seife vom Gewicht der Seide 1 Std. bei Wasserbadtemperatur behandelt, gespült, getrocknet und gewogen. Aus dem Gewichtszuwachs der Seide durch die Blauholzoperation wird das Erschwerungsvermögen der verschiedenen Blauholzextrakte beurteilt.

Zusatzstoffe. Da die Extrakte nicht immer in reinem Zustande im Handel vorkommen, sondern mitunter mit Melasse, Kastanien- und Quebrachoholzeextrakt vermischt oder verschnitten sind, so ist der Nachweis dieser Zusätze neben dem Farbgehalt bisweilen von Interesse.

Eine Aschengehaltsbestimmung gibt über den Zusatz von Kastanien- und Quebrachocextrakt keinen Aufschluß, da durch diese der normale Aschengehalt wasserfreier, reiner Blauholzextrakte von 1—2,5% nicht oder nur ausnahmsweise unbedeutend erhöht wird. Dagegen übt der Zusatz von Melasse einen großen Einfluß auf den Aschengehalt aus. Eine Melasse, die aus 50% Zucker, 30% anderen organischen Stoffen und 20% Wasser besteht, enthält in der Regel etwa 10% Asche, so daß sich ein Zusatz solcher Melasse am Aschengehalt der Extrakte deutlich kenntlich macht. Nach v. Cochenhausens¹ Versuchen enthält Extrakt, dem zu 100 T. 25 T. Melasse zugesetzt waren (auf den wasserfreien Extrakt berechnet) = 4,5%, dem 50% Melasse zugesetzt waren = 6,2% und dem 100% Melasse zugesetzt waren = 8% Asche. Melassezusatz kann bei festen Extrakten auch daran erkannt werden, daß sich diese schlecht pulvern lassen und bei Zimmertemperatur schon nach kurzer Zeit wieder zusammenbacken. Die Asche eines reinen Extraktes ist ferner weiß, sehr locker und leicht, diejenige eines mit Melasse verschnittenen Extraktes liefert stets eine geschmolzene und meist dunkel gefärbte Asche. Geht der Aschengehalt über 3% hinaus, so besteht Verdacht, daß der Extrakt nicht rein ist.

Chemischer Nachweis von Melasse und ähnlichen Füllstoffen.
a) Durch Fällung von Hämatein und Hämatoxylin mit Eisenoxyd kann im Filtrat Melasse bzw. Melassezucker als Eindampfrückstand oder nach Inversion, durch Fehlingsche Lösung, annähernd quantitativ bestimmt werden. v. Cochenhausen fällt eine chlorammoniumhaltige Lösung von 90 g krist. Eisenalaun mit überschüssigem Ammoniak, wäscht das Eisenoxydhydrat bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus und suspendiert es in 1 l Wasser. Gut durchgeschüttelt, enthält diese Suspension in je 50 ccm 1 g Eisenoxydhydrat, welches das Hämatoxylin zu Hämatein oxydiert und dieses als Hämateineisenoxyd ausfällt. Nach dem Reaktionsverlauf erfordern 320 T. krist. Hämatoxylin zum Fällern 214 T. Eisenoxydhydrat oder 0,5 T. Hämatoxylin = 0,34 T. Eisenoxydhydrat. Durch Eisenoxydhydrat werden ferner auch die Gerbsäure, fast alle Gallussäure und alle Nichtzuckerverbindungen der Melasse sowie auch etwas Zucker gefällt. Da reine Blauholzextrakte bei diesem Verfahren niemals mehr als 2—2,5% nicht ausfällbare Stoffe hinterlassen und der etwaige Melassezusatz stets erheblich ist, so kann der annähernde Melassezusatz auf solche Weise leicht ermittelt werden.

¹ v. Cochenhausen, a. a. O.

Ausführungsform. Man verdünnt eine etwa 0,5 g Trockensubstanz enthaltende Menge Extraktlösung mit Wasser auf 200 ccm, fügt 100—150 ccm obiger Eisenoxydhydrat-Suspension hinzu, kocht $\frac{1}{4}$ Std. über freier Flamme, füllt nach dem Erkalten auf 500 ccm auf, filtriert durch Faltenfilter Nr. 602 von Schleicher und Schüll, dampft in einer gewogenen Schale im Wasserbade zur Trockene, trocknet 1 Std. bei 100° und wägt den Rückstand. 1 T. so gefundenes Zuckers entspricht etwa 2 T. Melasse. Der Zuckergehalt kann nach voraufgegangener Inversion mit Fehlingscher Lösung bestimmt werden. Bei Melassezusatz findet man, auf den wasserhaltigen Extrakt bezogen, meist 20% und mehr Zucker.

b) Auf einfachere Weise lassen sich organische Füllstoffe wie Melasse, Leim, Stärke, Dextrin u. ä. im Blauholzextrakt nachweisen, indem der gesamte Blauholzfarbstoff nebst den Gerbstoffen durch Hautpulver (s. u. Gerbstoffen, S. 235) entfernt und das Filtrat im nahezu entfärbten Zustande bequem untersucht wird. Zucker und Melasse werden nach Hefezusatz an der auftretenden Gärung erkannt. Nach Inversion mit verdünnten Mineralsäuren bilden Zucker Glykosen, die Fehlingsche Lösung reduzieren. Leim bzw. Stärke werden in bekannter Weise durch Fällung mit Tannin und durch die Stickstoffreaktion bzw. mit Jodlösung nachgewiesen.

Der Nachweis von Gerbsäurezusätzen ist schwieriger. Setzt man zu einer Lösung von 5 g Extraktrockensubstanz in 1 l Wasser $\frac{2}{3}$ des Volumens an gelbem Schwefelammonium zu, so fällt bei reinen Extrakten unter Dunkelfärbung der Lösung ein schwacher, brauner, flockiger Niederschlag, bei gerbstoffhaltigen Extrakten sofort unter Hellfärbung ein dichter, hellgrauer, milchiger Niederschlag aus. Bei Lösungen von 1 : 1000 entsteht bei reinen Extrakten nur eine gelinde, dunkle Trübung, bei gerbstoffhaltigen eine hellgefärbte, starke Trübung, welche sich schnell zu großen, hellen Flocken zusammenballt.

Der Wassergehalt von festen Extrakten wird durch Trocknen einer gepulverten Probe bei 100—105° bestimmt. Flüssige Extrakte werden zweckmäßig erst gelöst und ein aliquoter Teil der Lösung in einer mit geglühtem Sand und einem Rührstab tarierten Porzellanschale bis zur Konstanz bei 100—105° getrocknet. Der Wassergehalt des zeitweilig im Handel vorkommenden, geraspelten und fermentierten Holzes schwankt zwischen 8 und 50%. Maßgebend ist hier die Probefärbung.

Das Wasserunlösliche wird in bekannter Weise durch erschöpfendes Lösen eines gewogenen Teiles in kochendem dest. Wasser und Filtration auf gewogenem Filter bestimmt. Erhebliche Mengen von Sand, Erde, Kalksalzen usw. dürfen in einem guten Extrakt nicht vorhanden sein.

Präparierte Blauholzextrakte. Außer Blauholz in verschiedener Form und gewöhnlichen, reinen und verschnittenen Blauholzextrakten kommt eine Reihe von präparierten Extrakten in den Handel, deren Bedeutung dauernd abnimmt. Nachstehend seien die wichtigsten Handelsbezeichnungen solcher Präparationen erwähnt, die meist mit Kupfer-, Eisen-, Chromsalzen, Oxalsäure usw. derart verarbeitet sind, daß sie unmittelbar (ohne Vorbeizung des Fasermaterials) angewandt werden können: Direktschwarz, Noir impérial, Kaiserschwarz, Bonsors Schwarz, Noir réduit, Indigoersatz, Indigosubstitut, Nigrosaline, Neudruckschwarz usw. Die Untersuchung dieser Geheimpräparate ist entweder eine rein chemische oder versuchstechnische. Im letzteren Falle wird der Wirkungswert durch einen technischen Versuch, der sich der praktischen Verwendung anzupassen hat, ermittelt.

Rotholzextrakt (Fernambukholz, Brasilien-, Sapanholz). Beim Rotholz liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Blauholz: Der unoxydierte Farbstoff Brasilin befindet sich im Rotholz als Glykosid, spaltet sich aber leicht ab und oxydiert sich zu dem eigentlichen Farbstoff, dem Brasilein. Die Rotholzextrakte des Handels haben meist keine systematische Oxydation durchgemacht und enthalten hauptsächlich Brasilin. Dadurch erklärt sich die Erscheinung, daß beim Färben auf nichtoxydierenden Beizen um so höhere Farbwerte erhalten werden, je länger gefärbt bzw. gekocht wird, da sich hierbei andauernd immer mehr Brasilein bildet.

Das Probefärben geschieht ähnlich wie bei Blauholz. Man stellt sich Vergleichsskalen von 10 Mustern her, die mit 0,05—0,5% reinem Brasilin auf mit 1% Bichromat und 0,5% Schwefelsäure vorgebeizter Wolle gefärbt werden. Verwendet wird dazu das fast reine Brasilin des Handels, das unter Zusatz von etwas schwefliger Säure umkristallisiert worden ist. Bei festen Extrakten verwendet man für die Probefärbung für die hellere Färbung 0,5%, für die dunklere Färbung 1%, bei flüssigen Extrakten 1% und 2%, bei Holz 2,5% und 5% Farbmateriale. Für die Bestimmung des Brasileingehaltes benutzt man am besten die nichtoxydierende Beizung der Wolle mit 5% Alaun und 5% Weinstein oder mit 3% Chromfluorid und 3% Weinstein (weniger reine Töne wegen der Eigenfarbe des Chromoxyds). Bei diesen nichtoxydierenden Beizen bleibt das Brasilin unberührt, soweit es nicht während des Färbens oxydiert wird.

Über die sonstige Untersuchung des Rotholzextraktes, das übrigens technisch von geringer Bedeutung ist, liegen wenige Angaben in der Literatur vor. Die Echtheit der Rotholzfärbungen ist gering.

Gelbholzextrakt. Gelbholz wird auch alter Fustik und gelbes Brasilienholz, Gelbholzextrakt auch Kubaextrakt genannt. Heute nur noch wenig gebraucht, meist zum Nuancieren von Blauholzscharwarz. Als Verfälschungen kommen in Frage: Dextrin, Melasse, Gerbstoffe und vor allem gelbe Teerfarbstoffe. Die Untersuchung auf Verfälschungen geschieht z. T. wie bei Blauholz.

Das färbende Prinzip des Gelbholzes (*morus tinctoria*) ist das Morin oder die Morinsäure. Außerdem enthält das Holz gerbsäureartige Stoffe, von denen das Maklurin oder die Moringerberbsäure bekannt ist. Durch letztere werden die Farbtöne weniger klar und rein; Vergleichsfärbungen gegen reine Morinsäurefärbungen sind deshalb nicht sehr scharf. Morinsäure ist beizenfärbend und bildet ohne vorhergehende Oxydation mit Metalloxyden Farblacke; durch oxydierende Beizen wird der Farblack trübe, braungelb, während der reine Morin-Zinnlack rein kanariengelb ist und grünlichen Schein hat. Für die Probefärbungen kann man sich mit 10 Wollmustern, welche mit 2% Zinnsalz und 2% Oxalsäure kochend gebeizt worden sind, Vergleichsskalen mit 0,05—0,5% reinem Morin, 0,5—5% festem Extrakt, 1—10% flüssigem Extrakt, 2,5—25% Holz herstellen und von den zu untersuchenden Materialien eine hellere und eine dunklere Färbung mit 2,5 bzw. 5% festem Extrakt, 5 bzw. 10% flüssigem Extrakt und 12,5 bzw. 25% Holz auf Wolle färben, die ebenso mit Zinnsalz-Oxalsäure vorgebeizt worden ist. Außerdem können Färbungen auf Tonbeize ausgeführt werden.

Zur Unterscheidung von Gelbholzextrakt vom Querzitronextrakt verdünnt Justin Müller eine Lösung des konzentrierten oder trockenen Extraktes in Schwefelsäure von 66° mit Wasser und beobachtet die Färbung nach der Verdünnung. Bei Gelbholzextrakt bleibt die orangegelbe Farbe bestehen, während Querzitron fast völlig entfärbt wird. Unter dem Mikroskop zeigt Querzitron gehäufte Granulationen und nur wenige, schlecht ausgebildete, tafelförmige Kristalle, Gelbholz dagegen wohlausgebildete, rhomboedrische Prismen und Nadeln, die bisweilen zu Rosetten vereinigt sind.

Sandelholz (Barwood, Camwood, Gabanholz, Kaliaturholz, unlösliches Rotholz). Das färbende Prinzip des Sandelholzes heißt Santalin. Es färbt ungebeizte Wolle schwach rotbraun und bildet mit Tonerde-, Zinnoxid-, Eisenoxyd- und Chromoxydbeizen rote und braune Farblacke. Extrakte werden nicht gehandelt, man setzt vielmehr beim Färben das feingemahlene Holz dem Färbebade direkt zu. Da Santalin zum Färben keiner Oxydation bedarf, führt man Probefärbungen zweckmäßig auf nichtoxydierenden Beizen, z. B. auf mit 3% Fluorchrom + 3% Weinstein, oder (um den Farbton der Färbung nicht durch die Eigenfarbe des Chromoxydes zu beeinflussen) am besten auf mit 2% Zinnsalz + 2% Oxalsäure vorgebeizter Wolle aus. Man kocht das sehr fein gemahlene Holz zuerst $\frac{1}{4}$ Std. aus und färbt, ohne das Holz zu entfernen, die gebeizte Wolle etwa 1 Std. kochend. Eine Vergleichsskala kann man sich durch Färben von 10 Wollmustern mit 1—10% eines guten Holzes herstellen. Von dem zu untersuchenden Holz färbt man in zwei Tönen, die eine Färbung mit 5%, die andere mit 10%.

Querzitronextrakt. Die Querzitronrinde enthält als Glykosid Querzitrin, das allmählich in Querzetin übergeht. Es ist in Wasser schwer löslich und bildet mit Tonerde und Zinnoxid schöne, gelbe bis orangegelbe, mit Chrom-

oxyd braungelbe, mit Eisenoxyd schwärzlichgelbe Farblacke. Die Probefärbungen sind unsicher, da die mit reinem Querzetin hergestellten Färbungen viel reiner und klarer sind und eine andere Gelbnuance zeigen als die mit Rinde oder Extrakt bereiteten. Die Wolle wird mit 2% Zinnsalz + 2% Oxalsäure gebeizt. Für die Vergleichsskala werden 10 Färbungen mit 0,05—0,5% reinem Querzetin oder mit 1—10% Extrakt oder 5—50% Rinde und für die Probefärbungen je eine hellere Färbung mit 5% Extrakt und 25% Rinde sowie je eine dunklere mit 10% Extrakt und 50% Rinde hergestellt.

Orseilleextrakt. Andere Bezeichnungen für Orseillepräparate sind: Persio, Cudbear, roter Indigo, Orchelline. Der färbende Bestandteil der Orseilfechte ist der unoxydierte Farbstoff Orzin, aus dem durch Oxydation Orzein entsteht, das Wolle und Seide ohne Vorbeize rotviolett färbt. Außer Orzin enthalten die Orseilfechten noch verschiedene Flechtensäuren. Da Orzein nicht rein im Handel vorkommt, können keine genauen Vergleichsskalen hergestellt werden. Man verwendet deshalb für Vergleichsfärbungen entweder einen Orseilleextrakt von bekannter Güte oder ein Typ-Orzein des Handels. Der Extrakt des Handels ist vielfach mit Anilinfarbstoffen, z. B. mit Fuchsin, geschönt. Zur Auffindung der Zusatzfarbstoffe bedient man sich mit Erfolg der Kapillaranalyse nach Goppelsröder oder des systematischen Untersuchungsganges nach Heermann¹.

Cochenille (Kermes, Lac-Dye). Der Farbstoffträger ist die Cochenillelaus, die entweder in getrocknetem und gepreßtem Zustande oder in Form von Extrakt in den Handel kommt. Der Farbstoff der Cochenille heißt Karminsäure, die mit Zinn einen schönen und feurigen, roten Lack bildet. Vergleichsfärbungen werden zweckmäßig auf mit 2% Zinnsalz + 2% Weinstein vorgebeizter Wolle ausgeführt. Durch Thioindigoscharlach u. a. Teerfarbstoffe ist die Cochenille fast ganz verdrängt worden.

Curcumawurzel. Die Curcumawurzel kommt meist als solche gepulvert oder als Mehl in den Handel und enthält den Farbstoff Curcumin, der Wolle und Baumwolle substantiv anfärbt. Vergleichsskalen können mit reinem Curcumin auf Wolle oder Baumwolle substantiv unter geringem Alaunzusatz gefärbt werden. Ähnlich wie bei Sandelholz wird die gemahlene Wurzel dem Färbegrad zugegeben. Durch Alkali wird die Färbung leicht bräunlich.

Gelbbeeren. Der Farbstoff derselben, Xanthorhamnin, ist ein Glykosid und zerfällt in eine Zuckerart und das Rhamnetin; dieses bildet mit Zinnoxid und Tonerde lebhafte, gelbe Farblacke.

Orléan. Enthält den Farbstoff Bixin, der auf mit Alaun vorgebeizter Wolle gefärbt wird. Heute kaum noch verwendet.

Safflor. Enthält den Farbstoff Carthamin; färbt in schwach saurem Bade Baumwolle und Seide feurig rot. Kaum noch gebraucht.

Wau oder **Waude** (Streichkraut, Färbergras, Gelbkraut) mit dem Farbstoff Luteolin ist heute auch ohne größere Bedeutung.

Fisettholz mit dem Farbstoff Fisetin oder Fustin ist heute auch ohne besondere Bedeutung.

Untersuchung veredelter und gefärbter Faser.

Faserschädigungen.

Baumwollschädigung durch Oxyzellulosebildung.

Die wichtigste Schädigung der Baumwolle sowie der übrigen pflanzlichen Fasern, der Zellulosefasern, besteht in der Bildung von Oxyzellulose. Diese bildet sich bei bestimmten Prozessen (beim Beuchen, Bleichen usw.) entweder a) durch das gesamte Fasermaterial durchgehend, d. h. mehr oder weniger gleichmäßig, oder b) lokal, d. h. an einzelnen, besonders beanspruchten Stellen. Die Oxyzellulose ist meist un-

¹ Heermann, Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt 1910, Heft 1.

mittelbar nach den jeweiligen Arbeitsprozessen nachweisbar; in selteneren Fällen bildet oder vermehrt sie sich auch allmählich beim Lagern oder auf dem Transport der Ware, z. B. wenn der Oxyzellulosebildner nach dem Arbeitsprozeß in der Faser verbleibt und eine Nachwirkung ausübt. Zu solchen Rückständen aus der Bleicherei, Färberei usw. gehören vor allem sauerstoffabgebende Körper (Hypochlorite, Superoxyde, Sauerstoffsäuren und -salze). Man unterscheidet alkalilösliche und -unlösliche Oxyzellulose. Die verschiedenen Verfahren der Oxyzellulosebestimmung erfassen die eine oder andere Art Oxyzellulose. Nachweis und Bestimmung der Oxyzellulose geschieht in bereits besprochener Weise (s. S. 20 u. 41).

Im Gegensatz zu den Verfahren von Schwalbe u. a. nach denen gleichzeitig die Oxy- und Hydrozellulosen erfaßt werden, gibt Freiburger ein Verfahren an, das die Oxyzellulose allein, also unabhängig von einem etwaigen Hydrozellulosegehalt, anzeigen soll. Durch Trockenerhitzungs- und Dämpfversuche hat Freiburger gefunden¹, daß sich stark oxyzellulosehaltige Zellulose (erhalten durch 48std. Chlorieren in Chlorkalklauge von 12 g Chlor im Liter) sowohl bei trockener Erhitzung (1 Std. bei 108°), als auch beim Dämpfen mehr oder weniger braun färbt. Das Dämpfen kann hierbei in unpräpariertem Zustande („Dämpfzahl“) oder in alkalisch präpariertem Zustande der Probe („Dämpfzahl alkalisch“) vorgenommen werden; in beiden Fällen tritt Gelb- oder Braunfärbung im Verhältnis zum Oxyzellulosegehalt ein. Dabei ist etwaiger Gehalt an Hydro- und Hydratzellulosen, sowie Fremdkörpern (Fetten, Holzgummi u. ä.) nicht von erheblichem Einfluß auf den Grad der Bräunung. Da indes alkalische Präparation der Probe die Braunfärbung erhöht, ist eine solche behufs besserer Abschätzung der Reaktion zweckmäßig. Als geeignetste Präparation empfiehlt Freiburger eine solche mit Natriumrizinoleat. Da zu starke Konzentration die Zellulose angreift, zu schwache Konzentration undeutliche Reaktion gibt, ist die Wahl der Konzentration von Bedeutung, und es hat sich eine solche von 15 : 1000 am besten bewährt. Nach diesem Verfahren wird etwa wie folgt gearbeitet. Das Versuchsmaterial und die Gegenproben von bekannten Eigenschaften werden mit gegen Phenolphthalein neutralisierter Natriumrizinoleatlösung (15 : 1000) imprägniert, getrocknet und 50—100—180 Min. bei 1—1½ at. Überdruck möglichst trocken gedämpft (nasser Dampf erhöht die Gelbfärbung). Die sich dabei ergebende Gelbbis Braunfärbung wird mit Hilfe einer Weißtabelle verglichen, die durch Anfärbung von gut weiß gebleichtem Stoff mit verschiedenen verdünnten, gebrauchten Beuchlaugen hergestellt wird². Aus dem Unterschied der Bräunung zwischen Versuchs- und bekanntem Vergleichsmaterial ergibt sich der annähernde Gehalt an Oxyzellulose in dem zu untersuchenden Muster. Oxyzellulose oder stark oxyzellulosehaltige Zellulose wird nach 50 Min. langem Dämpfen cachoubraun, etwa 100mal so dunkel gefärbt wie Zellulose. Hydro- bzw. Hydratzellulose (mercerisierte Zellulose) verhalten sich etwa wie reine Zellulose, etwas mehr bzw. etwas weniger gilbend, je nach dem Grade der Mercerisation oder sonstigen Vorbehandlung. Mit den bekannten Zellulose-, Kupfer- und Säurezahlen stehen die Befunde in keiner unmittelbaren Beziehung, da die ersteren auch noch die Hydrozellulose mit einschließen. Zu berücksichtigen bleibt, daß sich auch gute, oxyzellulosefreie oder -arme Weißware beim Dämpfen dunkler färbt, und zwar unpräparierte Ware etwa 6mal dunkler als sie vorher war (Rückgang der Weißnummer von 100 auf 17). Freiburger schreibt der Oxyzellulose katalytische Wirkung (Sauerstoffübertragung) zu und betrachtet den Gehalt an Betaoxyzellulose als Ursache nachträglicher Vergilbung. Das Verfahren muß auf Betriebe beschränkt bleiben, die die erforderlichen Einrichtungen (Druckdämpfer) und Hilfsmittel (Beuchlauge) zur Verfügung haben und ist insofern in der Anwendungsmöglichkeit begrenzt.

¹ Freiburger, Färb.-Ztg. 1917, S. 221, 235, 249.

² Freiburger, Färb.-Ztg. 1915, S. 319.

Weitere Anhaltspunkte für die Schädigung von Faserstoffen ganz allgemein bieten die dynamometrischen Vergleichsversuche mit dem bearbeiteten und dem unbearbeiteten Fasererzeugnis¹.

Kunstseidenschädigung durch Säurefraß.

Eine bei der Nitrokunstseide bisweilen vorkommende, von der Fabrikation derselben herrührende Faserschädigung ist der sogenannte Säurefraß. Nach Heermann² ist er auf das Vorhandensein labiler Zellschwefelsäureester in der Faser zurückzuführen. Diese zersetzlichen Ester liefern unter gewissen Bedingungen (bei der Weiterbearbeitung, auf dem Lager, beim Transport besonders in tropischen Gegenden usw.) freie Schwefelsäure, welche Glanzlosigkeit, kalkige Stellen, Ent- oder Mißfärbung, sowie vor allem (durch Bildung von Hydrozellulose) ein Mürwerden der Kunstseide verursacht. Der Zusammenhalt der Faser kann soweit zurückgehen, daß die Faser pulverisierbar wird. Solange der Säurefraß noch nicht zur Entwicklung gekommen ist, sondern gewissermaßen als latenter Keim in der Kunstseide schlummert, zeigt die Faser zunächst neutrale Reaktion des wässerigen Auszuges. Erst wenn die Zersetzung eingesetzt hat, die dann, wie durch ein Ferment angeregt, immer weiter um sich frißt, zeigt die Faser mineralsaure Reaktion und Schwefelsäureionen im wässerigen Auszug; auch wird sie in diesem Stadium beim Erhitzen gebräunt oder geschwärzt (karbonisiert). Die quantitative Bestimmung der an Zellulose esterartig gebundenen Schwefelsäure gelingt leicht, indem man die Kunstseide mit verdünnter Salzsäure kocht und die hierbei abgespaltene Schwefelsäure durch Chlorbarium fällt. Da hierbei aber die gesamte Schwefelsäure abgespalten bzw. bestimmt wird, dagegen nicht jede an Zellulose gebundene Schwefelsäure Säurefraß verursacht, kommt diese Bestimmung für die Beurteilung von eingetretenem Säurefraß oder von Säurefraßgefahr praktisch weniger in Frage.

Stabilitätsprobe. Nach Heermann führt man zur Prüfung der Kunstseide die sogenannte Stabilitätsprobe in der Weise aus, daß man die neutral reagierende oder neutral gewaschene, sulfatfreie und wieder getrocknete Kunstseide 1 Std. im Trockenschrank bei 135—140° erhitzt und dann prüft: 1. auf saure bzw. mineralsaure Reaktion der Seide bzw. des wässerigen Auszuges, 2. auf Schwefelsäureionen mit Chlorbariumlösung, 3. auf eingetretene Bräunung oder Schwärzung (Karbonisation). Bei starkem Säurefraß sind alle drei Reaktionen positiv; bei geringem Säurefraß ist der Nachweis der sauren Reaktion mitunter schwierig zu führen (s. w. u. Säuregehalt der Fasern). Gute Nitroside halten die Stabilitätsprobe aus, und es tritt in 1 Std. keine merkliche Bräunung ein. Hält die Kunstseide die Probe nicht aus, wird vor allem freie Schwefelsäure abgespalten, so liegt entweder bereits eingetretener Säurefraß vor (besonders wenn die Faser bereits im unerhitzten Zustande freie Schwefelsäure enthielt), oder die Kunstseide ist säurefraßverdächtig,

¹ Näheres s. Heermann, Mechanisch- und physikalisch-technische Textiluntersuchungen. Berlin: Julius Springer.

² Heermann, Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt 1910, Heft 4. Färb.-Ztg. 1913, Heft 1. Briggs, Färb.-Ztg. 1913, S. 73.

d. h. es liegt die Möglichkeit oder Wahrscheinlichkeit vor, daß die Faser später dem Säurefraß anheimfällt. Insbesondere ist solche Kunstseide für bestimmte Zwecke (z. B. die Luftspitzenfabrikation), bei denen starke Erhitzung stattfindet, ungeeignet. Vergleichsweise kann auch die Festigkeit der Seide im ursprünglichen und erhitzten Zustande geprüft werden, ohne daß dadurch bündige Schlüsse auf das Vorhandensein zersetzlicher Schwefelsäureverbindungen gezogen werden können (s. a. w. bei Kraiss).

In neuerer Zeit ist die Ausführungsart der Stabilitätsprobe Gegenstand lebhafter Diskussionen gewesen. So empfiehlt Ristenpart¹ auf Grund seiner Versuche zur sichereren Erfassung zersetzlicher Zellulose-schwefelsäure die verschärfte Stabilitätsprobe. Diese besteht darin, daß man die Kunstseide zunächst mit 1proz. Essigsäure tränkt, mindestens 24 Std. an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur hängen läßt und dann erst 1 Std. bei 135—140° erhitzt. Stadlinger² verwirft seinerseits diese verschärfte Probe als zu weitgehend, da nach seinen Versuchen auch einwandfreie Nitroseide Säurefraß vortäuscht; er schlägt eine $\frac{1}{4}$ std. Erhitzung der Seide vor, die vorher nach Ristenpart mit 1proz. Essigsäure behandelt und 24 Std. hängen gelassen wurde, und zwar eine Erhitzung auf nur 127° (statt, wie bisher, auf 135—140°).

Die Nachprüfung dieser Verfahren durch Kraiss³ hat keine endgültige Klärung der Frage herbeigeführt. Kraiss stellte u. a. fest, daß sich bei den verschiedenen Ausführungsformen Widersprüche ergeben, insbesondere beim Vergleich der Festigkeits- und Dehnungseigenschaften der ursprünglichen und erhitzten Proben. Des weiteren machte Kraiss die Beobachtung, daß auch die Viskoseseiden bei der Stabilitätsprobe in ihren Festigkeits-Dehnungseigenschaften erheblich leiden, während die Kupferseiden gegen Erhitzung fast ganz unempfindlich sind. Nach Kraiss liefert deshalb ein starker Verlust an Festigkeit und Dehnung sowie starke Vergilbung der Nitroseide durch die Stabilitätsprobe noch keinen Beweis dafür, daß die Kunstseide Schwefelsäure abspaltet; vielmehr kann sich der Zellstoff selbst, ebenso wie bei Viskoseseide, durch die Erhitzung in den angegebenen Eigenschaften wesentlich verändern.

Wollschädigung.

Etwaige Wollschädigung wird in der Regel mikroskopisch oder durch dynamometrische Vergleichsversuche erwiesen⁴. Über zwei chemisch-analytische Methoden berichtet Becke⁵.

1. Das eine Verfahren besteht in der Untersuchung der Bearbeitungsbäder auf gelöste Eiweißsubstanz und ist bereits unter Faserschwächung bei der Chromkalibeizung der Wolle erwähnt worden (s. S. 191). Kertesz⁶ prüft einen Wollstoff auf etwaige Schädigung in der Weise, daß er ein Stoffmuster von 4—5 cm Länge und 2—3 cm Breite nach gutem Netzen im Reagenzglas mit 10 ccm Sodalösung 1:100 übergießt, bei 60—65° 1 Std. stehen läßt, die Sodalösung möglichst vollständig ab-

¹ Ristenpart, Mell. Textilb. 1926, S. 774, 950; Ztschr. ges. Text. 1926, S. 438, 702; Leipz. Mon. Text. 1928, S. 301.

² Stadlinger, Mell. Textilb. 1926, S. 685, 770, 861; Kunstseide 1926, S. 214.

³ Kraiss, Leipz. Mon. Text. 1928, S. 114, 257. Textile Forschung 1928, S. 4.

⁴ Näheres s. Heermann, Mechanisch- und physikalisch-technische Textiluntersuchungen.

⁵ Becke, Färb.-Ztg. 1912, S. 45 u. 305; 1919, S. 101, 116, 128.

⁶ Kertesz, Ztschr. ang. Chem. 1919, S. 169.

gießt und mit 10 ccm n. Natronlauge und 2 ccm Kupfervitriollösung versetzt. Nach einiger Zeit zeigt sich bei schadhafte Wollen die violette Färbung, Biuretreaktion, die skalenmäßig verglichen werden kann. Auch bei Seide tritt die Reaktion auf. Außerdem wird nach Kertesz geschädigte Wolle in essigsäurem Bade bei 50° mit Methylenblau viel stärker angefärbt als gesunde, intakte Wolle.

2. Das andere Verfahren von Becke besteht in der Prüfung der Wollfaser selbst in bezug auf Schwefelabspaltung aus der Wollsubstanz. Es gibt also unmittelbar Auskunft darüber, ob und in welchem Maße eine Zerstörung der schwefelhaltigen Wollsubstanz unter Bildung leicht abspaltbarer Schwefelverbindungen eingetreten ist. Behandelt man nach Becke intakte Wolle in einem heißen Bade, das Zinnsalz enthält und mit Essigsäure angesäuert ist, so bleibt die Wolle ungefärbt bzw. ungebräunt. War die Wolle aber vorher durch Alkalien oder sonstige Einflüsse angegriffen, so färbt sich die Wolle im Zinnsalz-Essigsäurebade um so intensiver braun, je stärker die Wolle angegriffen war. (Bleiazetat gibt nach Becke eine ähnliche Reaktion, aber weniger klar und abgestuft.) Die Reaktion wird so ausgeführt, daß die zu untersuchenden Wollproben, z. B. in Mengen von 5 g, in 200 ccm Bad, das 10% Essigsäure und 5—10% Zinnsalz vom Gewicht der Wolle enthält, bei 90—95° im Wasserbade $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Std. behandelt werden. Die Stärke der Braunfärbung gibt Aufschluß über den Grad der Wollschädigung. Die Reaktion tritt auch dann noch ein, wenn die Wolle nach der schädigenden Behandlung gespült und sogar sauer gekocht worden ist. Nach Beckes Ansicht könnte auf eine solche Wollschädigung zum Teil auch das bekannte Anlaufen (s. a. S. 421) von Silber und unechtem Gold durch Wollstoffe zurückzuführen sein. Es sei noch bemerkt, daß auf diese Weise nicht jede Wollschädigung nachweisbar ist, da je nach der Art der schädigenden Einflüsse in der Wolle scheinbar verschiedene Molekülgruppen angegriffen werden können. Tritt die Reaktion jedoch im positiven Sinne ein, so kann die Wollschädigung als erwiesen angesehen werden.

Auf Grund seiner umfangreichen Versuche kommt Becke bezüglich des Wertes seiner zwei Prüfverfahren (s. o. 1. und 2.) und der Wollschädigung durch chemische Bearbeitung zu folgenden Schlüssen. Die Zinnsalzreaktion (2) gibt nur einseitig den Grad der etwaigen Wollschädigung lediglich durch Alkalien an. Schädigungen durch andere Stoffe werden durch diese Reaktion nicht nachgewiesen. Die Biuretreaktion (1) liefert genaue zahlenmäßige Angaben über die Menge der gelösten Wollsubstanz ganz allgemein. Zwischen Substanzverlust und Festigkeitsrückgang besteht eine eindeutige Beziehung, so daß die Biuretreaktion eine geeignete Ergänzung der Festigkeitsprüfung sein kann. Doch ist die Biuretreaktion verlässlicher, da sie eindeutig ist und mechanische Nebeneinflüsse ausgeschlossen sind wie bei der Festigkeitsprüfung, wo z. B. durch Verfilzung des Materials während einer Behandlung Werte erhalten werden können, die irrtümlicherweise auf Wollschädigung statt auf die Nebeneinflüsse mechanischer Natur zurückgeführt werden können. — Entgegen der meist vertretenen Ansicht findet Becke, daß nicht nur verdünnte Schwefelsäure, sondern auch Bisulfat und Glaubersalz insofern ungünstig auf die Wollfaser einwirken, als durch sie eine erhöhte Angreifbarkeit der Wolle durch Wasser, Seife, Soda, Lauge usw. hervorgerufen wird. Während Säure-, besonders Schwefelsäurebehandlung eine ausgesprochene Alkaliempfindlichkeit der Wolle hervorruft, verursacht Alkalibehandlung der Wolle (in mäßigen Grenzen) keine Säureempfindlichkeit der Wolle.

3. Allwördensche oder Elastikumreaktion. v. Allwörden¹ machte die interessante Beobachtung, daß sich gesunde (entfettete) Wollen von stark angegriffenen dadurch unterscheiden, daß erstere, mit Chlorwasser² befeuchtet und unter dem Mikroskop untersucht, nach kurzer Zeit eine eigenartige Quellungserscheinung unter Bildung von Bläschen, Perlen oder ganzen Perlenschnüren zeigen, während alkalisch behandelte Wollen diese Reaktion nicht mehr zeigen. Die diese Reaktion bedingende Substanz nannte er Elastikum und die Reaktion selbst Elastikumreaktion. v. Allwörden benutzt Chlorwasser (gesättigtes Chlorwasser mit 1—2 T. dest. Wasser verdünnt). Naumann³ empfiehlt die Verdünnung des gesättigten Chlorwassers mit dem gleichen Volumen Wasser (1:1). Nach ihm soll das Chlorwasser im Dunkeln aufbewahrt werden und nicht älter als 8 Tage sein. Herbig⁴ hat beobachtet, daß die Reaktion mit gesättigtem Bromwasser zwar etwas langsamer (in 15 Min.), aber viel deutlicher und schärfer verläuft als mit Chlorwasser, zum Teil weil das Bromwasser die Faser gelb färbt, während die heraus-tretenden Perlen ungefärbt bleiben und sich deshalb besser abheben. Nach Kraus und Waentig⁵ ist hingegen Chlorwasser vorzuziehen, weil Bromwasser mitunter versagt und eine Färbung der Faser, wie sie v. Allwörden bereits vorgeschlagen hatte, primär erzeugt werden kann. Nach dem Entdecker der Reaktion ist diese auf ein der Wolle eingelagertes Kohlenhydrat, nach den Versuchen von Kraus und Waentig dagegen auf eine schwefelhaltige, eiweißartige Verbindung (Fibrillensubstanz oder eine zwischen Fibrillen und Epithel befindliche Substanz) zurückzuführen. Weitere theoretische Betrachtungen über das Zustandekommen der Reaktion finden sich bei R. O. Herzog und Mark⁶. In neuerer Zeit hat besonders noch A. Herzog⁷ die sichtbaren Veränderungen der Wolle durch Chlor mikroskopisch genau studiert.

Die ursprünglich von verschiedenen Beobachtern gemeldete Unsicherheit der Reaktion ist u. a. durch Naumann, der an 16 von verschiedenen Schafsorten stammenden Rohwollen Versuche vornahm, behoben worden. Nach dessen Ergebnissen ist die Reaktion ein allgemeines Merkmal der Schafwolle, sofern sie nicht durch die Einwirkung von Alkali oder eine scharfe Dekatur (bei etwa 2 $\frac{1}{2}$ at.) verringert oder ganz aufgehoben worden ist. Die Alkaliwirkung nimmt mit steigender Konzentration und besonders Temperatur zu; die Grenze liegt z. B. bei 10proz. Soda-lösung bei 35 $^{\circ}$, bei einer 0,1proz. Natronlauge bei 40—50 $^{\circ}$. Saure Bäder sind ohne Einfluß; erst beim Färben in neutralem Bade (z. B. Glaubersalzbade) beginnt ein geringes Nachlassen. Das Maximum der Bläschen- oder Perlenbildung liegt in der Mitte des Haares, das Minimum an der

¹ v. Allwörden, Ztschr. ang. Chem. 1916, S. 77; 1917, S. 125 u. 297.

² Nach Trotmann greift freies Chlor die Wolle stärker an als unterchlorige Säure.

³ Naumann, Ztschr. ang. Chem. 1917, S. 135, 297, 305.

⁴ Herbig, Ztschr. ang. Chem. 1919, S. 120.

⁵ Kraus und Waentig, Ztschr. ang. Chem. 1920, S. 65.

⁶ R. O. Herzog und Mark, Beiträge zur Kenntnis der Wolle und ihrer Bearbeitung. S. a. Spöttel, Mell. Textilb. 1925, S. 359, 439, 605.

⁷ A. Herzog, Mell. Textilb. 1928, S. 33.

Haarspitze. Der etwaige Fettgehalt der Wolle beeinträchtigt erheblich die Reaktion; organische Fettlösungsmittel, wie Benzol u. a. m., beeinflussen die Reaktion nicht.

Was den eigentlichen Zusammenhang zwischen der Reaktion und den guten Eigenschaften der Wolle betrifft, so darf dieser heute noch nicht überschätzt werden, bevor nicht völlige Klarheit hierüber herrscht. Der positive oder negative Ausfall der Elastikumreaktion allein besagt nach Naumanns Versuchen noch nichts für die Güte der Wolle. Das, was die Elastikumreaktion zeigen kann, ist nur der Nachweis der Überschreitung einer bestimmten Grenze in bezug auf Alkalität und Temperatur der Behandlungsbäder bzw. auf Druckdämpfung. Das würde aber die Elastikumreaktion für die Untersuchung der Wolle in der Praxis nicht wertlos machen; denn auf jeden Fall besitzt man in dieser Reaktion die Möglichkeit, nachträglich bei einer Wolle eine starke Alkaliwirkung als wahrscheinlich festzustellen. Die Untersuchung gewinnt an Wert, wenn gleichzeitig das Rohmaterial zur Vergleichsprüfung herangezogen wird und nicht zu kurze Wollen zur Verfügung stehen. In diesem Sinne dürfte die Untersuchung der Wolle auf die Elastikumreaktion in Wollbetrieben wohl lohnend sein und unter Umständen wertvolle Aufschlüsse über etwa begangene Fehler geben. Bei einiger Übung ist die Reaktion schnell und sicher auszuführen.

Außer Schafwolle geben nach Kraus und Waentig auch die anderen Tier- und Pelzhaare (z. B. von Hund, Kuh, Kaninchen, Steinmarder usw.) die Elastikumreaktion. Bei Federn versagt sie.

4. Erwähnt sei noch die von Sauer gegebene Anregung zur Bestimmung des löslichen Stickstoffs¹ in Wollen. Er hat festgestellt, daß sich die Wollsubstanz durch längere Sonnenbelichtung insofern verändert, als sie im ursprünglichen Zustande eine geringere Menge von in alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung löslichen Stickstoffverbindungen enthält als nach längerer Sonnenwirkung (sonnenkranke Wollen). Gefärbte Wollen sind gegen Sonnenbelichtung widerstandsfähiger als ungefärbte. So fand Sauer in zwei Versuchen bei gefärbter Wolle (a) einerseits und bei ungefärbter Wolle (b) andererseits nach viermonatiger Sonnenwirkung folgende Werte:

a) unbelichtet 17,9%, belichtet 26%,

b) unbelichtet 13,3%, belichtet 44,5% vom Gesamtstickstoff der Wolle an löslichen Stickstoffverbindungen. Allgemeingültige Schlüsse auf die Schädigung der Wolle durch Sonnenbelichtung können indes aus diesen Einzelbestimmungen nicht gezogen werden.

5. Diazoreaktion von Pauly², von Mark und Brunswik³ weiter entwickelt. Die Paulysche Diazoreaktion fußt letzten Endes auch auf dem Vorhandensein oder Fehlen des Elastikums oder der Kittsubstanz

¹ Sauer, Ztschr. ang. Chem. 1916, S. 424.

² Pauly, Ztschr. physiol. Chem. 1904, S. 508; Pauly und Binz, Ztschr. Farb. u. Textilind. 1904, S. 373. S. a. Everest und Hall, Journ. Soc. Dyers & Col. 1923, S. 47.

³ H. Mark, Beiträge zur Kenntnis der Wolle und ihrer Bearbeitung (1925, Bornträger).

zwischen den Schuppen der Wollfaser. Sie ist indessen erheblich genauer als die Allwördensche Reaktion, gestattet eine bessere quantitative Schätzung und Beurteilung der Schäden infolge Auftretens von abgestuften Färbungen von orangegelb bis tiefblutrot. Fettreste beeinflussen nicht die Reaktion, und endlich zeigt die Reaktion nicht nur Alkali- und gröbere Säureschädigungen, sondern auch lokale, mechanische Verletzungen der Wollfaser an. In chemischem Sinne besteht sie in dem Nachweis von freigelegtem Tyrosin in der Wollfaser, das mit sodaalkalischer Diazobenzolsulfosäure rot reagiert.

Bereitung des Reagens. 2 g Sulfanilsäure, mit 3 ccm Wasser und 2 ccm konzentrierter Salzsäure suspendiert, werden mit 1 g Natriumnitrit, in 2 ccm Wasser gelöst, vorsichtig diazotiert. Die sich hierbei bildende Diazobenzolsulfosäure wird leicht gewaschen und auf dem Filter gesammelt; schließlich wird sie durch Übergießen mit 10proz. Sodalösung in Lösung gebracht. Das so hergestellte Reagens ist leicht zersetzlich (mitunter schon in wenigen Min.), so daß stets frisch hergestellte Lösungen verwendet werden müssen, was bei Serienversuchen sehr unbequem ist. Die zu prüfende Wollprobe wird nach dem Entfetten mit dem Reagens übergossen; die Reaktion tritt gegebenenfalls sofort ein.

Chemisch intakte Wolle zeigt mit dem Reagens nur an mechanisch verletzten Stellen (Schnittenden, Rissen o. dgl.) tiefrote Färbung, im übrigen bleibt die Wolle farblos. Alkalis- oder Säureschädigung der Wolle bewirken jedoch sofortiges Rotwerden der betreffenden Wollhaare bzw. der örtlich beschädigten Stellen. Der Grad der Schädigung kann mikroskopisch recht genau nach der Tiefe und der Verbreitung der Rotfärbung innerhalb des Materials geschätzt werden. Je nach dem Grade der Wollschädigung durch Alkali oder Säure tritt orangegelbe, hellrosa bis tiefblutrote Färbung auf. Intakte Faser bleibt selbst nach $\frac{1}{2}$ std. Einwirkung ungefärbt (außer den Schnittenden u. dgl.).

6. Baumwollrotfärbverfahren nach Sieber¹. Sieber versuchte die schnell zersetzliche Diazolösung von Pauly durch eine haltbare Verbindung zu ersetzen und stellte im Laufe seiner Versuche fest, daß sich für die Unterscheidung von intakter von beschädigter Wolle eine Lösung von Baumwollrot 10B (Benzopurpurin), 1 g im Liter, eignet. Man kocht die Probe mit dieser Farbstofflösung ohne sonstige Zusätze wenige Min., kocht wiederholt erschöpfend mit Wasser aus, bis die Faser kein gefärbtes Wasser mehr liefert und vergleicht die so erhaltenen Färbungen untereinander. Nach Sieber werden die Versuche dann zeigen:

a) Rohe Wollfasern, mit Äther entfettet und mit Wasser ausgewaschen, zeigen nur an den Stellen rote bis rosa Färbung (je nach dem Grade der Verletzung), wo sie mechanisch geschädigt waren (Schnittenden, Risse, Knicke u. dgl.).

b) Mit 5proz. Sodalösung, $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Std. bei 50—60° behandelte Wolle zeigte nach dem Waschen (wie bei der Diazoreaktion nach Pauly) auf

¹ Sieber, Mell. Textilb. 1928, S. 326.

kurze oder längere Strecken Rotfärbungen in allen Schattierungen von rosa bis dunkelrot, je nach dem Grade der örtlichen Faserschädigung.

c) Mit 5proz. Schwefelsäure getränkte, abgepreßte, 1 Std. bei 80⁰ getrocknete und dann neutralgewaschene Wolle zeigte je nach dem Grade der Schädigung die gleichen Rosa- bis Rottöne.

Nach Sieber ist das Verfahren sehr empfindlich und zeigt deutlich die Gradationen und Lokalisationen der Faserschädigungen, mechanischen und chemischen. Der Verlauf kann mikroskopisch genau verfolgt werden; bei größeren Proben sind die Erscheinungen auch makroskopisch verfolgbar. Auch im ultravioletten Licht treten charakteristische Unterschiede auf.

Kronacher und Lodemann verwenden an Stelle von Baumwollrot Methylenblau.

Kertes z hat gefunden, daß geschädigte Wolle in mit Essigsäure angesäuertem Methylenblaubade bei 50⁰ viel stärker angefärbt wird als gesunde Wolle¹. Über die Bichromat- und Phosphorwolframsäureproben s. H. Mark a. a. O. S. 39—40. Lichtgeschädigte Wolle wird durch ammoniakalische Silberlösung geschwärzt.

Aus der Färberei, Appretur usw. stammende Bestandteile und Rückstände auf der Faser.

Fettgehalt. Der Fettgehalt gefärbter Textilstoffe ist sehr schwankend und gibt im Überschuß leicht Veranlassung zu verschiedenerlei Unzuträglichkeiten (Fettflecke, Durchschlagen, Fettsäurenebel, übler Geruch usw.). Unter „Fett“ versteht König alle aus der wasserfreien Substanz durch wasserfreien Äthyläther ausziehbaren, bei 1std. Trocknen im Wasserdampftrockenschrank nicht flüchtigen Bestandteile. Die Bestimmung des „Fettgehaltes“ geschieht nach dieser Begriffsbestimmung in der Weise, daß das vorgetrocknete Material, etwa 5—10 g, im Soxhletapparat oder einem diesem ähnlichen Apparat erschöpfend mit Äther ausgezogen, der Auszug vom Äther durch Verdunsten befreit und der Rückstand 1 Std. bei etwa 95—100⁰ getrocknet wird. Der Fettgehalt wird schließlich auf das Ausgangsgewicht der Probe bei 65% Luftfeuchtigkeit (nicht auf das Trockengewicht) berechnet. Anstatt Äther wird häufig auch Benzin bzw. Petroleumäther oder auch Schwefelkohlenstoff, Benzol oder ein chlorierter Kohlenwasserstoff (Tetrachlorkohlenstoff, S.P. 77⁰, Chloroform, S.P. 61⁰, Dichloräthylen, S.P. 55⁰) verwendet. Die drei letzteren Extraktionsmittel zeichnen sich dadurch aus, daß sie nicht feuergefährlich sind. Der Extrakt wird, gegebenenfalls nach vorausgegangenem Filtrieren und Auswaschen des Filters mit dem jeweiligen Lösungsmittel, erst auf dem Soxhletapparat und dem Dampfbade abdestilliert und zuletzt im Trockenschrank bei 90—100⁰ getrocknet. Je nach der Natur der vorhandenen Fettstoffe wird hierbei bis zur Konstanz oder nur bis zur annähernden Konstanz getrocknet (s. a. u. Seifen). Falls nicht in einer flachen Schale, sondern im Soxhletkölbchen oder Becherglas abgedampft und getrocknet wird, ist zeitweiliges Einblasen von Luft

¹ Kertes z, Ztschr. ang. Chem. 1919, S. 168.

zur Entfernung der sich beim Abkühlen sonst wieder kondensierenden und das Gewicht vermehrenden Dämpfe unerlässlich.

Hierzu ist zu bemerken, daß, streng genommen, nicht alles „Fett“ ist, was mit Äther oder den sonstigen Fettlösungsmitteln ausziehbar ist, da sich außer eigentlichem Fett auch Wachse, Harze, Kalkseifen u. ä. in denselben mehr oder weniger lösen. In bestimmten Fällen wird es darauf ankommen, das eigentliche Fett (Neutralfett, Fettsäuren) von anderen in Fettlösungsmitteln löslichen Stoffen besonders zu trennen oder zu differenzieren (s. u. Fetten und Seifen).

Kalkseifen. Die Kalkseifen, die in der Textilprüfung mitunter eine große Rolle spielen, verhalten sich je nach Art ihrer Fettsäuren gegenüber verschiedenen Fettlösungsmitteln sehr verschieden. Die Angaben in der Literatur sind deshalb auch vielfach einander widersprechend. Nach den Versuchen von Salm und Prager¹ sind die Kalkseifen (mit Ausnahme der leicht löslichen Rizinusölkalkseife) am schwersten löslich in Azeton. Äther und zum Teil Benzin und Schwefelkohlenstoff haben dagegen ein hohes Lösungsvermögen gegenüber bestimmten — aber nicht allen — Kalkseifen, z. B. den Klauenöl- und Leinölkalkseifen. Da Klauenöl fast reines Triolein ist, so bestätigt sich dadurch die Angabe in der Literatur, daß Kalziumoleat ätherlöslich ist. Das beste Lösungsvermögen gegenüber fast allen Kalkseifen zeigen indes Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Behufs Trennung vom Neutralfett sind die Versuchsmaterialien deshalb nicht mit Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Benzin oder Schwefelkohlenstoff, sondern mit Azeton (außer bei Gegenwart von Rizinusölkalkseifen) zu extrahieren. Sollen aber Neutralfette mit den Kalkseifen zusammen erfaßt werden, so bedient man sich am besten des Benzols oder des Tetrachlorkohlenstoffs als Lösungsmittel. In diesen Lösungsmitteln tritt bei gewöhnlicher Temperatur zum Teil nur eine Verquellung der Kalkseifen ein, und nur bei höherer Temperatur sind sie fast völlig löslich. Man verwendet deshalb nicht den üblichen Soxhletkolben (Extraktion mit abgekühltem oder kaltem Lösungsmittel), sondern lieber den Bessonkolben (Extraktion mit warmem Lösungsmittel). Da die Feuchtigkeit der Kalkseifen ihre Löslichkeit merklich herabsetzt, muß das Versuchsmaterial zweckmäßig vorher bei 95—100° vorgetrocknet werden. Gilt es also, das Fett und die Kalkseifen gesondert zu bestimmen, so würde es sich nach den Versuchen von Salm und Prager empfehlen: 1. das eigentliche Fett durch Extraktion mit Azeton im Soxhletapparat und dann 2. die Kalkseifen durch Extraktion mit Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff im Bessonkolben zu bestimmen und beide einzeln zur Wägung zu bringen. Die so getrennt erhaltenen Kalkseifen können nach Belieben weiter mit Salzsäure o. ä. zersetzt und die Fettsäuren untersucht werden. Wengleich dieses Verfahren nach Salm und Prager dem alten Fahrionschen² vorzuziehen ist, so braucht man sich nicht zu verhehlen, daß es nur Annäherungswerte geben dürfte, die jedoch für die meisten Zwecke der technischen Analyse ausreichen.

¹ Salm und Prager, Chem.-Ztg. 1918, S. 463.

² Fahrion, Chem. Ztg. 1899, S. 452; s. a. Lunge-Berl.

Auch ist der Weg gangbar, erst die Fette durch Extraktion mit kaltem Azeton zu entfernen, dann die Kalkseifen auf dem Versuchsmaterial selbst mit Säure zu zersetzen, die freien Fettsäuren nach geeigneter Trocknung auszuziehen und näher zu untersuchen.

Zinkseifen. Nicht selten kommen auch Zinkseifenniederschläge (meist in Verbindung mit Kalkseifen) in der Ware vor, die meist aus verzinkten Gefäßen, Rohrleitungen u. dgl. herrühren. Zinkseifenflecke sind äußerlich von Kalkseifenflecken nicht zu unterscheiden. Man kann das Zink auf üblichem analytischem Wege nachweisen, doch sind die vorhandenen Mengen oft so klein, daß der analytische Weg versagt. Zum Nachweis geringer Mengen von Zinkseifen gibt Kehren¹ folgende scharfe Mikroreaktion auf der Faser an.

Nach den Versuchen von Kehren läßt sich nach der Reaktion noch eine Menge von 0,0014 g Zinkoxyd in 100 ccm Lösung nachweisen, nach seinen Schätzungen noch etwa 0,000014 g Zinkoxyd im Zinkseifenfleck.

Kehren lehnt sich an den mikrochemischen Nachweis von Zink nach Cone und Cady² an. Letztere Autoren geben zu der zu untersuchenden Lösung erst 5 Tropfen einer Diphenylaminazetatlösung (1 g Diphenylamin in 100 ccm Eisessig gelöst) und dann 5 Tropfen einer 0,5proz. wässerigen Ferrizyankaliumlösung. Bei Gegenwart von Zink entsteht, je nach vorhandener Menge, eine dunkelbraune, grüne oder rötlichschwarze Trübung. Die Reaktion soll empfindlicher sein als die bekannte Kobalt-Zinkatreaktion und ist auch für kolorimetrische Bestimmungen von Zink verwendbar.

Kehren will nun die scharfe eisessigsäure Lösung vermeiden und arbeitet in modifizierter Weise, indem er 1 g Diphenylamin in 60—80 ccm 96proz. Alkohol löst und mit 10proz. Essigsäure auf 100 ccm auffüllt, jedoch nicht bis zur Ausfällung von Diphenylamin. Eine kleine Trübung wird durch Alkoholzusatz wieder beseitigt. Betupft man nun Zinkseifenflecke nacheinander mit dieser Diphenylaminlösung und dann mit 0,5proz. Ferrizyankaliumlösung, so tritt bei Gegenwart von Zink sofort eine violette bis schwarze Färbung, bzw. eine entsprechende farbige Umrandung der Flecke auf. Die Entfernung der Färbung erfolgt am einfachsten durch Auswaschen mit Wasser, dann durch kurze Behandlung mit 10proz. Ammoniak und nochmaliges Auswaschen. — Kalkseifen verhalten sich bei dieser Probe indifferent; auch gleichzeitig vorhandenes Eisen stört nicht. Eine Täuschung durch Eisen erscheint schon wegen der äußerlich sichtbaren Gelbfärbung von Eisenflecken ausgeschlossen, zumal Eisenflecke sonst auch leicht nachweisbar sind.

Seifengehalt. Die Seife wird mit heißem, dest. Wasser von der Faser abgelöst, die wässrige Lösung mit verdünnter Säure zersetzt und die freigemachte Fettsäure wie bei Seifen (s. d.) ermittelt. Kalk-, Eisen-, Zink-, Magnesiaseifen usw. sind wasserunlöslich; sie werden durch verdünnte, heiße Säuren auf der Faser zersetzt.

Säure- und Alkaligehalt. Bei erheblichen Mengen Säure oder Alkali auf der Faser genügt ein wiederholtes Auslaugen oder Auskochen einer

¹ Kehren, Mell. Textilb. 1928, S. 687.

² Cone und Cady, Chem. Trade Journ. & chem. engineer. 1928, S. 10.

Probe des Versuchsmaterials mit wenig dest. Wasser, Vereinigung der Auszüge unter kräftigem Ausdrücken des Musters und Prüfung derselben 1. auf saure oder alkalische Reaktion mit empfindlichem Lackmus- und Kongopapier, 2. auf Art und Menge der Säure oder des Alkalis nach bekannten, allgemeinen Verfahren (Titration mit $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{100}$ n. Alkali bzw. Säure usw.). Noch einfacher gestaltet sich der qualitative Nachweis durch festes Anpressen von Indikatorenpapier an die schwach durchfeuchtete Ware, eventuell zwischen zwei sauberen Glasplatten oder durch längere Zeit hindurch unter der Presse. Bläuing von Kongorotpapier ist immer im hohen Grade verdächtig. Wertvolle Dienste dürfte auch oft die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration des wässerigen Auszuges leisten (s. S. 7).

Infolge der großen Säure- und Alkaliadsorption durch die pflanzlichen und tierischen Fasern gelingt es aber auf diese Weise nicht mit Sicherheit, geringe Mengen oder Spuren von Säure bzw. Alkali nachzuweisen. Selbst mehrtägiges Auslaugen oder Wässern der Proben in dest. Wasser vermag den Fasern nicht die letzten Spuren der adsorbierten Säuren oder Alkalien zu entziehen. Bei einer gewissen Mindestmenge gelingt der Säurenachweis noch eben, wenn der wässrige Auszug (da es sich fast ausschließlich um nichtflüchtige Stoffe wie Schwefelsäure handelt) auf dem Wasserbade bis zum letzten Tropfen eingengt und die Reaktion mit diesem konzentrierten Tropfen ausgeführt wird (Lackmus- oder Kongopapier, Schwefelsäurereaktion mit Chlorbarium usw.). Die letzten Spuren lassen sich aber auch auf diese Weise nicht nachweisen, und man ist gezwungen, die Reaktion mit dem Versuchsmaterial selbst auszuführen.

Zänker und Schnabel¹ verfahren beim Nachweis von Säurespuren in Baumwolle in der Weise, daß sie eine kleine Probe von 2—3 g in einer Platinschale zunächst stark anfeuchten und dann auf dem Wasserbade soweit eindampfen, daß unter der Presse auf einem mit der Probe stark zusammengepreßten Stückchen trockenen, violetten Lackmuspapiers (oder besser Lackmusseide)² gerade noch ein feuchter Rand entsteht. (Die Ware ist dann bis zu einem Wassergehalt von knapp 50% des Warengewichtes eingetrocknet.) Unter der Presse findet nach einiger Zeit Ausgleich der Flüssigkeit und damit der Säuremengen zwischen Papier und Baumwollfaser statt. Auf solche Weise konnten noch Spuren von 0,01% Schwefelsäure vom Gewicht der Faser deutlich nachgewiesen werden, während für den Nachweis im wässerigen Auszuge der doppelte Säuregehalt erforderlich war. Bei so geringen Mengen sind nebenbei stets Blindversuche mit dest. Wasser auszuführen. An Stelle der Presse kann zweckmäßig auch ein mittelheißes Bügeleisen benutzt werden. Diese Ausführung erfordert Berücksichtigung etwaiger Farbveränderung des Lackmuspapiers durch heißes Bügeln. Parallelversuche mit säurefreier Faser sind auch hier geboten. Philippe³ bestimmt kleine Mengen von Schwefelsäure im Wolltuch durch Ausziehen mit Ammoniak. Das

¹ Zänker und Schnabel, Färb.-Ztg. 1913, S. 260.

² Emich, Die Mikrochemie S. 48 und Monatshefte für Chemie 1901, S. 670; 1902, S. 76. ³ Philippe, nach Chem. Ztg. 1918, S. 184.

gebildete Ammonsulfat wird mit Wasser ausgezogen und die Schwefelsäure in bekannter Weise mit Chlorbarium bestimmt. Vor der Extraktion muß man sich aber von der Abwesenheit löslicher Sulfate überzeugen.

Gefärbte Proben erschweren den Säurenachweis wegen des etwaigen Abfärbens auf das Indikatorenpapier unter Umständen sehr erheblich; auch ist hier wegen der Möglichkeit irrtümlicher Schlüsse besondere Vorsicht geboten. Die Befeuchtung wird in solchen Fällen vorteilhafter mit säurefreiem Alkohol oder Äther vorgenommen.

Krais und Biltz weisen Säuren in Kunstseiden mit Hilfe von Kongopapier nach¹. Nach ihren Versuchen lassen sich noch sehr schwache Säuren, wie z. B. eine Milchsäurelösung mit 0,01 g Milchsäure im Liter mit Kongopapier nachweisen.

Alkali in Wolle weisen Hirst und King² nach, indem sie eine gewogene Probe in eine wässrige Emulsion von Terephthalsäure einlegen, wobei das gesamte Alkali (auch Soda und Seife) als terephthalsaures Natron in Lösung geht. In dieser wird das Alkali titrimetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt. Säure in Wolle wird umgekehrt durch Behandlung der Wolle mit $n/10$ Terephthalatlösung bei 60°, 3 Std. und Abfiltrieren der nahezu unlöslichen Terephthalsäure bestimmt. Das überschüssige Terephthalat wird mit überschüssiger $n/10$ Schwefelsäure zersetzt und die restierende Schwefelsäure mit $n/10$ Natronlauge zurücktitriert.

Schließlich kann das Versuchsmaterial auch in Wasser eingetragen und mit $1/10$ — $1/100$ n. Säure oder Alkali bis zum Neutralpunkt titriert werden. Weniger empfehlenswert ist es, die Probe in eine gemessene Menge $1/10$ — $1/100$ n. Säure oder Alkali einzutragen (z. B. das Eintragen tierischer Fasern in Alkali) und den Überschuß zurückzutitrieren. Die direkte Titration der Faser ist aber nur dort zulässig, wo das Vorhandensein sonstiger Stoffe, die Alkali oder Säure binden (Bildung basischer Salze usw.), ausgeschlossen ist. Mit Rücksicht auf den allmählich vor sich gehenden Faserabbau durch Säuren und Alkalien ist die Endreaktion selten scharf. Es bedarf deshalb für diese Versuche einer gewissen Übung; ebenso sind Blindversuche mit reiner, säurefreier Faser zu empfehlen. In den meisten Fällen handelt es sich um den Nachweis freier Schwefelsäure, die unter Umständen auch durch einen Karbonisationsversuch (Erhitzen im Trockenschrank auf 105—110°) nachweisbar ist (s. w. u.).

Handelt es sich darum, zu ermitteln, ob die vorhandene Menge sauer reagierender Stoffe eine Faserschwächung verursachen kann, so wird zweckmäßig ein technischer Versuch folgender Art ausgeführt. Ein Strängchen reinen Baumwollgarnes wird in den zu prüfenden Stoff eingewickelt oder es werden, wenn es sich um Garn handelt, beide Stränge miteinander verflochten und an mehreren Stellen mit Baumwollfäden fest zusammengebunden. Zwecks gleichmäßiger Verteilung der Säure wird dann das Bündel 2—3mal angefeuchtet und jedesmal auf dem Wasserbade wieder getrocknet. Schließlich wird das Ganze 3 Std. auf 110° C

¹ Kraiss und Biltz, Leipz. Mon. Text. 1925, S. 354.

² Hirst und King, Journ. Text. Inst. 1926, T. 94, nach Mell. Textilb. 1927, S. 290.

im Trockenschranke erhitzt und dann das reine Baumwollgarn auf Festigkeit geprüft. Aus dem etwaigen Festigkeitsrückgang des letzteren (gegenüber der ursprünglichen Festigkeit) geht hervor, ob die zu untersuchende Probe faserschwächende Stoffe enthalten hatte. Nebenher wird ein Blindversuch mit dem reinen Baumwollgarn allein ausgeführt und der hierbei etwa beobachtete Festigkeitsrückgang als Korrektur angebracht. Das Verfahren soll sehr empfindlich sein und jede Verwechslung mit unschädlichen organischen Säuren und mit unschädlichen mineralsauren Salzen ausschließen¹.

Aktives Chlor, aktiver Sauerstoff. Der Nachweis von Rückständen von aktivem Chlor und Sauerstoff (von Bleichereien, Wäschereien u. ä. herrührend) gelingt nur ausnahmsweise, da selbst bei außer Frage stehender Überbleichung und Chlorbeschädigung Rückstände dieser Art nur selten in der Faser zurückbleiben und, falls sie ursprünglich zurückgeblieben waren, innerhalb kurzer Zeit nicht mehr nachweisbar sind. Am leichtesten gelingt der Nachweis in Wäschestücken, und zwar besonders zwischen den Nähten in den Doppellagen des Stoffes, in den sogenannten Hals-, Ärmelbündchen u. ä., wo sich die Rückstände der vollständigen Auswaschung am leichtesten entziehen können. Nach Herbig² sollen sie sich noch innerhalb 3 Wochen nachweisen lassen können. Der Nachweis geschieht durch Aufdrücken von Jodkaliumstärkepapier auf mineralsauer angefeuchtete Ware oder durch Einlegen von verdächtigen Abschnitten oder Eintauchen verdächtiger Stellen in mineralsaure Jodzinkstärkelösung. Ist aktives Chlor oder aktiver Sauerstoff vorhanden, so tritt entweder durchweg oder stellenweise, auch punktförmig, Blaufärbung ein. Seltener dient zum Nachweis solcher Rückstände Diphenylaminschwefelsäure. In mit Antichlor sachgemäß behandelter Ware läßt sich aktives Chlor naturgemäß nicht mehr nachweisen.

Sulfidartige Schwefelverbindungen. Diese werden entweder nach allgemein analytischen Verfahren oder durch technische Wickelversuche nachgewiesen: Im ersteren Falle verfährt man z. B. nach Becke (s. u. Wollschädigung), indem man das Versuchsmaterial mit essigsaurer Zinnsalzlösung behandelt und etwaige Bräunung feststellt. Dunkel gefärbte Stoffe suspendiert man im Reagenzglas in Wasser, erwärmt mit verdünnter Salzsäure und prüft den etwa entweichenden Schwefelwasserstoff mit Bleipapier, das über der erwärmten Flüssigkeit angebracht wird (s. a. Schwefelnachweis in Viskoseseide S. 31).

Wickelversuche. Die technischen Wickelversuche führt man in der Weise aus, daß man Abschnitte der Probe zwischen je zwei Stücke Blattsilber und unechtes Blattgold legt und dann zwischen zwei Glasplatten unter geringem Druck in einem Exsikkator oder unter einer luftdicht abgeschlossenen Glasglocke aufbewahrt. Nach 24 Std., 3, 8, 14 Tagen usw. wird festgestellt, ob eine Bräunung oder Schwärzung bzw. sonstige Mißfärbung des Blattmetalls (Grünfärbung des unechten Blattgoldes deutet auf Säure) eingetreten ist. Sulfidartige Verbindungen in nennenswerten Mengen verursachen in der Regel innerhalb weniger Tage

¹ Vgl. a. Zänker und Schnabel, Färb.-Ztg. 1914, S. 310.

² Herbig, Färb.-Ztg. 1913, S. 201.

deutliche Bräunung des Blattsilbers. Ist in 2—4 Wochen keine Reaktion eingetreten, so sind sulfidartige Verunreinigungen in direkt wirkender Form als nicht vorhanden anzunehmen. In besonderen Fällen können die zu untersuchenden Stoffe vor dem Einbetten in Blattmetal mit Wasser oder verdünnter Säure schwach angefeuchtet oder angedämpft werden. Nach Becke (s. u. Wollschädigung) ist es nicht ausgeschlossen, daß das Anlaufen von Metall zum Teil auch auf die Zersetzung der Wollsubstanz selbst zurückzuführen ist¹.

Wie bereits angedeutet, geben die Wickelversuche unter Umständen auch Aufschluß über das Vorhandensein von Säuren in der Faser (Grünanlaufen von unechtem Blattgold) u. ä.

Beizen auf der Faser. Die auf der Faser fixierten Beizen können mineralischer oder organischer Natur sein. Erstere sind vorwaltend; von letzteren sind hauptsächlich die Gerbsäure und die Ölsäurebeize von Bedeutung. Die mineralischen Beizen sind in der Regel glühbeständig, ein Teil derselben geht beim Glühen in eine höhere Oxydationsstufe über (Eisen-, Zinnoxidbeizen). Ein allgemeiner Weg, die Beizen durch Extraktion von der Faser abzulösen und so zu bestimmen, existiert nicht; diese Methode bietet nur in einzelnen Fällen Vorteile. Dagegen bildet die Veraschung der Faser und die Untersuchung der Asche mit wenigen Ausnahmen ein allgemeines Mittel, die mineralischen Beizen schnell aufzufinden.

Veraschungsverfahren. Eine — für quantitative Bestimmungen genau abgewogene — Probe des Versuchsmaterials wird im Porzellantiegel über dem Bunsenbrenner verbrannt, gut durchgeglüht, nach dem Erkalten gewogen und der Aschengehalt berechnet. Die Verwendung von Platintiegeln verbietet sich in gewissen Fällen (Zinnoxid, Phosphorsäure). Aus dem Aussehen der Asche ergeben sich bereits zum Teil Anhaltspunkte über die Natur der angewandten Beizen: Eisenverbindungen färben die Asche gelb bis rötlichbraun, Chromoxyd gelblich- bis bläulichgrün, Kupfer- und Manganaschen bräunlichschwarz, Zinn-, Tonerde-, Kieselsäure-, Kalkbeizen liefern eine weiße Asche. Mit der Auffindung dieser Grundelemente sind bereits wertvolle Fingerzeige gegeben; die Form der angewandten Beizen und die Hilfsmittel zu ihrer Fixierung sind damit aber noch nicht erwiesen.

Die Asche wird nach allgemeinen analytischen Grundsätzen² untersucht. Man löst oder versucht die Asche in verdünnter oder stärkerer Säure (Eisen-, Tonerde-, Chromoxydbeizen), in verdünnter heißer Salpetersäure (Blei-, Kupferverbindungen), in Königswasser (Antimonverbindungen) usw. zu lösen und die Bestandteile weiter durch Gruppenfällungen oder Einzelreaktionen zu bestimmen. Säureunlösliche Asche deutet auf Zinnoxid und Kieselsäure; sie wird durch Natriumsuperoxyd, Schwefel-Sodamischung usw. aufgeschlossen und weiter untersucht. Sehr gute Dienste bei der Aschenuntersuchung leistet auch die Mikroanalyse vor dem Lötrohr (Zinn-, Bleinachweis u. a. m.) und am Platindraht

¹ S. a. Heermann, Über das Anlaufen von Goldfäden in Stickereien und Geweben. Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt 1910, Hft. 1.

² S. z. B. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie.

(Kupfer-, Eisen-, Kieselsäurenachweis usw.). Bis auf seltenere Fälle (Zink, Nickel, Kobalt, Kadmium, Titan usw.) kommen als wichtigste mineralische Grundstoffe bei der Untersuchung von Aschen in Betracht: Antimon, Zinn, (Blei), Kupfer, Eisen, (Mangan), Chrom, Aluminium, sowie von fest fixierten Säuren die Kieselsäure und die Phosphorsäure.

Nachstehend seien einige besondere Gesichtspunkte und Spezialverfahren bei der Untersuchung der Faserstoffe auf Beizen erwähnt.

Eisen. Das Eisen ist in der Asche stets in Oxydform vorhanden. Es kann gleichwohl von einer angewandten Oxydulbeize oder von Berlinerblau herrühren. Der Nachweis, daß eine Oxydulbeize beim Färben angewandt worden ist, läßt sich nur ausnahmsweise mit Sicherheit erbringen, da die Oxydation der Oxydulbeize in die oxydische Form oft schon in der Färberei (wenigstens zum Teil) und später auf der Faser stattfindet oder stattfinden kann. Hinzu kommt, daß sich das Eisen meist in Verbindung mit Gerbstoffen oder mit Blauholz befindet, was den Nachweis noch weiter erschwert.

Holzessigsäures Eisenoxydul auf Seidenschwarz weist Ristenpart¹ wie folgt nach. Man erhitzt etwa $\frac{1}{2}$ g der Probe mit 10—20 ccm einer $\frac{1}{2}$ proz. wässerigen oder alkoholischen Salzsäure im Reagenzglas zum Kochen. Der Auszug wird abgekühlt, etwa auf das fünffache Volumen mit Wasser verdünnt und mit einem Tropfen Ferrozyankaliumlösung versetzt. Tritt keine Grün- bis Blaufärbung ein, so ist kein holzsaures Eisen angewandt worden; liefert die Probe dagegen ein positives Ergebnis, so kann das nachgewiesene Eisen von holzsaurem Eisen herrühren. Es muß von holzsaurem Eisen herrühren, wenn gleichzeitig Berlinerblau auf der Faser vorhanden ist (s. w. u.). Ein färberischer Nachweis besteht nach Ristenpart darin, daß man die Seidenprobe $\frac{1}{2}$ Std. bei Siedetemperatur in Blauholzseifenlösung behandelt. War die betreffende Seide mit holzsaurem Eisen gebeizt, so wird sie nach dem Auswaschen und Trocknen, mit einem unbehandelten Fitzen desselben Musters verglichen, einen Farbumschlag über Violett- nach Blau- und schließlich Grünschwartz aufweisen. Mit Eisenbeize gebeizte Seide wird im Farbton immer tiefer und gelbstichiger.

Berlinerblau (meist auf Seidenschwarz) ist leicht nachweisbar. Man befreit die Faser gegebenenfalls zunächst mit verdünnter Salzsäure von dem Überschuß des Farbstoffs (Blauholz) und schüttelt dann eine Probe mit n. Lauge oder n. Sodalösung warm bis heiß etwa $\frac{1}{2}$ Min. um. Die abgekühlte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und mit einem Tropfen Ferrisalzlösung versetzt. War Berlinerblau auf der Faser, so bildet sich dieses hierbei wieder, und es entsteht Blaufärbung oder -fällung.

Zinnoxidulverbindungen auf der Faser bzw. deren Anwendung sind nicht immer als solche nachweisbar. Bei hellen Färbungen gelingt mitunter der Nachweis nach Gnehm, indem man die Faser mit Quecksilberchloridlösung behandelt, dann gut wäscht und Schwefelwasserstoffgas aussetzt. Bei Gegenwart von Zinnoxidulsalz findet Bräunung der Faser durch gebildetes Quecksilbersulfür statt.

¹ Ristenpart, Färb.-Ztg. 1909, S. 45.

Zur quantitativen Chrombestimmung wird die Asche mit der zehnfachen Menge Kaliumchlorat-Soda (2:3) geschmolzen und die Chromatlösung nach einer der bereits besprochenen Methoden untersucht (s. u. Chrombestimmung). In einfacher Weise kann Chrom von Eisen und anderen Metalloxyden getrennt werden, indem die Asche mit 10proz. Natronlauge unter Zusatz von festem Natriumperborat oder -peroxyd mehrere Min. gekocht wird, wobei das Chromoxyd in Chromat übergeführt wird und in Lösung geht, während das Eisen ungelöst bleibt und nach Verdünnung durch Filtration getrennt werden kann. Von besonderen Fällen abgesehen, ist bei einem Chromoxydgehalt der Wollfaser von 1,5—3% ein Vorbeizverfahren, bei 0,5—1% Chromoxyd Nachchromierung der Färbung anzunehmen. In Grenzfällen ist ein Urteil auf Grund des Chromgehaltes unsicher.

Antimon weist man schnell nach, indem man die Asche der Probe mit etwas Zinkstaub auf einem Platinblech vermischt und mit verdünnter Salzsäure befeuchtet. Bei Gegenwart von Antimon entsteht sofort ein schwarzer Fleck auf dem Platinblech.

v. Fellenberg¹ weist Antimon qualitativ nach, indem er 0,5 g der Probe mit 1 cc konzentrierter Salzsäure befeuchtet, mit 3 cc Wasser kurze Zeit kocht, auf 10—15 cc verdünnt, aufkocht, die Flüssigkeit abgießt, nahezu neutralisiert und mit Schwefelwasserstoffgas sättigt. Der Niederschlag wird mit $\frac{1}{2}$ cc Salzsäure (1:3) aufgekocht und mit einem Stückchen Zinn in einer Platinschale behandelt. Bei Gegenwart von Antimon zeigt sich ein bald kräftiger werdender, dunkler Fleck. 0,1 g eines Tuches mit 0,05% Antimon gab in 5 Min. Andeutungen eines Fleckes, der nach 10 Min. deutlicher wurde. Nachweis bis zu 0,05 mg Sb. — Für die quantitative Antimonbestimmung verwendet v. Fellenberg 5 g Stoff, der mit konzentrierter Schwefelsäure, Kaliumsulfat und später mit rauchender Salpetersäure im Kjeldahl-Kolben vollständig verbrannt wird. Nach Zusatz von 20 cc Wasser wird bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt und mit Natronlauge (1:2) gegen Phenolphthalein neutralisiert. Die schwach alkalische Lösung wird mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff heiß gefällt. Der gesammelte Niederschlag wird in Wasser verteilt und nochmals mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Ist die Fällung rein orange, so wird mit etwa 0,1 g Jodkalium und der dreifachen Menge rauchender Salzsäure 1 Min. nahezu auf Siedetemperatur erhitzt. Die schwach verdünnte Flüssigkeit wird mit etwas Stärke versetzt und mit n/50 Thiosulfatlösung entfärbt. Nach Zusatz von 5 bis 10 cc 10proz. Seignettesalzlösung wird mit 10proz. Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert, mit Salzsäure gerade angesäuert und nach Zugabe von 10—15 cc 2proz. Natriumbicarbonatlösung mit n/50 Jodlösung auf Blau titriert. Ein dunkel gefärbter Niederschlag muß erst vom Blei oder Kupfer durch doppeltes Ausziehen mit frischem Schwefelammonium und Wiederfällung mit Salzsäure befreit werden. Antimonfreie Proben verbrauchen 0,1—0,2 cc n/50 Jodlösung. Bei so geringem Jodverbrauch ist die titrierte Lösung deshalb nach Zusatz von $\frac{1}{3}$ Salzsäure mit Zinn auf Platin qualitativ auf Antimon zu prüfen. Der Verfasser fand auf Kunstseiden am häufigsten und die größten Mengen Antimon (bis 0,3% Sb), auf Baumwollgarn etwa 0,15%, auf Baumwollgeweben 0,05—0,12% Sb.

Kupfer. Geringe Mengen von Kupfer (s. a. u. Kupferseide S. 30) werden in der Lösung in bekannter Weise mit Hilfe von Ferrozyankalium (rotbraune Fällung), Ammoniak (blaue Lösung) oder durch Niederschlagung von metallischem Kupfer aus schwach salzsaurer Lösung auf einem polierten Eisennagel o. ä. nachgewiesen. Edge² hat gefunden, daß

¹ v. Fellenberg, Chem.-Ztg. Rep. 1917, S. 255. Mitt. Schweiz. Ges.-Amt 1916, S. 75. ² Edge, Journ. Soc. Dy. & Col. 1914.

geringe Spuren von Kupfer, die durch obige Hilfsmittel nicht mehr nachweisbar sind, durch kupferempfindliche Farbstoffe nachgewiesen werden können. Zu letzteren gehören u. a.: Säure-Alizarinviolett N, Cypergrün und Diamantgrün 3 G. Werden z. B. Stoffe, die geringe Kupferverunreinigungen (Kupferflecke) enthalten, mit diesen Farbstoffen behandelt, so zeigen die Kupferflecke die Nüance der nachgekupferten Färbung, während die kupferfreien Stellen den Ton der nicht nachgekupferten Färbungen aufweisen.

Über die Bestimmung von Zinnoxid, Phosphorsäure und Kieselsäure s. u. Seidenschwerung.

Ölsäurebeize kommt meist bei Rotfärbungen (Türkischrot in Verbindung mit Tonerde, Pararot) vor. Die Beize wird durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die sich ausscheidende Fettsäure, die oft nur spurenweise auftritt, ausgeäthert. Bei einiger Übung kann man meist bereits am Geruch der Dämpfe, die beim Kochen mit verdünnter Säure entweichen, die Anwesenheit von Ölsäure erkennen.

Tanninbeize. Der Nachweis von Tannin auf der Faser gestaltet sich mitunter sehr schwierig. In vereinzelt Fällen gelingt es, durch Abkochen mit dest. Wasser soviel Gerbsäure, die auf der Faser in ungebundenem Zustande zugegen war, in Lösung zu bringen, daß Schwarz- oder Dunkelfärbung mit einem Tropfen Ferrisalzlösung eintritt. In den meisten Fällen muß vorsichtig mit verdünnter Salzsäure behandelt, mit Äther extrahiert und der Ätherrückstand mit Ferrisalz geprüft werden. In manchen Fällen gelingt auch der Nachweis durch abwechselnde Behandlung mit 5proz. Essigsäure und 2proz. Sodalösung, vorsichtige Neutralisation der Auszüge und Versetzung mit Eisenoxidsalzlösung. Keine günstigeren Ergebnisse werden durch einige andere Gerbstoffreaktionen erhalten, z. B. die Rotbraunfärbung der Gerbsäurelösung mit Bichromaten, die Bildung eines gelben Niederschlages mit Ammoniummolybdatlösung in konzentrierter Chlorammoniumlösung.

Menger¹ weist Gallusgerbsäure auf gefärbten Geweben nach, indem er die Probe kurze Zeit mit 5—10proz. Natronlauge aufkocht, die Brühe abgießt und in 2 T. teilt, von denen er den einen abkühlt, den anderen kurze Zeit wieder kocht. War das Muster mit Tannin präpariert oder waren tanninhaltige Druckfarben zugegen, so soll sich die zuerst abgekühlte Probe rasch färben, während der weiter erhitzte Teil beim Abkühlen nahezu farblos bleiben soll. Die Reaktion versagt indes vielfach bei gefärbtem oder bedrucktem Material durch das Anfärben der Lauge durch abgezogenen Farbstoff.

Gegenüber diesen ziemlich unsicheren Verfahren läßt sich nach Haller² die Orangefärbung zwischen Tannin und Titanchlorid zu einem bequemen und ziemlich sicheren Nachweis der Gerbsäure in Gespinnstfasern verwenden. Versetzt und erhitzt man z. B. eine mit reduzierbaren, z. B. basischen Farbstoffen mit Hilfe von Tannin gefärbte oder bedruckte Probe mit verdünnter Titanchloridlösung zum Kochen, so wird der Farbstoff rasch reduziert und an Stelle der früheren Färbung

¹ Menger, Färb.-Ztg. 1903, S. 435.

² Haller, Chem. Ztg. 1917, S. 859.

tritt die orangefarbene des Titantannates (wobei die ursprüngliche Färbung beim Waschen mehr oder weniger regeneriert werden kann). Bei den schwer oder gar nicht ätzbaren Phthaleinen ist die Anwesenheit von Tannin nach Behandlung mit Titanchloridlösung unzweideutig an der sich nach Orange verändernden Nüance der Färbung zu erkennen. Einen besonderen Wert hat dieses Verfahren nach Haller gegenüber den bisherigen Verfahren bei der Untersuchung kleiner Muster bunt bedruckter Gewebe, bei denen neben basischen auch andere Farbstoffe benutzt worden sind. Durch örtliche und dauernde Fixierung des orangegefärbten Titantannates sind in diesen Fällen die einzelnen Stellen, auf denen Tannin-farbstoffe aufgedruckt waren, sofort deutlich zu erkennen.

Katechu in Monopolschwarzfärbungen von Seide (Zinnphosphat-Blauholz mit oder ohne Katechu) weist Weyrich¹ in der Weise nach, daß er die Seide erst 1 Std. in kalte 10proz. Salzsäure und dann 5 Min. in n. Kalilauge einlegt. Ein kleiner Teil des Kaliauszuges wird mit Salzsäure angesäuert und der entstehende schwarze Niederschlag durch etwas konzentrierte Salzsäure zu einer roten Flüssigkeit gelöst. Diese wird aufgekocht, filtriert und nun mit einigen Tropfen Formaldehyd aufgekocht. War Katechu auf der Seide vorhanden, so entsteht ein gelblicher Niederschlag (das Stiasnysche Kondensationsprodukt von Katechugersäure und Formaldehyd), der durch längeres Kochen noch kräftiger wird und sich beim Stehen zu dicken Flocken zusammenballt. Ist kein Katechu vorhanden, so bleibt die Lösung beim Kochen klar. Zum Nachweis von Katechu in Eisen-Berlinerblau-Schwarz auf Seide ist dieses Verfahren nicht geeignet, da sich die Gerbstoff-Eisenverbindung in dieser Weise nicht von der Faser abziehen läßt.

Appretur und Schlichte auf der Faser. Das Vorhandensein von Appretur und Schlichte in einem Gewebe erkennt man fast immer durch Betupfung einer genetzten Stelle des Gewebes mit verdünnter Jodlösung. Da fast sämtliche Appreturen und Schlichten (insbesondere bei Pflanzenfasern) stärkehaltig sind, tritt durch Jod bei appretierten Geweben eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung der Kette und des Schusses, bei geschlichteter Rohfaser eine entsprechende Färbung nur der Kette des Gewebes ein. Diese Blaufärbung auf Jodzusatz wird auch mit einer wässrigen, abgekühlten Abkochung einer Probe erhalten.

Zur Bestimmung des Appretur- oder Schlichtegehaltes wird eine Probe bei 65% Luftfeuchtigkeit ausgelegt, genau gewogen, entappretiert oder entschlichtet, gut gewaschen, getrocknet, wieder bei 65% Luftfeuchtigkeit ausgelegt und gewogen. Der Gewichtsverlust entspricht dem Appretur- bzw. Schlichtegehalt. Das Abziehen geschah früher, nach eventuellem Entfetten mit Äther oder Benzin, durch nötigenfalls wiederholtes Abkochen mit Seifen-Sodalösung, Inversion der Stärke mit verdünnter Säure o. ä., gründliches Waschen und Handwalken der Probe bis zum Ausbleiben der Jodstärkereaktion. Heute bieten die Diastasepräparate (s. d.) eine bequeme Handhabe, die Appreturstärke in wasserlösliche Verbindungen zu verwandeln und dann auszuwaschen. Schlecht netzende,

¹ Weyrich, Färb.-Ztg. 1915, S. 317.

z. B. stark fetthaltige Ware wird gegebenenfalls vorher entfettet. Die Auflösung der Stärke geschieht in 1—2proz. Lösungen von Diastafors bei 60—70° C. Da Temperaturen über 75° die Wirksamkeit des Diastafors zerstören, darf über diese Temperatur nicht hinausgegangen werden. Nach etwa 1 Istd., unter zeitweiligem, kräftigem Ausdrücken der Probe erfolgter Behandlung in Diastaforslösung wird mit verdünnter Sodalösung gut ausgekocht, gespült, getrocknet, bei normaler Luftfeuchtigkeit¹ ausgelegt und gewogen. Mit der Entfernung der Stärke werden auch etwa vorhandene wasserunlösliche, mineralische Füllstoffe (Schwerspat usw.) mit Unterstützung durch tüchtige Handwalke entfernt. Handelt es sich, wie es meist bei appretierten Stoffen der Fall ist, um pflanzliche Fasern, so können alkalische, heiße Lösungen ohne Bedenken angewandt werden; bei Halbwolle und Halbseide ist Temperatur und Alkaligehalt in mäßigen Grenzen zu halten. Bei wollenen und seidenden Geweben kommen oft stärkefreie Appreturen vor, so daß die Jodreaktion nicht ausschlaggebend ist. Man prüft in solchen Fällen vor allem auch auf Leim und Pflanzenschleime.

Die Bestimmung der Einzelbestandteile bzw. der Zusammensetzung der Appretur geschieht entweder mit Hilfe der Einzelreaktionen (s. S. 308 Tabelle über Appreturmittel) oder nach einem systematischen Analysengang². Die Auffindung sämtlicher Bestandteile einer Appretur, insbesondere auch ihrer Mengenverhältnisse, gehört zu den schwierigsten, textilchemischen Untersuchungen und ist in komplizierteren Fällen überhaupt unmöglich, zumal wenn hieraus die Zusammensetzung der verwendeten Appreturmasse und das in dem Appreturbetriebe angewandte Verfahren hergeleitet werden sollen.

Arsen auf der Faser. Der Arsenfrage kommt heute nicht mehr die frühere Bedeutung zu, da die Farbstoffe heute nahezu alle arsenfrei sind und arsenhaltige Chemikalien in der Textilveredlungsindustrie kaum noch angewandt werden (s. Schwefelsäure, Natronphosphat). Gleichwohl bestehen noch in verschiedenen Ländern die alten, zum Teil abgeänderten Arsengesetze, von denen sich das schwedische Arsengesetz durch besondere Schärfe auszeichnet.

Das Deutsche Arsengesetz (R.G.B. S. 277 vom 5. Juli 1887, Zentralbl. f. d. Deutsche Reich vom 10. April 1888, S. 131) besagt u. a. folgendes:

„§ 7. Zur Herstellung von zum Verkauf bestimmten Möbelstoffen, Teppichen, Stoffen zu Vorhängen oder Bekleidungsgegenständen usw. dürfen Farben, welche Arsen enthalten, nicht verwendet werden. Auf die Verwendung arsenhaltiger Beizen oder Fixierungsmittel zum Zwecke des Färbens oder Bedruckens von Gespinsten oder Geweben findet diese Bestimmung nicht Anwendung. Doch dürfen derartig bearbeitete Gespinnste oder Gewebe zur Herstellung der bezeichneten Gegenstände nicht verwendet werden, wenn sie das Arsen in wasserlöslicher Form oder in solcher Menge enthalten, daß sich in 100 qem des fertigen Gegenstandes mehr als 2 mg Arsen vorfinden.“

¹ Hier gilt sinngemäß das bereits unter Faserbestimmungen Gesagte, daß unter Umständen auch das absolute Trockengewicht ermittelt und die normale Feuchtigkeit zugeschlagen werden kann.

² S. a. Massot, Anleitung zur qualitativen Appretur- und Schlichteanalyse. E. Schmidt, Chem. Ztg. 1912, S. 313.

§ 10. Auf die Verwendung von Farben, welche Arsen nicht als konstituierenden Bestandteil, sondern als Verunreinigung, und zwar höchstens in einer Menge enthalten, welche sich bei den in der Technik gebräuchlichen Darstellungsverfahren nicht vermeiden läßt, finden die Bestimmungen des § 7 nicht Anwendung.“

Die durch das Deutsche Arsengesetz vorgeschriebene Anleitung zur Auffindung und Bestimmung des Arsens lautet:

„a) Man zieht 30 g des zu untersuchenden Gespinnstes oder Gewebes, nachdem man dasselbe zerschnitten hat, 3—4 Stunden lang mit dest. Wasser bei 70—80° C aus, filtriert die Flüssigkeit, wäscht den Rückstand aus, dampft Filtrat und Waschwasser bis auf etwa 25 ccm ein, läßt erkalten, fügt 5 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure hinzu und prüft die Flüssigkeit im Marshschen Apparat unter Anwendung arsenfreien Zinks auf Arsen. Wird ein Arsenspiegel erhalten, so war Arsen in wasserlöslicher Form in dem Gespinnste oder Gewebe vorhanden.

b) Ist der Versuch unter a) negativ ausgefallen, so sind weitere 10 g des Stoffes anzuwenden und dem Flächeninhalte nach zu bestimmen. Bei Gespinnsten ist der Flächeninhalt durch Vergleichung mit einem Gewebe zu ermitteln, welches aus einem gleichartigen Gespinnste derselben Fadenstärke hergestellt ist.

c) Wenn die nach a) und b) erforderlichen Mengen des Gespinnstes oder Gewebes nicht verfügbar gemacht werden können, dürfen die Untersuchungen an geringeren Mengen, sowie im Fall von b) auch an einem Teile des nach a) untersuchten, mit Wasser ausgezogenen, wieder getrockneten Stoffes vorgenommen werden.

d) Das Gespinnst oder Gewebe ist in kleine Stücke zu zerschneiden, welche in eine tubulierte Retorte aus Kaliglas von etwa 400 ccm Inhalt zu bringen und mit 100 ccm reiner Salzsäure von 1,19 spez. Gew. zu übergießen sind. Der Hals der Retorte sei ausgezogen und im stumpfen Winkel gebogen. Man stellt dieselbe so, daß der an den Bauch stoßende Teil des Halses schief aufwärts, der andere Teil etwas schräg abwärts gerichtet ist. Letzteren schiebt man in die Kühlröhre eines Liebig'schen Kühlapparates und schließt die Berührungsstelle mit einem Stück Kautschukschlauch. Die Kühlröhre führt man luftdicht in eine tubulierte Vorlage von etwa 500 ccm Inhalt. Die Vorlage wird mit etwas 200 ccm Wasser beschickt und, um sie abzukühlen, in eine mit kaltem Wasser gefüllte Schale eingetaucht. Den Tubus der Vorlage verbindet man in geeigneter Weise mit einer mit Wasser beschickten Péligotschen Röhre.

e) Nach Ablauf von etwa 1 Std. bringt man 5 ccm einer aus Kristallen bereiteten kaltgesättigten Lösung von arsenfreiem Eisenchlorür in die Retorte und erhitzt deren Inhalt. Nachdem der überschüssige Chlorwasserstoff entwichen, steigert man die Temperatur, so daß die Flüssigkeit ins Kochen kommt, und destilliert bis der Inhalt stärker zu steigen beginnt. Man läßt jetzt erkalten, bringt nochmals 50 ccm der Salzsäure von 1,19 spez. Gew. in die Retorte und destilliert in gleicher Weise ab.

f) Die durch organische Substanzen braun gefärbte Flüssigkeit in der Vorlage vereinigt man mit dem Inhalt der Péligotschen Röhre, verdünnt mit dest. Wasser auf etwa 600—700 ccm und leitet, anfangs unter Erwärmen, dann in der Kälte, reines Schwefelwasserstoffgas ein.

g) Nach 12 Std. filtriert man den braunen, zum Teil oder ganz aus organischen Substanzen bestehenden Niederschlag auf einem Asbestfilter ab, welches man durch entsprechendes Einlegen von Asbest in einen Trichter, dessen Röhre mit einem Glashahn versehen ist, hergestellt hat. Nach kurzem Auswaschen des Niederschlages schließt man den Hahn und behandelt den Niederschlag in dem Trichter unter Bedecken mit einer Glasplatte oder einem Uhrglas mit wenigen Kubikzentimetern Bromsalzsäure, welche durch Auflösen von Brom in Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 hergestellt worden ist. Nach etwa $\frac{1}{2}$ std. Einwirkung läßt man die Lösung durch Öffnen des Hahns in den Füllungskolben abfließen, an dessen Wänden häufig noch geringe Anteile des Schwefelwasserstoffniederschlags haften. Den Rückstand auf dem Asbestfilter wäscht man mit Salzsäure (1,19 spez. Gew.) aus.

h) In dem Kolben versetzt man die Flüssigkeit wieder mit überschüssigem Eisenchlorür und bringt den Kolbeninhalt unter Nachspülen mit Salzsäure (1,19

spez. Gew.) in eine entsprechend kleinere Retorte eines zweiten, im übrigen des unter d) beschriebenen gleichen Destillierapparates, destilliert, wie unter e) angegeben, ziemlich weit ab, läßt erkalten, bringt nochmals 50 ccm Salzsäure (1,19 spez. Gew.) in die Retorte und destilliert wieder ab.

i) Das Destillat ist jetzt in der Regel wasserhell. Man verdünnt es mit dest. Wasser auf etwa 700 ccm, leitet Schwefelwasserstoff, wie unter f) angegeben, ein, filtriert nach 12 Std. das etwa niedergefallene dreifache Schwefelarsen auf einem, nacheinander mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol ausgewaschenen, bei 110° C getrockneten und gewogenen Filterchen ab, wäscht den Rückstand auf dem Filter erst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol, mit erwärmtem Schwefelkohlenstoff und schließlich wieder mit absolutem Alkohol aus, trocknet bei 110° C und wägt.

k) Man berechnet aus dem erhaltenen, dreifachen Schwefelarsen die Menge des Arsens und ermittelt unter Berücksichtigung des nach b) festgestellten Flächeninhaltes der Probe, die auf 100 qcm des Gespinnstes oder Gewebes entfallende Arsenmenge.“

Die Bestimmungen des Schwedischen Arsengesetzes (Nachtrag vom 18. Nov. 1892) sind in neuerer Zeit gemildert worden.

Nach den Untersuchungen von Hanke lieferten von 106 verschiedenen Rohwollen des Handels (also von ungefärbten Wollen bereits) im Sinne des alten Schwedischen Gesetzes 51% einen undurchsichtigen, 30,2% einen durchsichtigen und nur 18,8% überhaupt keinen Arsenspiegel. Zur Bildung eines undurchsichtigen oder teilweise undurchsichtigen Spiegels genügen nach Hanke sowie nach Ulzer¹ etwa 0,2 mg, eines durchsichtigen Spiegels etwa 0,1 mg arsenige Säure. Das Arsen in der Rohwolle ist größtenteils auf arsenhaltige Unzeieferrmittel, die beim lebenden Schaf zur Anwendung gelangen, zurückzuführen.

Bestimmung der Seiden-Erschwerung.

Nachweis der Seiden-Erschwerung. Da die meisten Seidenerschwerungen, wenigstens zum Teil, mineralischer Natur sind, werden sie bereits durch Veraschen der Seide erkannt. Geringe Mengen mineralischer Rückstände (0,5—1%) rühren von dem natürlichen Aschengehalt der Seide her; auch hinterlassen Eisen-, Chrom- usw. Beizungen, die nicht zur Erschwerung zu rechnen sind, geringere Aschenrückstände. Rein pflanzliche Erschwerung, die jedoch nur selten vorkommt, enthält an Stelle erheblichen Aschengehaltes Gerbsäure. Diese wird in bereits besprochener Weise mit Eisenchlorid o. dgl. nachgewiesen (s. S. 230). Zucker- und Leimerschwerungen kommen heute kaum vor; ihr Nachweis gelingt gegebenenfalls leicht im wässrigen Auszuge der Probe. Zucker wird durch einige Min. langes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure invertiert und reduziert dann Fehlingsche Lösung. Leim wird durch Tanninlösung oder Quecksilberchlorid gefällt.

Ist die Asche der Seide deutlich grün, so enthält sie Chrombeize; ist sie hellbraun bis gelblich, so liegt oft Nachbehandlung mit Eisenoxydulsalzen vor oder kombinierte Zinn-Eisenerschwerung, ist die Asche rotbraun, so ist Eisenbeize, eventuell mit Zinnsalzen vorhanden. Schwere weiße Asche deutet auf Zinnphosphatsilikat-, Tonerdesilikat- und ähnliche Erschwerung, bei schwarzen Seiden kann in diesem Falle Zinnphosphatgerbstofferschwerung vorliegen. Über die quantitative Bestimmung der einzelnen Erschwerungsstoffe s. w. u.

¹ Näheres s. Ulzer, V. Intern. Kongr. f. angew. Chem. 1903, Bd. II, S. 967.

Technische Bezeichnung der Erschwerungshöhe. Bei der Angabe der Erschwerungshöhe oder der Charge geht man in der Technik der Seidenfärberei vom lufttrockenen Rohgewicht, dem sogenannten Parigewicht aus und gibt die Charge, d. i. den Gewichtszuwachs, in Prozenten dieses Rohgewichtes an. Liegt eine Färbung bzw. Erschwerung vor, die das Rohgewicht nicht erreicht, so spricht man von einer Erschwerung unter pari („u. p.“), überschreitet das Gewicht der erschweren Seide das Rohgewicht, so spricht man von einer Erschwerung über pari („ü. p.“). Ergeben also z. B. je 100 kg lufttrockene Rohseide 90 kg, 150 kg, 250 kg gefärbte Seide, so liegen Erschwerungen von 10% u. p. (oder auch 90% u. p. genannt), 50% ü. p. und 150% ü. p. vor. Der natürliche Abkochverlust (der Bastgehalt) der Seide wird hierbei also als Verlust gebucht. Da von lufttrockenem Rohgewicht ausgegangen wird, ist dem Feuchtigkeitsgehalt der Seide Rechnung zu tragen. Man setzt hier allgemein die im Rohseidenhandel als gesetzlich eingeführte Feuchtigkeit von 11 T. auf 100 T. absolut trockene Seide ein. Diese sogenannte „Reprise“ von 11 T. auf 100 T. Trockenseide entspricht einem Feuchtigkeitsgehalt von 9,91% (9,91 T. Feuchtigkeit in 100 T. normallufttrockener Seide). Bei Strangerschwerung sind Kette und Schuß zu trennen und gesondert zu untersuchen, da sie meist verschieden hoch erschwert sind. Bei Stückererschwerung kann das Gewebe ohne Trennung in Kette und Schuß untersucht werden.

Da der Bastgehalt einer zur Untersuchung gelangenden, erschweren Seide meist nicht bekannt, andererseits auch bei verschiedenen Seiden schwankend ist, so ist je nach Art der Seide ein mittlerer Wahrscheinlichkeitswert für den Bastgehalt einzusetzen. Durch das Einsetzen dieses, nicht kontrollierbaren Faktors können Fehler in der Berechnung der Erschwerung entstehen, d. h. in dem unbekanntem Faktor „Bast“ liegt eine Fehlerquelle, die die Genauigkeit der Untersuchung vermindert. Doch sind diese Abweichungen praktisch meist nicht von großem Belang. Für italienische weiße Seide setzt man bei genauen Berechnungen einen Bastverlust von 21,5% ein, für italienische gelbe Seide 24%, für Japanseide 20%, für Chinaseiden 24% (weiße) und 25% (gelbe Seide), für Kantonseide 24%, für Schappe $4\frac{1}{2}\%$. Ist die Herkunft nicht bekannt, so gibt man zweckmäßig die Grenzwerte, entsprechend 20 und 24% Bast, an. Ristenpart rechnet für Organzinsen 25%, für Trameseiden 20% Bast, indem er, dem Hauptverbrauch entsprechend, im ersten Falle gelbe, italienische Seide, im zweiten Fall weiße Japanseide zugrunde legt. Sisley empfiehlt die einheitliche Einsetzung von 25% Bastgehalt. Bei Soupleseiden rechnet man zweckmäßig mit einem stattgehabten Bastverlust von 5—7%.

Bestimmungsmethoden. Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Erschwerung kann man in drei Klassen teilen: 1. Die Stickstoffmethode, 2. die Abziehmethode, 3. die Aschenmethode. Die erste besteht in der Bestimmung des Stickstoffgehaltes und Umrechnung desselben in den Fibroingehalt. Bei den Abziehmethode wird die gesamte Erschwerung abgezogen und das zurückgebliebene Fibroin direkt zur Wägung gebracht. Bei der Aschenmethode

wird die Erschwerung aus dem Aschengehalt berechnet. Nachstehend seien die wichtigsten Arbeitsverfahren besprochen: 1. Die Stickstoffmethode für Schwarz und Farbig, 2a. die Abziehmethode mit Flußsäure für Farbig, 2b. die Abziehmethode mit Salzsäure-Kalilauge für Schwarz und 3. die Aschenmethode.

Höchste analytische Genauigkeit ist bei keiner der Methoden zu erwarten, da mit einem oder mehreren unbekanntem Faktoren (Bastgehalt, Stickstoffgehalt) operiert wird. Eine Genauigkeit bis zu 5% ist als gut, eine solche von 5—10% als technisch ausreichend zu bezeichnen.

Berechnung der Erschwerung. Der Stickstoffgehalt der trockenen Seide, mit 5,455 multipliziert, ergibt den Gehalt an absolut trockenem Fibroin (f). $\text{Fibroin (f) + Serizin (s) = absolut trockene Rohseide (r)}$. $r + 11\% = \text{lufttrockene Rohseide (R)}$. Beträgt die Einwage der erschweren, lufttrockenen Seide = p Gramm, so ist die Erschwerung in Prozenten $= \frac{(p-R) 100}{R}$. Eine sich ergebende positive Zahl bedeutet eine Erschwerung über pari, eine negative Zahl eine Erschwerung unter pari.

Seidentiter. Im Anschluß an die Bestimmung der Erschwerung wird oft auch der Titer der Seide annähernd bestimmt. Unter dem internationalen oder legalen Deniertiter der Naturseide versteht man das Gewicht von 9000 m Fadenlänge in Grammen (Anzahl von deniers [= 0,05 g] in 450 m Länge). Die entschwerte Seide von einer bestimmten Länge wird gewogen und ihr Gewicht auf 9000 m Länge umgerechnet. Beispiel: 30 m wogen nach der Entschwerung und Draufrechnung von Bast und Normalfeuchtigkeit = 0,06 g Rohseide. 9000 m würden also 18 g wiegen oder der Titer der Rohseide beträgt = 18 deniers. Die Länge von 30 m wird z. B. erhalten durch Ausriffeln von 200 Fäden in einer Richtung eines Stoffstückchens, das 5 cm breit und 15 cm lang ist und 40 Fäden pro Zentimeter enthält¹.

1. Bestimmung der Erschwerung nach der Stickstoffmethode.

(Für Färbungen jeder Art.)

Die Stickstoffmethode ist für Erschwerungen jeder Art, farbige und Schwarzfärbungen, geeignet. Sie erfordert jedoch geübtes, analytisches Arbeiten und mehr Zeitaufwand als die Abziehmethode. Man ist deshalb von diesem Verfahren in letzter Zeit immer mehr abgegangen.

Der Stickstoffgehalt des reinen, trockenen Seidenfibroins wird in der Literatur verschieden angegeben (17,4—18,9%). Bisher wurde er fast allgemein nach Steiger und Grünberg² zu 18,33% angenommen (Sisley befürwortet die Annahme von 18,4%). Auf Grund dieser Zahl sind auch die Steiger-Grünberg'schen Tabellen berechnet worden (s. w. u.). Ist nun der Stickstoffgehalt einer Seide ermittelt, so berechnet sich hieraus direkt der Seiden- oder Fibroingehalt, da 1 T. Stickstoff = 5,455 T. wasserfreies Fibroin entspricht. Nach neueren Untersuchungen von Weltzien³ kann dieser Stickstoffgehalt aber nicht immer als sichere Grundlage dienen, insbesondere nicht bei Krepptoffen. Bei Krepptoffen fand Weltzien im Mittel nur 17,7% Stickstoff. Durch die Unsicherheit dieses Umrechnungs-

¹ Näheres s. Heermann, Mechanisch- und physikalisch-technische Textiluntersuchungen.

² Steiger und Grünberg, Qualitativer und quantitativer Nachweis der Seidenchargen. Zürich 1897.

³ Weltzien, Seide 1927, S. 28, 64; Mell. Textilb. 1927, S. 157.

faktors, dann auch durch die sonstigen zahlreichen Umrechnungen leidet die Genauigkeit des Stickstoffverfahrens mitunter nicht unerheblich. Hinzukommt, daß die Ausführung der Stickstoffbestimmung mühsam und zeitraubend ist.

Zu bemerken ist noch, daß für genaue Resultate auch der Feuchtigkeitsgehalt der erschweren Seiden, ebenso wie bei der Stickstoffbestimmung an unerschweren Seiden, bestimmt werden muß, um den Stickstoffgehalt auf absolut trockenes Fibroin berechnen zu können. Ferner ist bei der Stickstoffmethode jeglicher Fremdstickstoff (von Farbstoffen, Ammoniumsalsen, Leim, Berlinerblau, Seidenbast u. dgl. herrührend) vorher sorgfältig zu entfernen, was das Verfahren weiterhin kompliziert und unsicher macht.

Ausführung. 1—2 g der lufttrockenen¹ (möglichst bei 65% Luftfeuchtigkeit ausgelegten), gefärbten bzw. erschweren Seide werden genau abgewogen und hierauf vom Fremdstickstoff befreit. Sisley behandelt zu diesem Zweck erst a) 10 Min. kochend in 25proz. Essigsäure (nur bei mit Formaldehyd behandelter Seide erforderlich), spült, b) behandelt dann 10 Min. bei 50° in 3proz. Trinatriumphosphatlösung (nur bei schwarzer Seide zur Entfernung des Berlinerblaus erforderlich), spült wieder und c) kocht mehrmals im Seifenbad (3proz. Seifenlösung mit 0,2% Soda) 20 Min. ab, spült, reinigt gründlich und trocknet schließlich. An Stelle des Trinatriumphosphats kann auch verdünnte Sodalösung oder kalte verdünnte Natron- oder Kalilauge verwendet werden. Etwaigen Bast entfernt Ristenpart ohne merkliche Schädigung des Fibroins durch 5 Min. langes Bewegen in kalter n. Kalilauge. Zum Abziehen von Blauholzfarbstoff (was zwar, da er kein Stickstoffträger ist, nicht erforderlich ist) eignet sich 1proz. heiße, alkoholische Salzsäure. Zur Erleichterung des nachfolgenden Aufschließens kann man noch weitgehender reinigen bzw. entschweren (z. B. mit Flußsäure); doch ist dieses stets mit Rücksicht auf etwaige Fibroinverluste mit Vorsicht auszuführen.

Das Aufschließen oder Kjeldahlisieren der so vom Fremdstickstoff befreiten und vorbereiteten, wieder getrockneten Probe geschieht in einem der zahlreichen Kjeldahlapparate unter gut wirkendem Abzug². Man verwendet entweder einen kleineren Aufschlußkolben aus gutem Jenenser Glas und füllt später quantitativ in einen größeren Destillationskolben um, oder man verwendet letzteren gleich zum Aufschließen und verdünnt vorsichtig nach dem Aufschließen. Zum Aufschließen verwendet man a) nach Sisley am vorteilhaftesten 20 g konzentrierte Schwefelsäure, 10 g Kaliumsulfat und etwa 0,5 g entwässertes Kupfervitriol, b) nach Steiger und Grünberg am besten konzentrierte Schwefelsäure, etwas Kaliumpermanganat und entwässertes Kupfervitriol, oder c) nach dem allgemeinen Verfahren Schwefelphosphorsäure und etwas metallisches Quecksilber. Man erhitzt erst langsam über freier Flamme auf dem Drahtnetz, dann schneller zum Kochen, bis die anfangs schwarze Lösung hellgelb geworden ist. Nach Sisley ist der Prozeß in 20—30 Min. beendet, nach sonstigen Vorschriften dauert er bis zu einigen Std. Die abgekühlte Lösung wird gegebenenfalls in einen mit 300—400 ccm Wasser versehenen Destillationskolben von etwa 1 l übertragen, zur Ausfällung des Quecksilbers mit 10 ccm einer 4proz. Kaliumsulfidlösung versetzt und unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln mit Ätznatron (etwa 50 ccm einer konzentrierten Natronlauge) übersättigt; schließlich werden in eine mit 25 ccm n. Schwefelsäure beschickte Vorlage in etwa 1 Std. 50—100 ccm abdestilliert, bis im Destillat kein Ammoniak mehr nachweisbar ist. Gegen das lästige Stoßen beim Destillieren schützt man sich in bekannter Weise durch Zugabe von Bimsstein, Platindraht o. ä. Nach beendeter Destillation wird die Vorlage (Lackmus als Indikator) mit n. bis n/5 Lauge zurücktitriert. Der Umschlag ist schärfer, wenn man mit Lauge übersättigt und mit Säure zurücktitriert. Je 1 ccm verbrauchter n. Schwefelsäure = 0,01401 g Stickstoff = 0,07642 g wasserfreies Fibroin.

¹ Für genaue Bestimmungen ist der Feuchtigkeitsgehalt der Probe zu bestimmen (s. o.). Man kann auch nach der Halbmikronmethode mit 0,05—0,1 g Substanz arbeiten.

² Mangels eines guten Abzuges verbindet man den Aufschlußkolben mit Hilfe von Aufsatzröhren, die nicht ganz dicht zu schließen brauchen, mit der Saugpumpe.

Beispiel für die Berechnung. Einwage: 1 g erschwerte, lufttrockene Seide. Gefunden: 0,0672 g N, entsprechend = 0,366576 g wasserfreies Fibroin (f). Bei 24% Bast (d. h. bei 24 T. Bast auf 76 T. wasserfreien Fibroins) entfallen auf obigen Fibroingehalt = 0,11576 g Bast oder Serizin (s), was zusammen 0,482336 g wasserfreie Rohseide (r) ausmacht. Dieser werden 11% zugeschlagen = 0,5354 g lufttrockene Rohseide (R). Hieraus ergibt sich, daß 0,5354 g lufttrockene Rohseide = 1,000 g erschwerte, lufttrockene Seide geliefert haben. Die Erschwerung beträgt demnach 86,77% ü. p. $\left(\frac{1-0,5354}{0,5354} \times 100\right)$.

Zur Vermeidung jedesmaliger Berechnung arbeiteten Steiger und Grünberg nachstehende Tabelle aus, die die Erschwerung nach Ermittlung des Stickstoffgehaltes unmittelbar abzulesen gestattet. Der Tabelle ist ein Bastgehalt von 20 und 24% zugrunde gelegt. Für dazwischenliegende Bastgehalte lassen sich die Chargen durch Interpolation berechnen.

Ermittelter Stickstoffgehalt	Erschwerung		Ermittelter Stickstoffgehalt	Erschwerung	
	bei Japan-Seide (20% Bast)	bei gelber Italiener (24% Bast)		bei Japan-Seide (20% Bast)	bei gelber Italiener (24% Bast)
18,33 %	27,9 % u. p.	31,5 % u. p.	7,00 %	88,5 % ü. p.	79,8 % ü. p.
17,0 %	22,3 % „ „	26,1 % „ „	6,75 %	95,8 % „ „	86,0 % „ „
16,0 %	17,4 % „ „	21,5 % „ „	6,50 %	103,2 % „ „	93,1 % „ „
15,0 %	11,9 % „ „	16,3 % „ „	6,25 %	111,4 % „ „	100,9 % „ „
14,0 %	5,7 % „ „	10,3 % „ „	6,00 %	120,3 % „ „	109,2 % „ „
13,0 %	1,6 % ü. p.	3,4 % „ „	5,75 %	130,1 % „ „	118,4 % „ „
12,0 %	10,1 % „ „	4,6 % ü. p.	5,50 %	140,2 % „ „	128,3 % „ „
11,0 %	20,1 % „ „	14,1 % „ „	5,25 %	151,6 % „ „	139,2 % „ „
10,0 %	32,1 % „ „	25,6 % „ „	5,00 %	164,3 % „ „	151,1 % „ „
9,5 %	39,1 % „ „	32,2 % „ „	4,75 %	178,2 % „ „	164,2 % „ „
9,0 %	46,9 % „ „	39,5 % „ „	4,50 %	193,8 % „ „	179,2 % „ „
8,5 %	55,4 % „ „	47,7 % „ „	4,25 %	210,8 % „ „	195,4 % „ „
8,0 %	65,1 % „ „	56,9 % „ „	4,00 %	230,3 % „ „	213,9 % „ „
7,75 %	70,5 % „ „	62,0 % „ „	3,50 %	277,1 % „ „	258,6 % „ „
7,50 %	76,2 % „ „	67,4 % „ „	3,00 %	340,6 % „ „	318,5 % „ „
7,25 %	82,1 % „ „	73,2 % „ „	2,50 %	428,6 % „ „	402,2 % „ „

2a. Bestimmung der Erschwerung nach der Flußsäure-Abziehmethode. (Für weiße und farbige Seiden.)

Fast gleichzeitig fanden Gnehm¹ einerseits und Müller und Zell² andererseits Abziehverfahren auf, nach denen kouleurte Seide mit Kieselfluorwasserstoff bzw. mit Flußsäure entschwert und aus dem so erhaltenen Fibroin die Erschwerung berechnet wird. Die Flußsäure erwies sich als das geeignetere Abziehmittel und wird von beiden heute ausschließlich angewandt. Nach kleinen Abänderungen von Heermann und Frederking³ arbeitet man am schnellsten wie folgt⁴.

Ausführung. Etwa 3 g bei 65% Luftfeuchtigkeit ausgelegte Seide werden genau abgewogen und in einer Platinschale (auch Kupfer-, Hartgummi- oder Guttaperchaschalen sind hierfür geeignet) mit 100 ccm 2proz. Flußsäure auf ein kochendes Wasserbad gebracht. Nach häufigerem Um-

¹ Gnehm, Ztschr. Farb. u. Text. Chem. 1903, S. 209.

² Müller und Zell, Textil- u. Färberei-Ztg. 1903, S. 131, 197, 203.

³ Heermann und Frederking, Zur Bestimmung der Seidenerschwerung. Chem. Ztg. 1915, S. 149.

⁴ Müller und Zell arbeiten mit kalter 2proz. Flußsäure; auch Ris (s. Weltzien, a. a. O.) arbeitet kalt, und zwar mit etwa 7—8proz. Flußsäure.

rühren mit einem Platin- oder Kupferdraht wird in 15 Min. vom Dampfbad abgenommen, die Seide nochmals kurze Zeit kalt mit frischer 2proz. Flußsäure behandelt, gut gespült und durch ein feines Kupferdrahtgewebe filtriert. Schließlich wird bis zur Gewichtskonstanz bei 105—110° getrocknet und im Wägegglas gewogen (= wasserfreies Fibroin, f). Die heutige Zinnphosphat-Silikatcharge wird auf diese Weise gänzlich abgezogen. Der Vorsicht halber kann die Seide noch verascht und bei merklichem Aschengehalt die Aschenmenge, mit 1,2 multipliziert, von dem Gewicht der getrockneten, entschwerten Seide in Abzug gebracht werden. Liegt Souple oder Ecrü vor, so wird nach der Säurebehandlung $\frac{1}{4}$ Std. mit 3proz. Seifenlösung abgekocht; schneller kommt man zum Ziel, wenn man die basthaltige Seide 5 Min. in kalter n. Kalilauge gut bewegt. Nach diesen Behandlungen muß gründlich mit heißem Wasser gespült und im letzten Spülwasser schwach mit Essigsäure abgesäuert werden.

Gehalt an wasserfreiem Fibroin	Erschwerung bei 20% Bast	Erschwerung bei 24% Bast	Gehalt an wasserfreiem Fibroin	Erschwerung bei 20% Bast	Erschwerung bei 24% Bast
20	260,36 ü. p.	242,34 ü. p.	56	28,70 ü. p.	22,26 ü. p.
21	243,20 „ „	226,04 „ „	57	26,44 „ „	20,12 „ „
22	227,60 „ „	211,22 „ „	58	24,26 „ „	18,05 „ „
23	213,36 „ „	197,69 „ „	59	22,16 „ „	16,05 „ „
24	200,30 „ „	185,28 „ „	60	20,12 „ „	14,11 „ „
25	188,29 „ „	173,87 „ „	61	18,15 „ „	12,24 „ „
26	177,20 „ „	163,34 „ „	62	16,25 „ „	10,43 „ „
27	166,93 „ „	153,59 „ „	63	14,40 „ „	8,68 „ „
28	157,40 „ „	144,53 „ „	64	12,61 „ „	6,98 „ „
29	148,52 „ „	136,10 „ „	65	10,88 „ „	5,34 „ „
30	140,24 „ „	128,23 „ „	66	9,20 „ „	3,74 „ „
31	132,49 „ „	120,86 „ „	67	7,57 „ „	2,19 „ „
32	125,23 „ „	113,96 „ „	68	5,99 „ „	0,69 „ „
33	118,40 „ „	107,48 „ „	69	4,45 „ „	0,77 u. p.
34	111,98 „ „	101,38 „ „	70	2,96 „ „	2,19 „ „
35	105,92 „ „	95,62 „ „	71	1,51 „ „	3,57 „ „
36	100,20 „ „	90,19 „ „	72	0,10 „ „	4,91 „ „
37	94,79 „ „	85,05 „ „	73	1,27 u. p.	6,21 „ „
38	89,66 „ „	80,18 „ „	74	2,61 „ „	7,48 „ „
39	84,80 „ „	75,56 „ „	75	3,90 „ „	8,71 „ „
40	80,18 „ „	71,17 „ „	76	5,17 „ „	9,91 „ „
41	75,79 „ „	67,00 „ „	77	6,40 „ „	11,08 „ „
42	71,60 „ „	63,02 „ „	78	7,60 „ „	12,22 „ „
43	67,61 „ „	59,23 „ „	79	8,77 „ „	13,33 „ „
44	63,80 „ „	55,61 „ „	80	9,91 „ „	14,41 „ „
45	60,16 „ „	52,15 „ „	81	11,02 „ „	15,47 „ „
46	56,68 „ „	48,84 „ „	82	12,11 „ „	16,50 „ „
47	53,34 „ „	45,68 „ „	83	13,17 „ „	17,51 „ „
48	50,15 „ „	42,64 „ „	84	14,20 „ „	18,49 „ „
49	47,09 „ „	39,73 „ „	85	15,21 „ „	19,45 „ „
50	44,14 „ „	36,94 „ „	86	16,20 „ „	20,39 „ „
51	41,32 „ „	34,25 „ „	87	17,16 „ „	21,30 „ „
52	38,60 „ „	31,67 „ „	88	18,10 „ „	22,20 „ „
53	35,98 „ „	29,18 „ „	89	19,02 „ „	23,07 „ „
54	33,47 „ „	26,79 „ „	90	19,92 „ „	23,92 „ „
55	31,04 „ „	24,49 „ „			

Die Berechnung ist im wesentlichen die gleiche wie bei der Stickstoffmethode. Aus dem ermittelten Fibroingehalt (f) wird durch Draufrechnung des Bastes die trockene Rohseide, aus dieser die lufttrockene Rohseide und hieraus die Erschwerung berechnet. Bei f% wasserfreiem Fibroin beträgt die Erschwerung in Prozent über pari (positive Zahlen) oder unter pari (negative Zahlen):

$$\begin{aligned} \text{Bei 18\% Bast} &= \frac{7387,4}{f} - 100, \\ \text{,, 20\% ,,} &= \frac{7207,2}{f} - 100, \\ \text{,, 22\% ,,} &= \frac{7027,0}{f} - 100, \\ \text{,, 24\% ,,} &= \frac{6846,8}{f} - 100. \end{aligned}$$

Zur Vermeidung jedesmaliger Berechnung arbeiteten Heermann und Frederking¹ eine Tabelle aus, die bei 20 und 24% Bast und 11% Feuchtigkeitszuschlag aus dem gefundenen Gehalt an wasserfreiem Fibroin die jeweilige Erschwerung unmittelbar abzulesen gestattet. Sie sei in abgekürzter Form nebenstehend wiedergegeben.

Eine ältere Methode, die zuweilen noch angewandt wird, besteht in dem Abziehen der Charge mit Oxalsäurelösungen, z. B. erst mit einer 5—6proz. Lösung bei 60—70°, dann mit einer 2proz.

2b. Bestimmung der Erschwerung nach der Salzsäure-Kali-Abziehmethode. (Für schwarzgefärbte Seiden.)

Dieses von Ristenpart² ausgearbeitete Verfahren unterscheidet sich von dem vorstehenden dadurch, daß es die gesamte organische Substanz (die Gerbstoffe) von der Seide abzieht. In den meisten Fällen wird zugleich auch die gesamte Mineralsubstanz abgezogen; doch kommen auch Fälle vor, wo dieses nicht ganz zutrifft, z. B. bei Seiden, die Metazinnsäure auf der Faser enthalten (alte Färbungen, Rohpinkfärbungen). Durch eine nachträgliche Aschenbestimmung der entschwerten Seide und eine entsprechende Korrektur wird das Verfahren jedoch für alle Schwarzfärbungen brauchbar.

Ausführung. Etwa 3 g lufttrockene (möglichst bei 65% Luftfeuchtigkeit ausgelegte), gefärbte Seide werden genau abgewogen, 1 Std. in kalte 10proz. Salzsäure eingelegt und hierin häufig bewegt. Die gut ausgewaschene Probe wird darauf 5 Min. in kalte n. Kalilauge gebracht, wiederum fleißig darin umgerührt und gespült. Diese beiden Operationen werden der Sicherheit halber, unter Umständen mehrmals, wiederholt, bis die Abziehbäder nahezu farblos bleiben und die Seide ganz hell geworden ist. Zur Vermeidung von Faserverlust werden die Auszüge und die Waschwässer stets durch ein feines Kupferdrahtgewebe filtriert. (Sisley näht die Seidenprobe bei ähnlichen Untersuchungen in ein feines Batistsäckchen ein, was jedoch viel umständlicher und meist überflüssig

¹ Heermann und Frederking, a. a. O.

² Ristenpart, Färb.-Ztg. 1907, S. 273 u. 294; 1908, S. 34 u. 53; 1909, S. 126.

ist.) Zuletzt wird besonders gründlich gespült und gewässert, das Alkali mit etwas Essigsäure abgestumpft, wieder gewaschen, bei 105—110° bis zur Konstanz getrocknet und im Wägegglas gewogen. (Man kann auch bei normaler Luftfeuchtigkeit trocknen; in diesem Falle unterbleibt bei der Berechnung der Erschwerung der vorgeschriebene Feuchtigkeitszuschlag von 11%.) Die so gewonnene, meist fast reines Fibroin darstellende, entschwerte Seide wird nach dem Wägen zur Kontrolle quantitativ verascht, die ermittelte Aschenmenge mit 1,4 multipliziert und von der ermittelten Fibroinmenge (als der Entschwerung entgangener Teil) in Abzug gebracht. Bei einiger Übung kann man sich durch Veraschen eines kleinen Teiles des Fibroins in der Bunsenflamme davon überzeugen, ob abzugsfähige Aschenmengen in Frage kommen. Schließlich wird, wie früher ausgeführt, die Erschwerung unter Einsetzung des Bastgehaltes und (bei Ermittlung des absolut trockenen Fibroins) des Feuchtigkeitsgehaltes berechnet. Die bei der Flußsäuremethode gegebenen Tabellen sind auch hier anwendbar, sofern der Gehalt an absolut trockenem Fibroin ermittelt ist.

Beispiel für die Berechnung. Material: Auf 205% ü. p. mit einer Rohpinke und vier Cuit-Pinken erschwerte und schwarz gefärbte Seide älterer Färbung (also stark Metazinn säure haltend). 3,2515 g lufttrockene Seide hinterließen nach dem Abziehen 1,180 g lufttrockene, entschwerte Seide. Diese lieferte beim Veraschen 0,2406 g Asche, entsprechend $0,2406 \times 1,4 = 0,3368$ g nicht abgezogene Erschwerung. An reinem Fibroin wurden also gefunden $1,180 - 0,3368 = 0,8432$ g lufttrocken. Bei 20% Bast entspricht diese Menge Fibroin $0,8432 + 0,2108 = 1,054$ g lufttrockene Rohseide. Hieraus berechnet sich die Erschwerung zu 208,5% ü. p.

$$\frac{(3,2515 - 1,054) 100}{1,054}$$

(gegenüber einer tatsächlichen Erschwerung von 205% ü. p.)

Übereinstimmung vorzüglich.

Sonstige Abziehverfahren. Es sind auch noch andere Abziehverfahren in Vorschlag gebracht worden, so für kouleurte Seiden: Die Behandlung der Seide mit Schwefelwasserstoff in saurer Suspension und nachfolgend mit Natriumsulfhydrat- und Sodalösungen; für Schwarz und Kouleuren: Behandlung mit Oxalsäure- und Sodalösungen¹. Praktisch kommen diese Verfahren heute weniger in Frage.

3. Aschenmethode (für kouleurte Seiden).

Die Aschenmethode genießt im allgemeinen kein großes Vertrauen, weil sie mit einem unkontrollierbaren Faktor (1,2) arbeitet. Nach neueren Untersuchungen von Weltzien² ist sie jedoch für technische Zwecke durchaus brauchbar und besonders auch als Kontrollbestimmung leicht durchführbar. Nur in besonderen Fällen, wo es nicht gelingt, rein weiße Asche der Seide zu erhalten, ergaben sich bei den Versuchen von Weltzien zu große Abweichungen von den nach anderen Verfahren erhaltenen Ergebnissen, bzw. von den tatsächlichen Erschwerungshöhen. Weltzien betont noch, daß bei den Untersuchungen von Kreppseiden ein Abkochverlust von 30% zugrunde zu legen ist, während man sonst nur bei den übrigen Seiden 20—25% Abkochverlust (Bastgehalt) einzusetzen pflegt.

Ausführung. Man verascht, je nach der Höhe der Erschwerung, etwa 0,3—1 g der lufttrockenen, erschwerten Seide (Einwage = p), bis die

¹ Näheres s. Gnehm und Dürsteler, Färb.-Ztg. 1906, S. 217, 233, 248, 265, 286, 299; sowie Dürsteler, Inaug.-Diss., Zürich 1905.

² Weltzien, Seide 1927, S. 28, 64.

Asche möglichst rein weiß geworden ist und wägt die erhaltene Aschenmenge (= a). Die Aschenmenge, mit dem Faktor 1,2 multipliziert und von der Einwage abgezogen, ergibt die Menge des reinen, unerschwert, lufttrockenen Fibroins: $p - 1,2 a = \text{reines, lufttrockenes Fibroin (unerschwert, entbastete Seide)}$. Hieraus wird die Erschwerungshöhe, wie oben angegeben, berechnet, indem zunächst aus dem reinen, lufttrockenen Fibroin (1,2 a) die lufttrockene Rohseide berechnet wird, und zwar unter Zugrundelegung von 25% (bei Seiden im allgemeinen) bzw. von 30% (bei Kreppseiden) Abkochverlust. Es ergibt sich so die der Einwage entsprechende Menge lufttrockene Rohseide (= R). Die Erschwerung berechnet sich dann, wie üblich, nach der Formel:

$$\text{Erschwerung in Prozent des Rohgewichtes} = \left(\frac{p - R}{R} \right) \times 100.$$

Die unmittelbare Berechnung der Charge aus dem Aschengehalt, lediglich durch Multiplikation des Aschengehaltes mit einem feststehenden Faktor (1,2 oder 1,28) ist unzulässig.

Bestimmung von Einzelbestandteilen der Seidenerschwerung.

Nicht unmittelbar zur Charge gehörende Stoffe wie Leim, Gummi, Öle, Stärke, Feuchtigkeit usw. werden nach bereits erwähnten Extraktionsverfahren o. dgl. bestimmt. Weitere Chargenbestandteile, die häufiger gesondert ermittelt werden, sind vor allem: Eisen und Berlinerblau, Zinnoxid, Tonerde, Phosphorsäure, Kieselsäure. Man bestimmt diese Stoffe zum Teil in den Auszügen, zum Teil in der Asche.

Qualitative Reaktionen. Die Asche der Seide (bei Kouleuren die farbige Seide selbst) wird mit konzentrierter Schwefelnatriumlösung gekocht und die Lösung mit Salzsäure angesäuert. Die Abscheidung eines gelben Niederschlages (nicht zu verwechseln mit ausgeschiedenem Schwefel) läßt auf Zinn schließen. Im Filtrat vom Schwefelzinn wird Tonerde mit Ammoniak ausgefüllt. Eisen ist in der Asche sofort erkennbar; auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure werden die verschiedenen Eisenreaktionen ausgeführt (Rhodanreaktion, Berlinerblaureaktion). Wenn Eisenoxydulsalze angewandt worden sind, so liefert die Behandlung der Seide mit fast kochender 1proz. alkoholischer Salzsäure auf Zusatz von Ferrozyankalium Blaufärbung (s. a. S. 351). Berlinerblau wird auf der Faser durch kalte n. Kalilauge zersetzt und das gebildete Ferrozyankalium nach Ansäuerung mit Ferrisalz wieder als Berlinerblau gefällt. In den Flußsäureauszügen läßt sich Kieselsäure weniger gut, die übrigen mineralischen Chargen lassen sich besser bestimmen. Ist Blauholzschwarz mit reichlichen Mengen Anilinfarbstoffen übersetzt, so wird ein Teil dieser Farbstoffe mit kochendem Alkohol ausgezogen und kann näher bestimmt werden. Schutzbehandlung mit Thioharnstoff wird durch Betupfen der Seide oder durch Versetzen des wässerigen Auszuges mit ammoniakalischer Silberlösung durch Braun- bis Schwarzfärbung erkannt (Bildung von Schwefelsilber).

Quantitative Bestimmungen¹. Man verascht die Seide quanti-

¹ S. a. Gnehm und Bänziger, Färb.-Ztg. 1897, S. 1.

tativ, ermittelt die Bestandteile und rechnet hinterher prozentual auf die Seide um. Kieselsäure wird am einfachsten durch Abrauchen der Asche mit Schwefelsäure und Flußsäure bestimmt, wobei sich die Kieselsäure quantitativ als Siliziumfluorid verflüchtigt und aus der Differenz bestimmt wird. Das Zinnoxid wird nach dem Aufschließen der Asche bestimmt. Das einfachste und sicherste Aufschließungsmittel ist Natriumsuperoxyd. Je nach dem Zinngehalt werden etwa 0,5 g der Asche am einfachsten im Eisentiegel mit Natriumsuperoxyd gut gemischt und etwa 10 Min. in gelindem Fluß erhalten. Die Asche ist sofort völlig aufgeschlossen. Nach dem Erkalten des Tiegels löst sich die Schmelze glatt in Wasser auf; die Lösung wird mit Salzsäure angesäuert¹, das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt und in bekannter Weise als Zinnoxid o. ä. bestimmt. Im Filtrat kann die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon gefällt, durch Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen mit Salpetersäure gereinigt, bei 280° getrocknet (bzw. von den Ammonsalzen befreit) und gewogen werden. Durch Multiplikation des ermittelten Gewichtes mit 0,03753 wird die Phosphorsäure als P₂O₅ erhalten (s. a. Natronphosphat). Die Bestimmungen der Tonerde, des Eisens usw. sind bereits a. a. Stelle besprochen.

Das Zyankalium-Schmelzverfahren nach Gnehm und Bänziger kann für Färbereilaboratorien weniger empfohlen werden, da es erheblich umständlicher und wegen der Giftigkeit der Blausäure nicht ganz unbedenklich ist. Ebenso bietet die Soda-Schwefelschmelze verschiedene Nachteile: Die Aufschließung ist weniger vollständig als mit Natriumsuperoxyd und muß deshalb unter Umständen wiederholt werden. Ferner fällt hier mit dem Schwefelzinn viel Schwefel aus, wodurch das Filtrieren und Waschen des Schwefelzinns sehr erheblich erschwert wird.

Katechu- und Blauholzerschwerung unterscheidet Ley wie folgt. Man zieht die Seide mit 10proz. Salzsäure 1 Std. kalt ab, versetzt den Säureabzug bald (durch Stehenlassen der Lösung wird die Reaktion unklar!) mit dem doppelten Volumen 8proz. essigsaurer Tonerdelösung, kocht auf und setzt auf je 10 ccm der Lösung 10 Tropfen Eisenchloridlösung zu. War die Schwarzfärbung mit Katechu hergestellt und mit Blauholz höchstens schwach überfärbt, so bleibt das Gemisch gelb. War dagegen nicht mit Katechu, sondern nur mit Blauholzextrakt erschwert, so wird das Gemisch grün. In Grenzfällen mit gleichzeitiger Katechu- und Blauholzerschwerung ist die Unterscheidung schwieriger. Man hilft sich in diesen Fällen zweckmäßig mit Gegenproben von bekannter Herstellungsart. — Außerdem sind Katechuseiden nach der Behandlung nach dem Ristenpartschen Abziehverfahren (s. d.) mit Salzsäure und Kalilauge stark braun gefärbt, während reine Blauholzseiden nach gleicher Behandlung nahezu farblos werden.

Dons-, Persan- und Pinksouples unterscheidet Ley in folgender Weise. Donssouple glimmt beim Anzünden langsam weiter und hinterläßt eine leicht-rotbraune Asche. Persansouple glüht nur schwach weiter und hinterläßt eine feste Asche, die wegen ihres Zinngehaltes hellgelb gefärbt ist. Pinksouple gibt beim Verbrennen eine rein weiße Asche.

¹ Ist die Lösung durch Eisenoxysalze stark gelb gefärbt, so reduziert man letztere durch etwas schweflige Säure, um das Ausfallen von Schwefel bei der Schwefelwasserstofffällung zu vermeiden.

Bestimmung der Farbstoffe auf der Faser.

Während der Nachweis der Farbstoffe auf der Faser früher fast allgemein durch Einzelreaktionen mit Säuren usw. geschah und hierzu umfangreiche (schnell veraltende) Tabellen erforderlich waren, wird dieser Weg bei der unübersehbaren Zahl von Farbstoffen, dabei vielen sich sehr ähnlich verhaltenden, immer unsicherer. Die früheren Tabellen haben dadurch immer mehr ihren alten Wert verloren und man sucht heute lediglich in großen Umrissen den Charakter des aufgefärbten Farbstoffes bzw. seine Zugehörigkeit zu einer größeren Klasse zu bestimmen. Auf die Bestimmung einer bestimmten Marke muß hierbei verzichtet werden, zumal eine derartige Prüfung praktisch meist weder verlangt wird, noch von erheblicher Bedeutung ist. Die Einzelreaktionen versagten aber auch oft, wenn es sich um Farbstoffmischungen auf der Faser handelte. Ist in besonderen Fällen eine nähere Bestimmung der Farbstoffmarke erforderlich, so kommt man dem Ziel durch ergänzende Vergleichsfärbungen näher.

Durch tabellenförmige Zusammenstellung von typischen Farbstoffgruppenreaktionen ist durch Green¹ ein System geschaffen worden, das die früheren Einzelreaktionen erst recht entbehrlich macht. Wenn nun nachstehend diese an sich durchaus brauchbaren Tabellen Greens wiedergegeben sind, so sei doch vor einer Überschätzung derselben insofern gewarnt, als 1. manche Einzelfarbstoffe sich anders verhalten als die übrigen Gruppenfarbstoffe im allgemeinen, 2. bei Farbstoffmischungen bzw. Aufsätzen Schwierigkeiten entstehen können, 3. durch die Art des Färbens (ob normal gefärbt und gut fixiert oder nicht) und der Faser selbst (innerhalb der zwei Faserklassen, den tierischen und pflanzlichen Fasern) Abweichungen von den allgemeinen Regeln vorkommen. Während z. B. die Gruppenreaktionen auf Wolle bzw. Baumwolle zutreffen können, brauchen sie in Einzelfällen auf Seide bzw. Leinen nicht immer zuzutreffen (z. B. in bezug auf Abzugsfähigkeit mit Lösungen).

Mit Hilfe nachstehender Tabelle läßt sich nach Green das allgemeine Verhalten der verschiedenen Farbstoffgruppen auf Tierfasern bei der Reduktion und Wiederoxydation charakterisieren.

Entfärbung durch Hydrosulfit			Unverändert durch Hydrosulfit.	Nicht entfärbt, sondern in Braun verwandelt; der ursprüngl. Farbstoff wird durch Luft oder Persulfat wieder hergestellt:
Die Farbe wird bei der Luftenwirkung wieder hergestellt:	Die Farbe wird nicht an der Luft, sondern durch Persulfat wieder hergestellt:	Die Farbe wird weder an der Luft, noch durch Persulfat wieder hergestellt:		
Azine, Oxazine, Thiazine, Indigo.	Triphenylmethanfarbstoffe.	Nitro-, Nitroso- und Azogruppen.	Pyron-, Akridin-, Chinolin- und Thiazolgruppen. Einzige Farbstoffe der Anthrazengruppe.	Die meisten Farbstoffe der Anthrazengruppe.

¹ Green, Ztschr. f. Farben-Ind. 1905, S. 510 (tierische Fasern), 1908, S. 73 (pflanzliche Fasern). Journ. Soc. Dy. & Col. 1905, S. 203 u. 1908. S. a. Zänker und Rettberg, Erkennung und Prüfung von Färbungen.

Tabelle zum Nachweis von Farbstoffen auf gefärbter Baumwolle (nach Zänker
Baumwolle verflochten und in einer Lösung von 5 g Seife und 3 g Soda im Liter

a) angefärbt: Unechte Farben. Angefärbt wird:		b) wird nicht oder nur wenig angeschmutzt: Echte Farben. Paraffinprobe (s. u.). Paraffin wird nicht angefärbt	
I. Basische Farbstoffe	II. Benzidinfarbstoffe	III. Schwefelfarbstoffe	IV. Verschiedene Farbstoffe
Bei allen Färbungen mit basischen Farbstoffen kehrt die Farbe der in der Waschprobe oder durch Behandeln mit Natronlauge entfärbten Baumwolle beim Betupfen mit Essigsäure wieder zurück. Mit Tannin vorgebeizte Baumwolle ergibt, mit Eisenchlorid betupft, einen schwarzen Fleck. Bei ungebeizten oder mit Katanol gebeizten Färbungen bleibt die Tanninreaktion aus	Bringt man einige Fäden in einige Tropfen konz. Schwefelsäure, so tritt ein Farbumschlag ein. Bei starkem Verdünnen mit Wasser kehrt die ursprüngliche Farbe zurück. Durch Kochen mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure entfärbt sich die Baumwolle. Durch Spülen und Behandeln mit Oxydationsmitteln kehrt die Farbe nicht zurück	Eine in einem Reagenzglas mit Zinnchlorür und Salzsäure erhitzte Probe entfärbt sich, ein darüber gehaltenes Stück Bleipapier wird braun bis schwarz. Die Farbe der entfärbten Probe kehrt beim Waschen oder Behandeln mit Oxydationsmitteln wieder zurück	Türkischrot. Mit konz. Salzsäure gekocht wird Färbung hellgelb, auf Zusatz von Natronlauge werden Lösung und Färbung violett. Alizarin-, Anthrazenfarbstoffe. Nachweis von Cr, Fe, Tonerde. Katechubraun. Nachweis von Cr in der Schmelze. Blauholzschwarz. Durch Salzsäure werden Lösung und Färbung rot, auf Zusatz von Ammoniak blauschwarz. Anilinschwarz. Nachweis von Cr. Besondere Chlorechtheit als Schwefelschwarz. Mineralfarben. Chromgelb, -orange. Schwefelwasserstoff und Schwefelnatriumlösung schwärzen Farbe. Rostgelb. Entstehung blauer Färbung durch salzsaure Ferrozyankaliumlösung.
Basisch überfärbt:			
Wenn basische Überfärbung vorliegt, so färbt sich die Wolle schon bei Beginn der Waschprobe schwach an und entfärbt sich allmählich bei weiterem Waschen. Durch Kochen der Färbung mit verdünnter Natronlauge wird der basische Aufsatz abgezogen. Die meist farblose Lösung färbt sich beim Neutralisieren mit Essigsäure in der Farbe des Aufsatzes.			

Ausführung der Waschprobe. Man verflücht eine Probe der Färbung mit weißer Wolle und weißer Baumwolle und wäscht den Zopf in einer Lösung von 5 g Kernseife und 3 g kalz. Soda im Liter gut durch, erwärmt allmählich weiter und kocht endlich. Nach dem Waschen wird kalt und warm gewaschen und getrocknet.

Ausführung der Paraffinprobe. Einige Fäden der Färbung werden mit geschmolzenem Paraffin getränkt, in ein 2—4 mm weites, unten zugeschmolzenes Glasröhrchen von 5—7 cm Länge gebracht und über offener Flamme vorsichtig erhitzt, ohne daß die Stoffprobe ankohlt, bis das Paraffin schmilzt und sich am Boden des Röhrchens ansammelt. Nach dem Erkalten wird die Färbung des Paraffins festgestellt. Bei den meisten echten Farben färbt sich das Paraffin an, so bei Indigo, Küpenfarben, Griesheimerrot, Eisfarben. Nicht angefärbt wird das Paraffin bei Schwefelfärbungen, Türkischrot, Anilinschwarz, Alizarinfarben, Blauholzschwarz, Katechubraun, Mineralfarben. Basische und substantive Farbstoffe färben das Paraffin unter den genannten Bedingungen auch nicht an.

Zur Beurteilung der allgemeinen Echtheit werden die Färbungen weiter drei Echtheitsproben unterworfen.

Säureprobe. Man läßt die Färbung einige Zeit in kalter Salzsäurelösung (1 : 10) liegen. Die meisten substantiven und viele basische Färbungen erleiden einen Farbumschlag; fast alle übrigen Farbstoffe bleiben unverändert.

nd Rettberg¹). Die zu untersuchende Stoff- oder Garnprobe wird mit gebleichter Wolle und Wasser 1 Std. gekocht (s. u.). Die mitverflochtene weiße Wolle oder Baumwolle wird:

kehrt zurück:		kehrt nicht zurück:	
sublimiert stark: V. Indigofärbungen	sublimiert schwach oder nicht: VI. Küpenfärbungen	sublimiert stark: VII. Eisfarben	sublimiert nicht: VIII. Griesheimer Färbungen (Naphthol-AS-Reihe)
Mit Salpetersäure beupft, bildet sich gelber Leck mit grünem Rand (Indigotest)	Indanthren-, Helindon-, Algol-, Hydron-, Thioindigo-, Anthra-, Cibafarbstoffe	Beim Kochen mit alkalischer Hydrosulfitlösung wird die Baumwolle vollständig entfärbt (weiß). Unterschied von Griesheimerrot	Beim Kochen mit alkalischer Hydrosulfitlösung wird Färbung gelb (Unterschied von Eisfarben)
Zwei- bzw. dreifache basische Überfärbung wird wie unter II und III nachgewiesen			

Alkaliprobe. Man legt die Färbung in eine kalte Lösung, die zu gleichen Teilen aus Natriumcarbonatlösung 1 : 10 und Ammoniak 1 : 10 besteht. Die meisten basischen Farbstoffe schlagen um und werden entfärbt; fast alle übrigen Färbungen bleiben nahezu unverändert.

Chlorprobe. Man legt die Probe in kalte Hypochloritlösung von 1° Bé für einige Zeit. Alle basischen Farbstoffe und die meisten Schwefel- und substantiven Farbstoffe werden vollständig entfärbt. Eine Ausnahme bilden nur einige gelbe und braune Schwefel- und substantive Farbstoffe. Andere Farbstoffgruppen bleiben mehr oder weniger unverändert.

Reibprobe. Man reibt den Stoff mit einem weißen Lappen oder auf weißem Papier stark ab. Reibechte Färbungen schmutzen weder weißen Stoff noch Papier an. Vergleichsversuche werden unter gleichen Bedingungen, z. B. 12mal hin- und hergerieben. Es ist zu bemerken, daß vielfach die sonst sehr echten Färbungen in bezug auf Reibechtheit recht unecht sind, z. B. digoblau, Türkischrot, Anilinschwarz usw.

¹ Zänker und Rettberg, Erkennung und Prüfung von Färbungen.

Zänker und Rettberg charakterisieren die Baumwollfärbungen nach ihrem Verhalten bei der Waschprobe und der Paraffinprobe. Auf S. 368 u. 369 ist das Untersuchungsschema für Baumwollfärbungen wiedergegeben.

Da das Griesheimer Rot (bzw. Färbungen der Naphthol AS-Reihe) in den Greenschen Tabellen noch keine Aufnahme gefunden hat, andererseits bereits große Bedeutung erlangt hat, sei an dieser Stelle eine leichte Unterscheidung desselben von Türkischrot angegeben; gleichzeitig können mit Hilfe dieser Reaktion auch die meisten substantiven Rots von den genannten anderen unterschieden werden. Die trockene Probe der Färbung wird im Reagenzglas mit wenig konzentrierter Salzsäure übergossen; hierbei verändern sich zunächst I (Griesheimer Rot) und II (Türkischrot) nicht oder kaum, während III (substantives Rot) meist nach Braun, Braunrot usw. verändert wird. Wird die Probe nun mit der Salzsäure aufgeköcht und $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Min. gekocht, so bleibt I unverändert rot, während II über Orange nach Gelb verändert wird. Die zu III gehörigen Direktrots verhalten sich verschieden; sie werden meist hell- bis dunkelbraun. Manche echten Farbstoffe (z. B. Benzoechtscharlachmarken) nehmen beim Kochen wieder fast den ursprünglichen Rotton an. Wird die Lösung nun abgekühlt und unter Kühlung vorsichtig mit konzentrierter Natronlauge übersättigt, so bleibt I rot, während II violett bis blauviolett und III meist ganz oder teilweise entfärbt wird, bei den genannten Echtscharlachs aber z. B. unverändert rot bleiben kann. Bei diesen (III) ist also die Nuancenveränderung (nach Braun oder Braunrot) nach dem Übergießen mit konzentrierter Salzsäure vor dem Kochen am charakteristischsten. Bei II ist dagegen die Violettfärbung nach Zusatz von überschüssigem Ätznatron zu der mit Salzsäure gekochten Probe eindeutig. Griesheimer Rot zeichnet sich wiederum dadurch aus, daß es in allen Stadien unverändert bleibt.

Indigo und Indanthrenblau. Man betupft die Färbungen mit starker Salpetersäure, wobei sich ein gelber Fleck bildet. Der Fleck wird mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (10 g Zinnsalz, 50 ccm Salzsäure, 50 ccm Wasser) behandelt, wobei beim Indanthrenblau die Farbe wiederkehrt, beim Indigo nicht.

Nachweis von Farbstoffen auf tierischer Faser (nach Green).

Für die in den Tabellen I—VII (S. 373—379) niedergelegten Gruppenreaktionen sind folgende Reagenzien erforderlich.

1. Verdünntes Ammoniak 1 : 100:
1 ccm konzentriertes Ammoniak,
100 „ dest. Wasser.
2. Wässerig-alkoholisches Ammoniak:
1 ccm konzentriertes Ammoniak,
50 „ Alkohol,
50 „ Wasser.
3. Verdünnte Essigsäure (5proz.):
5 ccm Eisessig,
95 „ Wasser.
4. Verdünnter Alkohol 1 : 1:
50 ccm Alkohol,
50 „ Wasser.
5. Verdünnte Salzsäure 1 : 10:
10 ccm konzentrierte Salzsäure,
100 „ Wasser.
6. Natronlauge (10proz.):
10 g festes Ätznatron,
100 ccm Wasser.

7. Hydrosulfit A:

5proz. Lösung von Rongalit C.

8. Hydrosulfit B:

200 ccm Hydrosulfit A (=Reagens Nr. 7),

1 „ Eisessig.

9. Persulfat:

kalt gesättigte Lösung von Kaliumpersulfat.

10. Natriumazetat 5 : 100 (5proz.).

Über die Ausführung der Prüfungen ist folgendes zu bemerken:

Beim Abziehen der Farbstoffe im Reagenzglas von stets frischen Proben muß der Grad des Abziehens durch Vergleich der abgezogenen Färbung mit der ursprünglichen Färbung ermittelt werden, weil die Farbe der Lösung irreführen kann. Die Kochprobe mit verdünnter Essigsäure oder mit verdünntem Ammoniak wird zweckmäßig wiederholt. Beim Prüfen mit verdünntem Ammoniak oder mit Natriumazetat wird die zu untersuchende Probe zusammen mit etwas mercerisierter Baumwolle gekocht. Bei der Prüfung violetter und schwarzer Färbungen wird alkoholisches an Stelle des wässrigen Ammoniaks benutzt. (Tabelle III und IV.)

Bei den Reduktionsproben wird $\frac{1}{4}$ —1 Min. mit Rongalitleösung gekocht, gut gewaschen und 1 Std. auf weißes Papier gelegt. Bei Farbstoffen, welche leicht oxydierbare Leukoverbindungen geben, tritt die Färbung unmittelbar oder nach einigen Min. ein, während bei anderen ein längerer Zeitraum erforderlich ist. Durch Ammoniakdämpfe wird die Reaktion beschleunigt. Kommt die Färbung nicht zurück, so wird mit Wasser, dem tropfenweise Kaliumpersulfat zugegeben wird, gekocht. Ein Überschuß von Persulfat muß vermieden werden. Wenn die Farbe auch nach dieser Probe nicht zurückkehrt, so liegt ein Azofarbstoff vor.

Nachweis von Farbstoffen auf pflanzlicher Faser (nach Green).

(S. Tabellen S. 380—386.)

Hierzu dienen folgende Reagenzien:

1. Verdünnte Ammoniaklösung 1 : 100.

2. Verdünnte Natronlauge:

10 g festes Ätznatron in 100 ccm Wasser.

3. Kochsalz-Natronlauge:

10 ccm Natronlauge (35—40% NaOH) in 100 ccm gesättigter Kochsalzlösung.

4. Ameisensäure 90proz.

5. Verdünnte Ameisensäure 1 : 100.

6. Verdünnte Salzsäure 1 : 20:

5 ccm 30proz. Salzsäure in 100 ccm Wasser.

7. Seifenlösung:

10 g Seife in 300 ccm Wasser.

8. Tanninlösung:

10 g Tannin und 10 g Natriumazetat in 100 ccm Wasser.

9. Chlorkalklösung:

Frische Lösung von 3,5^o Bé.

10. Hydrosulfit A:

5proz. Lösung von Rongalit C in Wasser.

11. Hydrosulfit B:

Die vorige Lösung mit 1 ccm Eisessig auf 200 ccm Lösung.

12. Hydrosulfit X¹:

Man löst 50 g Rongalit C in 125 ccm heißem Wasser, verreibt 1 g gefälltes Anthrachinon zu feinem Pulver und verrührt mit etwas Hydrosulfitlösung zu einer Paste. Diese wird heiß zu der übrigen Hydrosulfitlösung gegeben und das Ganze 1—2 Min. auf 90° C erhitzt. Darauf verdünnt man mit kaltem Wasser auf 500 ccm und fügt nach dem Erkalten 1,5 ccm Eisessig zu. Die Lösung muß in verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

13. Persulfat:

Kalt gesättigte Lösung von Ammoniumpersulfat.

14. Salzsäure-Zinnchlorür:

100 g Zinnchlorür, 100 ccm Salzsäure 30proz. und 50 ccm Wasser. Kann auch durch eine konzentrierte Lösung von Titanchlorür ersetzt werden und dient zum Prüfen auf Schwefelfarben.

15. Pyridin:

Das käufliche Produkt.

Über die Ausführung der Prüfung ist folgendes zu bemerken:

Abziehprobe für Säurefarbstoffe:

Außer den Säurefarbstoffen werden einige Salzfarben durch verdünntes Ammoniak teilweise abgezogen. Um einen Irrtum auszuschließen, wird ein schmaler Streifen Baumwollstoff mit in das Reagenzglas gegeben. Liegt ein Säurefarbstoff vor, so wird die Baumwolle nicht gefärbt oder wieder weiß bei nochmaligem Kochen mit verdünntem Ammoniak.

Übertragen basischer Farben auf Wolle:

Zunächst wird, wie beim Prüfen auf basischen Farbstoff, die Tanninbeize durch Kochen mit Kochsalz-Natronlauge beseitigt. Man wäscht gut, um alles Alkali zu entfernen, und kocht 1—2 Min. zusammen mit einem Stückchen Wollstoff (halbe Größe) in reinem Wasser. In den meisten Fällen wird die Farbbase vollständig von der Baumwolle heruntergehen und die Wolle dunkel anfärben. Zieht der Farbstoff nicht auf die Wolle, so gibt man 1—2 Tropfen verdünnte Ameisensäure zu. Bei einigen Farbstoffen, die sich schwieriger abziehen lassen, wie z. B. basisches Grau, ist es nötig, die Farben durch verdünnte HCl zu extrahieren; die Säure muß dann vorsichtig mit NH₃ neutralisiert werden, bevor man die Wolle hinzugibt.

Übertragen saurer Farbstoffe auf Wolle:

Man kocht die Baumwolle mit einem Stück Wolle und etwas verdünnter Ameisensäure.

Tanninprobe für basische Farben:

Man gibt einige Tropfen Tanninlösung zu dem Ameisensäureauszug und schüttelt gut durch. Wenn ein Niederschlag nicht sofort entsteht, läßt man einige Min. stehen. Farbstoffe wie die Rhodamine, Gallozyanine und Chromierfarb-
farben der Rosanilinreihe, die neben den basischen Gruppen Karboxyl- und Hydroxylgruppen enthalten, fallen nur langsam aus und der Niederschlag ist manchmal kaum zu sehen.

Reduktions- und Rückoxydationsprobe:

Die Reduktion mit Hydrosulfit X wird derart ausgeführt, daß man das Muster mit dem Reagens $\frac{1}{2}$ —2 Min. kocht. Die Azine, Oxazine, Thiazine usw. und die meisten Azofarbstoffe werden in ungefähr $\frac{1}{2}$ Min. vollständig reduziert. Unlösliche Azofarben und einige Salzfarben erfordern 1—2 Min. Wenn man auf Rückoxydation durch Luft prüft, wird das Muster über eine geöffnete NH₃-Flasche gehalten, wodurch in vielen Fällen die Oxydation beschleunigt wird.

¹ Diese alte Greensche Hydrosulfit X-Lösung dürfte heute überflüssig geworden sein.

Tabelle IV. Blaufärbungen auf tierischen Fasern.

Farbstoff größtenteils abgezogen. Zweimal 1 Min. mit verdünntem Ammoniak und einer Probe weißer Baumwolle kochen. Aufweihen des ammoniakalischen Auszugs.		Farbstoff größtenteils abgezogen. Die Baumwolle bleibt weiß: Säurefarbstoff. Kochen mit Hydrosulfit A.		Farbstoff größtenteils abgezogen: Säure-, Salz- oder Beizenfarbstoff. Zweimal 1 Min. mit verdünntem Ammoniak und einer Probe weißer Baumwolle kochen. Aufweihen des ammoniakalischen Auszugs.	
Farbstoff größtenteils abgezogen. Zweimal 1 Min. mit verdünntem Alkohol (1:1) kochen.		Säurefarbstoff. Kochen mit Hydrosulfit A.		Farbstoff wenig oder nicht abgezogen. Baumwolle weiß (Beizenfarbstoff) oder wird gefärbt (Salzfarbstoff), 2-3 Min. mit 5proz. Natriumazetatlösung und weißer Baumwolle kochen.	
Farbstoff größtenteils abgezogen: Basischer Farbstoff. Kochen mit Hydrosulfit A.		Säurefarbstoff. Kochen mit Hydrosulfit A.		Farbstoff wenig oder nicht abgezogen. Baumwolle weiß (Beizenfarbstoff) oder wird gefärbt (Salzfarbstoff), 2-3 Min. mit 5proz. Natriumazetatlösung und weißer Baumwolle kochen.	
1.	Methylenblau, Nilblau, Capriblau, Meldolablau, Cresylblau usw.	Entfärbt. Ur-springliche Farbe kehrt an der Luft wieder: Azin-, Oxazin-, Thiazin- oder Persulfat.	Entfärbt. Ur-springliche Farbe kehrt an der Luft wieder: Azin-, Oxazin-, Thiazin- oder Persulfat.	Entfärbt. Ur-springliche Farbe kehrt an der Luft wieder: Azin-, Oxazin-, Thiazin- oder Persulfat.	Entfärbt. Ur-springliche Farbe kehrt an der Luft wieder: Azin-, Oxazin-, Thiazin- oder Persulfat.
2.	Janusblau, Indoin.	Entfärbt. Ur-springliche Farbe kehrt an der Luft wieder: Azin-, Oxazin-, Thiazin- oder Persulfat.	Entfärbt. Ur-springliche Farbe kehrt an der Luft wieder: Azin-, Oxazin-, Thiazin- oder Persulfat.	Entfärbt. Ur-springliche Farbe kehrt an der Luft wieder: Azin-, Oxazin-, Thiazin- oder Persulfat.	Entfärbt. Ur-springliche Farbe kehrt an der Luft wieder: Azin-, Oxazin-, Thiazin- oder Persulfat.
3.	Viktoriablau, Nachtblau, Brillantwalkblau B usw.	Unverändert. Al oder Cr bzw. beide in der Asche. Das Blau wird durch Salzsäure ziegelrot verwandelt.	Unverändert. Al oder Cr bzw. beide in der Asche. Das Blau wird durch Salzsäure ziegelrot verwandelt.	Unverändert. Al oder Cr bzw. beide in der Asche. Das Blau wird durch Salzsäure ziegelrot verwandelt.	Unverändert. Al oder Cr bzw. beide in der Asche. Das Blau wird durch Salzsäure ziegelrot verwandelt.
4.	Blauholzblau.	violett beim Erwärmen.	violett beim Erwärmen.	violett beim Erwärmen.	violett beim Erwärmen.
5.	Indigokarmin.	sofort gelb.	sofort gelb.	sofort gelb.	sofort gelb.
6.	Thiokarmin, Indulin, Echtblau.	violett beim Erwärmen.	violett beim Erwärmen.	violett beim Erwärmen.	violett beim Erwärmen.
7.	Berlinerblau.	ammoniakalische Auszug in der Asche Fe.	ammoniakalische Auszug in der Asche Fe.	ammoniakalische Auszug in der Asche Fe.	ammoniakalische Auszug in der Asche Fe.
8.	Wollblau.	Der ammoniakalische Auszug mit Natronlauge: Der ammoniakalische Auszug beim An-säuern blau.	Der ammoniakalische Auszug mit Natronlauge: Der ammoniakalische Auszug beim An-säuern blau.	Der ammoniakalische Auszug mit Natronlauge: Der ammoniakalische Auszug beim An-säuern blau.	Der ammoniakalische Auszug mit Natronlauge: Der ammoniakalische Auszug beim An-säuern blau.
9.	Patentblau V, A, N usw. Zyanol, Zyanin B, Ketoblau, Erioglaucin usw.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.
10.	Wasser- und Alkaliblau (Rosanilinblau).	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.
11.	Lanazylblau, Azosäureblau, Azomerinoblau, Azomarineblau usw.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.
12.	Alizarindirektblau EB, Alizarinsaphirol, Alizarinastrol, Alizarinirisol usw.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.
13.	Dianil-, Diamin-, Benzo-, Chicagoblau, Sulfonzyanin usw.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.
14.	Indigo.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.
15.	Alizarinzyanin, Anthrazenblau.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.
16.	Alizarinblau.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.
17.	Brillantalizarinblau.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.
18.	Gallozyanin, Cölestinblau, Gallaminblau, Prune usw.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.
19.	Chromblau.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.
20.	Anthrazenchromblau, Chromotropblau, Periwollblau, Cyprenblau usw. (beizenehender Azofarbstoff).	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.	Entfärbt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht, aber durch Persulfat wieder: Triphenylmethangruppe.

Tabelle VI. Braunfärbungen auf tierischen Fasern.

Zweimal 1 Min. mit 5proz. Essigsäure kochen.	
Farbstoff wenig oder nicht abgezogen: Säure-, Salz- oder Beizenfarbstoff. Zweimal 1 Min. mit verdünntem Ammoniak kochen.	
Farbstoff wenig oder nicht abgezogen: Salz- oder Beizenfarbstoff. 2-3 Min. mit 5proz. Natriumazetat-lösung und weißer Baumwolle kochen.	
<p>Farbstoff größtenteils abgezogen: Basischer Farbstoff. Beim Kochen mit Hydrosulfit A entfärbt. Farbe kehrt weder an der Luft, noch durch Persulfat zurück: Azogruppe.</p>	<p>Die Baumwolle wird angefärbt: Salzfarbstoff. Kochen mit Hydrosulfit A.</p>
	<p>Die Baumwolle bleibt weiß: Beizenfarbstoff. Bestätigen durch Prüfung der Asche auf Metallbeizen. Kochen mit Hydrosulfit A.</p>
<p>Farbstoff größtenteils abgezogen: Säurefarbstoff. Beim Kochen mit Hydrosulfit A entfärbt. Farbe kehrt weder an der Luft, noch durch Persulfat zurück: Azogruppe.</p>	<p>Farbe bleibt unverändert. Kochen mit verdünnter Salzsäure (1:10).</p>
	<p>Entfärbt oder beinahe entfärbt.</p>
<p>Farbstoff größtenteils abgezogen: Säurefarbstoff. Beim Kochen mit Hydrosulfit A entfärbt. Farbe kehrt weder an der Luft, noch durch Persulfat zurück: Azogruppe.</p>	<p>Farbe kehrt langsam an der Luft, noch durch Persulfat wieder: Stillben-gruppe.</p>
	<p>Farbe kehrt weder an der Luft, noch durch Persulfat zurück: Azogruppe.</p>
<p>1. Vesuvin O, Bismarckbraun.</p>	<p>2. Säurebraun R, Echtbraun O, Resorzinbraun, Naphthylaminbraun usw.</p>
	<p>3. Dianilbraun, Diaminbraun, Benzobraun, Toluylenbraun, Kongobraun, Hess. Braun, Columbiabraun, Sulfonbraun usw.</p>
<p>2. Säurebraun R, Echtbraun O, Resorzinbraun, Naphthylaminbraun usw.</p>	<p>4. Mikadobraun.</p>
	<p>5. Alizarinbraun, Anthragallo, Anthrazenbraun.</p>
<p>3. Dianilbraun, Diaminbraun, Benzobraun, Toluylenbraun, Kongobraun, Hess. Braun, Columbiabraun, Sulfonbraun usw.</p>	<p>6. Catechu.</p>
	<p>7. Chromogen I.</p>
<p>4. Mikadobraun.</p>	<p>8. Säure-Alizarinbraun RP, B, BB usw. Chrombraun RO, Anthrazensäurebraun, Säureanthrazenbraun, Palatinchrombraun, Säurechrombraun, Diamantbraun, Metachrombraun usw. Manganbister (Mn in der Asche).</p>
	<p>8. Säure-Alizarinbraun RP, B, BB usw. Chrombraun RO, Anthrazensäurebraun, Säureanthrazenbraun, Palatinchrombraun, Säurechrombraun, Diamantbraun, Metachrombraun usw. Manganbister (Mn in der Asche).</p>

Tabelle VII. Schwarz- und Graufärbungen auf tierischen Fasern.

Zweimal 1 Min. in 5proz. Essigsäure kochen.											
Farbstoff größtenteils abgezogen: Säure-, Salz- oder Beizenfarbstoff. Zweimal 1 Min. mit wässrig-alkoholischem Ammoniak und einer Probe weißer Baumwolle kochen.	Farbstoff nicht abgezogen: Salz- und Beizenfarbstoffe. Kochen mit 5proz. Natriumazetatlösung und einer Probe weißer Baumwolle.										
	Die Baumwolle bleibt weiß; Beizenfarbstoffe. (Bestätigen durch Prüfung der Asche auf Metallbeizen.) Kochen mit verdünnter Salzsäure (1:10).										
Farbstoff größtenteils abgezogen: Basischer Farbstoff. (Blauholzschwarz auf Eisen wird heller, Lösung nur schwach gefärbt.)	Farbstoff nicht abgezogen: Salz- und Beizenfarbstoffe. Kochen mit 5proz. Natriumazetatlösung und einer Probe weißer Baumwolle.	Die Baumwolle bleibt weiß; Beizenfarbstoffe. (Bestätigen durch Prüfung der Asche auf Metallbeizen.) Kochen mit verdünnter Salzsäure (1:10).	Faser blau, Lösung karmolsin. Prüfung auf Indigo durch Kochen mit Anilin: blaue Lösung, verdampfen zur Trockene. Rückstand sublimiert violett.	Faser und Lösung karmolsin.	Faser und Lösung hellbraun.	Wird braun. Die ursprüngliche Farbe erscheint langsam an der Luft.	Entfärbt. Die Farbe wird weder an der Luft, noch durch Persulfat wiederhergestellt.	Unverändert. Kochen mit Hydrosulfit A.	Unverändert. Behandeln der Faser mit konzentrierter Schwefelsäure.	11.	Anilinschwarz.
										10.	Alizarinzyaninschwarz.
Farbstoff größtenteils abgezogen: Basischer Farbstoff. (Blauholzschwarz auf Eisen wird heller, Lösung nur schwach gefärbt.)	Farbstoff nicht abgezogen: Salz- und Beizenfarbstoffe. Kochen mit 5proz. Natriumazetatlösung und einer Probe weißer Baumwolle.	Die Baumwolle bleibt weiß; Beizenfarbstoffe. (Bestätigen durch Prüfung der Asche auf Metallbeizen.) Kochen mit verdünnter Salzsäure (1:10).	Faser blau, Lösung karmolsin. Prüfung auf Indigo durch Kochen mit Anilin: blaue Lösung, verdampfen zur Trockene. Rückstand sublimiert violett.	Faser und Lösung karmolsin.	Faser und Lösung hellbraun.	Wird braun. Die ursprüngliche Farbe erscheint langsam an der Luft.	Entfärbt. Die Farbe wird weder an der Luft, noch durch Persulfat wiederhergestellt.	Unverändert. Kochen mit Hydrosulfit A.	Unverändert. Behandeln der Faser mit konzentrierter Schwefelsäure.	9.	Diamantschwarz.
										8.	Naphthazarin, Alizarinschwarz, Alizarinblauschwarz SW.
Farbstoff größtenteils abgezogen: Basischer Farbstoff. (Blauholzschwarz auf Eisen wird heller, Lösung nur schwach gefärbt.)	Farbstoff nicht abgezogen: Salz- und Beizenfarbstoffe. Kochen mit 5proz. Natriumazetatlösung und einer Probe weißer Baumwolle.	Die Baumwolle bleibt weiß; Beizenfarbstoffe. (Bestätigen durch Prüfung der Asche auf Metallbeizen.) Kochen mit verdünnter Salzsäure (1:10).	Faser blau, Lösung karmolsin. Prüfung auf Indigo durch Kochen mit Anilin: blaue Lösung, verdampfen zur Trockene. Rückstand sublimiert violett.	Faser und Lösung karmolsin.	Faser und Lösung hellbraun.	Wird braun. Die ursprüngliche Farbe erscheint langsam an der Luft.	Entfärbt. Die Farbe wird weder an der Luft, noch durch Persulfat wiederhergestellt.	Unverändert. Kochen mit Hydrosulfit A.	Unverändert. Behandeln der Faser mit konzentrierter Schwefelsäure.	7.	Blauholz auf Eisen.
										6.	Blauholz auf Chrom.
Farbstoff größtenteils abgezogen: Basischer Farbstoff. (Blauholzschwarz auf Eisen wird heller, Lösung nur schwach gefärbt.)	Farbstoff nicht abgezogen: Salz- und Beizenfarbstoffe. Kochen mit 5proz. Natriumazetatlösung und einer Probe weißer Baumwolle.	Die Baumwolle bleibt weiß; Beizenfarbstoffe. (Bestätigen durch Prüfung der Asche auf Metallbeizen.) Kochen mit verdünnter Salzsäure (1:10).	Faser blau, Lösung karmolsin. Prüfung auf Indigo durch Kochen mit Anilin: blaue Lösung, verdampfen zur Trockene. Rückstand sublimiert violett.	Faser und Lösung karmolsin.	Faser und Lösung hellbraun.	Wird braun. Die ursprüngliche Farbe erscheint langsam an der Luft.	Entfärbt. Die Farbe wird weder an der Luft, noch durch Persulfat wiederhergestellt.	Unverändert. Kochen mit Hydrosulfit A.	Unverändert. Behandeln der Faser mit konzentrierter Schwefelsäure.	5.	Indigo mit Blauholz.
										4.	Säure-Alizarinschwarz, Anthrazenchromschwarz, Palatinchromschwarz, Chromotrop, Säurechromschwarz, Chromatschwarz usw.
Farbstoff größtenteils abgezogen: Basischer Farbstoff. (Blauholzschwarz auf Eisen wird heller, Lösung nur schwach gefärbt.)	Farbstoff nicht abgezogen: Salz- und Beizenfarbstoffe. Kochen mit 5proz. Natriumazetatlösung und einer Probe weißer Baumwolle.	Die Baumwolle bleibt weiß; Beizenfarbstoffe. (Bestätigen durch Prüfung der Asche auf Metallbeizen.) Kochen mit verdünnter Salzsäure (1:10).	Faser blau, Lösung karmolsin. Prüfung auf Indigo durch Kochen mit Anilin: blaue Lösung, verdampfen zur Trockene. Rückstand sublimiert violett.	Faser und Lösung karmolsin.	Faser und Lösung hellbraun.	Wird braun. Die ursprüngliche Farbe erscheint langsam an der Luft.	Entfärbt. Die Farbe wird weder an der Luft, noch durch Persulfat wiederhergestellt.	Unverändert. Kochen mit Hydrosulfit A.	Unverändert. Behandeln der Faser mit konzentrierter Schwefelsäure.	3.	Patentdianilschwarz, Halbwollschwarz, Columbiaschwarz, Dianilschwarz, Diaminschwarz, Karbid-schwarz usw.
										2.	Amidoschwarz, Naphtholschwarz, Naphthylaminschwarz, Palatinschwarz, Nerol, Azosäureschwarz, Azomerinoschwarz usw.
Farbstoff größtenteils abgezogen: Basischer Farbstoff. (Blauholzschwarz auf Eisen wird heller, Lösung nur schwach gefärbt.)	Farbstoff nicht abgezogen: Salz- und Beizenfarbstoffe. Kochen mit 5proz. Natriumazetatlösung und einer Probe weißer Baumwolle.	Die Baumwolle bleibt weiß; Beizenfarbstoffe. (Bestätigen durch Prüfung der Asche auf Metallbeizen.) Kochen mit verdünnter Salzsäure (1:10).	Faser blau, Lösung karmolsin. Prüfung auf Indigo durch Kochen mit Anilin: blaue Lösung, verdampfen zur Trockene. Rückstand sublimiert violett.	Faser und Lösung karmolsin.	Faser und Lösung hellbraun.	Wird braun. Die ursprüngliche Farbe erscheint langsam an der Luft.	Entfärbt. Die Farbe wird weder an der Luft, noch durch Persulfat wiederhergestellt.	Unverändert. Kochen mit Hydrosulfit A.	Unverändert. Behandeln der Faser mit konzentrierter Schwefelsäure.	1.	Janusschwarz, Methylen-grau, Diazinschwarz usw.

Tabelle II. Rotfärbungen auf pflanzlichen Fasern.

Kochen mit verdünntem Ammoniak (1:100).	
Abgezogen: Saurer Farbstoff, auf Wolle übertragen und mit Hydrosulfit B kochen.	Nicht abgezogen. 1/2 Min. mit Kochsalz-Natronlauge kochen, spülen und etwa 1 Min. mit verdünnter Ameisensäure (1:100) kochen.
1. Eosin, Phloxin, Erythrosin, Rose Bengale usw.	Nicht abgezogen oder größtenteils abgezogen; gefärbter Säureauszug durch Tannin gefällt; Basischer Farbstoff (auf Tannin oder anderer Beize). Auf Wolle übertragen und mit Hydrosulfit A kochen.
2. Croceinscharlach, Brillantocrocin, Echtrot usw.	Wolle entfärbt, durch Luft Per-sulfat nicht wieder-henge-stellt: Azo-grup-pe
3. Rhodamin, Irisamin, Acridinrot usw.	Wolle entfärbt, nicht entfällt der Pyron-gruppe.
4. Safranin, Rhodulinrot und -rosa, Azinscharlach, Indulinscharlach, Neutralrot usw.	Wolle entfärbt, Farbe kehrt an der Luft wieder: Azin-gruppe.
5. Fuchsin, Neufuchsin, Cerise, Grenadin usw.	Wolle entfärbt, Farbe kehrt durch Luft nicht, wohl aber durch Persulfat zurück: Tri-phenyl-methan-gruppe.
6. Janusrot ¹ , Dianilrot, Deltapurpurin, Dianilrosa, Dianilechtscharlach usw.	Wolle entfärbt, Farbe kehrt durch Luft noch Per-sulfat zurück: Azo-gruppe.
7. Benzopurpurin, Diaminscharlach, Diaminrot, Benzoechtscharlach, Diazobril-lantscharlach, Rosanthren.	Kein Cr oder Cu: Azo-Salz-farb-stoff. Nach-behan-delt.
8. Dianilechtrot PH, Diaminechtrot F usw.	Cr oder Cu: Azo-Salz-farb-stoff. Nach-behan-delt.
9. Azophorrot, Azophorrosa, Paranitranylrot, α-Naphthylaminbordeaux, Azorosa, Blaurot.	Abge-zogen: Un-lösl. Azo-farb-stoff.
10. Chromrot, Chrombordeaux usw.	Nicht abge-zogen: Cr in der Asche: Bel-zen-farb-stoff.
11. Thiogenpurpur usw.	H ₂ S: Schwe-fel-farb-stoff.
12. Thioindigorot, Thioindigoscharlach, Helindonrot 3 B.	Kein H ₂ S.
13. Primulin entwickelt mit β-Naphthol oder R-Salz.	Grün-gelb, kann diazo-tiert u. mit β-Naph-thol rot ent-wickelt werden: Primulin-farb-stoff.
14. Türkischrot, Alizarinrot, Alizarinrosa, Alizaringranat.	Abgezogen. Asche auf Al prüfen.
15. Alizarin, Purpurin oder Alizaringranat.	Nicht angegriffen oder in der Nuance geändert (wird brauner usw.): Anthrazen-gruppe. Mit Ameisensäure 90% kochen.

¹ Janusrot läßt sich nicht leicht auf Wolle übertragen.

Tabelle V. Grünfärbungen auf pflanzlichen Fasern.

Mit verdünntem Ammoniak (1:100) kochen.	
Abgezogen	Farbe nicht abgezogen.
1. Naphthalingrün, Säuregrün.	Vollständig oder größtenteils abgezogen; gefärbter Säureauszug durch Tannin gefällt; Basischer Farbstoff (auf Tannin oder anderer Beize) oder basischer Beizenfarbstoff. Mit Kochsalz-Natronlauge kochen, spülen und mit weißer Wolle und reinem Wasser kochen.
2. Methylengrün, Azingrün, Caprigrün usw.	Wolle angefärbt; Basischer Farbstoff. Mit Hydrosulfit A kochen.
3. Janusgrün, Diazingrün usw.	Entfärbt, rot und dann wieder an der Luft herge stellt; violett oder grün; aber d. Persulfat: Triazin-azo-phenylmethan-Gruppe.
4. Brillantgrün, Malachitgrün, Methylgrün, Viktoriagrün, Setoglaucin usw.	Entfärbt durch Luft; nicht wieder herge stellt; aber d. Persulfat: Triazin-azo-phenylmethan-Gruppe.
5. Chromgrün.	Wolle nicht angef. Cr in der Asche.
6. Substantive Grün.	B'wolle angefärbt; Salzfärbung auf Cr und Cu prüfen.
7. Substantive Grün gekupfert oder chromiert.	Cr und Cu: Salzfärbung; Nachbehandlung.
8. Solidgrün, Nitrosogrün ¹ , Russischgrün, Echtdampfgrün O, Elsäss. Grün, Gambin usw.	Farbe zerfällt; Fe in der Asche; Nitrosogrün-Gruppe.
9. Diamantgrün usw.	Nicht entfärbt; Cr in der Asche; Beizen-Gruppe.
10. Grüne Schwefelfarbstoffe.	H ₂ S: Schwefelfarbstoff.
11. Gallanilgrün, Indalizarin usw.	Kein H ₂ S: Beizen-Gruppe (Oxazin- oder Thiazin-Gruppe).
12. Primulin mit Amidodiphenylamin entwickelt.	Grünlich-gelblich; löslich in Naphtholentwickeln; Primulin-Gruppe.
13. Alizarin-Viridin, Brillant-Alizarin-Viridin.	Reduzierte braunrot durch Persulfat, nicht wieder durch Luft, Kochen; HCl (1:20) gibt grüne Lösung.
14. Alizaringrün auf Cr-Beize.	Nicht angegriffen; Lösung farblos; Cr in der Asche.
15. Alizaringrün auf Ni-Mg-Beize.	Faser grau, Lösung rot; Ni in der Asche.
16. Coerulein, Anthrazengrün.	Faser ziemlich hell; Lösung braun-gelb.
17. Olivanthren.	Reduzierte Farbe oliv-marron; Bleiprobe zeigt Luft wieder.
18. Viridanthren.	Reduzierte Farbe dunkelbraun; Bleiprobe zeigt Luft wieder.
19. Algolgrün, Indanthren mit Flavanthren.	Reduzierte Farbe grün; Mit verd. HCl (1:20) kochen.

¹ Grün der Nitrosogruppe, Gambin usw. werden eventuell schwarz bei der Reduktion, wenn das Hydrosulfit nicht genügend sauer ist (Bildung von FeS).

1/2 Min. mit Kochsalz-Natronlauge kochen, spülen und mit verdünnter Ameisensäure zweimal kochen.

Farbe nicht abgezogen oder Säureauszug wird durch Tannin nicht gefällt. Mit Hydrosulfit X reduzieren.

Entfärbt. Farbe erscheint an der Luft oder durch Persulfat nicht wieder: Azo- oder Nitrosogruppe. Mit Seifenlösung und weicher, merc. Baumwolle kochen.

Entfärbt. Farbe kommt an der Luft wieder. Azin-, Oxazin- oder Thiazin-Gruppe. Bleiazetäprobe.

Cr oder Ni in der Asche; Anthrazen-Beizenfarbstoff.

Kein Cr oder Ni; Anthrazen-Küpfenfarbstoff.

Reduziert braun, an der Luft wieder grün. Mit verd. HCl (1:20) kochen.

Reduzierte Farbe oliv-marron.

Reduzierte Farbe braun. Bleiprobe zeigt Luft wieder.

Reduzierte Farbe dunkelbraun. Bleiprobe zeigt Luft wieder.

Reduzierte Farbe grün. Bleiprobe zeigt Luft wieder.

Reduzierte Farbe grün. Bleiprobe zeigt Luft wieder.

Reduzierte Farbe grün. Bleiprobe zeigt Luft wieder.

Reduzierte Farbe grün. Bleiprobe zeigt Luft wieder.

Reduzierte Farbe grün. Bleiprobe zeigt Luft wieder.

Reduzierte Farbe grün. Bleiprobe zeigt Luft wieder.

Reduzierte Farbe grün. Bleiprobe zeigt Luft wieder.

Reduzierte Farbe grün. Bleiprobe zeigt Luft wieder.

Reduzierte Farbe grün. Bleiprobe zeigt Luft wieder.

Reduzierte Farbe grün. Bleiprobe zeigt Luft wieder.

Reduzierte Farbe grün. Bleiprobe zeigt Luft wieder.

Reduzierte Farbe grün. Bleiprobe zeigt Luft wieder.

Tabelle VI. Braunfärbungen auf pflanzlichen Fasern.

		Mit verdünntem Ammoniak (1:100) kochen.	
Farbe nicht abgezogen. 1/2 Min. kochen mit Kochsalz-Natronlauge, spülen und zweimal mit verdünnter Ameisensäure (1:100) kochen.		Nicht abgezogen oder Säureauszug durch Tannin nicht gefällt. Mit Hydrosulfit X reduzieren.	
Abgezogen: Säure- auszug durch Tannin gefällt; Basischer Farb- stoff. Auf Wolle übertragen, Hydrosul- fit A vollständig dauernd entfärbt; Azo- gruppe.	Entfärbt. Farbe weder durch Luft noch durch Persulfat wiederhergestellt: Azo-Gruppe und Mineralfarben. Mit Seifenlösung und merc. Baumwolle kochen.	Grünlich läßt sich diazotieren und mit β -Naphthol Primulin-färbstoff. Azofarb- stoff.	14. Fuscanthren, p-Phenylendiamin auf der Faser oxydiert.
	Baumwolle nicht angefärbt. Mit Pyridin kochen.	Kein H_2S . Auf Cr und Cu prüfen.	13. Catechu.
Abgezogen: Säure- auszug durch Tannin gefällt; Basischer Farb- stoff. Auf Wolle übertragen, Hydrosul- fit A dauernd entfärbt; Azo- gruppe.	Baumwolle angefärbt: Salz-farbe. Auf Cr und Cu prüfen.	Unverändert oder in der Nuance verändert (wird dunkler, heller, gelber usw.). Bielazetatprobe.	12. Alizarinorange, Alizarin, Purpurin usw. auf Cr.
	Baumwolle angefärbt: Salz-farbe. Auf Cr und Cu prüfen.	Kein H_2S . Auf Cr und Cu prüfen.	11. Alizarinbraun, Anthragallo, Anthrazenbraun.
Abgezogen: Säure- auszug durch Tannin gefällt; Basischer Farb- stoff. Auf Wolle übertragen, Hydrosul- fit A dauernd entfärbt; Azo- gruppe.	Baumwolle angefärbt: Salz-farbe. Auf Cr und Cu prüfen.	Unverändert oder in der Nuance verändert (wird dunkler, heller, gelber usw.). Bielazetatprobe.	10. Schwefelbraun.
	Baumwolle angefärbt: Salz-farbe. Auf Cr und Cu prüfen.	Kein H_2S . Auf Cr und Cu prüfen.	9. Primulin mit m-Phenylendiamin entwickelt.
Abgezogen: Säure- auszug durch Tannin gefällt; Basischer Farb- stoff. Auf Wolle übertragen, Hydrosul- fit A dauernd entfärbt; Azo- gruppe.	Baumwolle angefärbt: Salz-farbe. Auf Cr und Cu prüfen.	Unverändert oder in der Nuance verändert (wird dunkler, heller, gelber usw.). Bielazetatprobe.	8. Eisenchamois, Mineralkhaki ¹ .
	Baumwolle angefärbt: Salz-farbe. Auf Cr und Cu prüfen.	Kein H_2S . Auf Cr und Cu prüfen.	7. Manganbister.
Abgezogen: Säure- auszug durch Tannin gefällt; Basischer Farb- stoff. Auf Wolle übertragen, Hydrosul- fit A dauernd entfärbt; Azo- gruppe.	Baumwolle angefärbt: Salz-farbe. Auf Cr und Cu prüfen.	Unverändert oder in der Nuance verändert (wird dunkler, heller, gelber usw.). Bielazetatprobe.	6. Pararot gekupfert.
	Baumwolle angefärbt: Salz-farbe. Auf Cr und Cu prüfen.	Kein H_2S . Auf Cr und Cu prüfen.	5. Parabraun (Chrysoidin und Paranitranilin), Benzidin- oder Tolidinbraun.
Abgezogen: Säure- auszug durch Tannin gefällt; Basischer Farb- stoff. Auf Wolle übertragen, Hydrosul- fit A dauernd entfärbt; Azo- gruppe.	Baumwolle angefärbt: Salz-farbe. Auf Cr und Cu prüfen.	Unverändert oder in der Nuance verändert (wird dunkler, heller, gelber usw.). Bielazetatprobe.	4. Substantive Braun, gekupfert oder chromiert.
	Baumwolle angefärbt: Salz-farbe. Auf Cr und Cu prüfen.	Kein H_2S . Auf Cr und Cu prüfen.	3. Substantive Braun.
Abgezogen: Säure- auszug durch Tannin gefällt; Basischer Farb- stoff. Auf Wolle übertragen, Hydrosul- fit A dauernd entfärbt; Azo- gruppe.	Baumwolle angefärbt: Salz-farbe. Auf Cr und Cu prüfen.	Unverändert oder in der Nuance verändert (wird dunkler, heller, gelber usw.). Bielazetatprobe.	2. Vesuvin, Bismarckbraun, Janusbraun, Chrysoidin.
	Baumwolle angefärbt: Salz-farbe. Auf Cr und Cu prüfen.	Kein H_2S . Auf Cr und Cu prüfen.	1. Echtbraun, Naphthylaminbraun, Säurebraun usw.

¹ Rostgelb und Khaki werden eventuell schwarz bei der Reduktion, wenn das Hydrosulfit X nicht genügend sauer ist (Bildung von FeS).

Bestimmung von Indigo auf der Faser.

Quantitative Farbstoffbestimmungen auf der Faser werden nur ausnahmsweise ausgeführt. So hat u. a. Knecht durch Titration mit Titanchlorür verschiedene Farbstoffe auf der Faser bestimmt. Am häufigsten kommt die Indigobestimmung vor.

Über den Nachweis von Indigo auf der Faser geben die vorstehenden Greenschen Tabellen ausreichende Auskunft. Ergänzend seien noch einige spezifische Reaktionen für Indigo erwähnt, ohne daß jede einzelne immer beweisend für das Vorhandensein von Indigo ist. 1. Extrahiert man geküpte Stoffe mit heißem Anilin oder Pyridin, so erhält man blaue Auszüge. 2. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird indigogefärbte Ware erst gelb, dann über olive und grün bis tiefblau. Weiße Wolle wird durch diese entsprechend verdünnten Lösungen blau angefärbt und gibt Indigokarminreaktion; 3. ein Tropfen konzentrierte Salpetersäure, auf Indigoware aufgebracht, gibt den bekannten gelben Indigotest mit grüner Umrandung; mit Zinnsalz-Salzsäure wird die Farbe nicht wiederhergestellt; 4. bei vorsichtigem Erhitzen (Sublimieren) indigoreicher Faser entweichen charakteristische, purpurne Dämpfe von Indigotin, welche auf kalte Glas- oder Porzellanflächen als Sublimat niedergeschlagen werden können. Als „Tellerprobe“ wird diese Reaktion auch so ausgeführt, daß ein Faden angezündet und brennend auf einen Porzellanteller geworfen wird. An der brennenden Stelle entsteht dann meist ein blauer Fleck von absublimiertem Indigo.

Quantitativ bestimmt Rawson den Indigo auf der Faser durch Reduktion mit Hydrosulfit. Dieses Verfahren ist unbequem und zeitraubend und heute durch die einfacheren Extraktionsverfahren ersetzt. Binz und Runge¹, sowie Brylinski verwenden zum Extrahieren Eisessig. Mit etwa 150 ccm Eisessig werden 10 g des Stoffes (am besten Wollstoffes)² über freier Flamme im Soxhletapparat erschöpfend ausgezogen, der Auszug wird mit 100—300 ccm Wasser verdünnt und filtriert. Durch Ausschütteln des so verdünnten Auszuges im Schütteltrichter mit 150 ccm Äther wird das Indigotin in besser filtrierbarer Form in die Ätherschicht gebracht. Zuletzt kann der erhaltene Indigo mit wenig Alkohol und Äther und dann mit heißer, verdünnter Salzsäure gewaschen und schließlich getrocknet und gewogen oder mit Permanganat titriert werden.

Möhlau³ verwendet zum Extrahieren Essig-Schwefelsäure (100 ccm Eisessig und 4 ccm konzentrierte Schwefelsäure). Der 50° warme Auszug wird unter Rühren allmählich mit dem anderthalbfachen bis doppelten Volumen siedenden Wassers versetzt. Beim freiwilligen Erkalten scheidet sich das Indigotin in feinen Kristallen quantitativ aus, wird auf gewogenem, gehärtetem Filter gesammelt, mit heißem Wasser, dann mit 1 ccm Alkohol und schließlich mit 100 ccm Äther gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen.

¹ Binz und Runge, Ztschr. ang. Chem. 1898, S. 904.

² Bei vegetabilischen Fasern ist die Bestimmung ungenau, da Eisessig besonders von gebleichten Waren stets etwas abzieht.

³ Möhlau und Zimmermann, Ztschr. f. Farb. u. Textil-Chem. 1903, Nr. 10.

Knecht¹ bestimmt den Indigo auf der Baumwollfaser, indem er etwa 4 g des fein zerschnittenen Stoffes bei 40° in 25 ccm 80proz. Schwefelsäure löst, nach 10 Min. mit Wasser auf 120 ccm verdünnt und durch einen Goochtiegel über Sand oder Asbest filtriert. Nach dem Trocknen des Tiegels bei 110—120° wird sein Inhalt mit wenig Schwefelsäure in einem Wägegglas 1 Std. im Wasserbade erhitzt und die so gebildete Sulfosäure mit Permanganat titriert. Auch bei verschiedenen Farbstoffgemischen erwies sich diese Methode als brauchbar. Etwaiger Mangan-Grund muß vorher durch Bisulfit abgezogen werden.

Green und Gardner führten zur Indigobestimmung auf der Faser das Pyridin, den Benzaldehyd und ein Gemisch von Kresol und Kohlenwasserstoff ein. Die Mehrzahl der Farben, die neben Indigo als Grund oder Aufsatz gebraucht werden, können bereits bei der Extraktion mit Eisessig oder Pyridin vom Indigo getrennt werden, indem sie unverändert auf der Faser zurückbleiben. Manche Farbstoffe werden von beiden Extraktionsmitteln angegriffen. In solchen Fällen leistet oft das Benzaldehyd als Lösungs- und Trennungsmittel gute Dienste. Noch besser geeignet und anscheinend von allgemeiner Anwendbarkeit ist ein Gemisch von Kresol und Kohlenwasserstoff, besonders wenn der zurückbleibende Farbstoff quantitativ bestimmt werden soll. Letzterer kann nach Entfernung des Indigos auch qualitativ bestimmt und auf seine Echtheitseigenschaften (Licht-, Waschbarkeit) näher geprüft werden.

Im Stück gefärbte Baumwollstoffe enthalten bis zu 2,5%, baumwollene Garne bis 4,5% und Wollen bis 5% Indigo.

Physikalische Methoden der Farbstoffbestimmung auf der Faser.

Außer den rein chemischen Methoden zur Farbstoffbestimmung auf der Faser sind auch physikalische Methoden im Gebrauch. Zu erwähnen ist vor allem die spektroskopische Methode (s. a. S. 321). Die Farbstoffe werden in geeigneter Weise von der Faser abgelöst und mit Hilfe des Spektroskopes die für die einzelnen Farbstoffe charakteristischen Absorptionsspektren bestimmt. Obwohl diese Methode heute, insbesondere durch die Arbeiten von Formánek², zu einem abgerundeten System ausgebaut worden ist, eignet sie sich für das technische Färbereilaboratorium weniger, weil sie zu schwierig ist und ein spezielles Studium sowie große Übung voraussetzt. Besonders gestaltet sich die Identifizierung von Farbstoffgemischen auf der Faser sehr schwierig. Im Rahmen dieses Buches kann deshalb auf diese Methode nicht näher eingegangen werden.

Untersuchung im ultravioletten Licht. In neuerer Zeit ist der Weg beschritten worden, die Bestimmung der Farbstoffe auf der Faser mit Hilfe der Ultraviolettlampe (Quarzquecksilberdampflampe der Quarzlampen-Gesellschaft, Hanau) vorzunehmen. Nach den bis heute vorliegenden Ergebnissen kann es sich hier aber nur darum handeln, die sonstige Untersuchung zu unterstützen und in einzelnen Fällen das Vorliegen oder Fehlen bestimmter Farbstoffe nachzuweisen. Das Verfahren beruht darauf, daß gewisse Körper die Eigenschaft haben, beim Auftreten der ultravioletten Strahlen (nachfolgend als U-Strahlen oder U-Licht bezeichnet) zu lumineszieren, d. h. die an der Oberfläche zurückgeworfenen Strahlen ins sichtbare Gebiet, also nach Rot hin, umzuwandeln, wodurch ein dem Körper eigentümliches (natürlich auch von

¹ Knecht, Soc. Dy. & Col. 1909, S. 135.

² Formánek und Knop, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege.

der Tageslichtfarbe desselben abhängiges) Leuchten entsteht. Solche Erscheinungen erleichtern mitunter die sonst übliche, aber im allgemeinen nicht entbehrlich gemachte chemische oder mikroskopische Untersuchung. Die Bedeutung, die der Untersuchung im U-Licht in Laboratorien und Betrieben heute zukommt, ist deshalb verhältnismäßig gering und nicht zu überschätzen. Es erscheint aber nicht ausgeschlossen, daß durch andere Lichtquellen, die weniger ein Linienspektrum aufweisen als die Quarzlampe, später feinere Unterscheidungen möglich sein werden. Auch unterstützen die heute schon hergestellten Lichtfilter manche Untersuchungen erheblich.

Nachstehend seien kurz die heutigen Ergebnisse der Textiluntersuchungen mit Hilfe des U-Lichtes zusammengefaßt¹.

Färbungen im U-Licht. Die meisten Färbungen lumineszieren nicht, besonders erscheinen tiefere und dunklere Färbungen meist nicht leuchtend, also schwarz. Hellere Töne zeigen oft eine schöne, helle Färbung; nur wenige Färbungen zeigen eine starke ihnen eigentümliche Fluoreszenz, besonders die sich vom Fluoreszein ableitenden Farbstoffe (Rhodamine, Eosine, Phloxine usw.), und zwar besonders auf Seide, Kunstseide und Wolle.

Basische Farbstoffe auf Tannin-Antimonbeize zeigen mitunter schöne helle Leuchtfarbe, z. B. Rhodulinorange NO (4%), Coryphosphin O (3%), Auramin O (2%), Rhodulingelb 6G (1%). Auf Katanolbeize erscheinen die gleichen Färbungen meist dunkler; durch Betupfen mit 3proz. Natronlauge tritt auch bei diesen oft deutliche Lumineszenz auf. Ohne Beize gefärbt zeigen Leuchtfarbe u. a.: Rhodamin S, Eosin A u. a. Substantive Färbungen lumineszieren selten. Stark gelbe Lumineszenz zeigen: Thiazogelb G, Dianilgelb 3GN, Primulin. Farbtonverschiebungen zeigen u. a.: Brillantblau ($\frac{1}{4}\%$) im U-Licht blaustichig grün, Benzoviolett O und R (1%) im U-Licht dunkelrot, Brillantbenzoviolett 2R ($\frac{1}{4}\%$) im U-Licht sehr hell bläulichrot, Chloraminviolett FFB ($\frac{1}{4}\%$) im U-Licht weinrot usw. Nachkupferung und sonstige Nachbehandlung läßt die Farben unter der Lampe dunkler erscheinen, ohne daß aber ein Nachweis darauf gegründet werden könnte. Von Küpenfärbungen fluoreszieren Anthraflavon G, RR sehr stark und hellgelb, weniger hell Indanthrengoldorange RN extra, sehr stark Hydrongelb G, Anthrazengelb GC u. a. m. Indanthrenfarbstoffe, Naphtholorot, Beizenfarbstoffe lassen meist nichts Besonderes erkennen. Von Schwefelfarbstoffen leuchten Katigengelb GG und GR extra in helleren Färbungen sehr hellgelb. Auch die Materialdifferenz wird nach Weltzien bei den gleichen Farbstoffen z. T. deutlich hervorgehoben. So zeigt Brillantdianilgrün G auf Viskoseseide die stärkste bisher beobachtete Fluoreszenz (sehr hell gelbgrün), auf anderen Kunstseiden weniger. Oxydianilgelb O zeigt wieder auf Kupferstreckseide leuchtende tiefgelbe Fluoreszenz; auf Viskoseseide ist die Farbe grünstichig gelb, auf Naturseide braun, matt. Auf Naturseide zeigen Benzolichtblau 4GL leuchtend violette, Brillantdianilblau 6G leuchtend blaue Fluoreszenz. Solche Einzelbeobachtungen können mitunter die Voruntersuchung angenehm unterstützen. Durch Nebeneinflüsse können die Erscheinungen aber wieder verschoben werden. So beobachtet Sommer, daß die Leuchtfarbe durch Betupfen mit 3proz. Natronlauge erheblich verändert wird. Besonders für den Identitätsnachweis von Färbungen und zur Sichtbarmachung geringer Unterschiede in der Farbtiefe (Ausfärbungen, Lichtechtheitsprüfungen u. ä.) dürfte die Analysen-Quarzlampe, besonders an Hand umfangreichen Erfahrungsmaterials recht brauchbar sein.

¹ S. a. Nopitsch, Mell. Textilb. 1928, S. 136, 241, 330. Sieber und Kasche, Mell. Textilb. 1928, S. 234. Kummerer, Mell. Textilb. 1928, S. 415. Weltzien, Seide 1928, S. 316. Sommer, Mell. Textilb. 1928, S. 753 und Leipz. Mon. Text. 1928, S. 433. Belani, Leipz. Mon. Text. 1928, S. 161, 209. Über Gerbstoffuntersuchungen im U-Licht s. Gerngroß, Bán und Sandor, Ztschr. ang. Chem. 1926, S. 696, 1028 u. a. m.

Sonstige Textilprüfungen im U-Licht. Das U-Licht kann auch bei der Untersuchung von Faserstoffen, Hilfsstoffen (Gerbstoffen), Flecken (Mineralölflecken) usw. zu Hilfe genommen werden. Die in Frage kommenden Lumineszenzerscheinungen sind aber meist nicht so eindeutig und zuverlässig wie die mikroskopischen und chemischen Untersuchungsmethoden. Hinzu kommt, daß die Prüfung der Fasern im U-Licht rohweiße Fasern voraussetzt, da bei gefärbten Fasern die eigentümliche Leuchtfarbe der Fasern von derjenigen des Farbstoffes und der Begleitsubstanzen überdeckt wird. Außerdem ist für die makroskopische Betrachtung der Lumineszenzerscheinungen eine größere Fläche des zu prüfenden Stoffes o. dgl. vorteilhaft, um die oft sehr geringen Unterschiede zu erkennen (Weltzien, Sommer).

Im U-Licht unterscheidbar sind z. B. tierische von pflanzlichen Fasern, Schweißwolle (die infolge des Gehaltes an Wollfett gelb leuchtet) von gewaschener oder gebleichter Wolle (helle bläulichweiße Lumineszenz des Keratins), Rohseide (helle rötlichgraue bis hellgelbe Lumineszenz, je nach Art des Bastes) von entbasteter Seide (hellweiß, etwas bläulich) und mineralisch erschwelter Seide (sehr hell, bläulichweiß). Alle diese Unterscheidungen sind aber meist viel sicherer mikroskopisch und chemisch durchführbar. Die Unterscheidung der Baumwollsorten (Mako von amerikanischer Baumwolle usw.) ist kaum möglich, da Übergänge die kleinen Differenzierungen verwischen, wengleich Makobaumwolle meist eine bräunliche, amerikanische Baumwolle meist eine gelbliche Farbe aufweisen usw. Ähnlich verhält es sich bei ungebleichtem Flachs und Hanf. Die Beobachtungen von Sommer (Rohflachs etwas dunkler als Rohhanf) und Nopitsch (beide gelblichgrau) widersprechen sich. Gebleichte Baumwolle, Ramie, Flachsfaser erscheinen im U-Licht häufig fast gleich. Verschiedene Tierhaare (Schafwolle, Mohair, Alpaka u. a.) verhalten sich sehr ähnlich. Von Kunstseiden erscheint nur die Differenzierung zwischen Kupferseide (rötlichweiß bis weiß) und Viskoseseide (gelblich) als Vorprüfung brauchbar, da die Unterscheidung von Azetat-, Nitroreide u. a. ohnehin in einfacher Weise und zuverlässig durchführbar ist. Mitunter ist die Unterscheidung echter Makobaumwolle von Makoimitation, des echten Kamelhaares (rötlich bis graubraun) von gefärbter Wolle erfolgreich.

Stark alkalischgeschädigte Wolle sieht im U-Licht etwas stumpfer und gelbstichiger aus als gesunde Wolle. Überkarbonisierte Wolle zeigt keine charakteristischen Merkmale; ebenso überbleichte und mit Säure geschädigte Baumwolle bzw. Flachsfaser. Licht- bzw. wettergeschädigte Wolle verlor nach Sommer ihre intensive Leuchtfarbe im U-Licht. Lichtgeschädigte Seide leuchtet nicht mehr weiß, sondern gelblich (der Rohseide ähnlich). Bewetterte Pflanzenfasern (Baumwolle, Flachs, Jute, Ramie, Kunstseide) zeigen mit zunehmender Bewetterung dunkelvioletten Farbton (wohl auf die Bildung von „Photozellulose“ zurückzuführen). Flecke aller Art (Stockflecke, Metallseifen, Ölflecke u. a. m.) sind im U-Licht häufig deutlicher sichtbar als im Tageslicht; besonders die Mineralölflecke (hell bläulichweiße Fluoreszenz). Durch kurze Einwirkung von Sonnenlicht auf die Mineralölflecke wird die Fluoreszenz aber gelblichweiß, so daß Verwechslungen mit Pflanzenölen möglich werden (Sommer). Auf weitere Unterscheidungen, z. B. von Gerbstoffen und sonstigen Hilfsmitteln, kann hier nicht näher eingegangen werden.

Echtheitsprüfungen von Färbungen.

Es fehlte lange an einheitlichen Echtheitsprüfverfahren für Färbungen. Die Folge hiervon war, daß die Echtheit der Färbungen von verschiedenen Gutachtern oft widersprechend beurteilt wurde. Erst durch die Aufstellung von Prüfungsnormen und -verfahren durch die Echtheits-

kommission¹ wurden einheitliche Gesichtspunkte geschaffen. Bei der Bedeutung einheitlicher Prüfungsnormen ganz allgemein und der in Frage stehenden im besonderen werden die aufgestellten Prüfungsnormen nachstehend ausführlich wiedergegeben.

Die Festlegung des Echtheitsgrades geschieht durch Vergleich mit besonders festgelegten Typen. Diese Typen gehören einer bestimmten Echtheitsklasse an, wodurch die Echtheitsklasse oder der Echtheitsgrad der zu bestimmenden Färbung gegeben ist. Farbstoffe als solche werden nicht auf Echtheit geprüft, sondern nur die mit denselben auf bestimmte Weise hergestellten Färbungen. Die Prüfungsverfahren oder Normen, sowie die Färbungstypen oder Typen sollen in ihrer Reihenfolge möglichst weit auseinanderliegende Echtheitsgrade festsetzen. Die Typen müssen, abgesehen von Färbungen allgemeiner Art (Indigo, Altrot), Färbungen von Farbstoffen sein, die von einer Reihe von Firmen, wenn auch unter verschiedenen Namen, so doch chemisch identisch in den Handel gebracht werden. Die eingeklammerten Zahlen hinter den Farbstoffnamen in den Tabellen geben die Nummern von G. Schultz, „Farbstofftabellen“, 6. Aufl., an.

Für jede in Betracht kommende Echtheitseigenschaft sind als Normen fünf Klassen oder Grade festgesetzt; nur für die Beurteilung der Lichtechtheit sind acht Klassen vorgesehen. Klasse I oder Grad I stellt die geringste Klasse, also die geringste Echtheit dar, Klasse V (bei Lichtechtheit Klasse VIII) bezeichnet die höchste Echtheit.

Lichtechtheit.

Die Prüfungen sind parallel hinter Glas und im Freien auszuführen.

Lichtechtheit gefärbter Baumwolle.

Die Prüfung erfolgt in der Weise, daß die Proben neben den auf Strang oder Stück ausgefärbten Typen in einem im Freien hängenden Kasten unter Glas ausgehängt werden, und zwar so, daß die Färbung, zur Hälfte mit dickem Papier oder Karton zugedeckt, der Belichtung ausgesetzt wird.

Mit I wird die niedrigste, mit VIII die höchste Lichtechtheit bezeichnet.

Bei Garnen und Stoffen ist zu berücksichtigen, daß die Appretur schützend auf die Färbung einwirkt und so die appetrierten Stoffe immer eine höhere Lichtechtheit besitzen als die unappetierten.

Typen².

I. 5% Chicagoblau 6B (424), gefärbt 1 Std. kochend mit 20 g krist. Glaubersalz auf 1 l Wasser. Das hierbei verdampfte Wasser wird während

¹ Echtheitskommission der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie im Verein Deutscher Chemiker. „Verfahren, Normen und Typen für die Prüfung der Echtheitseigenschaften von Färbungen“ 4. Aufl. 1928, Verlag Chemie.

² Die hinter den Typfarbstoffen in Klammern eingefügten Zahlen beziehen sich auf die „Farbstofftabellen“ von G. Schultz, 6. Aufl., Berlin 1923. Gefärbt werden die Typen auf Garn oder Stück in dest. oder Kondenswasser, meist in der 20fachen Flottenmenge vom Gewicht der Baumwolle. Wo dest. Wasser angegeben ist, kann in gleicher Weise Kondenswasser benutzt werden. Unter „Veränderung der Färbung“ wird Farbton und Farbtiefe verstanden. Verweisungen auf bereits erwähnte Färbemethoden beziehen sich stets auf solche der gleichen Fasergattung.

des Färbens ersetzt. Nach 1std. Färben werden weitere 20 g krist. Glaubersalz auf 1 l Wasser zugegeben, noch $\frac{1}{4}$ Std. weiter gekocht, dann abgequetscht und im kalten Wasser gespült.

II. 0,8% Methylenblau BG (659). Die Baumwolle wird gebeizt in der 20fachen Flottenmenge mit 3% Tannin, indem man in das 60° warme Bad eingeht und in dem erkaltenden Bade 3 Std. beläßt; dann wird abgequetscht, in kaltem Bade mit 1½% Antimonsalz während $\frac{1}{2}$ Std. fixiert und gut gespült. Man färbt hiernach $\frac{1}{2}$ Std. kalt unter Zusatz von 2% Essigsäure und erwärmt dann während $\frac{1}{2}$ Std. auf 80°; darauf wird gespült.

III. 1% Indoinblau R in Pulver (126), gefärbt auf mit 3% Tannin und 1,5% Antimonsalz vorgebeizter Ware wie bei II angegeben.

IV. 20% Kryogenviolett 3R, 1 Std. kochend gefärbt mit der 1½fachen Menge krist. Schwefelnatrium vom Farbstoffgewicht, 3 g kalz. Soda und 20 g Kochsalz auf 1 l Flotte. Das hierbei verdampfte Wasser wird während des Färbens ersetzt. Nach 1std. Färben werden weitere 20 g Kochsalz auf 1 l zugegeben, und noch $\frac{1}{4}$ Std. weiter gekocht; dann wird abgequetscht und in lauwarmem Wasser gespült.

V. 2,5% Siriusrot 4B, gefärbt wie unter I für Chicagoblau 6B angegeben.

VI. 10% Hydronblau G Teig 20 proz. (748), gefärbt mit 5% Natronlauge von 40° Bé und 5% Hydrosulfit konz. Pulver $\frac{3}{4}$ Std. bei 60°, abgequetscht und in warmem Wasser gut gespült.

VII. 8% Schwefelschwarz T extra (720), gefärbt wie unter IV für Kryogenviolett angegeben.

VIII. 25% Indanthrenblau GC in Teig (843), gefärbt nach Verfahren IN (mit 12 cem Natronlauge von 40° Bé auf 1 l Flotte und 6,25% Hydrosulfit konz. Pulver, $\frac{3}{4}$ Std. bei 50°, abgequetscht, gespült und in schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Bade 10 Min. abgesäuert, wieder gut gespült) und $\frac{1}{2}$ Std. mit 5 g Marseillerseife im Liter kochend heiß geseift.

Lichtechtheit gefärbter Wolle.

Die Prüfung erfolgt genau wie bei gefärbter Baumwolle angegeben. Bei Tuchen und Geweben, an die hohe Echtheitsansprüche gestellt werden, empfiehlt es sich, die Färbungen nicht nur unter Glas, sondern auch im Freien aufgehängt zu prüfen.

Typen¹.

I. 3% Indigotine Ia in Pulver (877), gefärbt unter Zusatz von 10% krist. Glaubersalz und 10% Weinsteinpräparat, 1 Std. kochend.

II. 1,5% Ponceau RR (82), gefärbt mit 10% krist. Glaubersalz und 10% Weinsteinpräparat, 1 Std. kochend.

III. 2,75% Amarant (168), gefärbt wie II.

IV. 4,5% Azosäurerot B (64), gefärbt wie II.

V. 5% Säureviolett 4RN, gefärbt mit 10% krist. Glaubersalz und 3% Essigsäure; bei 40° beginnend, in 20 Min. zum Kochen bringen, 1 Std.

¹ Das Färben erfolgt in 40facher Flottenmenge vom Gewicht des zu färbenden Materials, und zwar in dest. Wasser bzw. Kondenswasser.

schwach kochen, dann mit 2—3% Schwefelsäure das kochende Bad erschöpfen.

VI. 2,5% Diaminechtrot F (343), gefärbt mit 10% krist. Glaubersalz und 5% essigsäurem Ammoniak; bei 40° C beginnend, in 30 Min. zum Kochen bringen und $\frac{3}{4}$ —1 Std. kochen; nach $\frac{1}{2}$ std. Kochen das Bad mit 1—3% Essigsäure erschöpfen, hierauf auf 70° abkühlen, 1% Chromkali zugeben und noch 20 Min. schwach kochen.

VII. 4% Anthrachinongrün GXN (864), gefärbt wie unter V für Säureviolett angeben.

VIII. Indigo (874), in der Tiefe einer Färbung von 2,4% Sulfoncyanin GR extra (257). Oder: 7% Naphtholgrün B (4), gefärbt unter Zusatz von 10% krist. Glaubersalz und 10% Weinsteinpräparat; bei 50° C beginnend, in 40 Min. zum Kochen bringen und 1 Std. schwach kochen.

Lichtechtheit gefärbter Seide.

Vorbereitung der Proben wie bei Baumwolle. Die Belichtung soll 1 Monat dauern, die erste Stufe soll nach 8 Tagen festgestellt werden.

Typen A. Unerschwerte Seide:

I. 0,5% Viktoriablau R (558), gefärbt in essigsäurem Bastseifenbade (1:10), 0,5 g Essigsäure im Liter Überschuß, Flotte 1:50, Kondenswasser, 1 Std. gefärbt, von 50°—95° in 30 Min. erhitzen, 30 Min. bei 95° zu Ende färben; zweimal waschen, mit 2 ccm Ameisensäure (85proz.) im Liter avivieren.

II. 2% Echtrot O (161), wie bei I gefärbt, nur mit verdünnter Schwefelsäure (2 g Schwefelsäure im Liter Überschuß), sonst wie bei I.

III. 2% Säurealizingrau G, gefärbt wie bei II (mit Schwefelsäure).

IV. 2% Violamin ARR, gefärbt wie bei II (mit Schwefelsäure).

V. 2,5% Indanthrenbrillantviolett RR in Pulver. Ansatz der Küpe: 12 ccm Natronlauge 38—40° Bé und 4 g Hydrosulfit konz. Pulver im Liter. Die Seide wird in diesem Bade bei 55° vorgeätzt, aufgeworfen, dann der Farbstoff, angeteigt mit Türkischrotöl, zugesetzt und im Bade bis zur vollständig klaren Lösung verküpt. Dann werden 20 ccm Protektol Agfa II auf 1 l Flotte zugesetzt. Färben 45 Min. bei 55°. Ausringen und $\frac{1}{2}$ Std. oxydieren lassen. Absäuern mit 2 ccm Ameisensäure (85proz.) im Liter; zweimal kalt abwässern; Seifen mit 10 g Seife im Liter kochendheiß, zweimal spülen, avivieren mit 2 ccm Ameisensäure (85proz.) im Liter.

Typen B. Erschwerte Seide.

I. 0,4% Viktoriablau R (558), gefärbt wie oben bei A.

II. 2% Echtrot O (161), gefärbt wie bei A.

III. 3% Säurealizingrau G, gefärbt wie bei A.

IV. 3% Alizarindirektblau A, gefärbt wie Type A, II.

V. 3% Supramingelb R, gefärbt wie Type A, I.

Lichtechtheit gefärbter Viskoseseide.

Vorbereitung wie bei Baumwolle usw.

Typen:

I. 0,4% Chinagrün krist. (495) auf Vorbeize. Material wird mit 1,5% Tannin und 1% Essigsäure 1 Std. bei 60° im Flottenverhältnis 1:20 behandelt, 2 Std. im erkaltenden Bade belassen, aufgeworfen, geschleudert, auf frischem Bade mit 0,75% Brechweinstein 30 Min. kalt nachbehandelt und gespült. Gefärbt wird wie für basische Farbstoffe üblich.

II. 4% Diaminrubin S, gefärbt mit 20% krist. Glaubersalz, 0,5% kalz. Soda und 2% Monopoleiseife im Flottenverhältnis 1:30 bei 75°.

III. 2,25% Brillantbenzoechtviolett BL, gefärbt wie II.

IV. 1,5 g Naphthol AS—RL im Liter bei 30° 20 Min. grundiert und nach dem Abquetschen entwickelt mit 2 g Echttrot RL-Base im Liter 20 Min. Auf 1,5 g Naphthol AS—RL = 2 ccm Türkischrotöl, 4,5 ccm Natronlauge 34° Bé und 1,5 ccm Formaldehyd. Im Entwicklungsbade statt schwefelsaurer Tonerde Essigsäure verwenden. Nach dem Färben seifen mit 3 g Marseiller Seife im Liter bei 60°.

V. 20% Indanthrenblau GC (843), gefärbt nach Verfahren IN, Flotte 1:30, geseift mit 3 g Seife im Liter Kondenswasser 10 Min. bei 85°.

Lichtechtheit gefärbter Azetatseide.

Vorbereitung der Proben wie bei Baumwolle usw.

Typen:

I. 1% Methylenblau BGX (659). Die Azetatseide wird in der 20-fachen Flotte mit einer 8proz. Lösung von „Beize für Azetatseide“ 10 Min. bei 50—60° gebeizt. Nach dem Schleudern wird ohne Spülen unter Eingehen bei niedrigerer Temperatur und allmählicher Steigerung derselben auf 70° mit 2 ccm Essigsäure im Liter, im Flottenverhältnis 1:30 1 Std. ausgefärbt.

II. 0,2% Pulverfuchsin A (513), gebeizt und gefärbt wie bei I.

III. 3% Cellitechtviolett 4R. Man färbt im Verhältnis 1:30 unter Zusatz von 50% kalz. Glaubersalz 1 Std. bei 60—70° und spült.

IV. 3% Cellitechtviolett ER, gefärbt mit 50% Chlorammonium im Verhältnis 1:30 1 Std. bei 60—70° und gespült.

V. 10% Cellitonechtviolett B Teig. Man färbt im leicht schäumenden Seifenbade (Kondenswasser) mit 2—3 g Seife im Liter, Flotte 1:20, 60—70° 1 Std. und spült in weichem Wasser.

Waschechtheit (A) und Kochechtheit (B) gefärbter Baumwolle.

Eine Probe, mit der gleichen Menge weißer, abgekochter Baumwolle¹ verflochten, wird

A. in 50facher Flottenmenge 1/2 Std. bei 40° mit 5 g Marseiller Seife und 3 g kalz. Soda im Liter Wasser behandelt. Dann wird zehnmal im Handballen in der Weise ausgedrückt, daß das Zöpfchen jedesmal in

¹ Als weißes Material kann auch bei Bedarf gewaschene Zephirwolle, entbastete Seide, Viskose- oder Azetatseide verwendet werden.

die Flotte eintaucht, herausgenommen und ausgedrückt. Zum Schluß wird die Probe in kaltem Wasser gespült und getrocknet.

B. Eine neue Probe wird mit 5 g Marseiller Seife und 3 g kalz. Soda im Liter Wasser $\frac{1}{2}$ Std. gekocht, dann in $\frac{1}{2}$ Std. auf 40° abkühlen gelassen und in gleicher Weise zehnmal ausgedrückt und wie bei A behandelt.

A. Waschechtheit.

Normen:	Typen:
I. Färbung stark verändert; starkes Bluten auf Weiß.	I. 2% Rhodamin B extra (573), gefärbt wie Methylenblau (s. Lichtecktheit).
III. Färbung nicht oder nur sehr wenig verändert; Weiß etwas angefärbt.	III. 3% Benzokupferblau B, gefärbt wie Chicagoblau (s. Lichtecktheit) und nachgekupfert mit 3% Kupfersulfat und 3% Essigsäure 20 Min. bei 90° .
V. Färbung und weißes Material unverändert.	V. 15% Indanthrenbraun R i. Tg., gefärbt nach Verfahren IW, gespült, gesäuert, gespült und kochend heiß geseift $\frac{1}{2}$ Std. mit 5 g Marseiller Seife im Liter.

B. Kochechtheit.

Normen:	Typen:
I. Färbung stark verändert; starkes Bluten auf Weiß.	I. 3% Benzopurpurin 4B (363), gefärbt wie Chicagoblau (s. Lichtecktheit).
III. Färbung nicht oder nur wenig verändert; Weiß ungefärbt.	III. 12% Immedialgrün BB extra (746), 1 Std. kochend gefärbt mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge krist. Schwefelnatrium vom Farbstoffgewicht, 3 g kalz. Soda und 25 g Kochsals im Liter, dann abquetschen und lauwarm spülen.
V. Färbung unverändert; kein Bluten auf Weiß.	V. 15% Indanthrenbraun R i. Tg., gefärbt wie oben (s. Waschechtheit).

Waschechtheit gefärbter Wolle neben Wolle und neben Baumwolle.

Die Prüfung erfolgt nach zwei Methoden:

A. Die Probe, mit je der gleichen Gewichtsmenge weißer, gewaschener Zephirwolle und abgekochter, weißer Baumwolle verflochten, wird in 50facher Flottenmenge $\frac{1}{4}$ Std. bei 50° mit 10 g ätzalkalifreier Marseiller Seife und 0,5 g kalz. Soda im Liter Wasser behandelt, dann fünfmal in der Hand durchgeknetet, gut ausgedrückt, gespült und getrocknet.

B. Dasselbe mit einer neuen Probe bei 80° , nur daß nach der Behandlung bei 80° die Zöpfchen herausgelegt, $\frac{1}{4}$ Std. lang abkühlen gelassen und dann wie oben geknetet werden.

Waschechtheit neben Wolle.

Normen:	Typen:
<p>I. Nach A behandelt: Starke Veränderung von Farbtiefe und Farbton, starkes Blüten auf Weiß.</p> <p>III. Nach A behandelt: Keine oder nur geringe Veränderung der Färbung, kein Blüten auf Weiß.</p> <p>V. Nach B behandelt: Keine Veränderung der Färbung, kein Blüten auf Weiß.</p>	<p>I. 2% Orange II (145), gefärbt mit 10% krist. Glaubersalz und 10% Weinsteinpräparat, 1 Std. kochend.</p> <p>III. 2% Patentblau A (545), gefärbt mit 10% krist. Glaubersalz, 3% Essigsäure, bei 40° beginnen, in 20 Min. zum Kochen bringen, 1 Std. schwach kochen, nach 1/2std. Kochen das Bad mit 2% Schwefelsäure erschöpfen.</p> <p>V. 7% Palatinchromschwarz 6B (181), gefärbt mit 10% krist. Glaubersalz, 3% Essigsäure, bei 60° beginnen, in 15 Min. zum Kochen bringen, das Bad nach 1/2std. Kochen durch allmählichen Zusatz von 2% Schwefelsäure erschöpfen; dann auf 70° abkühlen, 2,5% Chromkali zusetzen und noch 40 Min. schwach kochen.</p>

Waschechtheit neben Baumwolle.

Normen:	Typen:
<p>I. Nach A behandelt: Starkes Blüten auf Weiß.</p> <p>III. Nach A behandelt: Kein Blüten auf Weiß.</p> <p>V. Nach B behandelt: Kein Blüten auf Weiß.</p>	<p>I. 2% Chrysophenin G (304), gefärbt mit 10% krist. Glaubersalz, bei 40° beginnen, in 20 Min. zum Kochen bringen, 1 Std. schwach kochen; nach 3/4std. Kochen das Bad mit 2% Essigsäure erschöpfen.</p> <p>III. 2% Patentblau A (545), gefärbt wie oben (Waschechtheit neben Wolle) angegeben.</p> <p>V. 7% Palatinchromschwarz 6B (181), gefärbt wie oben angegeben (Waschechtheit neben Wolle).</p>

Waschechtheit gefärbter Seide.

Die Probe wird mit der gleichen Menge entsprechender (erschwerter oder unerschwerter) Seide verflochten und 1/4 Std. bei 40° in eine Seifenlösung von 5 g im Liter eingelegt; Flotte: 1:50. Dann wird zehnmal mit der Hand ausgepreßt, gewaschen und getrocknet.

A. Unerschwerte Seide.

Normen:	Typen:
<p>I. Färbung stark verändert, starkes Blüten auf Weiß.</p> <p>III. Färbung wenig verändert, kein oder nur geringes Blüten auf Weiß.</p>	<p>I. 4% Kristallponceau 6R (113), gefärbt wie Echtröt (s. Lichtechtheit, Seide).</p> <p>III. 2% Janusgelb R (222), gefärbt wie Viktoriablau (s. Lichtechtheit).</p>

V. Färbung nicht verändert, kein Bluten auf Weiß.

V. 25% Alizarin SX i. Tg. 20proz. (784) auf Tonerdebeize, geseift bei 95° 1/2 Std. mit 10 g Seife im Liter.

B. Erschwerte Seide.

Normen:

I. Färbung stark verändert, starkes Bluten auf Weiß.

III. Färbung wenig verändert, kein oder nur geringes Bluten.

V. Färbung nicht verändert, kein Bluten auf Weiß.

Typen:

I. 5% Kristallponceau 6R (113), gefärbt wie unerschwerte Seide (s. o.).

III. 2% Janusgelb R (222), gefärbt wie unerschwerte Seide (s. o.).

V. 1% Viktoriablau B (559), gefärbt wie Marke R (s. Lichtecktheit), mit Tannin und Brechweinstein nachbehandelt, 10% Tannin 2 Std. bei 50° und 5% Brechweinstein 1/2 Std. kalt; seifen 1/2 Std. bei 50° mit 5 g Seife im Liter, avivieren mit 2 ccm Ameisensäure im Liter.

Waschechtheit gefärbter Viskoseseide.

Vorbereitung wie bei Baumwolle usw. Man prüft nach zwei Verfahren.

A. Behandlung in 50facher Flotte, bei 40°, 1/2 Std. mit 2 g Marseiller Seife im Liter.

B. Wie bei A nur mit 5 g Seife und 3 g kalz. Soda im Liter.

Normen:

I. Nach A: Starke Veränderung der Färbung, starkes Bluten.

III. Nach B: Färbung nicht oder wenig verändert, Weiß angefärbt.

V. Nach B: Färbung und Weiß unverändert.

Typen:

I. 0,5% Rhodamin B extra (573), gefärbt ohne Beize, 1 Std., Flotte I : 40, mit 1% Essigsäure bei 50—60°.

III. 3% Diaminechtviolett BBN, gefärbt wie Diaminrubin (s. Lichtecktheit).

V. 10% Indanthrenbrillantgrün Bi. Tg., gefärbt wie Indanthrenblau (s. Lichtecktheit).

Waschechtheit gefärbter Azetatseide.

Behandlung wie Viskoseseide, Verfahren A.

Normen:

I. Färbung ziemlich verändert, Weiß angefärbt.

III. Färbung nicht verändert, Weiß etwas angefärbt.

V. Färbung nicht verändert, kein Bluten auf Weiß.

Typen:

I. 1% Methylenblau BGX (659), gebeizt und gefärbt wie oben (s. Lichtecktheit).

III. 4,5% Cellitonblau extra Teig, gefärbt wie Cellitonechtviolett (s. Lichtecktheit).

V. 4% Cellitazol ST, gefärbt, diazotiert und entwickelt mit 4% Entwickler ON.

Kochechtheit gefärbter Seide (Entbastungsechtheit).

Verfahren A. Verflechten mit weißer Schappe, 1 Std. kochen mit 5 g Seife und 0,5 g kalz. Soda im Liter, verdampfendes Wasser ersetzen.

Verfahren B. Ebenso nur 3 Std. kochen.

Unerschwerte Seide.

Normen :	Typen :
I. Nach A und B: Färbung stark verändert, starkes Blüten.	I. 3% Echtrot O (161), gefärbt wie bei Lichtechtheit angegeben.
V. Nach A: Färbung unverändert, Weiß nicht angefärbt. Nach B: Färbung unverändert, Weiß spurenweise angefärbt.	V. 2,5% Indanthrenbrillantviolett RR i. Plv. gefärbt wie oben (s. Lichtechtheit).

Kochechtheit gefärbter Viskoseseide (Entbastungsechtheit).

Verfahren A und B wie bei Kochechtheit der Seide (s. o.). Die Probe wird mit Seide und Baumwolle verflochten.

Normen :	Typen :
I. Nach A und B: Färbung stark verändert, Weiß stark angefärbt.	I. 2% Chrysophenin G (304), gefärbt wie Diaminrubin (s. Lichtechtheit).
III. Nach A: Färbung nicht oder nur wenig verändert, Weiß etwas angefärbt. Nach B: Weiß ziemlich angefärbt.	III. 3% Diazorubin B, gefärbt und mit Betanaphthol entwickelt, geseift 5 Min. bei 35° mit 2 g Seife im Liter, gespült.
V. Nach A und B: Färbung unverändert, Weiß nicht angefärbt.	V. 10% Indanthrengelb RK, gefärbt nach Verfahren IK, sonst wie Indanthrenblau (s. Lichtechtheit).

Wasserechtheit gefärbter Baumwolle.

Die Probe wird derart mit Baumwolle, Wolle und weißer Seide verflochten, daß auf 2 T. Färbung je 1 T. des weißen Materials kommt und jedes in direkter Berührung mit der Färbung ist. Die Probe wird über Nacht in kaltes Kondenswasser (etwa 20°) bei 40facher Flottenmenge eingelegt, ausgedrückt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Normen :	Typen :
I. Starke Veränderung der Farbtiefe, starkes Blüten auf Weiß.	I. 2% Chrysophenin G (304), gefärbt wie oben (s. Waschechtheit).
III. Geringe Veränderung der Farbtiefe, weißes Material etwas angefärbt.	III. 2% Chloramingelb C (617), gefärbt wie Chicagoblau (s. Lichtechtheit).
V. Färbung und weißes Material unverändert.	V. 8% Immedialkarbon B (720), gefärbt wie Immedialgrün BB (s. Kochechtheit).

Wasserechtheit gefärbter Wolle. Probe, wie gefärbte Baumwolle mit weißem Material verflochten, wird 24 Std. in 40fache Menge Kondenswasser von etwa 20° eingelegt usw.

Normen:
I. Starke Veränderung der Farbtiefe, weißes Material stark angefärbt.

III. Farbtiefe nur wenig verändert, weißes Material unverändert.

V. Färbung unverändert, kein Bluten.

Typen:

I. 2% Brillantgrün krist. (499), gefärbt unter Zusatz von 1% Essigsäure, 1 Std. bei 80°, gespült, getrocknet.

III. 2% Patentblau A (545), gefärbt wie unter Wascherechtheit angegeben.

V. 7% Palatinchromschwarz 6B (181), gefärbt wie unter Wascherechtheit angegeben.

Wasserechtheit gefärbter Seide.

Die Seide wird mit unerschwerter bzw. erschwerter Seide verflochten und 1 Std. bei 20° in die 40fache Menge Kondenswasser eingelegt, dann ausgedrückt und getrocknet.

Unerschwerte und erschwerte Seide.

Normen:
I. Nach einmaliger Behandlung Färbung stark verändert, Weiß angefärbt.

III. Nach einmaliger Behandlung Färbung und Weiß unverändert.

V. Nach dreimaliger Behandlung Färbung und Weiß unverändert.

Typen:

I. 5% Chinolingelb O (613), gefärbt wie Echtröt (s. Lichtecktheit).

III. 2% Säureviolett 4BL, gefärbt wie Echtröt (s. Lichtecktheit).

V. 3% Janusgelb R (222), gefärbt wie Viktoriablau (s. Lichtecktheit), nachbehandelt mit 10% Tannin und 5% Brechweinstein, geseift (wie Viktoriablau, s. Wascherechtheit).

Wasserechtheit gefärbter Viskoseseide.

A. Mit Baumwolle, Wolle, Seide und Viskose verflochten, 1 Std. in Kondenswasser von 20° eingelegt, ausgedrückt, gespült.

B. Wie A, nur 12 Std. in Wasser eingelegt.

Normen:
I. Nach A: Starke Farbänderung, starkes Bluten.

III. Nach B: Färbung nicht oder wenig verändert, Weiß angefärbt.

V. Nach B: Färbung und Weiß nicht verändert.

Typen:

I. 0,5% Rhodamin B extra (573), gefärbt ohne Beize 1 Std. mit 1% Essigsäure bei 50—60°, Flotte 1 : 40.

III. 0,3% Chloramingelb C (617), gefärbt wie Diaminrubin (s. Lichtecktheit).

V. 10% Indanthrenbrillantgrün Bi.Tg., gefärbt nach Verfahren IN wie Indanthrenblau (s. Lichtecktheit).

Wasserechtheit gefärbter Azetatseide.

Mit Baumwolle, Wolle, Seide und Azetatseide verflochten, 1 Std. in Kondenswasser bei 20° eingelegt usw. und wiederholt.

Normen:	Typen:
I. Einmal behandelt, Färbung wenig verändert, Weiß stark angefärbt.	I. 2% Rhodulinblau 5B, gebeizt und gefärbt wie Methylenblau (s. Lichtechtheit).
III. Zweimal behandelt, Färbung nicht verändert, Weiß etwas angefärbt.	III. 10% Cellitonechtrosa B Teig, gefärbt wie Cellitonechtviolett (s. Lichtechtheit).
V. Dreimal behandelt, Färbung und Weiß unverändert.	V. 4% Cellitazol ST, entwickelt mit 4% Entwickler ON.

Reibechtheit gefärbter Baumwolle¹.

Man reibt mit einem über den Zeigefinger gespannten, unappretierten, weißen Baumwollappen auf der Färbung zehnmal kräftig hin und her. Die Reiblänge beträgt etwa 10 cm.

Normen:	Typen:
I. Starkes Abreiben der Färbung.	I. 1,5% Methylviolett BB extra (515), gefärbt wie Methylenblau (s. Lichtechtheit).
III. Färbung reibt wenig ab.	III. 4% Primulin (616), gefärbt wie Methylenblau (s. Lichtechtheit), diazotiert und mit Betanaphthol entwickelt; zuletzt 5 Min. bei 35° mit 2 g Marseiller Seife im Liter geseift und gut gespült.
V. Färbung reibt nicht ab.	V. 3% Naphthogenblau RR, gefärbt wie Primulin (s. Reibechtheit oben).

Reibechtheit gefärbter Seide.

Unerschwerte und erschwerte Seide.

Normen:	Typen:
I. Reibt stark ab.	I. 8% Diamantgrün GX (499), gefärbt wie Viktoriablauf (s. Lichtechtheit).
III. Reibt nur wenig ab.	III. 5% Azoflavin 3G extra spez., gefärbt wie Echtrot (s. Lichtechtheit).
V. Reibt nicht ab.	V. 2% Echtrot O (161), gefärbt wie bei Lichtechtheit.

Reibechtheit gefärbter Viskoseseide.

Normen:	Typen:
I. Reibt stark ab.	I. 1,5% Rhodamin B extra (573), gefärbt wie Chinagrün (s. Lichtechtheit).

¹ Gefärbte Wolle wird in gleicher Weise geprüft; Typen sind aber nicht aufgestellt.

- | | |
|----------------------|---|
| III. Reibt etwas ab. | III. 5% Primulin (616), gefärbt und mit Betanaphthol entwickelt, geseift 5 Min. bei 35° mit 2 g Seife im Liter. |
| V. Reibt nicht ab. | V. 2% Chrysophenin G (304), gefärbt wie Diaminrubin (s. Lichtechtheit). |

Reibecheit gefärbter Azetatseide.

- | | |
|----------------------|---|
| Normen: | Typen: |
| I. Reibt stark ab. | I. 0,8% Methylviolett B extra (514), gebeizt und gefärbt wie Methylenblau (s. Lichtechtheit). |
| III. Reibt etwas ab. | III. 3% Cellitechtviolett ER, gefärbt wie bei Lichtechtheit. |
| V. Reibt nicht ab. | V. 0,25% Cellitazol B, entwickelt mit 1,5% Entwickler ON. |

Bügelechteit gefärbter Baumwolle.

Die Färbung wird mit einem doppelt gelegten, dünnen, weißen, unappretierten Baumwollappen bedeckt, der mit Kondenswasser angefeuchtet ist (100% Wasser), und wird mit einem Bügeleisen gebügelt, das so heiß ist, daß es einen weißen Wollfilz bei der gleichen Pressung zu sengen beginnt. Man bügelt solange, bis der feuchte Lappen vollständig trocken geworden ist. Die Veränderung der Färbung ist an den noch heißen Stellen im Vergleich mit den danebenliegenden, nicht gebügelten Teilen der Färbung festzustellen, das Bluten am aufliegenden weißen Lappen.

- | | |
|--|--|
| Normen: | Typen: |
| I. Färbung stark verändert. Färbung blutet stark auf Baumwolle. Farbton kehrt erst nach längerer Zeit zurück. | I. 1% Brillantbenzoviolett B, gefärbt wie Chicagoblau 6B (s. Lichtechtheit). |
| III. Färbung etwas verändert. Färbung blutet etwas auf Baumwolle. Farbton kehrt beim Erkalten ziemlich schnell zurück. | III. 1% Benzopurpurin 4B (363), gefärbt wie Chicagoblau 6B (s. Lichtechtheit). |
| V. Färbung nicht verändert. Färbung blutet nicht. | V. 10% Indanthrengrün BB i. Tg., gefärbt wie Indanthrenblau GC (s. Lichtechtheit). |

Bügelechteit gefärbter Wolle.

Das Trockenbügeln wird wie folgt ausgeführt: Die Färbung wird 10 Sek. mit einem heißen Bügeleisen gepreßt, das so heiß ist, daß es bei der gleichen Pressung einen weißen Wollfilz eben nicht mehr sengt. Die Veränderung der Färbung ist an den gebügelten Stellen im Vergleich zu den danebenliegenden, nicht gebügelten Teilen festzustellen.

Normen :	Typen :
I. Färbung stark verändert, der Ton kehrt beim Erkalten erst allmählich oder nicht vollkommen wieder.	I. 2% Fuchsin S (524), gefärbt mit 10% krist. Glaubersalz und 10% Weinsteinpräparat, 1 Std. kochend.
III. Färbung ziemlich stark verändert, der Ton kehrt beim Erkalten bald wieder.	III. 2% Amarant (168), gefärbt mit 10% krist. Glaubersalz und 10% Weinsteinpräparat, bei 60° beginnen, in 20 Min. zum Kochen bringen, 1 Std. kochen.
V. Keine Veränderung der Färbung.	V. 2% Tartrazin (23), gefärbt mit 10% krist. Glaubersalz und 10% Weinsteinpräparat, 1 Std. kochend.

Bügelechtheit gefärbter Seide.

Bügeln wie bei Wolle. Unerschwerte und erschwerte Seide.

Normen :	Typen :
I. Färbung stark verändert.	I. 3% Brillantbenzoviolett B, gefärbt wie Viktoriablauf (s. Lichtecktheit).
III. Färbung verändert, beim Erkalten zurückkehrend.	III. 2% Oxaminschwarz BRT, gefärbt wie Viktoriablauf (s. Lichtecktheit).
V. Färbung nicht verändert.	V. 2% Ecktrot O (161), gefärbt wie bei Lichtecktheit.

Bügelecktheit gefärbter Viskoseseide.

Es wird trocken gebügelt bei 185°, bis ein Kristall Bernsteinsäure (Schm.P. 185°) geschmolzen ist, 10 Sek.

Normen :	Typen :
I. Färbung stark verändert, Farbton kehrt langsam zurück.	I. 1% Brillantbenzoviolett B, gefärbt wie Diaminrubin (s. Lichtecktheit).
III. Färbung verändert, Farbe ziemlich schnell zurückkehrend.	III. 3% Brillantazurin R, gefärbt wie Diaminrubin (s. Lichtecktheit).
V. Färbung unverändert.	V. 3% Diaminscharlach B (319), gefärbt wie Diaminrubin (s. Lichtecktheit).

Bügelecktheit gefärbter Azetatseide.

Mit dünnem, angefeuchtetem (100% Feuchtigkeit) Baumwollappen bedeckt und bei 100° bis zur Trockne gebügelt (Schm.P. von Alphanaphthol = 96°, von Brenzkatechin = 104°). Farbänderung und Abdrucken auf Lappen wird beobachtet.

Normen :	Typen :
I. Färbung unverändert, Lappen stark angeschmutzt.	I. 3% Cellitecktblau A, gefärbt wie Celliteckviolett (s. Lichtecktheit).

- | | |
|--|---|
| III. Färbung unverändert, Lappen etwas angeschmutzt. | III. 0,8% Methylviolett B extra (515), gefärbt wie Methylenblau (s. Lichtecktheit). |
| V. Färbung unverändert, Lappen unverändert. | V. 4% Cellitazol ST, gefärbt, diazotiert und entwickelt wie bei Wasserecktheit. |

Schwefelechtheit gefärbter Baumwolle und Wolle.

Die Probe, mit weißem Material verflochten, wird in einer Lösung von 5 g Marseiller Seife im Liter Wasser bei Zimmertemperatur genetzt und dann ausgerungen. Hierauf kommt sie in einen durch Verbrennen von überschüssigem Schwefel mit Schwefeldioxyd gefüllten Raum, bleibt darin über Nacht und wird dann in kaltem Wasser gut gespült, ausgepresst und getrocknet.

Schwefelechtheit gefärbter Baumwolle (mit Wolle und Seide verflochten).

Normen:

I. Färbung verändert, weißes Material angefärbt.

III. Färbung wenig verändert, weißes Material nicht angefärbt.

V. Färbung und weißes Material unverändert.

Typen:

I. 1% Diamantfuchsin (512) auf Tannin-Antimonbeize, gefärbt wie Methylenblau (s. Lichtecktheit).

III. 1% Kolumbiaschwarz FF extra (436), gefärbt wie Chicagoblau (s. Lichtecktheit).

V. 1% Diaminschwarz BH (333), gefärbt, diazotiert und mit Betanaphthol entwickelt, wie Primulin (s. Reibecktheit).

Schwefelechtheit gefärbter Wolle (mit Wolle und Seide verflochten).

Normen:

I. Starke Veränderung der Färbung; Anbluten der weißen Wolle bzw. Seide.

III. Geringe Veränderung der Färbung; kein Bluten auf Weiß.

V. Keine Veränderung der Färbung; kein Anbluten.

Typen:

I. 2% Diaminscharlach B (319), gefärbt wie Chrysophenin (s. Waschecktheit).

III. 2% Walkrot G (293), gefärbt mit 10% krist. Glaubersalz und 2% Essigsäure, bei 30° beginnen, in 20—30 Min. zum Kochen bringen, 1 Std. schwach kochen; nach ¾std. Kochen das Bad mit 3% Essigsäure erschöpfen.

V. 2% Palatinscharlach A (81), gefärbt mit 10% krist. Glaubersalz und 10% Weinsteinpräparat, bei 60° beginnen, in 20 Min. zum Kochen bringen, 1 Std. kochen.

Schwefelechtheit gefärbter Seide.

Behandlung wie Wolle.

A. Unerschwerte Seide.

Normen :	Typen:
I. Färbung und Weiß verändert.	I. 4% Amarant (168), gefärbt wie Echttrot (s. Lichtecktheit).
III. Färbung wenig verändert, Weiß nicht angefärbt.	III. 4% Orange II (145), gefärbt wie Echttrot (s. Lichtecktheit).
V. Färbung und Weiß unverändert.	V. 4% Indanthrenrotviolett RH i. Plv., gefärbt in der Hydrosulfittküpe.

B. Erschwerte Seide.

Normen :	Typen:
I. und III. Wie unerschwerte Seide.	
V. Färbung und Weiß unverändert.	V. 2% Janusrot B (240), gefärbt und nachbehandelt wie Janusgelb (s. Wasserecktheit).

Schwefelechtheit gefärbter Viskoseseide.

Behandlung wie Wolle und Seide.

Normen :	Typen:
I. Färbung stark verändert, Weiß angefärbt.	I. 3% Orange RO, gefärbt mit 15% krist. Glaubersalz, 1 Std. bei 50°, Flotte 1 : 30.
III. Färbung etwas verändert, Weiß nicht angefärbt.	III. 1% Diaminbraun 3G (344), gefärbt wie Diaminrubin S, nachgekupfert mit 1% Kupfersulfat und 2% Essigsäure, 20 Min. bei 80°.
V. Färbung und Weiß unverändert.	V. 10% Indanthrenbrillantgrün Bi. Tg., gefärbt wie Indanthrenblau (s. Lichtecktheit).

Schwefelechtheit gefärbter Azetatseide.

Verflochten mit Wolle und Baumwolle oder in weiße Halbwoilstückware eingnäht, sonst wie bei Wolle, Seide usw.

Normen :	Typen:
I. Färbung stark verändert.	I. 5% Metachromorange 3R dopp., gefärbt mit 30% kalz. Glaubersalz, bei 60—70°, 1 Std.
III. Färbung wenig verändert, Weiß etwas angefärbt.	III. 1% Diamantgrün BXX (495), gebeizt und gefärbt wie Methylenblau (s. Lichtecktheit).
V. Färbung und Weiß nicht verändert.	V. 4% Cellitazol ST, gefärbt, diazotiert und entwickelt wie bei Wasserecktheit.

Schwefelechtheit gefärbter Baumwolle.

Die Färbung wird zwischen gebleichten Baumwollnessel und Damentuch gelegt und zusammengerollt oder mit Baumwolle und Wolle ver-

flochten. Man gibt die Probe in eine Lösung von 5 g Kochsalz und 6 ccm Ammoniak (24proz.) im Liter, Flottenverhältnis 1:10, läßt sie $\frac{1}{2}$ Std. bei 45° in dieser Flotte und quetscht das Material alle 10 Min. zehnmal mit der Hand aus. Nach $\frac{1}{2}$ Std. setzt man 7,5 ccm Eisessig für einen Liter Lösung nach und behandelt in der oben beschriebenen Weise $\frac{1}{2}$ Std. weiter, indem man alle 10 Min. zehnmal ausquetscht. Dann nimmt man die Probe heraus, drückt aus und trocknet ohne Spülen bei gewöhnlicher Temperatur. — Bei der individuell sehr verschiedenartigen Schweißabsonderung der Menschen ist es nicht möglich, eine Prüfungsmethode aufzustellen, die in allen Fällen der Praxis gerecht wird. Es erscheint deshalb nötig, daß außerdem die praktische Tragprobe berücksichtigt wird.

Normen :

I. Färbung stark verändert, starkes Bluten auf Weiß.

III. Färbung nicht oder nur wenig verändert, Weiß etwas angefärbt.

V. Farbton u. Weiß unverändert.

Typen :

I. 4% Brillantreinblau 8 G extra, gefärbt 1 Std. bei 85° mit 40% krist. Glaubersalz und 2% Essigsäure, dann gespült. Flotte 1:25.

III. 3% Diaminechtrot F (343), gefärbt wie Chicagoblau (s. Lichtechtheit), gespült und $\frac{1}{2}$ Std. bei 85° nachchromiert mit 3% Fluorchrom und 3% Essigsäure, zuletzt wieder gespült.

V. 20% Indanthrenbraun R i. Tg., gefärbt wie bei Waschechtheit.

Schweißechtheit gefärbter Wolle.

Behandlung wie bei Baumwolle.

Normen :

I. Ziemlich starke Veränderung der Färbung, starkes Bluten auf Weiß.

III. Färbung wird etwas verändert, Weiß etwas angefärbt.

V. Keine Veränderung der Färbung, Weiß unverändert.

Typen :

I. 3% Amarant (168), gefärbt mit 10% krist. Glaubersalz und 10% Weinsteinpräparat, bei 60° beginnen, in 20 Min. zum Kochen bringen, 1 Std. kochen.

III. 2% Brillantwalkrot B, gefärbt wie Walkrot G (s. Schwefelechtheit).

V. 8% Diamantschwarz PV (157), nachchromiert mit 2,5% Chromkali, gefärbt wie Palatinchromschwarz 6 B (s. Waschechtheit).

Schweißechtheit gefärbter Seide.

Behandlung wie bei Baumwolle und Wolle.

A. Unerschwerte Seide.

Normen :

I. Färbung stark verändert, Weiß stark angefärbt.

Typen :

I. 4% Amarant (168), gefärbt wie Echttrot (s. Lichtechtheit).

<p>III. Färbung nicht oder wenig verändert, Weiß etwas angefärbt.</p> <p>V. Färbung und Weiß unverändert.</p>	<p>III. 10% Diazobrillantschwarz B (364), mit 6% Essig-, dann noch 6% Ameisensäure 1 Std. bei 85° gefärbt, diazotiert und entwickelt mit 2,5% Entwickler B, geseift 1/2 Std. bei 50° mit 5 g Seife im Liter.</p> <p>V. 30% Indanthrenseidenblau B (842), gefärbt mit Hydrosulfit, geseift 1/2 Std. bei 90° mit 5 g Seife im Liter.</p>
---	--

B. Erschwerte Seide.

- I. Wie unerschwerte Seide. Normen auch sonst wie bei A.
- III. 0,5% Kristallviolett P (516), gefärbt wie Viktoriablau (s. Lichtechtheit), nachbehandelt wie Janusgelb (s. Wasserechtheit).
- V. 2% Janusrot B (240), gefärbt wie vorstehendes Kristallviolett.

Schweißechtheit gefärbter Viskoseseide.

Behandlung wie bei Baumwolle, Wolle usw.

<p>Normen:</p> <p>I. Färbung ziemlich verändert, starkes Blau auf Weiß.</p> <p>III. Färbung nicht oder wenig verändert, Weiß etwas angefärbt.</p> <p>V. Färbung und Weiß unverändert.</p>	<p>Typen:</p> <p>I. 4% Brillantreinblau 8G extra, gefärbt 1 Std. bei 85° mit 40% krist. Glaubersalz und 2% Essigsäure, Flotte 1 : 25.</p> <p>III. 3% Diaminechtrot F (343), gefärbt wie Diaminrubin (s. Lichtechtheit), nachchromiert 1/2 Std. bei 85° mit 3% Fluorchrom und 3% Essigsäure, gespült.</p> <p>V. 20% Indanthrenblau GCD i. Tg. (842), gefärbt nach Verfahren IN, Flotte 1 : 40, wie Marke GC (s. Lichtechtheit).</p>
---	--

Schweißechtheit gefärbter Azetatseide.

Verflechten bzw. Legen zwischen Azetatseidenstoff, unerschwerte Seide, gebleichte Baumwolle und Damentuch, sonst wie bei Baumwolle usw.

<p>Normen:</p> <p>I. Färbung verändert, Weiß stark angeblutet.</p> <p>III. Färbung nicht oder wenig verändert, Weiß etwas angefärbt.</p> <p>V. Färbung und Weiß unverändert.</p>	<p>Typen:</p> <p>I. 1% Methylenblau BGX (659), gebeizt und gefärbt wie bei Lichtechtheit.</p> <p>III. 10% Cellitonechtblau B, gefärbt wie Cellitonechtviolett (s. Lichtechtheit).</p> <p>V. 1% Cellitazol SR, diazotiert und entwickelt mit 1,5% Phenol, 1/2 Std. bei 60° geseift mit 3 g Seife im Liter.</p>
--	---

Alkaliechtheit (Straßenschmutz- und Staubechtheit) gefärbter Wolle und Baumwolle.

Reagens: 10 g Ätzkalk und 10 g Ammoniak (24proz.) im Liter gemischt. Die Färbung wird damit betupft, abgedrückt, ohne zu spülen bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, dann gut abgebürstet.

Wolle.

Normen :	Typen :
I. Starker Umschlag.	I. 2% Wasserblau (539), gefärbt mit 10% Weinsteinpräparat, bei 60° beginnen, in 20 Min. zum Kochen bringen, dann noch etwa 3/4 Std. kochen.
III. Veränderung der Färbung.	III. 2% Amarant (168), gefärbt wie oben (s. Bügelechtheit).
V. Keine Veränderung der Färbung.	V. 7% Palatinchromschwarz 6B (181), gefärbt wie oben (s. Waschechtheit).

Baumwolle.

Normen :	Typen :
I. Starker Umschlag.	I. 1,5% Malachitgrün konz. (495), gefärbt auf Tannin-Antimonbeize wie Methylenblau BG (s. Lichtecktheit).
III. Ziemlich starke Veränderung der Färbung.	III. 1% Direkttiefschwarz EW extra (462), gefärbt wie Chicagoblau 6B (s. Lichtecktheit).
V. Keine Veränderung der Färbung.	V. 8% Diaminschwarz BH (333), gefärbt, entwickelt usw. wie Primulin (s. Reibecktheit).

Alkaliechtheit (Straßenschmutz-, Staubecktheit) gefärbter Viskoseseide.

Behandlung wie bei Wolle.

Normen :	Typen :
I. Färbung stark verändert.	I. 1,5% Malachitgrün krist. (495), gefärbt wie Chinagrün (s. Lichtecktheit).
III. Färbung verändert.	III. 0,3% Direkttiefschwarz E extra, gefärbt wie Diaminrubin (s. Lichtecktheit).
V. Färbung unverändert.	V. 10% Indanthrenbrillantgrün Bi.Tg., gefärbt wie Indanthrenblau (s. Lichtecktheit).

Alkaliechtheit (Straßenschmutzecktheit) gefärbter Azetatseide.

Behandlung wie Wolle, Viskoseseide usw.

Normen :	Typen :
I. Färbung stark verändert.	I. 0,5% Rhodamin B extra (573), gebeizt und gefärbt wie Methylenblau (s. Lichtecktheit).
III. Färbung etwas verändert.	III. 0,25% Cellitazol B, gefärbt, diazotiert usw. wie bei Reibecktheit.
V. Färbung nicht verändert.	V. 4% Cellitazol ST, gefärbt usw. wie bei Wasserecktheit.

Säurekochechtheit gefärbter Baumwolle¹.

Die Färbung wird mit der gleichen Menge gewaschener Zephirwolle und der gleichen Menge abgekochter, weißer Baumwolle verflochten,

¹ Bei der Überfärbbeecktheit gefärbter Baumwolle spielt sowohl die Natur der Baumwollfarbstoffe, als auch die des zum Überfärben dienenden Wollfarbstoffes eine wesentliche Rolle.

1 Std. mit 10% Weinsteinpräparat vom Gewicht der Ware bei 40facher Flottenmenge gekocht, in kaltem Wasser gut gespült, ausgedrückt und getrocknet.

Normen :

I. Färbung verändert, weiße Wolle angefärbt.

III. Färbung nicht oder nur wenig verändert; weiße Wolle nur schwach angefärbt.

V. Färbung unverändert; Wolle und Baumwolle nicht angefärbt.

Typen:

I. 2% Chloramingelb C (617), gefärbt wie Chicagoblau 6B (s. Lichtechtheit).

III. 3% Primulin (616), gefärbt und mit Betanaphthol entwickelt wie oben (s. Reibecktheit).

V. 8% Immedialkarbon B (720), gefärbt wie Immedialgrün BB (s. Kochechtheit).

Säurekochechtheit gefärbter Wolle.

Die mit gewaschener Zephirwolle verflochtene Färbung wird in 70-facher Flottenmenge 1½ Std. mit einer Lösung von 2,5 g Weinsteinpräparat im Liter dest. Wasser bei 90—92° behandelt, dann gespült und getrocknet.

Normen :

I. Färbung nur wenig verändert; weiße Wolle wird angefärbt.

III. Färbung nicht oder kaum verändert; weiße Wolle nur wenig angefärbt.

V. Färbung unverändert, weiße Wolle nicht oder nur spurenweise angefärbt.

Typen:

I. 2% Chromgelb D (177), gefärbt mit 10% krist. Glaubersalz und 3% Essigsäure, bei 60° beginnen, in 15 Min. zum Kochen bringen, das Bad nach ½std. Kochen durch Zusatz von 2% Schwefelsäure erschöpfen, auf 70° abkühlen, 1,25% Chromkali zugeben und noch 30 Min. schwach kochen.

III. 2% Diaminscharlach B (319), gefärbt wie Chrysophenin G (s. Waschechtheit).

V. 6% Alizarinschwarz WX extra i. Tg. (474), gefärbt mit 10% krist. Glaubersalz und 5% Essigsäure, bei 60° beginnen, in 20 Min. zum Kochen bringen, nach ½std. Kochen 5% Essigsäure zusetzen. Nach weiteren 20 Min. Kochen auf 70° abkühlen, 2% Chromkali zusetzen und noch 40 Min. schwach kochen.

Überfärbecchtheit (Säurekochechtheit) gefärbter Viskoseseide.

Färbung wird mit Wolle und Baumwolle verflochten und 1 Std. mit 10% Natriumbisulfat bei 40facher Flotte gekocht, gespült, getrocknet.

Normen :

I. Färbung stark verändert, Weiß stark angefärbt.

Typen:

I. 1% Rhodamin B extra (573), gefärbt wie Chinagrün (s. Lichtechtheit).

III. Färbung nicht oder wenig verändert; Wolle ziemlich, Baumwolle nicht oder wenig angefärbt.

V. Färbung und Weiß unverändert.

III. 2% Diazoindigoblau 3R, gefärbt, diazotiert und entwickelt mit Betanaphthol, geseift 5 Min. bei 35° mit 2 g Seife im Liter.

V. 10% Indanthrenbrillantgrün Bi. Tg., gefärbt wie Indanthrenblau (s. Lichtechtheit).

Säurekochechtheit gefärbter Azetatseide.

Färbung wird in weiße Wollstückware eingenäht und 1½ Std. in 70facher Flotte bei 90° mit Natriumbisulfat (2,5 g : 1000) behandelt.

Normen :

I. Färbung ziemlich verändert, Weiß stark angefärbt.

III. Färbung kaum verändert, Weiß wenig angefärbt.

V. Färbung und Weiß unverändert.

Typen :

I. 3% Cellitechtblau A, gefärbt wie Collitechtviolett (s. Lichtechtheit).

III. 1% Cellitazol SR, entwickelt mit 1,5% Resorzin.

V. 4% Cellitazol ST, gefärbt usw. wie bei Wasserechtheit.

Säureechtheit gefärbter Baumwolle.

Die Färbung wird A) mit Mineralsäure (10proz. Schwefelsäure) und B) mit organischer Säure (30proz. Essigsäure) betupft und die Nüancenveränderungen im Vergleich mit einer mit Wasser betupften Stelle festgestellt.

Normen :

I. Mit Essigsäure starke Veränderung.

III. Mit Mineralsäure stark, mit organischer Säure nicht verändert.

V. Mit Mineralsäure keine Veränderung.

Typen :

I. 3% Benzopurpurin 4B (363), gefärbt wie Chicagoblau 6B (s. Lichtechtheit).

III. 0,5% Chrysophenin G (304), gefärbt wie Chicagoblau 6B (s. Lichtechtheit).

V. 20% Indanthrenblau RS i. Tg. (838), gefärbt wie Indanthrenblau GC (s. Lichtechtheit).

Säureechtheit gefärbter Seide.

Behandlung wie bei Baumwolle. Erschwerte und unerschwerte Seide.

Normen :

I. Nach B: Ziemliche Veränderung der Färbung.

III. Nach A starke, nach B keine Veränderung der Färbung.

V. Nach A keine Veränderung.

Typen :

I. 4% Benzopurpurin 4B (363), gefärbt wie Viktoriablauf (s. Lichtechtheit).

III. 3% Diamantgrün GX (499), gefärbt wie Viktoriablauf (s. Lichtechtheit).

V. 5% Chinolingelb O (613), gefärbt wie Echtrot (s. Lichtechtheit).

Säureechtheit gefärbter Viskoseseide.

Es wird mit 10proz. Weinsäurelösung betupft.

Normen :	Typen :
I. Färbung stark verändert.	I. 2% Benzopurpurin 4B (363), gefärbt wie Diaminrubin (s. Lichtecktheit).
III. Färbung etwas verändert.	III. 1% Direkttiefschwarz E extra, gefärbt wie Diaminrubin (s. Lichtecktheit).
V. Färbung nicht verändert.	V. 10% Indanthrenbrillantgrün B i. Tg., gefärbt wie Indanthrenblau (s. Lichtecktheit).

Säureechtheit gefärbter Azetatseide.

Es wird mit 10proz. Weinsäurelösung betupft.

Normen :	Typen :
I. Färbung stark verändert.	I. 1% Cellitechtgelb R, gefärbt wie Cellitechtviolett (s. Lichtecktheit).
III. Färbung wenig verändert.	III. 5% Cellitonechtrotviolett R i. Tg., gefärbt wie Cellitonechtviolett (s. Lichtecktheit).
V. Färbung nicht verändert.	V. 4% Cellitazol ST, gefärbt, diazotiert und entwickelt wie bei Wasserecktheit.

Avivierecktheit gefärbter Baumwolle.

Die Färbung wird in einem Bade von 5 g Milchsäure im Liter Kondenswasser 5 Min. im Flottenverhältnis 1:30 bei gewöhnlicher Temperatur umgezogen, dann abgequetscht und ohne Spülen getrocknet.

Normen :	Typen :
I. Färbung stark verändert.	I. 3% Benzopurpurin 4B (363), gefärbt wie Chicagoblau (s. Lichtecktheit).
III. Färbung etwas verändert.	III. 3% Benzooliv, gefärbt wie Chicago-blau (s. Lichtecktheit).
V. Färbung nicht verändert.	V. 20% Indanthrenblau RS i. Tg. (838), gefärbt wie Marke GC (s. Lichtecktheit).

Avivierecktheit gefärbter Viskoseseide.

Färbung wird mit 5 g Milchsäure im Liter 5 Min. in einer Flotte 1:30 kalt umgezogen, abgequetscht und ohne Spülen getrocknet.

Normen :	Typen :
I. Färbung stark verändert.	I. 3% Benzopurpurin 4B (363), gefärbt wie Diaminrubin (s. Lichtecktheit).
III. Färbung etwas verändert.	III. 3% Benzooliv, gefärbt wie Diaminrubin (s. Lichtecktheit).
V. Färbung unverändert.	V. 20% Indanthrenblau RS i. Tg. (838), gefärbt wie Marke GC (s. Lichtecktheit).

Avivierecktheit gefärbter Azetatseide.

Färbung wird mit 3 g Weinsäure im Liter 5 Min. in Flotte 1:30 kalt umgezogen und ohne Spülen getrocknet; die Beurteilung wird gleich nach der Avivage vorgenommen.

Normen:	Typen:
I. Färbung stark verändert.	I. 5% Metachromorange 3R dopp., Flotte 1 : 30, Zusatz von 30% kalz. Glaubersalz, 1 Std. bei 60—70°, spülen.
III. Färbung wenig verändert.	III. 3% Cellitechrot BB, gefärbt wie Cellitechviolett (s. Lichtechtheit).
V. Färbung unverändert.	V. 4% Cellitazol ST, gefärbt usw. wie bei Wasserechtheit.

Beuechtheit gefärbter Baumwolle.

Die Prüfung erfolgt nach zwei Verfahren:

A. 5 g der Färbung werden mit der gleichen Gewichtsmenge gebleichten Baumwollgarnes verflochten und in der zehnfachen Flottenmenge, welche mit 10% Natronlauge von 40° Bé vom Gewicht des Materials versetzt ist, 6 Std. gekocht, wobei das verdampfende Wasser ergänzt wird. Hierauf wird gut gespült, abgedrückt und getrocknet.

B. Die Behandlung erfolgt in gleicher Weise wie bei A, nur daß noch 1% Ludigol vom Gewicht des Materials beigefügt wird.

Normen :	Typen :
I. Färbung wird, sowohl nach A als auch nach B behandelt, stark verändert, weiße Baumwolle etwas angefärbt.	I. Normale Paranitranilinrotfärbung, nach dem Entwickeln kochheiß geseift.
III. Färbung wird, sowohl nach A als auch nach B behandelt, wesentlich verändert, weiße Baumwolle nicht oder nur sehr wenig angefärbt.	III. Indigofärbung (874) in der gleichen Tiefe wie 3% Diaminechtblau FFB, dieses gefärbt wie Chicagoblau 6B (s. Lichtechtheit).
Gleichfalls mit III zu bewerten: Färbung wird, nach A behandelt, heller, weiße Baumwolle wird angefärbt, während, nach B behandelt, die weiße Baumwolle nicht angefärbt wird.	Oder: 10% Indanthrengelb G i. Tg. (849), gefärbt wie Indanthrenblau GC (s. Lichtechtheit).
V. Färbung bleibt, nach beiden Verfahren behandelt, unverändert, weiße Baumwolle wird nicht oder nur sehr wenig angefärbt.	V. Normale Türkischrot-Altrotfärbung.

Sodakochechtheit gefärbter Baumwolle.

Die Probe, mit der gleichen Menge unabgekochter Baumwolle verflochten, wird 1 Std. in einer Lösung von 10 g kalz. Soda im Liter Kondenswasser im Flottenverhältnis 1:20 gekocht, wobei zeitweise das verdampfte Wasser ersetzt wird; dann wird gespült und getrocknet.

Normen:

I. Färbung stark verändert, Weiß stark angefärbt.

III. Färbung etwas verändert, Weiß angefärbt.

V. Färbung und weißes Material unverändert.

Typen:

I. 4% Benzopurpurin 4B (363), gefärbt wie Chicagoblau (s. Lichtechtheit).

III. 17% Indanthrenbraun RT i. Tg., gefärbt nach Verfahren IW, wie Marke R (s. Waschechtheit).

V. 20% Indanthrenkhaki GG i. Tg., gefärbt nach Verfahren IN, wie Indanthrenblau (s. Lichtechtheit).

Chlorechtheit gefärbter Baumwolle.

Die Probe wird mit der gleichen Menge abgekochter, weißer Baumwolle verflochten, in heißem Wasser genetzt und 1 Std. bei etwa 150° A) in ein frisch vorbereitetes Bad von unterchlorigsaurem Natron (Chlorsoda) von 1 g wirksamem Chlor im Liter und nicht mehr als 0,3 g Soda im Liter eingelegt, gespült, abgesäuert, nochmals gespült, ausgedrückt und getrocknet, B) in ein frisch vorbereitetes Bad von unterchlorigsaurem Kalk (Chlorkalk) von 3 g wirksamem Chlor im Liter eingelegt und weiterbehandelt wie unter a). Die Chlorprobe ist in bedeckten Porzellanbechern vorzunehmen.

Normen:

I. Mit Chlorsoda Färbung stark verändert; weiße Baumwolle angeblutet.

III. Mit Chlorsoda Färbung wenig verändert; weiße Baumwolle nicht angeblutet. Mit Chlorkalk wird Färbung stark verändert.

V. Mit Chlorkalk Färbung unverändert; weiße Baumwolle nicht angeblutet.

Typen:

I. 1% Methylenblau B (659), gefärbt wie Methylenblau BG (s. Lichtechtheit).

III. 20% Hydronblau R i. Tg. 30proz. (748), gefärbt nach dem Hydrosulfitverfahren.

V. 25% Indanthrenbraun R i. Tg., gefärbt wie oben (s. Waschechtheit).

Chlorechtheit gefärbter Viskoseseide.

Die Behandlung erfolgt ähnlich wie bei Baumwolle. Verfahren A: Chlorsodabad mit 1 g akt. Chlor im Liter, Verfahren B: Chlorkalkbad mit 1 g akt. Chlor im Liter. Verflochten wird mit Baumwolle und Viskoseseide.

Normen :	Typen :
I. Nach A und B: Färbung stark verändert.	I. 1,5% Diaminbraun M (344), gefärbt wie Diaminrubin (s. Lichtechtheit).
III. Nach A: Färbung nicht oder wenig verändert, nach B: Färbung stark verändert.	III. 5% Hydronblau R 30proz. (748), gefärbt mit Hydrosulfit.
V. Nach A und B: Färbung unverändert.	V. Naphthol AS-BO-rot, 2g Naphthol AS-BO im Liter, entwickelt mit 2,7g Echtröt B-Base im Liter, zuletzt seifen bei 60° mit 3g Seife im Liter.

Chlorechtheit gefärbter Azetatseide.

Behandlung wie bei Viskoseseide.

Normen :	Typen :
I. Nach A und B: Färbung stark verändert.	I. 4,5% Cellitonblau extra Teig, gefärbt wie Cellitonechtviolett (s. Lichtechtheit).
III. Nach A: Färbung nicht verändert, nach B: Färbung verändert.	III. 1% Cellitazol ORB, entwickelt mit 1,5% Phenol, gefärbt wie Cellitechtgelb (s. neutrale Kohechtheit).
V. Nach A und B: Färbung unverändert.	V. 0,5% Cellitazol B, entwickelt mit 2,5% Entwickler ON, gefärbt usw. wie bei Reibechtheit.

Superoxydechtheit gefärbter Baumwolle.

Die Prüfung erfolgt nach zwei Verfahren:

A. 2 g der Probe, mit 2 g Baumwolle verflochten, werden über Nacht in 100 ccm einer Lösung von 1 g Diastafor im Liter Kondenswasser bei 60° eingelegt; darauf wird die Probe in 200 ccm einer Lösung von 3 g Natriumsuperoxyd im Liter behandelt, indem man die Flüssigkeit zunächst innerhalb $\frac{3}{4}$ Std. bis auf 90° erwärmt und dann $\frac{3}{4}$ Std. auf dieser Temperatur hält. Darauf wird gespült, gesäuert und wieder gespült.

B. Die Probe wird, wie bei A, zunächst mit Diastafor behandelt, dann 1 Std. in eine frisch bereitete Chlorkalklösung von 1 g akt. Chlor im Liter eingelegt, gespült, gesäuert, wieder gespült und dann wie bei A mit Natriumsuperoxyd gebleicht.

Normen :	Typen :
I. Nach A behandelt: Färbung stark verändert, starkes Bluten auf Weiß.	I. 15% Immedialgrün GG extra (746), gefärbt mit der doppelten Menge krist. Schwefelnatrium, sonst wie Marke BB (s. Kohechtheit) behandelt.
III. Nach A behandelt: Färbung und Weiß etwas verändert; nach B: Färbung ziemlich stark verändert, Weiß angeblutet.	III. 27% Indanthrenbraun GR i. Tg., gefärbt nach Methode IN mit Salzzusatz, im übrigen wie Marke R (s. Waschechtheit) behandelt.
V. Nach B behandelt: Färbung und Weiß unverändert.	V. 14% Indanthrengoldorange 3G i. Tg., gefärbt nach Methode IW, wie Indanthrenbraun R (s. Waschechtheit).

Mercerisierechtheit gefärbter Baumwolle.

Die Färbung wird in gebleichten, unappretierten Baumwollstoff eingenäht, 2 Min. in kalte Natronlauge von 30° Bé eingelegt, gespült, abgesäuert, fertiggespült und getrocknet. Der Natronlauge werden als Netzmittel 10 ccm Prästabilöl BMD (Chemische Fabrik Stockhausen & Co., Krefeld) pro Liter zugesetzt.

Normen :	Typen :
I. Färbung stark verändert; weiße Baumwolle wenig angeblutet.	I. 3% Chrysamin G (342), gefärbt wie Chicagoblau (s. Lichtechtheit).
III. Färbung wenig verändert; weiße Baumwolle nur wenig angefärbt.	III. 2% Chrysophenin G (304), gefärbt wie Chicagoblau (s. Lichtechtheit).
V. Färbung unverändert; weiße Baumwolle nicht angefärbt.	V. 25% Indanthrenbraun R i. Tg., gefärbt wie bei Waschechtheit.

Neutrale Kochechtheit gefärbter Azetatseide.

Färbung wird in weiße Halbwollstückware eingenäht und 1 Std. bei 85—90° in 50facher Flotte mit 20% kalz. Glaubersalz behandelt.

Normen :	Typen :
I. Färbung stark verändert, Weiß stark angefärbt.	I. 0,5% Cellitechtgelb GGN, gefärbt 1 Std. bei 70° in Flotte 1:30 mit 5% Essigsäure (30proz.) und 30% kalz. Glaubersalz.
III. Färbung kaum verändert, Weiß etwas angefärbt.	III. 1% Cellitazol SR, gefärbt usw. wie bei Säurekochechtheit.
V. Färbung und Weiß unverändert.	V. 4% Cellitazol ST, gefärbt usw. wie bei Wasserechtheit.

Bleichechtheit gefärbter Wolle.

Die auf leichtem Wollstoff hergestellte Färbung wird mit weißen Woll-, Baumwoll- und Seidenfäden durchnäht und mit Wasserstoffsperoxyd gebleicht. Das Bleichbad wird angesetzt mit 100 T. dest. Wassers und 20 T. Wasserstoffsperoxyd von 10—12 Vol.-%, und diese Lösung wird mit geringen Mengen Ammoniak sehr schwach alkalisch gemacht. Das Bad muß während der Behandlung schwach alkalisch bleiben (Prüfen mit rotem Lackmuspapier). Man legt die Probe in das etwa 45—50° warme Bad ein (40—50fache Flottenmenge vom Gewicht der Probe) und läßt dann 12 Std. im allmählich erkaltenden Bade liegen. Es ist darauf zu achten, daß die Proben stets unter der Flotte gehalten werden; starkes Umrühren ist zu vermeiden. Die Proben werden dann gespült und getrocknet.

Normen:

I. Färbung wird nicht oder nur wenig verändert, blutet aber auf Wolle, Seide und Baumwolle.

II. Färbung wird verändert und blutet etwas auf Seide, Wolle und Baumwolle.

III. Färbung wird verändert, blutet aber nicht oder nur wenig auf Wolle, Seide und Baumwolle.

IV. Färbung wird nicht oder nur spurenweise verändert, blutet nicht auf Wolle, aber etwas auf Seide und Baumwolle.

V. Färbung wird nicht oder nur spurenweise verändert und blutet nicht oder nur sehr wenig auf weiße Wolle, Baumwolle und Seide.

Typen:

I. 2% Azogelb (141), gefärbt wie Orange (s. Waschechtheit).

II. 2% Patentblau A (545), gefärbt wie oben (s. Waschechtheit).

III. 2% Echtgelb (137), gefärbt wie Orange II (s. Waschechtheit).

IV. 2% Chrysophenin G (304), gefärbt wie oben (s. Waschechtheit).

V. 2% Sulfoncyanin GR extra (257), gefärbt mit 20% Glaubersalz und 5% essigsauerm Ammonium, bei 40° beginnen, in 1/2 Std. auf 80—90° bringen und bei dieser Temperatur etwa 3/4 Std. färben.

Bleichechtheit gefärbter unerschwerter Seide.

Behandlung wie bei Wolle, nur daß statt Seide zum Verflechten Schappe genommen wird.

Normen:

I. Färbung stark verändert, Wolle, Schappe und Baumwolle angefärbt.

III. Färbung ziemlich verändert, Weiß nicht angefärbt.

V. Färbung nicht oder nur spurenweise verändert, Weiß nicht angefärbt.

Typen:

I. 4% Coerulein S i. Plv. (601) auf Chrombeize (über Nacht in Chromchlorid 20° Bé eingelegt), gefärbt wie Alizarin (s. Waschechtheit).

III. 5% Indanthrenoliv G i. Plv. (791), gefärbt in der Hydrosulfitküpe, zuletzt geseift mit 10 g Seife im Liter 1 Std. kochend, aviviert mit 2 ccm Ameisensäure im Liter.

V. 4% Indanthrenrotviolett RH i. Plv., gefärbt in der Hydrosulfitküpe, nachbehandelt wie Indanthrenoliv (s. o.).

Bleichechtheit gefärbter Viskoseseide.

Behandlung wie bei Wolle.

Normen :	Typen :
I. Färbung stark verändert, Weiß angefärbt.	I. 1% Rhodamin B extra (573), gefärbt wie Chinagrün (s. Lichtecktheit).
III. Färbung nicht oder nur wenig verändert, Weiß weniger als bei I angefärbt.	III. 3% Benzorot 10B, gefärbt wie Diaminrubin (s. Lichtecktheit).
V. Färbung und Weiß unverändert.	V. 10% Indanthrenbrillantgrün Bi. Tg., gefärbt wie Indanthrenblau (s. Lichtecktheit).

Bleichechtheit gefärbter Azetatseide.

Behandlung wie bei gefärbter Seide.

Normen :	Typen :
I. Färbung stark verändert, Weiß stark angefärbt.	I. 1% Auramin O (493), gefärbt wie Methylenblau (s. Lichtecktheit).
III. Färbung wenig verändert, Weiß etwas angefärbt.	III. 5% Cellitonechtrotviolett R i. Tg., gefärbt wie Cellitonechtviolett (s. Lichtecktheit).
V. Färbung und Weiß unverändert.	V. 4% Cellitazol ST, gefärbt usw. wie bei Wasserecktheit.

Walkecktheit gefärbter Wolle.

Die Prüfung erfolgt nach zwei Methoden:

A. Neutrale Walke. Die Färbung wird mit der gleichen Menge weißer Wolle bzw. Baumwolle verflochten, dann bei 30° in der 40fachen Flottenmenge mit einer Walkflotte von 20 g Marseiller Seife im Liter dest. Wassers behandelt. Die Probe wird erst mit der Hand gut durchgewalkt, dann 2 Std. eingelegt, nochmals durchgeknetet, hierauf ausgewaschen und getrocknet.

B. Alkalische Walke. Verflochten wie bei A; die Probe wird 2½ Std. bei 40° in einer Lösung von 50 g Marseiller Seife und 5 g kalz. Soda im Liter dest. Wassers behandelt, derart, daß die Probe in Abständen von 15 Min. fünf- bis sechsmal auf dem Walkbrett (Gebr. Neuhaus, Opladen, N.-Rh.) gewalkt wird; dann wird gespült und getrocknet.

Normen :	Typen :
I. Nach A behandelt: Starke Veränderung der Färbung, starkes Bluten.	I. 2% Azogelb (141), gefärbt wie Orange II (s. Waschecktheit).

III. Nach A behandelt: Keine Veränderung der Färbung, kein Bluten. Nach B behandelt: Ziemlich starke Veränderung in Farbtiefe und Farbton; weißes Material angeblutet.

V. Nach B behandelt: Keine Veränderung der Färbung, kein Bluten.

III. 6% Sulfonzyaninschwarz 2B (265), gefärbt wie Marke GR (s. Bleichechtheit).

V. 5% Diamantschwarz PBB (157), gefärbt wie Palatinchromschwarz (s. Waschechtheit), nur mit 1½% Chromkali nachchromieren.

Walkechtheit gefärbter, unerschwerter Seide.

Behandlung ähnlich wie bei Wolle. Verflechten mit Seide, Wolle bzw. Baumwolle. A. Neutrale Walke wie bei Wolle. B. Alkalische Walke: Wie bei Wolle, nur daß 2 Std. mit einer Lösung von 20 g Marseiller Seife und 5 g kalz. Soda im Liter behandelt wird.

Normen:

I. Nach A: Färbung merklich verändert, Weiß stark angefärbt.

III. Nach A: Färbung nicht oder nur wenig verändert, Weiß nicht angefärbt.

V. Nach B: Färbung und Weiß unverändert.

Typen:

I 4% Echtröt O (161), gefärbt wie bei Lichtecktheit.

III. 3% Janusgelb R (222), gefärbt wie Viktoriablau (s. Lichtecktheit).

V. 4% Indanthrenrotviolett RH i. Plv., gefärbt wie bei Bleichechtheit.

Walkechtheit gefärbter Viskoseseide.

Behandlung wie bei Seide. Verflechten mit Wolle und Baumwolle.

Normen:

I. Nach A: Färbung stark verändert, Weiß angefärbt.

III. Nach A: Färbung nicht oder nur wenig verändert; Weiß nicht, oder nur die Baumwolle angefärbt.

V. Nach B: Färbung und Weiß unverändert.

Typen:

I. 1% Rhodamin B extra (573), auf Vorbeize gefärbt wie Chinagrün (s. Lichtecktheit).

III. 4% Diazobraun 3R, gefärbt wie Diaminrubin (s. Lichtecktheit), nachbehandelt wie Diazoindigoblau (s. Überfärbeccktheit).

V. 10% Indanthrenbrillantgrün B i. Tg., gefärbt nach Verfahren IN wie Indanthrenblau (s. Lichtecktheit).

Walkechtheit gefärbter Azetatseide.

Behandlung wie neutrale Walke A bei Wolle, Seide und Viskose. Verflochten wird mit Baumwolle, Wolle und Seide.

Normen:	Typen:
I. Färbung ziemlich verändert, Weiß ziemlich angefärbt.	I. 1% Methylenblau BGX (659), gefärbt wie bei Lichtechtheit.
III. Färbung etwas verändert, Weiß etwas angefärbt.	III. 4,5% Cellitonblau extra Teig, gefärbt wie Cellitonechtviolett (s. Lichtechtheit).
V. Färbung und Weiß unverändert.	V. 4% Cellitazol ST, gefärbt usw. wie bei Wasserechtheit.

Karbonisiererechtheit gefärbter Wolle.

Die Probe $\frac{1}{2}$ Std. in Schwefelsäure von 5° Bé einweichen, auf 100% Feuchtigkeitsgehalt abpressen, dann 1 Std. bei 80° trocknen. Hierauf wird die Probe $\frac{1}{4}$ Std. mit der 200fachen Menge dest. Wassers gewaschen, abgepreßt und $\frac{1}{4}$ Std. in der 200fachen Menge kalz. Sodalösung 2:1000 neutralisiert. Dem Neutralisieren folgt ein gründliches Auswaschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gegen Lackmuspapier.

Normen:	Typen:
I. Starke Veränderung der Färbung.	I. 2% Alizarinrot W i. Plv. (780), gefärbt auf mit 3% Chromkali und 2 $\frac{1}{2}$ % Weinstein $1\frac{1}{4}$ Std. kochend vorgebeizte Wolle; das Ausfärben erfolgt im frischen Bade unter Zusatz von 2% Essigsäure, bei 30° beginnen, in 30 Min. zum Kochen bringen und $1\frac{1}{2}$ Std. kochen.
III. Geringe Veränderung der Färbung.	III. 2% Orange IV (139), gefärbt mit 10% krist. Glaubersalz und 10% Weinsteinpräparat, 1 Std. kochend.
V. Keine oder nur spurenweise Veränderung der Färbung.	V. 2% Palatinscharlach A (81), gefärbt mit 10% krist. Glaubersalz und 10% Weinsteinpräparat, bei 60° beginnen, in 20 Min. zum Kochen bringen, 1 Std. kochen.

Pottingechtheit gefärbter Wolle.

Die Prüfung erfolgt nach zwei Methoden:

A. Die Färbung wird mit einem ungefärbten Wollappen fest um einen Glasstab gewickelt, so daß die Färbung nach innen zu liegen kommt, gut verschnürt und 2 Std. in der 70fachen Menge 90° C heißen Kondenswassers behandelt, hierauf ausgewaschen und getrocknet.

B. Wie bei A, nur daß dem Kondenswasser 1 g Marseiller Seife im Liter zugesetzt ist.

Normen:	Typen:
I. Nach A behandelt: Färbung verändert, weißes Material wird stark angefärbt.	I. 2% Patentblau A (545), gefärbt wie oben (s. Waschechtheit).

<p>III. Nach A behandelt: Färbung nur wenig verändert, weißes Material etwas angefärbt.</p> <p>V. Nach B behandelt: Keine Änderung der Färbung, kein Anbluten.</p>	<p>III. 5% Diamantschwarz F (275), gefärbt wie Marke PBB (s. Walkechtheit).</p> <p>V. 5% Diamantschwarz PV (157), gefärbt wie oben (s. Walkechtheit).</p>
--	---

Pottingechtheit gefärbter Viskoseseide.

Behandlung wie bei Wolle, nur daß die Färbung mit gleicher Menge Wolle und Baumwolle verflochten und nur nach A (heißes Wasser von 90°) geprüft wird.

Normen:

I. Färbung stark verändert, Weiß stark angefärbt.

III. Färbung nicht oder kaum verändert, Weiß schwächer als bei I angefärbt.

V. Färbung und Weiß unverändert.

Typen:

I. 2% Chrysophenin G (304), gefärbt wie Diaminrubin (s. Lichtecktheit).

III. 3% Primulin (616), gefärbt, diazotiert und mit Betanaphthol entwickelt, zuletzt 5 Min. bei 35° mit 2 g Seife im Liter geseift.

V. 10% Indanthrenbrillantgrün B i. Tg., gefärbt wie Indanthrenblau (s. Lichtecktheit).

Pottingechtheit gefärbter Azetatseide.

Behandlung wie bei Viskoseseide: Prüfung nur mit heißem Wasser bei 90° (s. Wolle). Färbung wird in weiße Wollstckware eingenäht.

Normen:

I. Färbung stark verändert, Weiß stark angefärbt.

III. Färbung kaum verändert, weiße Wolle wenig angefärbt.

V. Färbung und Weiß unverändert.

Typen:

I. 1% Cellitechtorange G, gefärbt wie Cellitechtviolett (s. Lichtecktheit).

III. 1% Cellitazol RB, entwickelt mit 1,5% Phenol.

V. 0,25% Cellitazol B, entwickelt mit 1,5% Entwickler ON, gefärbt, diazotiert usw. wie bei Reibecktheit.

Dekaturechtheit gefärbter Wolle.

Die Prüfung erfolgt nach zwei Verfahren:

A. Die Probe wird auf einem Dekaturzylinder in sechs Lagen mit dem üblichen Stoff bombagiert, dann der zu untersuchende Stoff fest und gleichmäßig aufgebumt; bei kleinen Mustern wird eine Lage Dekaturtuch vorgewickelt. Es folgt dann die weitere Wicklung in mindestens drei Lagen und das Zubinden. Gedämpft wird 10 Min. bei 1/2 at.

B. Wie bei A, nur wird 10 Min. bei 1 1/2 at. gedämpft.

Normen :	Typen :
I. Nach A behandelt: Starke Veränderung der Färbung.	I. 2% Thioflavin T (618), neutral gefärbt in 40facher Flottenmenge $\frac{3}{4}$ Std. bei 50°.
III. Nach B behandelt: Starke Veränderung der Färbung. Nach A: Keine Änderung.	III. 2% Sulfonzyanin GR extra (257), gefärbt wie oben (s. Bleichechtheit).
V. Nach B behandelt: Keine Veränderung der Färbung.	V. 9% Naphtholschwarz 6B (269), gefärbt mit 10% Weinsteinpräparat. Bei 40° beginnen, in 30 Min. zum Kochen bringen, 1 Std. schwach kochen.

Dekaturechtheit gefärbter Viskoseseide.

A. Die in Wolltuch eingnähte Probe wird im Dekaturapparat 10 Min. bei $\frac{1}{2}$ at. dekatiert. B. 10 Min. bei 2 $\frac{1}{2}$ at. Überdruck.

Normen :	Typen :
I. Nach A: Färbung stark verändert.	I. 3% Sulfonzyanin GR extra (257), gefärbt wie Chinagrün (s. Lichtecktheit).
V. Nach B: Färbung unverändert.	V. 20% Indanthrenblau GC, gefärbt wie bei Lichtecktheit.

Seewasserechtheit gefärbter Wolle.

Die Färbung wird mit der gleichen Menge weißer Wolle verflochten, 24 Std. bei 40facher Flottenmenge in eine kalte Lösung von 30 g Kochsalz und 6 g Chlorkalzium (wasserfrei) im Liter Wasser eingelegt, dann, ohne zu spülen, getrocknet.

Normen :	Typen :
I. Färbung nur wenig verändert; weiße Wolle stark angeblutet.	I. 2% Chrysoin (143), gefärbt wie Orange II (s. Waschechtheit).
III. Färbung nicht oder nur wenig verändert; weiße Wolle ziemlich stark angeblutet.	III. 2% Cyanol extra (546), gefärbt wie Patentblau A (s. Waschechtheit).
V. Färbung unverändert; weiße Wolle nicht angeblutet.	V. 6% Sulfonzyaninschwarz 2B (265), gefärbt wie Sulfonzyanin GR extra (s. Bleichechtheit).

Die von der Echtheitskommission aufgestellten Echtheitsprüfungen beziehen sich auf die Echtheit der Färbungen in bezug auf normale Einflüsse verschiedener Art. In der Praxis kommen aber auch noch andere Echtheitseigenschaften gefärbter Textilien in Betracht, die nicht unmittelbar eine Folge des Echtheitsgrades der Färbung selbst sind, sondern durch andere Bestandteile, meist Fremdkörper des gefärbten Materials in Erscheinung treten; außerdem können die Färbungen andere Körper beeinflussen. Erwähnt seien hier nur die Metallechtheit, die Lagerrechtheit und die Gas- bzw. Formaldehydechtheit des gefärbten Materials.

Metallechtheit.

Gewebe, Garne und sonstige Textilerzeugnisse greifen vielfach Metalle an, mit denen sie in Gespinsten, Stickereien, Bedruckungen usw. dauernd in Berührung stehen. Sofern die Ursache dieses Metallangriffs nicht allein auf äußere, z. B. atmosphärische Einflüsse zurückzuführen ist, kann sie nach den bisherigen Erfahrungen durch bestimmte Bestandteile der Textilien veranlaßt sein. Als solche Bestandteile sind vor allem zu nennen: Säuren, sowohl wasserlösliche organische und anorganische als auch Fettsäuren, Schwefelverbindungen (Sulfide, Hydrosulfite, Sulfite, Schwefelfarbstoffe u. a.), Oxydationsmittel. Die Säuren verursachen das sogenannte „Grünanlaufen“ des unechten oder „leionischen“ Goldes, die Schwefelverbindungen das „Schwarzanlaufen“ des unechten Goldes und des echten Silbers. Dem Grünanlaufen äquivalent ist das Bronzigrwerden und Anlaufen in verschiedenen Regenbogenfarben. Die Prüfung auf Metallechtheit kann auf zweierlei Weise erfolgen, a) durch chemische Untersuchung auf verdächtige, das Metallanlaufen verursachende Bestandteile der Textilien, b) auf technischem Wege durch sogenannte Wickel- oder Preßversuche.

a) Im ersteren Falle prüft man die Probe auf Gegenwart von sauer reagierenden Stoffen oder Säuren (s. S. 346), auf sulfidartige Verbindungen (s. S. 349), Fettsäuren, Chlor, salpetrige Säure, schweflige Säure usw. Sulfide und wasserlösliche Säuren sollen überhaupt nicht vorhanden sein, freie Fettsäuren nicht über 0,2—0,25%. Feste Grenzen können naturgemäß nicht angegeben werden, da z. B. auch höhere Fettsäuregehalte unter Umständen unwirksam sein können. Nach den bisherigen Erfahrungen sind solche Stoffe aber zum mindesten als verdächtig anzusehen¹.

b) Nebenher empfiehlt sich die Ausführung praktischer Wickelversuche, die vielfach ein eindeutigeres Ergebnis liefern als die chemische Untersuchung. Das zu untersuchende Muster wird zwischen echtes Blattsilber und unechtes Blattgold mit Hilfe von zwei Glasplatten gepreßt, mit einem Gewicht belastet und unter eine gegen Außenluft gut abgeschlossene Glasglocke oder in einen Exsikkator gebracht. Von Zeit zu Zeit wird beobachtet, ob das Blattgold oder das Blattsilber angelaufen ist. Nach 8—14 Tagen ist die Reaktion im allgemeinen als beendet anzusehen. Man kann auch eine andere Versuchsanordnung wählen, indem man z. B. das zu prüfende Muster um einen reinen Glasstab wickelt und es mit Hilfe einer Klemme gegen ein Stück unechtes Blattgold (z. B. auf einer Glasunterlage) oder gegen eine polierte, blanke Stahlplatte preßt und in einen Exsikkator bringt. Nach einigen bis 8 Tagen ist die Reaktion beendet. Ist das Versuchsmaterial metallunecht, so zeichnet sich bei letzterer Anordnung deutlich eine angelaufene Zone an der Berührungsstelle von Metall und Probe ab. Die diese Berührungsstelle umspielende Luft scheint die Reaktion zu beschleunigen. Unter Umständen kann gelinde, z. B. auf Bluttemperatur, angewärmt werden. Blindversuche mit als einwandfrei bekanntem Material sind ratsam.

¹ Vgl. a. Heermann, Über das Anlaufen von Goldfäden in Stickereien und Geweben. Mitt. Materialprüfungsamt 1910, S. 57; Färb.-Ztg. 1910, S. 327.

Formaldehydechtheit, Schwefligsäureechtheit, Gasechtheit¹.

Bisweilen erleiden in Kartons oder Papier verpackte Textilerzeugnisse (Strümpfe u. dgl.) Farbenänderungen durch Formaldehyd oder Schwefligsäure, die aus dem Verpackungsmaterial stammen. Eine formaldehydechthe Färbung darf sich bei der Einwirkung von gasförmigem Formaldehyd nicht verändern. Prüfung: Auf den Boden eines festgeschlossenen Kastens oder unter eine Glasglocke stellt man ein offenes Schälchen mit Formaldehyd und hängt die trockene Färbung in dem Behälter auf, indem man sie so den aufsteigenden Formaldehyddämpfen aussetzt. Man läßt über Nacht hängen und prüft dann auf Farbveränderung. In ähnlicher Weise kann man auch gegen schweflige Säure, Rauchgase u. dgl. prüfen.

Lagerechtheit.

Nach dem heutigen Stande der Materialprüfung ist es nicht immer möglich, auf dem Wege der Prüfung einwandfrei festzustellen, ob eine bestimmte Textilware lagerecht ist oder nicht. Denn erstens ist der Begriff der Lagerechtheit selbst, dann sind auch die Bedingungen einer normalen Lagerung nicht festgelegt. Erst wenn dies zutrifft, wird man in der Lage sein, durch entsprechende Lagerungsversuche die Frage nach der Lagerechtheit oder -haltbarkeit zu beantworten. Aber von da bis zu einem laboratoriumsmäßigen Nachweis der Lagerechtheit oder -unechtheit, der letzten Endes anzustreben ist, ist noch eine weite Wegspanne zurückzulegen. Immerhin lohnt es sich, an Hand der bisherigen Erfahrungen in aller Kürze die verschiedenen Erscheinungsformen der Lagerunechtheit und die verschiedenen Ursachen derselben kurz zu umreißen, die — wenn auch nur Bruchstücke eines großen Kapitels — dem Prüfenden unter Umständen wichtige Fingerzeige bei seinen Untersuchungen geben können².

I. Faserschwächungen (Mürbe-, Morschwerden) von Textilerzeugnissen bei der Lagerung können u. a. durch folgende Umstände bedingt sein:

1. Einwirkung von chemisch wirksamen Farb-, Bleich- u. a. Rückständen in der Faser, Appreturstoffen (wie Säuren, Alkalien, aktivem Chlor, Oxydationsmitteln, zersetzlichen Stoffen u. a.). Die Wirkung dieser Agentien geht bei gleichmäßiger Verteilung derselben in der Ware gleichmäßig durch die Ware vor sich, oder auch ungleichmäßig, wenn Licht und Atmosphärien (sowie in der Ware eingelagerte Katalysatoren) ungleichmäßig auf die Ware einwirken. Mitunter treten auch

2. Wanderungen (Kapillarwanderungen) wasserlöslicher Bestandteile oder Rückstände in der Ware ein, wodurch Entmischung der ursprünglich gleichmäßig verteilten Stoffe, lokale Anreicherungen und Kon-

¹ S. a. Ristenpart, Mell. Textilb. 1921, S. 213; 1922, S. 27. Stadlinger, Ztschr. öff. Chem. 1921, Nr. 17 u. 18. Über den Nachweis von Formaldehyd in Papier s. u. Formaldehyd S. 226.

² Vgl. a. Heermann, Über Lagerunechtheit von Textilwaren, ihre Ursachen, Wirkungen. Schutzmittel und Erkennung, Leipz. Mon. Text. 1913, Nr. 7, 8, 9.

zentrationen der wirksamen Stoffe Hand in Hand gehen und lokale Faserschwächungen auftreten. Dadurch können an sich — auf den ganzen Stoff berechnet — unwirksame Mengen dennoch lokal wirksam werden und lokale Zerstörungen herbeiführen. Diese Entmischung kann positiv oder negativ sein, d. h. es können positiv (zerstörend) wirkende Stoffe angereichert und zur Wirkung gebracht werden, oder es können negativ (schützend) wirkende Stoffe wandern und die von den Schutzstoffen entblößten Stellen dem Zerfall überlassen.

3. Zerfall, Oxydation u. ä. von Farbstoffsystemen, z. B. der Schwefelfarbstoffe, des ausgeschiedenen Schwefels (unter Bildung von Schwefelsäure), von Nitrofarbstoffen (auf an sich ordnungsmäßig ausgerüsteter, erschwerter Seide). Die Ansichten über die Rolle des Farbstoffes selbst, des ausgeschiedenen Schwefels, der etwaigen Schutzstoffe usw. sind noch geteilt. In vielen Fällen gelingt es, die Zersetzlichkeit der Farbstoffsysteme (wie bei Kunstseide, s. weiter unten) durch mehrstündiges Erhitzen der Proben auf 120—130° nachzuprüfen¹.

4. Zerfall (oder sonstige Veränderung) von Faserstoffsystemen. Hierher gehört das Morscherden erschwerter Seiden infolge zu hoher oder unsachgemäßer Erschwerung. Durch Schutzbehandlung mit Thioharnstoff, Hydroxylamin u. a. Stoffen wird die Lagerbeständigkeit der mineralisch erschwerten Seiden bedeutend erhöht. Hierher gehört ferner der Säurefraß bei Nitrokunstseiden (s. S. 338).

5. Katalytisch wirkende Verunreinigungen, die meist durch Zufall in die Ware gelangen und meist lokale Zersetzungen herbeiführen (Schwermetalle, Kupfer, Mangan, Chlorverbindungen). Hierher gehören die berühmten „roten Seidenflecke“, die von Sisley als Folgewirkung von in die Seide gelangten Kupferspuren in Verbindung mit Chlornatrium erkannt worden sind. Sie werden vermieden durch peinlichste Sauberkeit, insbesondere Reinhaltung der Hände von Schweiß. Die Flecke machen sich erst durch Rotfärbung der Seide bemerkbar, bei weiterem Fortschreiten wird das Gewebe von Löcherfraß befallen. Bei Baumwolle hat man vereinzelt dieselbe Beobachtung gemacht. — Ferner gehören hierher Zerstörungen von Pflanzenfasererzeugnissen (Baumwoll- und Leinenwaren) infolge von Oxyzellulosebildung, die bis zur Durchlöcherung der Stoffe gehen kann und meist auch bei Gegenwart von Kupferspuren vor sich geht („Sauerstofffraß“).

6. Stock- (Schimmel-, Moder-) Flecke, Pilzwucherungen, die infolge von feuchtem und warmem Verpacken und Lagern, sowie stocknährender und hydroskopischer Appretur bzw. Imprägnierungen verursacht bzw. erheblich gefördert werden. Als Schutzmittel sind außer trockener Lagerung und Verpackung sowie guter Ventilation verschiedene keimtötende Imprägnationen zu nennen.

II. Verfärbungserscheinungen. Die meisten der unter I. genannten Ursachen der Faserschwächung führen unter geeigneten Umständen auch zu Verfärbungen oder Mißfärbungen. Diese stellen in der

¹ S. z. B. Heermann, Farbstoffe als Ursache von Faserzerstörungen. Chem.-Ztg. 1914, S. 1281. Eppendahl, Über die Zersetzung von Schwefelfarbstoffen auf der Faser. Färb.-Ztg. 1911, S. 44, 64, 100, 126, 145, 166.

Regel die erste Stufe der Einwirkung dar, vorausgesetzt, daß überhaupt Farbstoffe, und zwar Farbstoffe von bestimmter Reaktionsfähigkeit, auf der Faser zugegen sind. Nachstehend seien einige Ursachen solcher Verfärbungserscheinungen genannt, die als typisch zu bezeichnen sind und zum Teil auch ohne Faserschwächung auftreten.

1. Autoxydation von Färbungen, die mit Hilfe von Gerb- und Farbstoffextrakten (Katechufärbungen, Blauholzschwarz) oder nachdunkelnden künstlichen Farbstoffen (z. B. Schwefelbraun) hergestellt sind.

2. Reduktion von Färbungen als Folge unsachgemäßer Ausrüstung, z. B. das Nachgrünen von Anilinschwarz.

3. Katalyseschäden, z. B. die roten Seidenflecke, die bei weiterer Entwicklung zum Faserzerfall führen (s. unter I, 5).

4. Nachgilben von Wäsche infolge von Überbleichung oder Bleichrückständen (Chlor, Oxyzellulose, Harzseifen, Metallsalzen u. a.), das mitunter mit einer Faserschwächung einhergeht.

5. Atmosphärische Einflüsse (Staub, Lichtgase, Rauchgase, schweflige Säure, Ozon, Schwefelwasserstoff, salpetrige Säure, Formaldehyd und Säuregase im Packmaterial).

6. Pilzwucherungen auf Baumwollstoffen können selbst bei geringem Pilzanflug (meist auf appretierter Ware, feuchtwarm längere Zeit gelagert und dumpf verpackt) hellere Färbungen ganz oder größtenteils zum Verschwinden bringen. Der direkte Nachweis ist oft nach längerer Lagerzeit nicht mehr möglich.

III. Ausschlag, Ausblühungen. Diese entstehen u. a. durch

1. Ausschwitzen von Fettstoffen auf der Oberfläche der Gewebe und in dem Packmaterial. Meist lokal begrenzte Fettflecke, die durch übermäßigen Fettgehalt oder ungleichmäßige Verteilung des Fettes im Material bedingt werden. Man nimmt in der Regel an, daß bei einem Fettgehalt unter 1% solche Fettausschwitzungen nicht ohne weiteres auftreten; dabei ist die Art des Fettes von Bedeutung.

2. Herauswandern freier Fettsäure, besonders auf Polgeweben (Sammeten, Plüsch). Dieser Fettsäureausschlag unterscheidet sich von dem unter 1. genannten Ausschwitzen des Fettes durch sein Äußeres; er hat den Anschein eines grauen Nebels, der beim Erwärmen oder beim Überstreichen mit einem benzinhaltigen Lappen sofort verschwindet, aber meist nach einiger Zeit (besonders bei kalter Lagerung) wiederkehrt.

3. Auskristallisieren von Appretursalzen auf der Stoffoberfläche, z. B. von Bittersalz. Es ist meist die Folge von zu salzhaltigen Appreturen bzw. keiner genügenden Bindung dieser Salze durch Kolloide.

4. Entmischung oder nachträgliche Änderung der Appreturzusammensetzung infolge von partieller Verflüchtigung, Wanderung, Oxydation, Fettspaltung, Hydrolyse u. ä. von Bestandteilen der Appretur.

5. Stock-, Schimmel-, Moderflecke, Pilzwucherungen machen auch vielfach den Eindruck von Ausblühungen, sind aber auf Wucherungen von Schimmelpilzen, die aus den in der Luft vorhandenen Sporen stammen, zurückzuführen (s. I., 6). Der Nachweis dieser Schäden ist oft mikroskopisch zu führen, wenn der Pilzanflug nicht zu geringfügig oder zu alt ist.

IV. Glanz- und Griffänderungen von Textilerzeugnissen sind meist Begleiterscheinungen von I.—III. und auf innere Veränderungen in der Ware, Verflüchtigung von Griffmitteln (Avivagesäure), Angriff der Faseroberfläche durch Farbrückstände, atmosphärische Einflüsse usw. zurückzuführen.

V. Sonstige seltener beobachtete Erscheinungen auf dem Lager wie das Krauswerden, Kleben usw. von Stoffen können auf die verschiedenartigsten Ursachen (Art der Ausrüstung, Art der Verpackung und Lagerung, atmosphärische Einflüsse usw.) zurückgeführt werden.

Anhang.

Praktische Atomgewichte (1929).

Ag	Silber	107,88 ₀	Mn	Mangan	54,93
Al	Aluminium	26,97	Mo	Molybdän	96,0
Ar	Argon	39,94	N	Stickstoff	14,008
As	Arsen	74,96	Na	Natrium	22,99 ₇
Au	Gold	197,2	Nb	Niobium	93,5
B	Bor	10,82	Nd	Neodym	144,2 ₇
Ba	Barium	137,3 ₈	Ne	Neon	20,18
Be	Beryllium	9,02	Ni	Nickel	58,68
Bi	Wismut	209,0 ₀	O	Sauerstoff	16,000
Br	Brom	79,91 ₆	Os	Osmium	190,9
C	Kohlenstoff	12,00	P	Phosphor	31,04
Ca	Calcium	40,07	Pb	Blei	207,2 ₀
Cd	Cadmium	112,4 ₀	Pd	Palladium	106,7
Ce	Cerium	140,13	Pr	Praseodym	140,9 ₂
Cl	Chlor	35,45 ₇	Pt	Platin	195,2
Co	Kobalt	58,97	Ra	Radium	225,9 ₇
Cp	Cassiopeium	175,0	Rb	Rubidium	85,4 ₅
Cr	Chrom	52,01	Rh	Rhodium	102,9
Cs	Caesium	132,8 ₁	Ru	Ruthenium	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel	32,07
Dy	Dysprosium	162,5	Sb	Antimon	121,7 ₆
Em	Emanation	222	Sc	Scandium	45,10
Er	Erbium	167,64	Se	Selen	79,2
Eu	Europium	152,0	Si	Silicium	28,06
F	Fluor	19,00	Sm	Samarium	150,4
Fe	Eisen	55,84	Sn	Zinn	118,7 ₀
Ga	Gallium	69,72	Sr	Strontium	87,6 ₃
Gd	Gadolinium	157,3	Ta	Tantal	181,5
Ge	Germanium	72,60	Tb	Terbium	159,2
H	Wasserstoff	1,008	Te	Tellur	127,5
He	Helium	4,00	Th	Thorium	232,1 ₂
Hf	Hafnium	178,6	Ti	Titan	47,90
Hg	Quecksilber	200,6 ₁	Tl	Thallium	204,3 ₉
Ho	Holmium	163,5	Tu	Thulium	169,4
In	Indium	114,8	U	Uran	238,1 ₁
Ir	Iridium	193,1	V	Vanadium	51,0
J	Jod	126,92	W	Wolfram	184,0
K	Kalium	39,10 ₄	X	Xenon	130,2
Kr	Krypton	82,9	Y	Yttrium	88,9 ₃
La	Lanthan	138,9 ₀	Yb	Ytterbium	173,5
Li	Lithium	6,94	Zn	Zink	65,38
Mg	Magnesium	24,32	Zr	Zirkonium	91,2 ₅

Grade Baumé und spez. Gew. für Flüssigkeiten, die leichter als Wasser sind.

°Bé	Spez. Gew. 12,5° C	°Bé	Spez. Gew. 12,5° C	°Bé	Spez. Gew. 12,5° C	°Bé	Spez. Gew. 12,5° C	°Bé	Spez. Gew. 12,5° C
10	1,0000	21	0,9300	32	0,8690	43	0,8156	54	0,7684
11	0,9932	22	0,9241	33	0,8639	44	0,8111	55	0,7644
12	0,9865	23	0,9183	34	0,8588	45	0,8066	56	0,7604
13	0,9799	24	0,9125	35	0,8538	46	0,8022	57	0,7565
14	0,9733	25	0,9068	36	0,8488	47	0,7978	58	0,7526
15	0,9669	26	0,9012	37	0,8439	48	0,7935	59	0,7487
16	0,9605	27	0,8957	38	0,8391	49	0,7892	60	0,7449
17	0,9542	28	0,8902	39	0,8343	50	0,7849	61	0,7411
18	0,9480	29	0,8848	40	0,8295	51	0,7807		
19	0,9420	30	0,8795	41	0,8249	52	0,7766		
20	0,9359	31	0,8742	42	0,8202	53	0,7725		

Spannkraft und Temperatur des Wasserdampfes.

Temperatur °C	Tension		Druck auf 1 qcm in kg	Temperatur °C	Tension		Druck auf 1 qcm in kg
	in mm	in at.			in mm	in at.	
100	760	1	1,0333	135	2353,73	3,097	3,20013
105	906,41	1,193	1,23236	140	2717,63	3,575	3,694
110	1075,37	1,415	1,4621	145	3125,55	4,112	4,2405
115	1269,41	1,673	1,72592	150	3581,23	4,712	4,86904
120	1491,28	1,962	2,02755	155	4088,56	5,380	5,55881
125	1743,88	2,294	2,37098	160	4651,62	6,120	6,32434
130	2030,28	2,671	2,76037				

In der Praxis sind die Angaben des Dampfdrucks als Überdruck über 1 at. üblich, so daß ein Dämpfen von $\frac{1}{2}$ at. Druck einem effektiven Dampfdruck von $1\frac{1}{2}$ at. im Dämpfapparat entspricht usw.

Wertverhältnis einiger Materialien zueinander.**Kristallsoda und kalz. Soda (Ammoniaksoda).**

- 100 T. Kristallsoda entsprechen rund 37 T. kalz. Soda;
100 T. kalz. Soda entsprechen rund 270 T. Kristallsoda.

Kristallgläubersalz und kalz. Gläubersalz.

- 100 T. Kristallgläubersalz entsprechen rund 44 T. kalz. Gläubersalz;
100 T. kalz. Gläubersalz entsprechen rund 227 T. Kristallgläubersalz.

Alaun und schwefelsaure Tonerde (mit 18 und 12 H₂O).

- 100 T. Kalialaun (24 H₂O) = rund 70 T. Tonsulfat (18 H₂O) bzw. 60 T. Tonsulfat (12 H₂O);
100 T. Tonsulfat (18 H₂O) = 86 T. Tonsulfat (12 H₂O) bzw. 142 T. Kalialaun;
100 T. Tonsulfat (12 H₂O) = 120 T. Tonsulfat (18 H₂O) bzw. 170 T. Kalialaun.

Schwefelsäure (60° Bé, etwa 78%), Schwefelsäure (sogenannte 66° Bé, etwa 94%), Salzsäure (20° Bé, etwa 30%), Essigsäure (30%), Ameisensäure (85%).

(Das Wertverhältnis bezieht sich lediglich auf Azidität bzw. Alkaliabsorption. „T.“ bedeutet überall Gewichtsteile. Die Zahlen sind annähernde.)

- 100 T. H₂SO₄ (60°) = 83 T. H₂SO₄ (66°) = 193 T. HCl = 318 T. Essigsäure = 88 T. Ameisensäure.
100 T. H₂SO₄ (66°) = 120 T. H₂SO₄ (60°) = 233 T. HCl = 384 T. Essigsäure = 104 T. Ameisensäure.

- 100 T. HCl = 51,7 T. H₂SO₄ (60°) = 43 T. H₂SO₄ (66°) = 165 T. Essigsäure = 44,5 T. Ameisensäure.
 100 T. Essigsäure = 31,4 T. H₂SO₄ (60°) = 26 T. H₂SO₄ (66°) = 61 T. HCl = 27 T. Ameisensäure.
 100 T. Ameisensäure = 116 T. H₂SO₄ (60°) = 97 T. H₂SO₄ (66°) = 225 T. HCl = 370 T. Essigsäure.

Thermometerskalen.

Zur Umrechnung von (C = Celsius, R = Réaumur, F = Fahrenheit).

- °C in °R multipliziert man mit 4 und dividiert durch 5;
 °C in °F multipliziert man mit 9, dividiert durch 5 und addiert 32;
 °R in °C multipliziert man mit 5 und dividiert durch 4;
 °R in °F multipliziert man mit 9, dividiert durch 4 und addiert 32;
 °F in °C subtrahiert man 32, multipliziert mit 5 und dividiert durch 9;
 °F in °R subtrahiert man 32, multipliziert mit 4 und dividiert durch 9.

Maße und Gewichte.

Metrisches System.

- 1 Meter (m) = 100 Zentimeter (cm) = 1000 Millimeter (mm);
 1 Kubikmeter (cbm) = 1000 Liter (l) à 1000 Kubikzentimeter (ccm);
 1 Tonne (t) = 1000 Kilogramm (kg oder ko) à 1000 Gramm (g oder gr);
 1 Zentner = 100 Pfund (p) à 500 Gramm. 1 Doppelzentner (dz) = 2 Zentner.

Englische Maße und Gewichte.

- 1 yard = 3 feet (Fuß) = 36 inches (Zoll) = 0,9144 m; 1 inch = 2,54 cm;
 1 square yard = 9 square feet = 0,836 qm;
 1 cub. yard = 27 cub. feet = 0,7645 cbm;
 1 gallon = 2 pottles = 4 quarts = 8 pints = 32 gills = 4,5436 Liter;
 1 pound (lb.) = 16 ounces (oz.) = 453,59 g;
 1 ton (t) = 20 hundredweight (cwt.) = 2240 pounds (lbs.) = 1016 kg; 1 hundredweight = 112 pounds (lbs.) = 50,8 kg.

Russische Maße und Gewichte.

- 1 Arschin = 16 Werschok = 0,7112 m;
 1 Pud = 40 Pfund = 16,3805 kg;
 1 Pfund = 96 Solotnik à 96 Doli = 409,5 g.

Mischungsberechnungen¹.

I. Es soll ein bestimmtes Quantum einer Flüssigkeit von bestimmtem Gehalt aus einer stärkeren Lösung und einer gleichartigen schwächeren Lösung (bzw. Wasser) hergestellt werden.

Benötigte Menge der Mischung = M (kg oder l).

Benötigter Prozentgehalt der Mischung = c.

Gegebener Prozentgehalt der stärkeren Flüssigkeit = a.

Gegebener Prozentgehalt der schwächeren Flüssigkeit = b.

Gesuchte Menge der stärkeren Flüssigkeit = x.

Gesuchte Menge der schwächeren Flüssigkeit = M - x.

$$x = \frac{M(c - b)}{a - b}.$$

Beispiel. Es sollen 650 kg Schwefelsäure von 75% hergestellt werden aus solchen vom spez. Gew. 1,825 (= 91%) und 1,380 (= 48%). Von der stärkeren Säure sind dann zu nehmen: $x = \frac{650(75 - 48)}{91 - 48} = 408$ kg. Von der Verdünnungssäure sind zu nehmen: M - x = 242 kg.

¹ Nach Mager, Chem. Ztg. 1910, S. 865. Die bei Mischungen von Lösungen häufig eintretenden Kontraktionen sind hier nicht berücksichtigt.

II. Es soll eine schwächere Flüssigkeit durch eine stärkere, gleichartige auf einen bestimmten Gehalt gebracht werden.

Benötigter Prozentgehalt der Mischung = c.

Gegebener Prozentgehalt der stärkeren Flüssigkeit = a.

Gegebener Prozentgehalt der schwächeren Flüssigkeit = b.

Gegebene Menge der schwächeren Flüssigkeit = M.

Gesuchte Menge der stärkeren Flüssigkeit = x.

Resultierende Menge der Mischung = M + x.

$$x = \frac{M(c - b)}{a - c}.$$

Beispiel. Es sollen gegebene 180 kg 10,5proz. Ammoniak durch 25proz. Ammoniak auf einen Gehalt von 15% Ammoniak verstärkt werden.

$$x = \frac{180(15 - 10,5)}{25 - 10,5} = 81.$$

Es resultieren aus $180 + 81 \text{ kg} = 261 \text{ kg}$ Mischflüssigkeit von dem verlangten Gehalt.

III. Es sollen zwei verschiedenartige Flüssigkeiten so miteinander gemischt werden, daß die benötigte Menge der Mischung die Komponenten in bestimmtem Verhältnis enthält.

Flüssigkeit A hat einen Gehalt von a%.

Flüssigkeit B hat einen Gehalt von b%.

Benötigte Menge der Mischung = M.

Verlangtes Verhältnis der Bestandteile in der Mischung = a' : b'.

Gesuchte Menge von A zur Herstellung der Mischung = x.

Gesuchte Menge von B zur Herstellung der Mischung = M - x.

$$x = \frac{Ma'b}{a'b + b'a}.$$

Beispiel. Es sollen 20 kg Königswasser hergestellt werden, dessen Gehalt an Salpetersäure und Salzsäure im Verhältnis von $\text{HNO}_3 : 3 \text{ HCl} = 63 : 109,5$ stehen soll. Die zu mischenden Säuren enthalten 65,3% HNO_3 bzw. 37,2% HCl. Nimmt man die Salpetersäure als A an, so erhält man:

$$x = \frac{20 \times 63 \times 37,2}{63 \times 37,2 + 109,5 \times 65,3} = 4,94.$$

Es sind also 4,94 kg Salpetersäure und $20 - 4,94 = 15,06 \text{ kg}$ Salzsäure für die benötigte Mischung erforderlich.

IV. Es sollen drei verschiedenartige Flüssigkeiten unter bestimmtem Mischungsverhältnis gemischt werden.

$$x_{(A)} = \frac{M a' b c}{a' b c + b' a c + c' a b}; \quad x_{(B)} = \frac{M b' a c}{a' b c + b' a c + c' a b}.$$

V. Es sollen vier verschiedenartige Flüssigkeiten unter bestimmtem Mischungsverhältnis gemischt werden.

$$x_{(A)} = \frac{M a' b c d}{a' b c d + b' a c d + c' a b d + d' a b c} \text{ usw.}$$

(wobei die Zeichen c und d, bzw. c' und d' analog dem unter III. gegebenen Beispiel Prozentgehalte bzw. das Verhältnis der Komponenten bedeuten).

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind unter dem entsprechenden Metall aufgeführt, z. B. Natriumsulfat, Zinnchlorid usw. Außerdem sind die Salze unter den allgemein eingeführten Vulgärnamen zu finden, z. B. Glaubersalz, Weinsteinpräparat, Nitrit, Blaukali usw. Namen mit C suche man auch unter K und Z und umgekehrt.)

- Abkochverlust der Seide 52.
Abkochzahl 42, 46.
Abmystern 316.
Acetin 228.
Agar-Agar 295.
Aktivin 304.
Alaune 179.
Albumin 299.
Aldehydnachweis 10.
Alkali, freies 10, — in Seifen 264, — a. d. Faser 346.
Alkaliechtheit 406.
Alkalikochung 51.
Alkalimetrie 2.
Alkohol 227.
Aluminium s. Tonerde.
Ameisensäure 101.
Ammoniak 110, — in Wasser 59.
Ammoniaknachweis 10.
Ammoniaksalze 110, 112.
Ammonium-azetat 114, -bichromat 190, -bisulfit 115, -chlorid 113, -ferrozyanid 115, -formiat 115, -hydro-sulfit 115, -karbonat 113, -molybdat 218, -oxalat 114, -persulfat 115, -phosphat 115, -rhodanid 114, -sulfat 113, -tartrat 115, -vanadinat 115.
Anilinöl und -salz 223.
Animalische s. tierische.
Antichlor 125.
Antimon a. d. Faser 352.
Antimon-ammoniumfluorid 217, -bestimmung 214, -fluoridammonsulfat 217, -kaliumoxalat 216, -natriumfluorid 217, -natriumoxalat 216, -oxalat 216, -oxyd 215, -salz 217, -trichlorid 216, -trifluorid 217.
Antimonin 217.
Antimonylkaliumtartrat 215.
Appretur a. d. Faser 313, 354.
Appreturmassen 306.
Appreturöle 277.
Argentometrie 4.
Arsen a. d. Faser 355.
Arsennachweis 11.
Ätherextrakt 242.
Äthylweinsäure 228.
Atmosphärische Einflüsse 424.
Atomgewichte 425.
Ätzalkali s. Alkali.
Ätzammoniak 110.
Ätzkali 152.
Ätzkalk 163.
Ätznatron 116.
Ausblühungen 424.
Auskristallisieren der Appretur 424.
Ausschlag 424.
Auswaschverlust der Seide 53.
Autochrombeize 190.
Autoxydation 424.
Avivierechtheit 410.
Azetatseide 30.
Azetylendichlorid 228.
Azetylzahl 247.
Azidimetrie 2.
Barium-bestimmung 171, -chlorat 171, -chlorid 171, -chromat 171, -hypochlorit 171, -rhodanid 171, -sulfat 171, -superoxyd 172.
Barytgelb 171.
Barytreinigung des Wassers 78.
Basizitätszahl 178.
Baumégrade für leichte Flüssigkeit 426.
Baumwollbestimmung 35, 40.
Baumwolle 22, 23, 25.
Beizen a. d. Faser 350.
Benzin 227, 228.
Benzinoforn 227.
Benzol 228.
Berlinerblau a. d. Faser 351.
Beschwerung s. Erschwerung.
Bettendorfs Reagens 11.
Beuchechtheit 411.
Biolase 301.
Bittersalz 161.
Bittersalzbeständigkeit 282.
Blanc fixe 171.
Blankit 127.
Blauholzextrakt 331.
Blauholzpräparate 334.
Blaukali 155.

- Blaustein 203.
 Blei-azetat 204, -bestimmung 204, -chromat 205, -essig 205, -nitrat 205, -sulfat 205, -zucker 204.
 Bleichechtheit 414.
 Bleichflüssigkeiten 136, 169.
 Bleichkalk 165.
 Bleichlauge 135.
 Blotalbumin 299.
 Blutlaugensalz, gelbes 155, — rotes 156.
 Borax 149.
 Brechweinstein 215, -ersatzmittel 216.
 Bruzinreaktion 58.
 Bügelechtheit 401.
 Burmol 127.
 Burnus 304.

 Carrageen 295.
 Catechu 232, — a. d. Faser 354.
 Cersalze 219.
 Chamäleon 155.
 Chinaclay 182.
 Chlor, Nachweis 11, — aktives in Chlor-kalk 166, — a. d. Faser 349.
 Chloramin 304.
 Chlorammonium 113.
 Chloratnachweis 11.
 Chlorechtheit 412.
 Chlorid-bestimmung 88, — in Wasser 63.
 Chlorkalk 165.
 Chlorsoda 135.
 Chlorzinkjodlösung 18.
 Chrom a. d. Faser 352.
 Chrom-alaun 185, -ammoniumsulfid 188, -azetat 186, -beizen-Prüfung 190, -bestimmung 182, -bisulfid 186, -chlorat 188, -chlorid 185, -chromat 188, -fluorid 186, -formiat 187, -gelb 205, -kali 188, -laktat 188, -natron 189, -nitrat 187, -nitrazetat 187, -orange 206, -oxalat 188, -oxydnatron 188, -rhodanid 187, -sulfat 184, -sulfazetat 186, -tartrat 188.
 Chromatnachweis 11.
 Cochenille 336.
 Cottonöl-Reaktion 249.
 Cremor tartari 158.
 Curcuma 336.
 Cyper 203.

 Deckweiß 201.
 Degomma 301, 304.
 Dekalin 228.
 Dekaturechtheit 419.
 Dekol 228.
 Dekrolin 127.
 Dextrin 292.
 Dextrinierungsprodukte 292.
 Diastafor 301.
 Diastasepräparate 301.

 Dichlorazetylen 228.
 Didymsalze 219.
 Diformin 228.
 Diphenylaminlösung 14, 57.
 Direkte Rot, Nachweis 370.
 Dobbins Reagens 10.
 Doppelantimonfluorid 217.

 Echtheitsprüfungen 390.
 Egalisierungsmittel 286.
 Eialbumin 299.
 Eisen a. d. Faser 351, — im Wasser 60, 65.
 Eisen-ammoniakalaun 196, -azetat 196, -beize 194, -bestimmung 192, -chlorid 196, -kalialaun 196, -nitrat 196, -nitrosulfat 196, -oxydsulfat 194, -oxydul-sulfat 193, -vitriol 193.
 Eiweiß 299, -Nachweis 12, 311.
 Elain 251.
 Elastikum-Reaktion 341.
 Elektrolytbleiche 136.
 Emulgierungsmittel 286.
 Enthärtungskontrolle des Wassers 80.
 Erschwerungsberechnung 359.
 Erschwerungsbestimmung 357.
 Erstarrungspunkt der Fettsäuren 272.
 Essig 98.
 Essigsäure 96.
 Essigsprit 98.
 Esterzahl 245.

 Färbeapparate 316.
 Farbenkarten 326.
 Farbenreaktionen der Fette 248.
 Farbrückstände 344.
 Farbstoffbestimmung a. d. Faser 367.
 Farbstoffcharakter 322.
 Farbstoffmischungen 319.
 Farbstoffprüfungen 319, 323.
 Farbstoffreaktionen 368, 373.
 Farbstoffzerfall 423.
 Farbtöne, Messung und Benennung 325.
 Fasern, Reaktionen und Unterscheidungen 17.
 Faserschädigungen 191, 336, 422, — durch Waschmittel 276.
 Fasertrennungen, quantitative 35.
 Fehlingsche Lösung 12.
 Fermasol 301.
 Ferment 301.
 Ferri- s. Eisenoxyd-.
 Ferrizyankalium 156.
 Ferro- s. Eisenoxydul-.
 Ferrozyankalium 155.
 Ferrozyannatrium 155.
 Fettausschlag 424.
 Fette und Öle 238.
 Fette, gehärtete, Reaktionen 250.
 Fettgehalt der Faser 344.

- Fettlösungsmittel 227.
 Fettreaktionen 248.
 Fibrin 228.
 Fisettholz 336.
 Fixanalsubstanzen 5.
 Flohsamen 296.
 Formaldehyd 226.
 Formaldehydechtheit 422.
 Formaldehydsulfoxylat 126.
 Formalin 226.
 Formol 226.
 Füllstoffe in Seifen 268.
 Funori 296.
 Gärungssessigsäure 99.
 Gasechtheit 422.
 Gelatine 296.
 Gelbbeeren 336.
 Gelbholzextrakt 335.
 Gelbkali 155.
 Gerbstoffbestimmungen 232.
 Gerbstoffe 229, — a. d. Faser 353.
 Gerbstoffunterscheidungen 230.
 Gesamtfettsäuren 244, 259, 278.
 Gespinnstfasern 16.
 Gips 165.
 Gipshärte des Wassers 66.
 Glaubersalz 120.
 Glimmverfahren 28.
 Glukose 293, — Nachweis 12, 310.
 Glyezin 228.
 Glykol 223.
 Glykose 293, — Nachweis 12, 310.
 Glycerin 221, — Nachweis 12, 307, 310.
 Grädigkeit des Soda 121, — des Ätznatrons 116.
 Griesheimer Rot, Nachweis 370.
 Grouvelles Bleichflüssigkeit 161.
 Grünspan 203.
 Gummi, arabisches 294.
 Gummi, Senegal- 295.
 Gummi-Tragant 295.
 Hämatein 331, 332.
 Hämatoxylin 331, 332.
 Hanf 23.
 Härte des Wassers 66.
 Harzsäure in Seifen 262.
 Hautpulvermethode 234.
 Hexabromidzahl 248.
 Hexalin 228.
 Hilfsbeizen, technische Prüfung 190.
 Hirschhornsalz 113.
 Holzsaures Eisen a. d. Faser 351.
 Hübsche Jodlösung 13. — Jodzahl 248.
 Hydrolysierbarkeit 27.
 Hydrolyszahl 27.
 Hydroperoxyd 219.
 Hydroskopizität 26.
 Hydrosulfit 126.
 Hydrozellulose 19, 20, 41.
 Indigo, Untersuchung 327, — a. d. Faser 387.
 Indikatoren 1.
 Javelle, eau de 135.
 Jodometrie 4.
 Jodschwefelsäure 18.
 Jodzahl 13, 247.
 Jute 23.
 Kadmiumsulfat 218.
 Kali, kaustisches 152.
 Kalium-bestimmung 151, -bichromat 188, -bilaktat 157, -bioxalat 159, -bitartrat 158, -bromat 154, -chlorat 153, -ferrozyanid 155, -hydroxyd 152, -hypochlorit 159, -karboaluminat 174, -karbonat 152, -permanganat 155, -perplumbat 159, -plumbat 206, -pyrosulfit 159, -rhodanid 155, -sulfit 159.
 Kalk 163, — im Wasser 65.
 Kalkbeständigkeit 282.
 Kalkhärte des Wassers 70.
 Kalk-Natron-Reinigung des Wassers 75.
 Kalkseife a. d. Faser 345.
 Kalk-Soda-Reinigung des Wassers 74.
 Kalzium-azetat 170, -bestimmung 161, -bisulfit 165, -chlorid 170, -formiat 170, -hypochlorit 165, -karbonat 165, -laktat 170, -oxyd 163, -permutit 77, -plumbat 170, 206, -rhodanid 170, -sulfat 165, -sulfoglyzerat 170.
 Kaolin 182.
 Kapillaranalyse 320.
 Kapok 23.
 Karbonathärte des Wassers 66, 68, 71.
 Karbonisierbarkeit 418.
 Karbonisierungsverlust 52.
 Kasein 299.
 Katalyseschäden 423, 424.
 Katanol 218.
 Katechu s. Catechu.
 Kaustisches Ammoniak 110, — Kali 152, — Lauge 116, — Natron 116, — Soda 116.
 Kennzahlen von Fetten 244, 257.
 Kernfett 261.
 Kernseifen 258.
 Kesselspeisewasser, Beurteilung 78.
 Kieselsäure a. d. Faser 366.
 Kobalt-azetat 218, -sulfat 218.
 Kochechtheit 398.
 Kochsalz 119.
 Kohlensäure im Wasser 63, 64.
 Kolorimetrie 321.
 Kongorotprobe 21.
 Konstanten der Fette und Öle 244, 257.
 Kreide 165.
 Kuhkotsalz 142.

- Kunstseide 28, 30, 39.
 Kunstseidenschädigung 338.
 Kunstwolle 35.
 Kuoxam s. Kupferoxydammoniak.
 Kupfer a. d. Faser 30, 352.
 Kupfer-azetat 203, -bestimmung 201,
 -chlorat 204, -chlorid 203, -chromat
 204, -nitrat 203, -oxydammoniak
 19, -rhodanür 204, -sulfat 203,
 -sulfazetat 204, -sulfid 204, -tartrat
 204, -vitriol 203, -wasser 193.
 Kupferseide 30.
 Kupferzahl 27, 42, 43, 44.
- Labarraque, eau de 135.
 Lackmoid 2.
 Lackmustinktur 2.
 Lagerechtheit 422.
 Lagerschäden 422.
 Laktarin 299.
 Laktolin 157.
 Lanthansalze 219.
 Lauge, kaustische 116, — elektrolytische
 136.
 Laugensalz, flüchtiges 113.
 Lävulinsäure 229.
 Leim 296.
 Leimfett 261.
 Leimseifen 258.
 Leinenfaser 22, 23.
 Leinsamen 296.
 Leukogen 124.
 Lichtechtheit 391.
 Lignorosin 124, 165.
 Ligroin 227.
 Lithopone 201.
 Lösungsmittel 228.
- Mackey-Zahl 253.
 Magnesia 160, — in Wasser 65.
 Magnesiableichflüssigkeit 136.
 Magnesiahärtung des Wassers 69, 70.
 Magnesium-azetat 161, -bestimmung
 159, -chlorid 160, -hypochlorit 161,
 -karbonat 161, -nitrat 161, -oxyd
 160, -perborat 161, -sulfat 161.
 Mako-Baumwolle 22.
 Mangan in Wasser 62.
 Mangan-azetat 218, -chlorür 218, -sulfat
 218.
 Maße und Gewichte 427.
 Mehle 292.
 Mennige 206.
 Mercerisiererechtheit 414.
 Mercerisierte Baumwolle 25.
 Metachrombeize 187.
 Metallechtheit 421.
 Metazinnsäure 16, 212.
 Methylenblaufärbung 20, 23, 33.
- Methylenblauzahl 42, 47.
 Methylhexalin 228.
 Methylorange 1.
 Mianin 304.
 Milchsäure 106.
 Millons Reagens 12.
 Mineralsäure, Nachweis 13, 97.
 Mineralsäurehärtung des Wassers 66.
 Mineralweiß 171.
 Mischungsberechnungen 427.
 Moderflecke 423, 424.
 Molekulargewicht der Fettsäuren 246.
 Monopolavivageöl 284.
 Monopolbrillantöl 284.
 Monopulseife 281.
 Monopulseifenöl 284.
 Monopolspinnöl 284.
 Moos, irländisches 295, — isländisches
 295.
 Mordant OX 214.
- Nachgilben der Wäsche 424.
 Natrium-aluminat 181, -azetat 151, -be-
 stimmung 119, -biborat 149, -bichro-
 mat 189, -bikarbonat 123, -bisulfat
 120, -bisulfit 124, -brechweinstein
 216, -chlorat 135, -chlorid 119,
 -ferrozyanid 155, -formiat 151, -hy-
 drosulfit 126, -hydroxyd 116, -hypo-
 chlorit 135, -Kalzium-Antimonyl-
 laktat 217, -karbonat 120, -nitrit
 141, -perborat 149, -permutit 77,
 -peroxyd 118, -phosphat 142, -plum-
 bat 206, -silikat 147, -stannat 214,
 -sulfat 120, -sulfid 132, -sulfoxylat
 126, -superoxyd 118, -thiosulfat 125,
 -wolframat 151, -zinkat 201, -ziträt
 151.
 Natron, kaustisches 116.
 Natronbleichlauge 136.
 Natronhydrat 116.
 Natronlauge 116.
 Natronwasserglas 147.
 Naturfarbstoffe 326.
 Naturseide 28, 34, 40.
 Neßlers Reagens 10.
 Netzmittel 286.
 Netzvermögen, Prüfung 287.
 Neutrale Kochechtheit 414.
 Neutralfett 246, 262, 279.
 Nichtkarbonathärte des Wassers 66.
 Nickel-ammonchlorid 218, -ammoniumsulfat
 218, -azetat 218, -sulfat 218.
 Nitratbeize 181.
 Nitratsnachweis 11.
 Nitrit 141.
 Nitroseide 30.
 Normallösungen 2, 5, 9.
 Novo-Fermasol 301.

- Olein 251.
 Oleum 85.
 Olivenölprüfung 250.
 Ölsäurebeize a. d. Faser 353.
 Organische Substanz im Wasser 55.
 Orléan 336.
 Orseilleextrakt 336.
 Oxalsäure 104.
 Oxydometrie 3.
 Oxyzellulose, Nachweis 19, 20, 336,
 — quantitative Bestimmung 41.

 Paradurol 229.
 Parasanol 229.
 Patentsalz 217.
 Patent-Terpentinöl 228.
 Perborat 149.
 Perborax 150.
 Perchloräthylen 228.
 Perhydrol 219.
 Permanganatzahl 46.
 Permutitreinigung des Wassers 77.
 Petroläther 227.
 Petroleumbenzin 227.
 Pflanzenfette, Reaktionen 248.
 Pflanzenschleime 295.
 Pflanzliche Fasern 17.
 Phenolphthalein 1.
 Phlorogluzinlösung 19, 21, 23, 24.
 Phosphatbäder 146.
 Phosphorsäure, Nachweis 13, 366.
 Physikbad 213.
 Pikrokarmen 32.
 Pilzwucherungen 423, 424.
 Pinke 210.
 Polenske-Zahl 246.
 Pottasche 152.
 Pottingechtheit 418.
 Präparat 120.
 Präpariersalz 214.
 Prästabilitöl 286.
 Preisfärbung 315.
 Preßversuch 421.
 Probeerschwerung 333.
 Probefärbung 315.

 Quersitronextrakt 335.

 Ramsays Bleichflüssigkeit 161.
 Reibechtheit 400.
 Reichert-Meißl-Zahl 246.
 Reinigungsversuch mit Wasser 81.
 Reinigungszusätze zu Wasser 73.
 Resthärte des Wassers 66.
 Rhodan, Nachweis 14.
 Rhodanometrie 254.
 Rhodanzahl 254.
 Rizinusöl, Reaktion 249.
 Rohfasern 24, 27.
 Rongalit 127.

 Rosiersalz 213.
 Rostbeize 194.
 Rotbeize 179.
 Rotholzextrakt 334.
 Rotkali 156.
 Rotmordant 179.
 Rotöle 277.
 Rotsalz 151.
 Rouille 194.
 Rutheniumrot 19, 21, 24, 28, 33.

 Safflor 336.
 Salep 296.
 Salmiak 113.
 Salmiakgeist 110.
 Salpetersäure 90, — im Wasser 57, —
 Nachweis 14, 15.
 Salpetrige Säure im Wasser 56, — Nach-
 weis 15.
 Salzsäure 87.
 Sandelholz 335.
 Sauerstoff, aktiver a. d. Faser 349,
 — in Seifen 271.
 Sauerstofffraß 423.
 Säurebeständigkeit 282.
 Säureechtheit 409.
 Säurefraß 338.
 Säuregehalt der Fasern 346.
 Säurekochechtheit 407.
 Säuren 83.
 Säurezahl 244.
 Scharlachkomposition 213.
 Schiffisches Reagens 10, 310.
 Schimmelflecke 423, 424.
 Schlämmkreide 165.
 Schlichte a. d. Faser 354.
 Schlichtmassen 306.
 Schmelzpunkt der Fettsäuren 272.
 Schneeweiß 201.
 Schüttelmethode 234.
 Schwarzbeize 194.
 Schwefelalkali, Nachweis 16, — a. d.
 Faser 349.
 Schwefeldioxyd 93.
 Schwefelechtheit 403.
 Schwefelnatrium 132.
 Schwefelsäure 83, — rauchende 85,
 — in Wasser 65.
 Schwefelwasser 93.
 Schweflige Säure 93.
 Schwefligsäureechtheit 422.
 Schweißechtheit 404.
 Schwerbenzol 228.
 Schwerspat 171.
 Seewasserechtheit 420.
 Seide s. Natur- bzw. Kunstseide.
 Seidenbastgehalt 52.
 Seidenerschwerung 357.
 Seife a. d. Faser 346.
 Seifen 258, — Gebrauchswert 273.

- Seifenpulver 271.
 Seifenstein 116.
 Seifentitration des Wassers 67.
 Seifenuntersuchung 259.
 Selbstentzündlichkeit, Olein 252.
 Senegalgummi 295.
 Serikosol 229.
 Sesamöl, Reaktion 249.
 Silberzahl 49.
 Sirup 293.
 Soda 120, — kaustische 116, — Titer 121.
 Sodakochechtheit 412.
 Solvenol 229.
 Solvent-Naphtha 228.
 Spannkraft des Wasserdampfes 426.
 Spektroskopie 321, 388.
 Spezial-Reagenzien und -Reaktionen 18.
 Spinnfähigkeit der Seifenlösungen 274.
 Spiritus 227.
 Stabilitätsprobe 338.
 Stärke 289, — lösliche 292.
 Staubechtheit 406.
 Stearinöl 251.
 Steinsalz 119.
 Stickstoffbestimmung in Seiden 359.
 Stickstoffgehalt der Wolle 38, — der Seide 359.
 Stockflecke 423, 424.
 Straßenschmutzechtheit 406.
 Sulfat 120.
 Sulfatbestimmung 85.
 Sulfidnachweis 16, — a. d. Faser 349.
 Sulfonat 277, 279.
 Sulfonierte Öle 277.
 Sumachextrakt 232.
 Superoxydechtheit 413.

 Tageslichtlampe 316.
 Tamol 229.
 Tannin 231, — a. d. Faser 353.
 Tanninreagens 323, 372.
 Teerfarbstoffe in Substanz 314, — a. d. Faser 367.
 Terpentinöl 228, 229.
 Tetra 227, 228.
 Tetrachloräthan 228.
 Tetrachloräthylen 228.
 Tetrachlorkohlenstoff 227, 228.
 Tetralin 228.
 Tetralix 286.
 Tetrapol 284.
 Tetrol 285.
 Thermometerskalen 427.
 Tierische Fasern 17.
 Titan-chlorid 219, -chlorür 219, -laktat 219, -oxalat 219, -säure 219, -sulfat 219, -trichlorid 219.
 Titer, der Seide 359, — des Soda 121.
 Titertest der Fettsäuren 272.

 Titrierte Lösungen 2.
 Toluol 228.
 Ton 173.
 Tonerdebleichflüssigkeit 136.
 Tonerde-arseniat 182, -azetat 179, -bestimmung 172, -bisulfit 181, -chlorat 181, -chlorid 181, -en pâte 173, -formiat 180, -gelee 173, -hydrat 173, -hypochlorit 181, -natron 181, -nitrat 181, -nitrazetat 181, -oxalat 182, -paste 173, -saccharat 182, -sulfat 174, -sulfazetat 179, -sulfozyanat 181, -tartrat 182, -thiosulfat 182.
 Tragantgummi 295.
 Traubenzucker 293.
 Tri 228.
 Trichloräthylen 228.
 Tropfpunkt der Fettsäuren 272.
 Trübungstemperatur, Seifen 274.
 Türkischrot, Nachweis 370.
 Türkischrotöle 277.
 Tussahseide 34.

 Überbleisures Kali 159, 206.
 Überfärbecchtheit 408.
 Ultramarin, gelbes 171.
 Ultraviolettes Licht, Prüfung im 388.
 Universalindikator Merck 8.
 Unverseifbares in Fetten 243, — in Seifen 262.
 Uran-azetat 218, -nitrat 218, -sulfat 218.
 Ursubstanzen 1.
 Urtitersubstanzen 2.

 Vegetabilische s. pflanzliche.
 Verapol 285.
 Verbrennungserscheinungen 17.
 Verdickungsmittel 289.
 Veredelte Faser, Prüfung 27, 336.
 Verfärbungen 423.
 Verholzte Fasern 16.
 Verseifungszahl 245.
 Viskoseseide 31.
 Vitriol 193.
 Vitriol, grüner 193.

 Walkechtheit 416.
 Walkerde 173.
 Wanderungen 422.
 Waschechtheit 394.
 Waschmittel 286.
 Waschtestapparat 275.
 Waschverlust der Wolle 51.
 Waschversuche 275.
 Waschwirkung 273, 275.
 Wasser 53, — allgemeine Anforderungen 54, — chemische und technische Prüfung 55, — gewichtsanalytische Untersuchung 65, — Brauchbarkeit 83.

- Wasserechtheit 398.
Wasserglas 147.
Wasserkontrolle 79.
Wasserkorrektur 82.
Wasserreinigung 73.
Wasserstoffexponent 7.
Wasserstoffionenkonzentration 7.
Wasserstoffsperoxyd 219.
Wasserstoffzahl 7.
Wau 336.
Waude 336.
Weingeist 227.
Weinsäure 104.
Weinstein 158.
Weinsteinpräparat 120.
Weinsteinsäure 104.
Wertverhältnis von Materialien 426.
Wickelversuche 349, 421.
Wijsche Jodlösung 13.
Wollbestimmung 35, 37, 39, 40.
Wolle 17, 34.
Wollschädigung 339.
- Xylol 228.
- Zellulose 18.
Zerfall von Farbstoffen 423.
Zinkbleichflüssigkeit 136.
Zink-azetat 201, -bestimmung 197, -bisulfit 201, -chlorid 200, -ferrozyanid 201, -hypochlorit 201, -laktat 201, -nitrat 201, -oxyd 201, -oxydnatron 201, -staub 199, -sulfat 200, -weiß 201.
Zinn a. d. Faser 351, 366.
Zinnaschen 208.
Zinnbäder 213.
Zinnpasten 208.
Zinn-azetat 214, -beizen 213, -bestimmung 206, -chlorid 210, -chlorür 209, -krätze 213, -laktat 214, -oxalat 214, -oxydulhydrat 214, -oxydulnatron 214, -rhodanür 214, -salz 209, -saurer Natron 214, -soda 214, -solutionen 213.
Zitronensaft 108.
Zitronensäure 108.

Verlag von Julius Springer / Berlin

Mechanisch- und physikalisch-technische Textiluntersuchungen

Von Prof. Dr. Paul Heermann
früher Abteilungsvorsteher der Textilabteilung am
Staatl. Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem

Zweite, vollständig umgearbeitete Auflage

Mit 175 Abbildungen im Text. VIII, 270 Seiten. 1923. Gebunden RM 12.—

Aus den Besprechungen:

Dieses mit viel Fleiß und mit auf Erfahrung gegründeter Sachkenntnis von berufener Hand geschriebene Werk ist zu einer Zeit, wo man der Qualitätsarbeit allenthalben so hohen Wert beimißt, besonders zu begrüßen. Es genügt, darauf hinzuweisen, daß sowohl die technisch wichtigen Eigenschaften der Faserstoffe, Gespinste und Gewebe, als auch die Methoden und Hilfsmittel zu ihrer Untersuchung erschöpfend und übersichtlich in Wort und Bild dargestellt werden. . . .

„Melliands Textilberichte.“

Technologie der Textilveredelung

Von Prof. Dr. Paul Heermann
früher Abteilungsvorsteher der Textilabteilung am
Staatl. Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem

Zweite, erweiterte Auflage

Mit 204 Textabbildungen und einer Farbentafel. XII, 656 Seiten. 1926.
Gebunden RM 33.—

Aus den Besprechungen:

Das Buch von Heermann ist schon lange zu einem Standardwerk geworden, das für jeden, der sich mit dem gewaltig ausgedehnten Gebiet der Textilveredelung beschäftigt, völlig unentbehrlich ist. Die zweite Auflage bringt viele Erweiterungen, die die schnell fortschreitende Technik notwendig gemacht hat. Besonders auf dem Gebiete der Kunstseide und dem Gebiete der echten Färbereien waren erhebliche technische Fortschritte zu verzeichnen, die nunmehr auch ihre entsprechende Würdigung erfahren haben. Die Unsumme von technischen Erfahrungen und Möglichkeiten, die auf dem Gebiete der Textilindustrie vorliegen und die zweifellos den wichtigsten Teil der Textilindustrie ausmachen, da sie aus dem unscheinbaren und gleichmäßig ausschauenden Rohgewebe erst die Herstellung der unendlich zahlreichen Stoffvariationen ermöglichen, ohne die man sich den Textilhandel nicht vorstellen kann, sind in diesem Werke übersichtlich und bei aller technischen Ausführlichkeit auch für den Laien in leichtverständlicher Darstellung zusammengetragen. Durch interessantes modernes statistisches Material und eine geschickte übersichtliche Anordnung ist das Buch zu einem außerordentlich praktischen Nachschlagewerk geworden, das eine schnelle Orientierung über jeden Ausschnitt aus der Textilveredelung ermöglicht.

„Textil-Woche.“

Betriebseinrichtungen der Textilveredelung

Von Prof. Dr. Paul Heermann und Ingenieur Gustav Durst
Berlin-Dahlem Fabrikdirektor, Konstanz i. B.

Zweite Auflage von „Anlage, Ausbau und Einrichtungen von Färberei-, Bleicherei- und Appretur-Betrieben“ von Dr. Paul Heermann

Mit 91 Textabbildungen. VI, 164 Seiten. 1922. Gebunden RM 7.50

Aus den Besprechungen:

Die aus der ersten Auflage unter dem Titel „Anlage, Ausbau und Einrichtungen von Färberei-, Bleicherei- und Appreturbetrieben“ bekannte Arbeit Heermanns ist in der neuen Auflage durch den als Fachmann hochangesehenen Direktor Gustav Durst überprüft, verbessert und zeitgemäß ergänzt worden. Das Werk gehört zum Grundbestande jeder Bücherei eines Veredelungsbetriebs. Die Einbeziehung wichtiger behördlicher bzw. erprobter Gesichtspunkte und Vorschriften für den Außendienst sowie die neuen Kapitel über Verbrennung und Wärme, Kraftmaschinen, elektrischen Antrieb, Wasserförderung usw. machen die Arbeit auch für den erweiterten Fachunterricht wertvoll.

„Melliands Textilberichte.“

Handbuch der Appretur. Von Ing. Josef Bergmann †, o. ö. Professor an der Technischen Hochschule in Brünn. Nach dem Tode des Verfassers ergänzt und herausgegeben von Dr.-Ing. Chr. Marschik, Professor, Leipzig. Mit 286 Textabbildungen. VI, 321 Seiten. 1928. Gebunden RM 36.—

Handbuch der Spinnerei. Von Ing. Josef Bergmann †, o. ö. Professor an der Technischen Hochschule in Brünn. Nach dem Tode des Verfassers ergänzt und herausgegeben von Dr.-Ing. e. h. A. Lüdicke, Geh. Hofrat, o. Professor emer., Braunschweig. Mit 1097 Textabbildungen. VII, 962 Seiten. 1927. Gebunden RM 84.—

Die mikroskopische Untersuchung der Seide mit besonderer Berücksichtigung der Erzeugnisse der Kunstseidenindustrie. Von Professor Dr. Alois Herzog, Dresden. Mit 102 Abbildungen im Text und auf 4 farbigen Tafeln. VII, 197 Seiten. 1924. Gebunden RM 15.—

Die Unterscheidung der Flachs- und Hanffaser. Von Professor Dr. Alois Herzog, Dresden. Mit 106 Abbildungen im Text und auf einer farbigen Tafel. VII, 109 Seiten. 1926. RM 12.—; gebunden RM 13.20

Die Textilfasern. Ihre physikalischen, chemischen und mikroskopischen Eigenschaften. Von J. Merritt Matthews, Ph. D., Philadelphia. Nach der vierten amerikanischen Auflage ins Deutsche übertragen von Dr. Walter Anderau, Ingenieur-Chemiker, Basel. Mit einer Einführung von Professor Dr. H. E. Fierz-David. Mit 387 Textabbildungen. XII, 847 Seiten. 1928. Gebunden RM 56.—

Die Mercerisierungsverfahren. Von Dr. Erwin Sedlazeck, Oberregierungsrat. VII, 269 Seiten. 1928. Gebunden RM 18.— Ausführlicher Prospekt steht auf Wunsch zur Verfügung.

Die Getriebe der Textiltechnik. Ein Beitrag zur Kinematik für Maschineningenieure, Textiltechniker, Fabrikanten und Studierende der Textilindustrie von Prof. Dr.-Ing. Oscar Thiering, Budapest. Mit 258 Textabbildungen. IV, 134 Seiten. 1926. RM 12.—; gebunden RM 13.50

Die Kunstseide und andere seidenglänzende Fasern. Von Dr. techn. Franz Reinthaler, a. o. Professor an der Hochschule für Welthandel, Wien. Mit 102 Abbildungen im Text. V, 165 Seiten. 1926. Gebunden RM 14.40

Die künstliche Seide, ihre Herstellung und Verwendung. Mit besonderer Berücksichtigung der Patent-Literatur bearbeitet von Dr. K. Süvern, Geh. Regierungsrat. Fünfte, stark vermehrte Auflage. Unter Mitarbeit von Dr. H. Frederking. Mit 634 Textfiguren. XIX, 1108 Seiten. 1926. Gebunden RM 64.50

Die Kunstseide auf dem Weltmarkt. Von Dr. Martin Hölken jr., Geschäftsführer der Hölken-Seide G. m. b. H. in Barmen. Mit einem Diagramm im Text. IV, 82 Seiten. 1926. RM 3.90

Die Zellulose. Die Zelluloseverbindungen und ihre technische Anwendung. Plastische Massen. L. Clément und Ing.-Chem. C. Rivière. Deutsche Bearbeitung von Dr. Kurt Bratring. Mit 65 Textabbildungen. XVI. 275 Seiten. 1923. Gebunden RM 13.50

Über die Herstellung und physikalischen Eigenschaften der Celluloseacetate. Von Dr. Victor E. Yarsley, M. Sc., A. I. C. Mit 4 Textabbildungen. IV, 47 Seiten. 1927. RM 3.—

Die Herstellung und Verarbeitung der Viskose unter besonderer Berücksichtigung der Kunstseidenfabrikation. Von Ing.-Chemiker Johann Eggert. Mit 13 Textabbildungen. V, 92 Seiten. 1926 RM 6.60

Enzyklopädie der Küpenfarbstoffe. Ihre Literatur, Darstellungsweisen, Zusammensetzung, Eigenschaften in Substanz und auf der Faser. Von Dr.-Ing. Hans Truttwin. Unter Mitwirkung von Dr. R. Hauschka, Wien. XX, 868 Seiten. 1920. RM 42.—

Grundlegende Operationen der Farbenchemie. Von Dr. Hans Eduard Fierz-David, Professor an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Dritte, verbesserte Auflage. Mit 46 Textabbildungen und einer Tafel. XIII, 270 Seiten. 1924. Gebunden RM 16 —

Taschenbuch für die Färberei mit Berücksichtigung der Druckerei. Von R. Gnehm. Zweite Auflage, vollständig umgearbeitet und herausgegeben von Dr. R. von Muralt, dipl. Ing.-Chemiker, Zürich. Mit 50 Abbildungen im Text und auf 16 Tafeln. VII, 220 Seiten. 1924. Gebunden RM 13.50

Betriebspraxis der Baumwollstrangfärberei. Eine Einführung von Fr. Eppendahl, Chemiker. Mit 8 Textfiguren. VIII, 117 Seiten. 1920. RM. 4.—

Die neuzeitliche Seidenfärberei. Handbuch für Seidenfärbereien, Färbereischulen und Färbereilaboratorien. Von Dr. Hermann Ley, Färbereichemiker und Chemischer Beirat der Elberfeld-Barmer Seidentrocknungsanstalt. Mit 13 Textabbildungen. VI, 160 Seiten. 1921. RM 6.—

Kenntnis der Wasch-, Bleich- und Appreturmittel. Ein Lehr- und Hilfsbuch für technische Lehranstalten und die Praxis. Von Ing.-Chem. Heinrich Walland, Professor an der Technisch-gewerblichen Bundeslehranstalt, Wien I. Zweite, verbesserte Auflage. Mit 59 Textabbildungen. X, 337 Seiten. 1925. Gebunden RM 16.50

Technologie der Textilfasern

Herausgegeben von

Dr. R. O. Herzog

Professor, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem

Bisher liegen vor:

- Band II. Erster Teil: **Die Spinnerei.** Von Geh. Hofrat Prof. Dr.-Ing. e. h. A. Lüdicke. Mit 440 Textabbildungen. VI, 268 Seiten. 1927. Gebunden RM 28.—
- Band II. Zweiter Teil: **Die Weberei.** Von Geh. Hofrat Prof. Dr.-Ing. e. h. A. Lüdicke. — **Die Maschinen zur Band- und Posamentenweberei.** Von Prof. K. Fiedler. — **Die Bindungslehre.** Von Johann Gorke. Mit 854 Abbildungen im Text und auf 30 Tafeln. VII, 319 Seiten. 1927. Gebunden RM 36.—
- Band II. Dritter Teil: **Wirkerei und Strickerei, Netzen und Filetstrickerei.** Von Fachschulrat Carl Aberle. — **Maschinenflechten und Maschinenklöppeln.** Von Walter Krumme. — **Flecht- und Klöppelmaschinen.** Von Geh. Regierungsrat Prof. Dipl.-Ing. H. Glafey. — **Samt, Plüsch, künstliche Pelze.** Von Geh. Regierungsrat Prof. Dipl.-Ing. H. Glafey. — **Die Herstellung der Teppiche.** Von H. Sautter. — **Stickmaschinen.** Von Regierungsrat Dipl.-Ing. R. Glafey. Mit 824 Textabbildungen. VIII, 615 Seiten. 1927. Gebunden RM 57.—
- Band III: **Künstliche organische Farbstoffe.** Von Prof. Dr. H. E. Fierz-David. Mit 18 Textabbildungen, 12 einfarbigen und 8 mehrfarbigen Tafeln. XVI, 719 Seiten. 1926. Gebunden RM 63.—
- Band IV. Erster Teil: **Botanik und Kultur der Baumwolle.** Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. L. Wittmack. Mit einem Abschnitt: **Chemie der Baumwollpflanze.** Von Dr. St. Fraenkel. Mit 92 Textabbildungen. VIII, 352 Seiten. 1928. Gebunden RM 36.—
- Band IV. Dritter Teil: **Chemische Technologie der Baumwolle.** Von Prof. Dr. H. Haller. — **Mechanische Hilfsmittel zur Veredlung der Baumwolltextilien.** Von Geh. Regierungsrat Prof. Dipl.-Ing. H. Glafey. Mit 266 Textabbildungen. XIV, 711 Seiten. 1928. Gebunden RM 67.50
- Band V. Zweiter Teil: **Hanf und Hartfasern: Die Hanfpflanze.** Von Prof. Dr. O. Heuser. — **Die Hanfwirtschaft.** Von Direktor Dr. P. Koenig. — **Mechanische Technologie des Hanfes.** Von Oberingenieur O. Wagner. — **Chemische Technologie des Hanfes.** Von Dr. H. v. Frank. — **Die Weltwirtschaft und Landwirtschaft der Hartfasern und anderer Fasern.** Von Direktor Dr. P. Koenig. — **Verarbeitung der ausländischen Fasern zu Seilerwaren.** Von Hermann Oertel und Dr.-Ing. Fr. Oertel. Mit 105 Textabbildungen. VII, 266 Seiten. 1927. Gebunden RM 24.—
- Band VII: **Kunstseide: Zur Kolloidchemie der Kunstseide.** Von Prof. Dr. R. O. Herzog. — **Die Nitrokunstseide.** Von Oberreg.-Rat Prof. Dr. A. v. Vajdaffy. — **Über Kupferoxyd-Ammoniak-Zellulose.** Von Prof. Dr. W. Traube. — **Kupferseide.** Von Dr. H. Hoffmann. — **Die Viskosekunstseide.** Von Dr. R. Gaebel. — **Über Azetatseide.** Von Dr. A. Eichengrün. — **Die Färberei der Kunstseide.** Von Dr. A. Oppé. — **Mechanische Technologie der Kunstseideverarbeitung.** Von Prof. Dipl.-Ing. E. A. Anke. — **Wirtschaftliches.** Von Dr. Fritz Loewy. Mit 203 Textabbildungen. VIII, 354 Seiten. 1927. Gebunden RM. 33.—

Ausführlicher Prospekt über das ganze Werk steht auf Wunsch zur Verfügung.