

Färberei- und textilchemische Untersuchungen

Von

Dr.P.Heermann

Siebente Auflage

Färberei- und textilchemische Untersuchungen

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

Von

Dr. Paul Heermann

Professor, Abteilungsvorsteher i. R. der Textilabteilung
am Staatlichen Materialprüfungsamt, Berlin - Dahlem

Siebente, neubearbeitete Auflage

Mit 23 Textabbildungen



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH 1940

ISBN 978-3-662-35902-0

ISBN 978-3-662-36732-2 (cBook)

DOI 10.1007/978-3-662-36732-2

All Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten

Copyright 1929, 1935 and 1940 by Springer -Verlag Berlin Heidelberg

Ursprünglich erschienen bei Julius Springer in Berlin 1940

Softcover reprint of the hardcover 7th edition 1940

Aus dem Vorwort zur ersten Auflage.

Vorliegende Anleitung stellt sich zur Aufgabe, dem Chemiker und Chemotechniker im Textilveredlungsbetrieb und -Laboratorium sowie dem Studierenden an Höheren Fachschulen für Textilindustrie bei ihren färbereichemischen Arbeiten als Wegweiser und Ratgeber zu dienen und entspringt einem von mir empfundenen Bedürfnis nach einer derartigen Sonderanleitung. Dieses Bedürfnis scheint dadurch gegeben, daß es an einer Spezialanleitung der vorliegenden Art bislang fehlt und die allgemeinen technisch-analytischen Werke das hier in Frage kommende Sondergebiet nicht oder nicht ausreichend zu berücksichtigen pflegen, während auf der anderen Seite die technologischen Werke über Textilveredlung ihr Hauptaugenmerk der technologischen Seite des Faches zuzuwenden haben. Eine Ausnahme bilden wenige mehrbändige Handbücher, welche aber für den Laboratoriumsgebrauch zu unhandlich und außerdem kostspielig sind.

Da sich das Buch, wie erwähnt, an Benutzer von sehr verschiedener chemischer Vorbildung wendet, so habe ich mich einer möglichst schlichten und elementaren Darstellungsweise zu bedienen befließigt und außerdem alle entbehrlichen wissenschaftlichen und theoretischen Erörterungen ausgeschaltet.

Wenn bei dem Benutzer des Buches auch eine gewisse allgemeine chemische Ausbildung (oder Anleitung durch den Lehrer) vorausgesetzt wird und der Schwerpunkt des Buches auf die spezifischen färbereichemischen Untersuchungen verlegt wird, so habe ich es dennoch für zweckdienlich gehalten, dem speziellen Teil einen kurzen allgemeinen Teil vorzuschicken, in welchem vor allem das Wichtigste über Indikatoren, titrierte Lösungen und deren Herstellung zusammengefaßt ist. Hierdurch sollen dem Benutzer des Buches diese fast täglich benötigten Angaben stets zur Hand sein.

Die Darstellung entspricht im übrigen vielfach der Schule meines verehrten Lehrers, Prof. Dr. H. LANGE, ersten Direktors der Crefelder Höheren Fachschule für Textilindustrie. Neben den Eindrücken aus dieser Zeit habe ich noch hauptsächlich die Erfahrungen verwertet, die ich während meiner mehrjährigen Tätigkeit in der Farben- und Textilveredlungsindustrie zu sammeln Gelegenheit hatte.

Crefeld, November 1897.

PAUL HEERMANN.

Vorwort zur siebenten Auflage.

Die vorliegende neue Auflage hat neben einer allgemeinen Überprüfung auch wieder eingehendere Umarbeitungen einiger Abschnitte erfahren. Zu diesen gehört beispielsweise das Kapitel über Wasser, dessen Untersuchung durch die Deutschen Normen aus dem Jahre 1936 neugeregelt worden ist. Damit hat sich die Reihe der in dem Buche niedergelegten Norm- bzw. Einheitsverfahren um ein weiteres wichtiges Glied erweitert. Ferner gehört hierzu das Kapitel über Faseranalyse, welche ganz allgemein dadurch wesentlich an Bedeutung gewinnt, daß die Zellwolle mit ihren Mischgespinnsten und -Geweben eine förmliche Neuordnung der Textiltechnik eingeleitet hat, ohne allerdings die eigentliche Methodik der chemischen Untersuchungsverfahren bei der großen chemischen Verwandtschaft zwischen Kunstseide und Zellwolle nennenswert zu verändern.

Nicht unerhebliche Überarbeitungen erfuhren auch die Kapitel über Gerbstoffe, Textilveredlungsmittel, merzerisierte Baumwolle, Appretur auf der Faser, Rückstände auf der Faser, geschädigte Baumwolle, geschädigte Wolle u. a. m. Man sieht hieraus, daß es mehr die textilchemischen Untersuchungsverfahren sind als die farbereichemischen, die Neuerungen und Änderungen aufzuweisen haben. Neu hinzugekommen sind kleinere Kapitel über Kaseinkunstfaser, über mattierte Kunstseide u. ä. Die Zahl der Textfiguren ist von 16 auf 23 angestiegen.

An das Kapitel über Textilveredlungsmittel dürfen im Rahmen des vorliegenden Buches keine zu weitgehenden Ansprüche gestellt werden, weil sich das Buch eigentlich nur mit chemischen Untersuchungsverfahren befaßt und hier ausnahmsweise eine kurze technologische Übersicht über das große und für den Laien so unübersichtliche Gebiet der Textilhilfsmittel gegeben werden sollte, weil es mir widerstand, dieses so wichtig gewordene Gebiet gänzlich mit Stillschweigen zu übergehen (bis auf die wenigen allgemeinen Prüfverfahren). Ich wollte hier dem nichtspezialistischen Benutzer des Buches mindestens in kurzem Umriß aufzeigen, welcher ungeheurer Schatz von Spezialmitteln dem Textiltechniker heute zu Gebote steht, ohne daß zurzeit überall systematische Prüfverfahren gegeben werden können.

Nach wie vor war ich wieder bestrebt, mich nur auf das Wichtigste zu beschränken, um ein gewisses Höchstmaß des Buchumfanges nicht zu überschreiten. Manches wurde deshalb gestrichen, gekürzt oder in Kleindruck gebracht. Rein physikalische Methoden konnten, wie bisher, stellenweise nur angedeutet werden, obwohl sie bei der Textilprüfung dauernd an Bedeutung gewinnen. Es sei hier nur an die große Bedeutung der Viskositätsprüfungen erinnert. Die wichtigste, mir bekannt gewordene Fachliteratur habe ich bis Ende 1939 zu berücksichtigen versucht. Auf

die durch die außergewöhnliche politische Lage geschaffenen besonderen Verhältnisse konnte nicht speziell eingegangen werden.

Eine Reihe von Fachgenossen und führenden Häusern hat dem Buche, wie auch früher schon, durch Ratschläge und Mitteilungen fördernde Unterstützung geliehen. Diesen sowie dem Verlage von Julius Springer für die pflegliche äußere Gestaltung des Buches spreche ich meinen besten Dank aus und hoffe, daß das Buch, das inzwischen in das funfte Jahrzehnt seines Bestehens getreten ist, den Fachgenossen im Laboratorium und Betrieb und den Studierenden an den Höheren Textilfachschulen auch weiterhin ein nützlicher Berater sein möge.

Berlin-Dahlem, Mai 1940.

PAUL HEERMANN.

Erscheinungsfolge der bisherigen Auflagen.

1. Aufl. „Farbereichemische Untersuchungen“ (von der Industriellen Gesellschaft Muhlhausen i. E. mit Ehrenmedaille ausgezeichnet) 1898
1. Aufl. „Koloristische und textilchemische Untersuchungen“ 1903
2. Aufl. „Farbereichemische Untersuchungen“ 1907
3. Aufl. „Farberei- und textilchemische Untersuchungen“ (Vereinigung der „Farbereichemischen Untersuchungen“ mit den „Koloristischen und textilchemischen Untersuchungen“) 1918
4. Aufl. „Farberei- und textilchemische Untersuchungen“ 1923
5. Aufl. „Farberei- und textilchemische Untersuchungen“ 1929
6. Aufl. „Farberei- und textilchemische Untersuchungen“ 1935
7. Aufl. „Farberei- und textilchemische Untersuchungen“ 1940

Inhaltsverzeichnis.

Allgemeiner Teil.

pH-Messung S. 1, Indikatoren S. 3, Titrierte Lösungen, Normallosungen S. 7, Herstellung von Normallosungen S. 8, Grenzflächen-, Oberflächenspannung S. 16, Viskosität, Zähigkeit S. 17.

Färbereichemische Untersuchungen.

Wasser S. 19, Chemische Untersuchungen S. 20, Härte des Wasser S. 28, Wasserreinigung S. 36.

Säuren S. 42, Schwefelsäure S. 42, Salzsäure S. 43, Salpetersäure S. 45, Schweflige Säure S. 45, Ameisensäure S. 47, Essigsäure S. 48, Milchsäure S. 49, Oxalsäure S. 50, Weinsäure S. 50, Zitronensäure S. 51.

Salzartige Verbindungen und Laugen S. 51, Ammoniumverbindungen S. 51, Natriumverbindungen S. 54, Kaliumverbindungen S. 78, Kalziumverbindungen S. 83, Bariumverbindungen S. 88, Tonerdeverbindungen S. 88, Chromverbindungen S. 93, Eisenverbindungen S. 99, Zinkverbindungen S. 102, Kupferverbindungen S. 104, Bleiverbindungen S. 106, Zinnverbindungen S. 107, Antimonverbindungen S. 112.

Verschiedene Verbindungen S. 114, Wasserstoffsuperoxyd S. 114, Aktivin und Peraktivin S. 116, Glyzerin S. 117, Anilin und Anilinsalz S. 119, Formaldehyd S. 121, Organische Lösungsmittel S. 122, Gerbstoffe S. 128, Blaumittel S. 133.

Fette und Öle S. 135, Nebenbestandteile S. 136, Hauptbestandteile S. 138, Chemische Kennzahlen S. 140, Kennreaktionen S. 145, Textil-Oleine S. 147, Seifen S. 151, Seifenpulver S. 169, Türkischrotol S. 170, Textilveredlungsmittel S. 178.

Verdickungsmittel S. 185, Stärke S. 185, Dextrin und Dextrinierungsprodukte S. 194, Glukose S. 196, Pflanzengummi und Pflanzenschleime S. 196, Leim und Gelatine S. 201, Eiweißstoffe S. 205, Ferment- oder Enzympräparate S. 207, Appreturmassen S. 211.

Farbstoffe S. 216, Teerfarbstoffe S. 216, Naturfarbstoffe S. 229.

Textilchemische Untersuchungen.

Faseranalyse S. 239, Chemische und farberische Unterscheidung der Gespinnstfasern S. 239, Spezial-Reagenzien und -Reaktionen S. 240, Orientierende Vorprüfungen S. 246, Einzelunterscheidungen von Faserstoffen S. 248, Quantitative Fasertrennungen S. 263, Asbestzeugnisse mit Baumwolle und Seidenzusatz S. 277, Chemische Kennzahlen von Textilerzeugnissen S. 279, Technische Fasergehaltsbestimmungen S. 281.

Konstituierende Bestandteile der Faserveredlung S. 283, Beizen auf der Faser S. 283, Appretur und Schlichte auf der Faser S. 290, Eulanisierung S. 304, Mattierung der Kunstfasern S. 305, Seidenschwerung S. 308.

Farbstoffbestimmungen auf der Faser S. 319, Methodische Kennreaktionen S. 320, Gruppen- und Einzelfarbstoff-Kennreaktionen S. 326.

Rückstände auf der Faser S. 330, Fett und Öl auf der Faser S. 330, Seife auf der Faser S. 331, Säuren auf der Faser S. 332, Kupfer in Spuren auf der Faser S. 336, Mangan in Spuren auf der Faser S. 338, Kalkseifen auf der Faser S. 340, Zinkseifen auf der Faser S. 340, Schweflige Säure in Wolle S. 340, Chloride auf der Faser S. 341, Gesamtchlor in Wolle S. 341, Aktives Chlor und aktiver Sauerstoff auf der Faser S. 341, Chloramine auf der Faser S. 342, Sulfidschwefel auf der Faser S. 342, Proteine auf der Faser S. 342, Arsen auf der Faser S. 343.

Faserschädigungen S. 343, Geschädigte Baumwolle S. 343, Oxy- und Hydrozellulose S. 345, Geschädigte Wolle S. 356, Geschädigte Kunstseide S. 367, Merzerisationsfehler S. 370.

Farblichkeitsbestimmungen S. 373, Alkaliempfindlichkeit S. 376, Avivierempfindlichkeit S. 377, Beuchempfindlichkeit S. 377, Bleichempfindlichkeit S. 378, Bugeempfindlichkeit S. 379, Chlorempfindlichkeit S. 381, Dekaturempfindlichkeit S. 382, Entbastungsempfindlichkeit S. 383, Formaldehydempfindlichkeit S. 383, Hitzebeständigkeit S. 383, Karbonisierempfindlichkeit S. 384, Kochempfindlichkeit S. 384, Lichteempfindlichkeit S. 384, Merzerisierempfindlichkeit S. 386, Metallempfindlichkeit S. 386, Pottungempfindlichkeit S. 386, Reibempfindlichkeit S. 387, Säureempfindlichkeit S. 388, Schwefelempfindlichkeit S. 390, Schweißempfindlichkeit S. 391, Seewassereempfindlichkeit S. 393, Sodakocheempfindlichkeit S. 393, Superoxydeempfindlichkeit S. 393, Überfarbempfindlichkeit S. 394, Walkeempfindlichkeit S. 395, Wascheempfindlichkeit S. 396, Wassereempfindlichkeit S. 398, Farbverschriften S. 400.

Anhang S. 404, Sachverzeichnis S. 405.

Abkürzungen und Erläuterungen.

° (bei Temperaturangaben) = Celsiusgrade.

% = Gewichtsprozente (also g/100 g).

Alkohol (wenn nichts weiter vermerkt) = Äthylalkohol 95/96%ig.

Auf dem Wasserbade = auf dem kochenden Wasserbade.

Äther (wenn nichts weiter vermerkt) = Äthyläther.

atu = Atmosphären-Überdruck.

Bé = Baumé-Grade.

den. = Denier(s).

dest. = destillierte (s, er usw.).

F. (im Kapitel „Farbstoffe auf der Faser“) = Farbstoff bzw. Färbung.

Herstellung von Losungen (wenn nichts anderes vermerkt) = mit destilliertem Wasser.

I.G. = I. G. Farbenindustrie, Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M.

Kalt, in der Kalte = von Zimmertemperatur.

kalz. = kalzinierte (s usw.).

konz. = konzentrierte (s, er usw.).

L.h.W. = Löslichkeit in heißem Wasser.

L.k.W. = Löslichkeit in kaltem Wasser.

Losung (wenn nichts anderes vermerkt) = wässrige Lösung.

Min. = Minute(n).

l = Liter.

Plv. (bei Markenangaben von Farbstoffen) = Pulver.

Sek. = Sekunde(n).

S.P. = Siedepunkt.

Soda (wenn nichts anderes vermerkt) = wasserfreie, kalzinierte Soda.

Std. = Stunde(n).

T. = Gewichtsteile.

Ton, Tiefe (bei Färbungen) = Farbton, Farbtiefe.

trocken (wenn nichts weiter vermerkt) = lufttrocken.

Vol. = Volumen, Volumina.

Wasser (bei den Echtheitsprüfungen der Färbungen) = destilliertes oder Kondenswasser.

Zahlenangaben nach chemischen Formeln = Molekulargewicht.

Die *Literaturangaben* sind die allgemein üblichen.

Allgemeiner Teil.

p_H-Messung.

Azidität. Man unterscheidet „aktuelle Azidität“ und „Titrationsazidität“. Die aktuelle Azidität ist die gegebene Konzentration der freien Ionen einer Flüssigkeit (bei bestimmter Konzentration, Temperatur und Zusammensetzung), d. h. der Ionisationsgrad oder der Dissoziationsgrad einer Flüssigkeit. Die Titrationsazidität ist die beim Titrieren einer Flüssigkeit ermittelte Totalionenkonzentration, die sich zusammensetzt aus der ursprünglichen Ionenkonzentration der Lösung und den sich beim Titrieren fortlaufend neubildenden Ionen. Die Titrationsazidität einer Lösung ist also zum mindesten so groß wie die aktuelle Azidität (namlich bei 100%iger Ionisation der Lösung), in der Praxis aber meist viel größer. Auf der anderen Seite können verschiedene Lösungen gleicher Titrationsazidität sehr verschiedene aktuelle Azidität haben und umgekehrt. So verbrauchen z. B. gleiche Mengen $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure und $\frac{1}{10}$ n-Essigsäure gleiche Mengen Lauge zur Neutralisation. Ihre Titrationsaziditäten sind also gleich, während die aktuelle Azidität bei der Salzsäure etwa 72mal so groß ist wie bei der weniger dissoziierten Essigsäure. Eine $\frac{1}{10}$ n-Essigsäure ist nur zu 1% in Ionen gespalten. Mit dem Entfernen der jeweils freien Wasserstoffionen durch Alkalizusatz beim Titrieren findet aber kontinuierlich eine Nachlieferung von neuen Wasserstoffionen statt, bis die gesamte Saure austitriert ist. Es ist deshalb unmöglich, die Wasserstoffionenkonzentration einer Lösung durch Titration zu ermitteln. Dieser Wert wird vielmehr auf anderem Wege festgestellt und nach dem Vorschlag von SÖRENSEN als p_H-Wert zum Ausdruck gebracht.

Messung des p_H-Wertes. Man mißt den p_H-Wert für wissenschaftliche Zwecke mit einer Genauigkeit bis zu 0,01—0,02 p_H auf elektrometrischem Wege; für praktische Zwecke genügt die kolorimetrische Methode, die eine Genauigkeit von etwa 0,2—0,3 p_H ergibt. Zu dieser kolorimetrischen Messung eines p_H-Wertes einer Lösung bedient man sich geeigneter Indikatoren, die spezifisch auf Wasserstoffionen, H⁺, und Hydroxylionen, OH⁻, reagieren und die in Lösung verschiedenen p_H-Wertes eine unterschiedliche Färbung annehmen. Das Charakteristische für jeden Indikator ist sein elektrometrisch genau bestimmbarer p_H-Bereich, innerhalb dessen er durch typische Farbumschläge reagiert. Wenn man sich auf diese Weise eines geeigneten Indikators von bekanntem p_H-Bereich bedient, so ist man in der Lage, den p_H-Wert einer Lösung durch Vergleich der Farbumschläge zu ermitteln. Weiterhin wird man in die Lage versetzt, durch eine geeignete Serie von Indikatoren oder durch Mischindikatoren fast jeden p_H-Wert einer Lösung schnell und ziemlich genau zu bestimmen. Man

gibt z. B. die vorgeschriebene Zahl von Tropfen der Indikatorenlösungen zu 10 ccm der zu prüfenden Lösung und findet aus der auftretenden Farbe mit Hilfe einer Farbenskala den gesuchten p_H -Wert der Lösung mit einer Genauigkeit von etwa 0,2—0,3 p_H . Die Farbenskalen bestehen in der Regel aus gefarbten Gläsern, Folien od. dgl.; der Farbenumschlag kann auch jedesmal mit Hilfe des betreffenden Indikators und eines geeigneten Puffergemisches erzeugt werden.

Der p_H -Wert einer vollkommen neutralen Lösung ist 7,07 oder rund 7. Der einer sauren Lösung ist kleiner als 7 und der einer alkalischen Lösung ist größer als 7. Dem logarithmischen Charakter der Beziehung entsprechend, kommt eine p_H -Wertänderung von 0,3 einer Konzentrationsänderung von 100% gleich. Für die Praxis geeignete Indikatoren und Mischindikatoren sind im Handel nebst den zugehörigen Farbenskalen und Arbeitsanweisungen zu haben. Die wichtigsten Indikatoren mit ihren Umschlagsgebieten sind folgende.

Mehrfarbige Indikatoren mit ihrem Umschlagsgebiet.

Indikator	Farbenumschlag sauer-alkalisch	Anwendbares p_H -Gebiet	Lösung in	Konzentration %
Methylviolett . . .	gelb-blau-violett	0,1—1,5—3,2	Wasser	0,01
Tropaeolin 00 . . .	rosa-gelb	1,3—3,2	Wasser	0,01
Thymolblau	rot-gelb	1,2—2,8	Alkohol	0,04
Dimethylgelb . . .	rot-gelb	2,9—4,3	Alkohol	0,01
Bromphenolblau . .	gelb-blau	3,0—4,6	Alkohol	0,04
Methylorange . . .	rot-gelb	3,1—4,4	50% ig. Alkohol	0,02
Methylrot	rot-gelb	4,4—6,0	50% ig. Alkohol	0,02
Bromkresolpurpur .	gelb-purpur	5,2—6,8	Alkohol	0,04
Bromthymolblau .	gelb-blau	6,0—7,6	Alkohol	0,04
Phenolrot	gelb-rot	6,8—8,4	Alkohol	0,02
Kresolrot	gelb-rot	7,2—8,8	Alkohol	0,02
α -Naphtholphthalein	rosa-blau	7,3—8,7	Alkohol	0,1
Tropaeolin 000 . . .	braun-gelb	7,6—8,9	Alkohol	0,01
Thymolblau	gelb-blau	8,0—9,6	Alkohol	0,04
Ortho-Kresol-phthalein	farblos-rot	8,2—9,8	Alkohol	0,02
Phenolphthalein . .	farblos-rot	8,3—10,5	50% ig. Alkohol	0,05
Thymolphthalein . .	farblos-blau	9,3—10,5	50% ig. Alkohol	0,04
Alizarin-gelb R. . .	gelb-rot	10,1—12,1	Wasser	0,1

Nachstehend seien noch einige für den praktischen Gebrauch empfohlene Mischindikatoren und Apparate erwähnt, die es dem Praktiker erleichtern, den ungefähren p_H -Wert einer Lösung schnell festzustellen.

Universalindikatorlösung MERCK. Der Indikator liegt im p_H -Bereich von 4,5—9. Man arbeitet mit ihm, indem man zu 8 ccm der zu prüfenden Lösung in eine kleine Porzellanschale oder Palette 2 Tropfen der Indikatorlösung zusetzt und die dadurch entstehende Farbe mit der Farbenskala vergleicht, die in Stufen von 0,5 zu 0,5 p_H aufgezeichnet sind. Die Zwischenwerte können bis auf 0,2—0,3 p_H geschätzt werden.

Universal-Indikatorpapier von MERCK. Wenn die durch die vorgenannte Indikatorlösung von MERCK zu erzielende größere Genauigkeit nicht notwendig erscheint, oder wenn die Eigenfarbe der zu prüfenden

Flüssigkeit dessen Anwendung verbietet, benutzt man mit Vorteil das MERCK'sche Universal-Indikatorpapier. Mit Hilfe des letzteren kann man unter Anwendung eines einzigen Indikatorpapieres rasch und sicher den p_{H} -Wert einer Lösung (auch gefarbter und viskoser Flüssigkeiten) im Bereich von p_{H} 1 bis p_{H} 10 mit Hilfe der beigegebenen Farbskala in ganz-zahligen Abstufungen ablesen. Zwischenwerte können in dem wichtigen p_{H} -Gebiet in der Nahe des Neutralpunktes noch bis auf 0,5 p_{H} geschätzt werden. Zum Gebrauch wird ein Streifen des gelbfarbigen Papieres einige Sek. in die zu prüfende Lösung getaucht, während hochviskose oder gefarbte Lösungen, sowie Suspensionen, auf das Papier aufgetropft werden. Nach einer Wartezeit von 15—30 Sek. wird das eingetauchte Papier bzw. dessen feuchte Rückseite mit der Farbskala verglichen.

Lyphan-Indikatorpapier von G. KLOTZ¹. Während das Universalpapier von MERCK u. a. Papiere mit einem Gemisch verschiedener Indikatoren imprägniert sind, sind bei Lyphanpapier die einzelnen Indikatoren getrennt voneinander in mehreren Unterteilungen auf das Papier aufgetragen, so daß der Umschlag jeder einzelnen Unterteilung beobachtet werden kann. So ist beispielsweise der Papierstreifen L615, der den gesamten p_{H} -Meßbereich von 1—13 mit einer Genauigkeit von 1—0,5 p_{H} umfaßt, fünffach unterteilt. Zwischen p_{H} 2 und 12 erfolgt ein schrittweiser Farbumschlag nach violett. Es schlagen um: Die erste Unterteilung zwischen p_{H} 2 und 5, die zweite Unterteilung zwischen p_{H} 4 und 8, die dritte zwischen 7 und 10, die vierte zwischen 10 und 12. Andere Streifen umfassen engere Bereiche, z. B. p_{H} 3—5, p_{H} 6—8, p_{H} 5—10 usw. und ermöglichen eine Genauigkeit von 0,2—0,3 p_{H} .

Von zahlreichen anderen im Handel befindlichen Universal-Indikatoren seien hier nur erwähnt: Der Universalindikator von KOLTHOFF, der Universalindikator von URK, der Tupfelapparat nach TÖDT, die Schnellmethode nach HÖLL u. a. m. In der Regel vermeidet man heute die Selbstherstellung der Indikatormischungen und bedient sich der im Handel befindlichen fertigen Lösungen und Papiere.

Indikatoren.

Methylorange. M. ist wohl der meist angewandte Indikator. Mit Hinzunahme von Phenolphthalein für gewisse Fälle (s. w. u.) erfüllt er fast alle Erfordernisse eines Indikators für Alkalimetrie und Azidimetrie. Nur in besonders schwierigen Fällen sind noch weitere Indikatoren erforderlich.

Man löst 0,2 g in 1 l heißem Wasser auf, läßt erkalten und filtriert nötigenfalls. Zum Titrieren verwendet man nur wenige Tropfen, so daß eine eben merkliche gelbliche Färbung entsteht. Ein Überschuß des Indikators beeinträchtigt sehr die Scharfe des Umschlages. Man arbeitet mit kalten Lösungen, höchstens bei 30° C, auf weißer Unterlage und möglichst bei gutem Tageslicht. Der Indikator schlägt im p_{H} -Bereich von 3,4—4,8 durch alkalische Flüssigkeiten von Rot nach Gelb um; umgekehrt schlägt er durch saure Flüssigkeiten über eine tiefere, bräunliche Nuance (die man als Endpunkt nehmen soll) durch

¹ Dr. G. KLOTZ, Leipzig N 22, Friedrich-Karl-Straße 25.

einen weiteren Tropfen Saure plötzlich in eine entschieden rote (nelkenrote) Färbung um.

Eignung. M. ist zur Titration von Basen allen anderen Indikatoren vorzuziehen, insbesondere für die Titration des Gesamtalkalis bei ätzenden Alkalien, alkalischen Erden, Ammoniak, Karbonaten, Bikarbonaten, Silikaten, Boraten, Arseniten, Sulfiden, fettsauren Alkalien. Auch Anilin, Toluidin, Chinolin usw. verhalten sich gegen M. als Basen und können damit ziemlich gut titriert werden (besser ist hier allerdings Thymolblau). — Ferner ist M. der beste Indikator für die Titration starker Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure.

Ungeeignet ist M. für die Titration schwacher Säuren und organischer Säuren, wie Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, arsenige Säure, Borsäure, Blausäure, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Milchsäure usw.

Zweibasische Mineralsäuren. Der Farbenumschlag (Neutralpunkt) tritt hier ein, wenn ein Wasserstoffatom abgesättigt ist, wenn z. B. die Reaktion $\text{SO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaHSO}_3$ gerade beendet ist. Das Bisulfit ist also neutral gegen M. Demnach zeigt hier 1 ccm n-Lauge nicht ein, sondern zwei Äquivalente (d. h. ein Molekül) $\text{SO}_2 = 0,06406 \text{ g an}$. Der Umschlag ist hier nicht sehr scharf. Umgekehrt kann man normales Sulfit mit HCl titrieren (auch kein scharfer Umschlag): $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHSO}_3 + \text{NaCl}$. Scharfer schlägt hier Phenolphthalein bei der Reaktion um: $\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wo also 1 ccm n-Natronlauge = 0,03203 g SO_2 anzeigt.

Dreibasische Säuren. Der Farbenumschlag tritt hier ein, wenn ein Wasserstoffatom abgesättigt ist, also bei NaH_2PO_4 . Man kann Phosphorsäure gegen M. also wie eine einbasische Säure titrieren.

Kohlensäure. Gegen Kohlensäure ist M. unempfindlich, der Indikator schlägt also nicht um, wenn Kohlensäure zugegen ist oder frei wird. Dies ist bei der Titration der Karbonate äußerst wertvoll.

Salpetrige Säure wirkt allmählich zerstörend auf M. ein und kann deshalb nicht direkt gegen M. titriert werden; wohl aber auf Umwegen, indem man die salpetrige Säure mit einem gemessenen Alkaliüberschuß versetzt, dann M. zugeibt und den Alkaliüberschuß mit Säure bis zur beginnenden Rotung zurücktitriert.

M. kann auch mit einem anderen Indikator zusammen verwendet werden, z. B. mit Phenolphthalein bei der Titration von Karbonaten (s. w. u. Phenolphthalein).

Phenolphthalein. Neben Methylorange meistgebrauchter Indikator. Man löst 1 g P. in 100 ccm 90—95%igem Alkohol. Von dieser Lösung braucht man für jede Titration etwa 2 Tropfen. Ein Überschuß des Indikators ist hier nicht schädlich (wie bei Methylorange), wohl aber stören größere Mengen von Alkohol. Man arbeitet gegen P. ebensogut in der Kalte wie heiß (wenn keine flüchtigen Stoffe zu berücksichtigen sind); auch gut bei künstlichem Licht (besonders beim Übergang von Farblos nach Rot). Die farblose Lösung des P. wird durch Hydroxylionen, OH' , also durch die kleinste Spur eines freien Alkalis, schön rot, wodurch P. einer der empfindlichsten Indikatoren wird. Zu bemerken ist jedoch, daß konzentrierte Alkalien keinen Umschlag in Rot geben und vor der Titration deshalb zu verdünnen sind. Der Umschlagsbereich liegt bei der Titration auf Schwachrot zwischen 7,8 und 8,5 p_H; bei der Titration auf Starkrot zwischen 7,8 und 10,0 p_H.

Eignung. Das eigentliche Gebiet des P. ist die Titration der schwachen und der organischen Säuren, wie der Ameisensäure, Essigsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Chrom-

saure (Umschlag bei Vollendung der Reaktion K_2CrO_4) usw. Ferner ist P. der beste und empfindlichste Indikator für atzende, fixe Alkalien und alkalische Erden, jedoch nur, wenn KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$ usw. für sich allein, ohne Karbonate, in Lösung sind, was praktisch bekanntlich selten der Fall ist.

Ungeeignet ist P. für Ammoniaktitrationen, also auch für alle Titrations in Gegenwart von Ammonsalzen; ferner ungeeignet für schwache Basen und Flüssigkeiten, welche Kohlensäure enthalten oder entwickeln. Kohlensäure und schwächste Säuren entfärben die rote alkalische Lösung des P. Deshalb spielt beim Arbeiten mit P. auch der Kohlensäuregehalt der Luft eine Rolle. Starke Mineralsäuren sind zwar an sich gegen P. titrierbar; wegen der Ausschließung der Kohlensäure aus der Normallauge und der Luft ist aber Methylorange vorzuziehen. Alkalikarbonate sind wegen des umständlichen Arbeitens bei Siedehitze für das Titrieren gegen P. wenig geeignet, zumal gegenüber dem so vorzüglichen Methylorange.

Bei Sulfiden verschwindet die rote Färbung, wenn die Reaktion beendet ist: $Na_2S + HCl = NaHS + NaCl$. Der Umschlag ist aber unscharf. Natriumsilikat ist auch nicht genau titrierbar. Bei Gegenwart von viel Kochsalz ist der Umschlag aber scharf, und zwar bei Beendigung der Reaktion: $Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SiO_3$. Aluminate lassen sich gegen P. titrieren, wobei das an Tonerde gebundene Na_2O bestimmt werden kann. Dabei reagiert $Al(OH)_3$ gegen P. neutral.

Alkohol entfärbt durch geringe Mengen von Alkali schwachrosa gefärbte Phenolphthaleinlösung. In der Hitze tritt die Rotfärbung aber auf, um beim Erkalten wieder zu verschwinden.

Verhalten gegen kohlensäure Alkalien. Bei der Titration mit Saure bleibt die Rotfärbung bestehen bis zur vollständigen Umwandlung der Karbonate in Bikarbonate: $Na_2CO_3 + HCl = NaCl + NaHCO_3$, solange also keine freie Kohlensäure auftritt. Weiterer Säurezusatz macht Kohlensäure frei und zerstört die rote Farbe. Jedes Äquivalent Normal-säure zeigt hier also zwei Äquivalente Alkali an. Man verwendet dieses Verhalten heute noch zur Bestimmung von Na_2CO_3 neben NaOH.

Bestimmung von Na_2CO_3 neben NaOH. Zunächst titriert man die Lösung mit Saure gegen P. auf Farblos, wobei alles NaOH und die Hälfte von Na_2CO_3 gesättigt werden. Dann setzt man Methylorange zu und titriert kalt bis zur beginnenden Rötung. Das Resultat der zweiten Titration, mit zwei multipliziert (weil ja ein Äquivalent Saure = zwei Äquivalenten Alkali entspricht, s. o.), gibt das ursprünglich vorhanden gewesene Na_2CO_3 an. Das NaOH folgt aus der Differenz zwischen der Gesamt- und der verdoppelten zweiten Titration. Sind also z. B. bei der ersten Titration gegen P. a ccm n-Säure verbraucht worden und bei der zweiten Titration gegen Methylorange b ccm n-Säure, dann waren in der titrierten Menge der Lösung enthalten:

$$2b \times 0,053 \text{ g } Na_2CO_3 + (a-b) \times 0,04 \text{ g NaOH.}$$

Bestimmung von Na_2CO_3 neben $NaHCO_3$. Diese geschieht entsprechend. Man titriert zunächst mit Saure gegen Phenolphthalein auf Farblos. Diese erste Titration zeigt die Hälfte des anwesenden Na_2CO_3 an, wobei wieder ein Äquivalent Saure = zwei Äquivalenten Na_2CO_3 entspricht. Alsdann setzt man Methylorange zu und titriert weiter auf Rotlich. Diese zweite Titration zeigt die andere Hälfte des Na_2CO_3 sowie das $NaHCO_3$ an, das in der Mischung zugegen war. Waren bei der ersten Titration a ccm n-Säure und bei der zweiten Titration b ccm n-Säure verbraucht worden, so waren in der titrierten Menge der Lösung enthalten:

$$2a \times 0,053 \text{ g } Na_2CO_3 + (b-a) \times 0,084 \text{ g NaHCO}_3.$$

Nach LUNGE ist die Bestimmung von Karbonat neben Hydrat nur genau, wenn neben viel Soda wenig Natriumhydrat vorliegt. Durch Zusatz von Kochsalz,

Anwendung möglichst konzentrierter und kalter (wenige Grade über 0°C) Lösungen wird die Bestimmung recht genau.

Andere Indikatoren. Diese sollten nur noch vereinzelt für Spezialzwecke Verwendung finden. Früher wurde noch sehr viel die Lackmuspinktur oder das Azolithmin (gereinigter Lackmusfarbstoff) gebraucht. Heute ist Lackmus nur in Form von Reagenspapier wichtig.

Lackmuspinktur oder Azolithmin. Man löst 1 g Azolithmin in 100 ccm ganz schwach alkalischen Wassers, neutralisiert vorsichtig mit ganz schwacher Säure bis zum violetten Farbton und verwendet von dieser Lösung 1—5 Tropfen auf jede Titration. Der pH -Bereich der L. oder des A. liegt zwischen 5—8 pH von Rot nach Blau. L. ist mäßig empfindlich gegen Kohlensäure, gibt aber sonst im allgemeinen scharfen Umschlag mit Mineralsäuren, starken organischen Säuren, Alkalihydroxyden und Ammoniak. Der Indikator zeigt aber keine Vorteile gegenüber Methylorange und Phenolphthalein und sollte aufgegeben werden.

Reagenspapiere. Für die Herstellung der Reagenspapiere, die vom Großverbraucher oft selbst bereitet werden, liefert die Firma Schleicher & Schüll, Düren, ein geeignetes Filtrierpapier. Dr. Karl Dietrich, Heltensberg bei Dresden, liefert fertige Reagenspapiere von großer Empfindlichkeit. Schreibpapiere, bei denen man die Indikatorlösung aufstreicht, eignen sich nicht in dem Maße als Reagenspapiere wie gute Filtrierpapiere, die man durch Eintauchen trankt. Getrocknet wird durch Aufhängen an Schnüren in einem gegen saure und ammoniakalische Dämpfe geschützten Raume. Für schwache Basen nimmt man Indikatoren, die im sauren Bereich umschlagen (1—7 pH); für schwache Säuren solche, die im alkalischen Bereich umschlagen (7—13 pH). Für starke Säuren und Basen sind sie alle gleich empfindlich.

Die Reagenspapiere, die meist zum qualitativen Nachweis von Säuren und Basen benutzt werden, sind in gut verschlossenen Gefäßen, vor Licht geschützt, aufzubewahren; entweder in dicht schließenden Holz- oder Metallbüchsen oder in mit schwarzem Papier umgebenen Glasflaschen.

Die meist benutzten Reagenspapiere sind:

Lackmuspapier, blaues, rotes und violettes (neutrales). Nachweis der sauren, alkalischen oder neutralen Reaktion. Statt Lackmuskörner benutzt man heute mit Vorliebe 1%ige Azolithminlösung.

Methylorangepapier, gelbes und rotes, Nachweis von freien Mineralsäuren.

Phenolphthaleinpapier, farblos, weniger empfindlich als Lackmuspapier, durchaus entbehrlich.

Kurkumapapier, wenig empfindlich zum Nachweis von Alkalien (tritt Bräunung des Kurkumafarbstoffes ein). Nur wichtig für den Nachweis von Borsäure (s. d.).

Kongopapier, rot, dient für den Nachweis starker Säuren (tritt Bläuung ein), aber wenig empfindlich.

Kaliumjodidstärkepapier, dient zum Nachweis von salpetriger Säure, von freiem Chlor, Brom, Ozon u. dgl.

Kaliumjodatstärkepapier. Ein Streifen Papier über die erwärmte Lösung gehalten, färbt sich bei Anwesenheit von schwefliger Säure blau.

Wursters Tetrapapier (Tetramethyl-p-phenylendiaminpapier), färbt sich durch Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd blau.

Wursters Ozonpapier (Dimethyl-p-phenylendiaminpapier), dient zum Nachweis von Ozon, Schwefelwasserstoff u. a. m.

Guajakpapier, gibt mit Zyan, Blausäure, salpetriger Säure, Ozon Blaufärbung.

Hamatoxylinpapier, schlägt durch Ammoniak von Rotviolett nach Veilchenblau um.

NESSLERS Reagenspapier, entsprechend dem NESSLERSchen Reagens sehr empfindliches Papier zum Nachweis von Ammoniak.

Titrierte Lösungen, Normallösungen.

Die zum Titrieren verwendeten Lösungen sind entweder

1. eigentliche Normallösungen (bzw. Teilnormal- und Mehrfachnormallösungen, also $\frac{1}{2}$ n-, $\frac{1}{5}$ n-, $\frac{1}{10}$ n-, 2 n- usw.), die nach Äquivalenten gestellt sind, oder

2. auf Gewichtseinheiten der zu bestimmenden Substanzen gestellt, z. B. je 1ccm Lösung = 0,1 mg salpetrige Säure, 0,001 g Natriumhydrosulfit, 0,001 g Natriumchlorid od. dgl. m.;

3. überhaupt nicht nach einer chemischen Formel, sondern rein empirisch von Fall zu Fall eingestellt, z. B. auf Handelstypmuster einer Substanz, wie bei der Gerbstoffbestimmung nach LÖWENTHAL auf reine Gallussäure usw.

Unter „Normal“ im engeren Sinne (geschrieben wird „1n“- oder „n-“) versteht man eine Flüssigkeit, von der jedes Liter ein Wasserstoffäquivalent des zu untersuchenden Bestandteils in Grammen anzeigt (jedes Kubikzentimeter dementsprechend ein Äquivalent in Milligramm). Analogerweise zeigen Halbnormal-, Zehntelnormal-Lösungen ($\frac{1}{2}$ n-, $\frac{1}{10}$ n-) usw. die entsprechenden Äquivalentteile (halbe, zehntel usw.) an. Meist, aber nicht immer, bezieht sich das Verhältnis des Grammäquivalentes auch auf die Zusammensetzung der Normallösung selbst. So enthält z. B. eine n-Salzsäure = 36,47 g HCl im Liter; eine Normal-Schwefelsäure enthält, da Schwefelsäure zwei vertretbare Wasserstoffatome hat, $\frac{98,08}{2} = 49,04$ g H_2SO_4 im Liter. Eine $\frac{1}{5}$ n-Schwefelsäure enthält, $\frac{98,08}{2 \times 5} = 9,808$ g H_2SO_4 im Liter usw. Die Normallösung zeigt damit gleichzeitig auch die Menge einer Substanz an, der sie äquivalent ist, sie also absättigt; also ist 1 l n-Schwefelsäure = 40,00 g NaOH äquivalent oder je 1 ccm n-Schwefelsäure = 0,0400 g NaOH (= der 1000. Teil eines Grammäquivalentes).

Die Einstellung der Normal-, Teilnormal- und Mehrfachnormal-Lösungen auf ungefähre Stärke, wobei man jedesmal die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter der Lösung mit einem Faktor zu multiplizieren hätte (z. B. mit 1,05, 0,98 usw.), ist unpraktisch und für Fabrikbetriebe wegen der zeitraubenden Berechnungen nicht zu empfehlen.

Bei Permanganat liegt es anders als bei Salz- oder Schwefelsäure. n-Permanganatlösung ist nicht ein Äquivalent $KMnO_4$, also nicht 158,03 g, sondern ein

Äquivalent Sauerstoff = $\frac{16}{2} = 8$ g Sauerstoff im Liter. Da aber nach der Gleichung:



2 Mol. Kaliumpermanganat 5 Sauerstoffatome, also 80 T. Sauerstoff liefern, so ergeben diese 2 Grammoleküle KMnO_4 eine zehnfachnormale Lösung.

($2 \times 158,03$) g KMnO_4 im Liter = 10 n-Permanganatlösung und 31,606 g Kaliumpermanganat in 1000 ccm ergibt erst eine n-Lösung. 1 ccm n-Chamaleonlösung (bzw. Kaliumpermanganatlösung) zeigt also 0,008 g Sauerstoff, ferner 0,05584 g Eisen, 0,06302 g Oxalsäure kristallisiert an usw.

Zum Titrieren und Einstellen der Normallösungen sollte man zwecks Vermeidung überflüssiger Fehlerquellen nie mehr als eine Bürettenfüllung (50 ccm) verbrauchen. Die Lösungen sollen möglichst alle bei 15°C eingestellt und auch verwendet werden.

Herstellung von Normallösungen und Urtitersubstanzen. Zur Herstellung von n-Lösungen sind folgende Substanzmengen der chemisch reinen Verbindungen (Grammäquivalente) zu 1 l zu lösen (bei 15°C):

Gramme im Liter = n-Lösung.

Salzsäure	36,47 g	HCl: 1000 ccm = normal
Schwefelsäure	49,04 g	H_2SO_4 : 1000 ccm = normal
Salpetersäure	63,02 g	HNO_3 : 1000 ccm = normal
Oxalsäure	63,03 g	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 1000 ccm = normal
Natronhydrat	40,08 g	NaOH: 1000 ccm = normal
Kalihydrat	56,11 g	KOH: 1000 ccm = normal
Soda	53,00 g	Na_2CO_3 : 1000 ccm = normal
Ammoniak	17,03 g	NH_3 : 1000 ccm = normal
Kaliumpermanganat (Chamaleon)	31,606 g	KMnO_4 : 1000 ccm = normal
Jod	126,92 g	J: 1000 ccm = normal
Natriumthiosulfat	248,20 g	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 1000 ccm = normal
Arsenige Säure	49,48 g	As_2O_3 : 1000 ccm = normal
Silbernitrat	169,89 g	AgNO_3 : 1000 ccm = normal
Rhodanammonium	76,12 g	NH_4CNS : 1000 ccm = normal
Kochsalz	58,46 g	NaCl: 1000 ccm = normal
Kaliumbichromat	43,03 g	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: 1000 ccm = normal

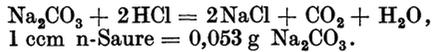
Man bedient sich zur Herstellung der Titerlösung entweder der Fixanalsubstanzen (besonders für nur gelegentliche Zwecke) von DE HAËN (Seelze bei Hannover) oder meist der Urtitersubstanzen oder Ursubstanzen, nach denen die Lösungen eingestellt werden.

Urtitersubstanzen. Die beste und heute meist verwendete Urtitersubstanz für die Alkalimetrie und Azidimetrie ist die reine Soda oder das Natriumkarbonat. Für die Oxydimetrie ist das Natriumoxalat die heute meist gebrauchte Ursubstanz. Für die Jodometrie und Arsenometrie ist das Jod und für die Argentometrie das Silbernitrat die üblichste Ursubstanz. Für die Einstellung von Natriumthiosulfatlösungen bedient man sich wieder des reinen Jods und für diejenige der Rhodanlösungen der Silberlösung. Auf die früher vielfach gebrauchten Ursubstanzen, wie Kaliumtetroxalat, Kaliumbiodat, Kaliumbitartrat, Kalkspat, metallisches Eisen, MOHR'Sches Salz usw., kann hier nicht eingegangen werden.

Soda als Urtitersubstanz. Na_2CO_3 ist die zuverlässigste Urtitersubstanz für die Azidimetrie. Sie ist mit größter Sicherheit vollkommen rein und wasserfrei erhältlich, gut abwägbar und läßt sich mit größter Genauigkeit mit Salzsäure gegen Methylorange titrieren.

Man prüft auf Reinheit der Soda, indem man 2—3 g in dest. Wasser löst. Die wässrige Lösung soll völlig klar sein; nach dem Neutralisieren mit Salpetersäure soll auf Zusatz von Silbernitratlösung keine Trübung (höchstens Spur Opaleszenz) infolge Anwesenheit von Kochsalz eintreten; nach der Übersättigung mit Salzsäure und entsprechender Verdünnung darf auf Zusatz von Bariumchloridlösung keine Trübung durch Sulfate erfolgen. Völlige Entwässerung wird erreicht, wenn man die abgewogene Menge Soda in einem Platintiegel im Sandbade auf 270—300° C unter häufigerem Umrühren mit einem Spatel bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, die in etwa $\frac{1}{2}$ Std. erreicht ist. Das Thermometer wird entweder in den Sand neben den Tiegel oder auch in die Soda selbst gesteckt. Erhitzen bei offener Flamme kann leicht Überhitzung und damit die Bildung von freiem Ätznatron verursachen. Nach dem Entwässern bringt man die Soda noch heiß in ein Wageglas und läßt im Exsikkator erkalten.

Für jede Titration wird schnell eine bestimmte Menge der Soda abgewogen und nach dem Lösen in destilliertem Wasser kalt mit n-Salzsäure gegen Methylorange titriert.



Natriumoxalat als Urtitersubstanz. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ist die beste Urschubstanz für die Oxydimetrie; ist aber auch für die Azidimetrie verwendbar. Die chemisch reine Ware des Handels muß bei der Urprüfung vorsichtshalber nochmals bei 110—120° C vorgetrocknet und im Exsikkator erkalten gelassen werden. Dann wird abgewogen und das Oxalat unmittelbar mit Chamaleonlösung unter Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure heiß titriert (s. w. u. Permanganatlösung).

Wird Natriumoxalat für die Azidimetrie verwendet, so wird es erst im Platintiegel zu Soda verglüht und die gebildete Soda titriert. Man berechnet die dem Oxalat entsprechende Menge Soda, so daß nach dem Gluhen nicht wieder gewogen zu werden braucht; auch schadet etwaiger Ätznatrongehalt der Soda in diesem Falle nicht. Das trockene Natriumoxalat erhitzt man vorsichtig im Platintiegel bei aufgelegtem Deckel, wobei in $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Std. das Oxalat in Karbonat übergeht. Der geringe Kohlenrest wird durch stärkeres Erhitzen des halbbedeckten Tiegels verbrannt. Ohne abzuwägen, bringt man das entstandene Gemisch von Soda und Ätznatron nach dem Erkalten des Tiegels in ein hohes Becherglas, lost den Tiegelinhalt in heißem Wasser und titriert nach dem Erkalten mit Salzsäure gegen Methylorange. Das Äquivalent des Natriumoxalats ist $\frac{134,0}{2} = 67$. Also entsprechen 10 ccm n-Säure = 0,67 g Natriumoxalat wasserfrei, und 0,1 g Natriumoxalat verbraucht nach dem Veraschen = 14,93 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure. Nach diesem Verhältnis wird die Säure eingestellt.

Herstellung von n-Salzsäure¹. Man verdünnt zunächst reine konzentrierte Salzsäure auf knapp 1,020 spez. Gew. (= knapp 2,7° Bé oder rund 4,0% HCl), d. h. auf ungefähre Normalstärke, die etwas über der eigentlichen Normalstärke (normal = 3,647% HCl) liegt. Diese ungefähre Lösung füllt man in eine Bürette und titriert mit ihr gegen Methylorange in der Kälte eine genau abgewogene Menge (z. B. a g) einer frisch entwässerten Urtitersoda, die etwa 40 ccm n-Säure beanspruchen würde, also etwa 2,0 g oder etwas mehr. Würde wirkliche n-Säure vorliegen, so würden bei Anwendung von 2,0 g Soda $= \frac{2}{0,053} = 37,736$ ccm n-Säure verbraucht werden. Durch diese Formel

¹ Andere n-Säuren, wie n-Schwefelsäure, werden analog hergestellt und kontrolliert.

$\frac{a}{0,053}$ berechnet man also, wieviel Kubikzentimeter wirkliche n-Säure durch die vorgelegte Menge Soda (a g) verbraucht werden sollten und verdunnt dann die in Wirklichkeit verbrauchte Menge der ungefähren n-Säure mit Wasser auf das berechnete Volumen. Würden z. B. 34,00 ccm der ungefähren Säure von den abgewogenen 2,00 g Soda verbraucht worden sein, so hatte man diese 34,00 ccm mit destilliertem Wasser auf 37,736 ccm oder 901 ccm auf 1000 ccm zu verdunnen ($34:37,736 = x:100$; $x = 901$).

Die so hergestellte n-Säure wird nochmals gegen eine frisch abgewogene Menge der reinen, entwässerten Urtitersoda kontrolliert und dann die Feineinstellung vorgenommen. Nötigenfalls bestimmt man auch den Chloriongehalt mittels Silbernitrat (s. w. u.). Dann sollen 10,00 ccm n-Salzsäure (= 0,3647 g HCl) = 1,4334 g AgCl ergeben.

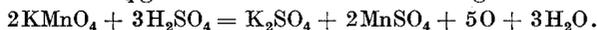
Herstellung von n-Natronlauge¹. Ähnlich gestaltet sich die Herstellung einer n-Natronlauge. Man stellt sie am einfachsten erst aus konzentrierter Natronlauge oder aus festem, reinem Ätznatron (man schabt von den Stücken oder Stengeln die undurchsichtigen Stellen vorher ab) eine ungefähre n-Lauge her, die etwas stärker ist als wirkliche n-Lauge, z. B. Lauge vom spez. Gew. 1,05 (= etwa 7° Bé oder 4,6% NaOH) statt der erforderlichen endgültigen Konzentration von 4,00% NaOH (= Normalstärke). Beispielsweise löst man 45–46 g reines Ätznatron zu 1 l in dest. Wasser. Von dieser ungefähren oder vorläufigen Lauge legt man z. B. 25 ccm in ein Becherglas vor und titriert sie mit n-Salzsäure gegen Methylorange in der Kälte. Würde die ungefähre Lauge genau normal sein, so müßten 25 ccm derselben auch genau 25 ccm n-Säure zu ihrer Neutralisation verbrauchen. Da sie aber etwas stärker eingestellt ist (übernormal), so werden die vorgelegten 25 ccm Lauge etwas mehr als 25 ccm n-Säure gebrauchen, z. B. 28,8 ccm, d. h. 25 ccm der ungefähren Lauge entsprechen 28,8 ccm einer wirklichen n-Lauge. Also müssen 25 ccm auf 28,8 ccm oder 868 ccm auf 1000 ccm verdunnt werden ($25,00:28,8 = x:1000$; $x = 868,05$). Zuletzt erfolgt noch die endgültige Feineinstellung auf Normalstärke nach nochmaliger Titration der verdunnten Lauge.

Bei n-Lauge ist die Verwendung des Indikators (ob Methylorange oder Phenolphthalein) sehr wichtig, da sich die Indikatoren bei einem meist unvermeidlichen Karbonatgehalt der Laugen sehr verschieden verhalten (s. u. Indikatoren). Der Titer der Lauge ist demnach nur für den Indikator gültig, gegen den er vorher eingestellt worden ist. Man vermerkt dies auf den Flaschen.

Herstellung von n-Permanganat- oder -Chamäleonlösung. Das „chemisch reine“ Kaliumpermanganat des Handels enthält meist etwas Sulfat, Chlorid, Nitrat u. dgl., ist also nie 100%ig. Man wägt deshalb etwas mehr ab, als berechnet worden ist, z. B. für eine $\frac{1}{2}$ n-Lösung 16 g, für ein $\frac{1}{10}$ n-Lösung etwa 3,2 g usw. Man löst das Salz vollständig in dest. Wasser und läßt die Lösung etwa 1 Woche stehen oder kocht einige Zeit, um die Lösung titerfest zu machen. Dann wird sie durch Glaswolle filtriert und gegen Natriumoxalat eingestellt.

¹ n-Kalilauge wird analog hergestellt und kontrolliert.

2 Moleküle KMnO_4 geben 5 Atome Sauerstoff ab gemäß der Gleichung:



Zur Titerstellung der Chamäleonlösung löst man:

Für $\frac{1}{2}$ n-Lösung etwa 1,4 g Natriumoxalat in etwa 200 ccm Wasser,
für $\frac{1}{10}$ n-Lösung etwa 0,3 g Natriumoxalat in etwa 40 ccm Wasser.

Man fügt dann ferner zu je 50 ccm der zu titrierenden Lösung 15 ccm etwa 20%ige Schwefelsäure zu (= etwa 4 n-normale, erhalten durch Vermischen von 1 Vol. konz. Schwefelsäure und 8 Vol. Wasser), erwärmt auf dem Wasserbade auf 60—85° C und titriert unter ständigem Rühren oder Schütteln, erst schneller, dann langsamer, zuletzt tropfenweise bis zur bleibenden Rosafärbung.

$2\text{KMnO}_4 + 5\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}.$
1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung = 0,0067 g Natriumoxalat,
1 g Natriumoxalat = 149,26 ccm $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung.

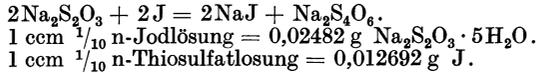
Herstellung von n-Jodlösung. Zur Urprüfung des Jods muß das resublimierte Jod des Handels (Jodum resublimatum) nochmals unsublimiert und im Exsikkator getrocknet werden; für sonstige Zwecke verwendet man das reinste, jodfreie Handelsjod nach dem Trocknen im Exsikkator. Meist wird $\frac{1}{10}$ n-Lösung verwendet, für die man 12,7 g des vorbereiteten Jods oder ein wenig mehr auf der Trierwaage abwägt. Man schüttelt das Jod in einen Literkolben, der bereits 18—20 g Jodkalium, in 30 ccm Wasser gelöst, enthält, verschließt den Kolben, schüttelt öfters bis zur vollständigen Lösung des Jods und verdünnt mit destilliertem Wasser bis zur Marke. Diese Lösung wird nun gegen $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung (oder $\frac{1}{10}$ n-arsenige Säure) titriert, die ihrerseits auf ganz reines Jod eingestellt worden ist.

Man bewahrt die Jodlösung gut verschlossen an einem kühlen Ort; muß aber wegen der Flüchtigkeit des Jods den Titer bisweilen nachprüfen (etwa monatlich einmal). Wegen der Flüchtigkeit des Jods titriert man auch mit der Jodlösung, möglichst nicht in die Jodlösung. Eine Ausnahme ist die flüchtige schweflige Säure (s. d.). Jod greift Kautschuk an; Quetschhahnbüretten sind deshalb bei Jodlösungen nicht anwendbar. Die Bürette ist stets gut mit Vaseline einzufetten.

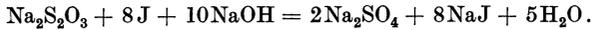
Als Indikator dient Stärkelösung. Diese bereitet man sich heute meist aus löslicher Stärke. KOLTHOFF rührt 2 g lösliche Stärke und 10 mg Quecksilberjodid mit wenig Wasser an und füllt mit siedendem Wasser auf 1000 ccm auf. Von dieser Lösung werden pro 50 ccm Titrierflüssigkeit 5 ccm gegen Ende der Titration gegeben, die sich mit freiem Jod zu blauer „Jodstärke“ verbinden. Aus gewöhnlicher Kartoffelstärke bereitet man sich Stärkelösung, indem man 3 g der Stärke mit wenig Wasser zu einem gleichmäßigen Brei verrührt und allmählich in 300 ccm kochendes Wasser in einer Porzellanschale einträgt. Man erhitzt, bis klare bzw. glasige Lösung entstanden ist, dann läßt man in hohem Glase absetzen, gießt das Klare durch ein Filter und sättigt mit Kochsalz. Im Kühlen hält sich die Lösung längere Zeit. Beim Auftreten von Pilzvegetationen ist die Lösung zu erneuern. Auch konserviert ein Zusatz von Quecksilberjodid oder von Schwefelkohlenstoff u. a. m. die Lösung.

Herstellung von n-Natriumthiosulfatlösung. Man löst 24,82 g des reinen kristallisierten Salzes, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, in gut ausgekochtem

Wasser¹ und verdunnt ebenfalls mit ausgekochtem und wiedererkaltetem Wasser zu 1000 ccm und erhält so eine $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung. Nach etwa 8 Tagen ist die Lösung titerfest geworden. Für eine etwaige Überprüfung wird das „chemisch reine“ Natriumthiosulfat zweckmäßig nochmals umkristallisiert. Jod reagiert gegen Thiosulfat gemäß folgender Gleichung:



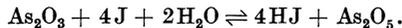
In alkalischer Lösung verläuft der Prozeß anders, und zwar:



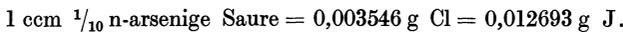
In einfacher Weise wird der Titer der Thiosulfatlösung durch $\frac{1}{10}$ n-Bichromatlösung + Jodkaliumlösung kontrolliert (s. w. u. Bichromatlösung).

Herstellung von n-Arsenigsäurelösung. Man verwendet chemisch reine arsenige Säure des Handels. Nochmaliges Umsublimieren derselben ist nur mit größter Vorsicht wegen der großen Giftigkeit des Arsens vorzunehmen. Man löst zur Herstellung einer $\frac{1}{10}$ n-Lösung 4,9480 g der arsenigen Säure in einer Porzellanschale mit möglichst wenig heißer Natronlauge, bringt die Lösung unter Nachwaschen der Schale in einen Literkolben, versetzt mit wenig Phenolphthalein und tröpfelt nun reine verdünnte Schwefelsäure bis zur Entfärbung des Indikators zu. Dann setzt man noch 20 g chemisch reines, ammoniakfreies Natriumbikarbonat, in 500 ccm Wasser gelöst, zu und füllt mit dest. Wasser auf 1000 ccm auf. Die so erhaltene $\frac{1}{10}$ n-arsenige Säure, die titerfest ist, wird dann genau gegen Jod eingestellt.

Die Hauptanwendung der Arsenlösung ist die Bestimmung des „bleichenden Chlors“ in Hypochloriten (Chlorkalk u. dgl.), wobei der Endpunkt durch Tüpfeln auf Jodkaliumstärkepapier erkannt wird. Brom und Jod wirken aber in gleicher Weise. Man kann also die Arsenlösung gegen Jod einstellen:



Die vorstehende Reaktion ist umkehrbar und nur dann quantitativ im Sinne der Reaktion von links nach rechts verlaufend, wenn die bei der Reaktion entstehende Halogenwasserstoffsäure (hier Jodwasserstoffsäure) sofort neutralisiert wird. Dies wird durch Zusatz von Alkalibikarbonat od. ä. erreicht.



Der Titer wird durch reines Jod wie bei Thiosulfat eingestellt: 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung bzw. 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung = 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-arsenige Säure = 0,003546 g Cl = 0,0032 g SO_2 = 0,0017 g H_2O_2 = 0,0024 g Ozon = 0,0020427 g KClO_3 usw.

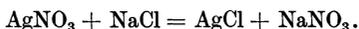
Herstellung von n-Silber und -Rhodanlösung. Chemisch reines Silbernitrat des Handels wird vor dem Abwägen im Exsikkator aufbewahrt. Man erhält eine $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung, wenn man 16,989 g AgNO_3 zu

¹ Das Thiosulfat wird durch Kohlensäure in freie unterschweflige Säure zersetzt, die ihrerseits unter Abspaltung von Schwefel Zersetzungen erleidet: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{S}$.

1000 ccm mit dest. Wasser löst. Durch Auflösen von 2,906 g AgNO_3 im Liter erhält man eine Lösung, die pro 1 ccm = 0,001 g NaCl anzeigt.

Die Silberlösung wird gebraucht zum Titrieren von a) Chloridchlor nach MOHR in neutraler Lösung, b) zur Chlorionbestimmung (auch in saurer Lösung) nach VOLHARD in Verbindung mit Rhodanlösung.

a) Storend wirkt bei dem MOHRschen Verfahren saure Reaktion und Gegenwart von Ammonsalzen. Freie Saure wird durch Zusatz von Natriumazetat oder -karbonat unschädlich gemacht, von denen ein kleiner Überschub nicht schadet. Als Indikator dient neutrales Kaliumchromat, KCrO_4 , das gegen Silberlösung erst reagiert (Rotfärbung), wenn alles Chlorid in Form von Chlorsilber ausgefällt ist:

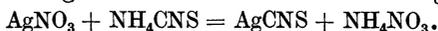


1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung = 0,003546 g Cl = 0,003647 g HCl = 0,005845 g NaCl.

Vor der Titration des Chlorids setzt man 4—5 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung des Kaliumchromats als Indikator zu und läßt die Silberlösung in die Chloridlösung unter Rühren zulaufen, bis der anfangs weiße Niederschlag von Chlorsilber durch Ausfällung von Silberchromat rötlich gefärbt erscheint. Die Färbung ist auch bei künstlicher Beleuchtung sehr gut erkennbar. Für diese Reaktion des Indikators ist ein Überschub von 0,2 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung nötig; man zieht deshalb von dem Verbrauch an $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung 0,2 ccm ab oder ermittelt den Abziehungswert durch einen blinden Versuch für die betreffende Flüssigkeitsmenge. Ohne Korrektur anwendbar und dabei sehr scharf ist auch arsensaures Natrium als Indikator; auch das wenig gebrauchte Fluoreszeinnatrium.

b) Für das VOLHARDSche Verfahren braucht man zu der Silberlösung noch eine chlorfreie Rhodanammioniumlösung. Für eine $\frac{1}{10}$ n-Rhodanammioniumlösung sind 7,612 g chemisch reines Salz NH_4CNS erforderlich. Man löst, da das Salz immer etwas feucht ist, etwas mehr, als theoretisch nötig, z. B. 8 g des Salzes zu 1000 ccm, und stellt die Lösung gegen $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung ein. Einmal eingestellt, ist die Lösung titerfest.

Als Indikator dient kalt gesättigte Lösung von Ferriammioniumsulfat (Eisenalaun), das nach Ausfällung des gesamten Rhodansilbers durch Bildung von Rhodaneisen Rosafärbung erzeugt:



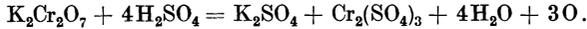
Die Einstellung der Rhodanlösung gegen Silberlösung geschieht, indem man 10 oder 20 ccm Silberlösung mit etwa 200 ccm Wasser verdünnt, 3—5 ccm Eisenalaunlösung zusetzt und, falls eine Färbung entsteht, bis zur Entfärbung verdünnte Salpetersäure zusetzt. Nun läßt man Rhodanlösung unter Rühren bis zur Rosafärbung einlaufen. Nach der Titration berechnet man die erforderliche Verdünnung zu 1000 ccm (um genau $\frac{1}{10}$ n-Lösung zu erhalten), wie dies unter n-Salzsäure ausgeführt worden ist.

Bei der eigentlichen Bestimmung des Chloriongehaltes der zu prüfenden Lösung setzt man so viel $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung zu, bis alles Chlorion als Silberchlorid ausgefällt und noch ein Überschub von Silberlösung vorhanden ist. Dieser wird nach Zusatz von Eisenalaunindikator mit der $\frac{1}{10}$ n-Rhodanlösung zurücktitriert. Die Differenz

zwischen den verbrauchten Mengen Silber- und Rhodanlösung entspricht dem Chlorgehalt.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung = 0,003546 g Cl usw.

Herstellung von n-Kaliumbichromatlösung. 1 Mol. Kaliumbichromat gibt gemäß folgender Gleichung 3 Atome Sauerstoff ab:

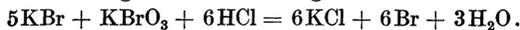


294,2 g Kaliumbichromat geben also 48 g Sauerstoff ab. Eine n-Kaliumbichromatlösung soll also $\frac{294,2}{6} = 49,03$ g chemisch reines $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ im Liter enthalten. Für die Titerlösung verwendet man gewöhnlich ohne weiteres das chemisch reine Salz des Handels, oder man schmilzt dieses nochmals in einem Porzellantiegel um, laßt erkalten, pulvert, wagt die nötige Menge ab und lost in dest. Wasser, z. B. für die Herstellung einer $\frac{1}{10}$ n-Lösung 4,903 g zu 1 l.

Für die genaue Titerstellung der Lösung macht man in einer Lösung aus Jodkalium Jod frei und titriert dieses mit Thiosulfatlösung. Wegen der störenden Eigenfarbe des sich hierbei bildenden Chromsalzes arbeitet man in starker Verdünnung, etwa wie folgt. Man pipettiert 25 ccm der etwa $\frac{1}{10}$ n-Bichromatlösung in einen Erlenmeyerkolben, verdünnt mit 200 ccm Wasser und setzt etwa 2 g Jodkalium und dann 5 ccm konz. Salzsäure zu. In die durch Jodausscheidung braun gefärbte Lösung laßt man nun aus einer Bürette $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung zufließen, bis die Lösung nur noch einen leichten Gelbton zeigt. Nun setzt man 1—2 ccm Stärkelösung zu und titriert, zuletzt tropfenweise, bis der Blauton der Jodstärke verschwunden und der reine Grünton des sich gebildeten Chromchlorids zurückgeblieben ist.

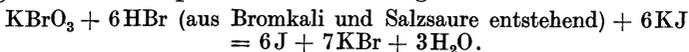
1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung = 0,004903 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Herstellung von n-Kaliumbromatlösung. Diese Lösung wird für Oxydationen und Bromierungen (s. z. B. unter Zinn und Anilin) verwendet, wobei nach folgender Gleichung freies Brom entsteht:



Eine n-Kaliumbromatlösung enthält als 27,82 g reines KBrO_3 im Liter.

Zur Titerstellung der Bromatlösung wird aus einer überschüssigen Jodkaliumlösung Jod frei gemacht und dieses mit Thiosulfatlösung gemessen. Man pipettiert 25 ccm der ungefähren $\frac{1}{5}$ n-Kaliumbromatlösung in eine Glasstöpselflasche mit 200 ccm Wasser, gibt dann 5 g Bromkalium (oder Bromnatrium, beides frei von Bromat), 5 g Jodkalium (frei von Jodat) und 5 ccm konz. Salzsäure (frei von freiem Chlor) zu. Das frei gewordene Jod wird in üblicher Weise mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung titriert. Es spielt sich hierbei folgende Reaktion ab:



Man kann auch die Bromatlösung gleich mit Bromid zusammen ansetzen (gemäß der obigen Gleichung auf 1 Mol. Bromat etwas mehr als 5 Mol. Bromid; für die Herstellung einer $\frac{1}{5}$ n-Bromatlösung z. B. 5,564 g Kaliumbromat + 20 g Bromkalium auf 1 l). In diesem Falle braucht beim Titrieren kein weiteres Bromkalium, sondern nur Salzsäure zugegeben zu werden.

Herstellung der FEHLINGSchen Lösung. Man löst 1. 34,639 g reines kristallisiertes Kupfersulfat zu 500 ccm mit dest. Wasser, 2. 173 g Seignettesalz (weinsaures Natrium-Kalium) und 70 g Ätznatron mit dest. Wasser zu 500 ccm. Zum Gebrauch mischt man gleiche Volumenteile 1 und 2. Das Reagens wird beim Kochen mit Glukoselosungen (s. a. u. Oxyzellulose) unter Abscheidung von rotem Kupferoxydul reduziert (entfarbt). 1 ccm Reagens entspricht bei geeigneter Verdünnung der Glukoselösung 0,005 g Glukose. Empfindlichkeitsgrenze = 1:5000. Nicht reduzierende Zuckerarten vom Rohrzuckertypus reduzieren FEHLINGSche Lösung erst nach voraufgegangener Inversion, d. h. nach Überführung in reduzierende Zuckerarten (s. w. u.).

Quantitative Bestimmung von Glukose. Von verschiedenen Verfahren sei hier nur das Titrationsverfahren des gefallten Kupferoxyduls als das einfachste Kurzverfahren angegeben. Es beruht darauf, daß das abgeschiedene Kupferoxydul in schwefelsaurer Ferrisulfatlösung gelöst wird, wobei eine dem Kupferoxydul aquivalente Menge Ferrisulfat zu Ferrosulfat reduziert und das gebildete Ferrosulfat mit Permanganatlösung gemessen wird:



Herstellung der Ferrisulfatlösung. Man löst 50 g Ferrisulfat in 200 g konz. Schwefelsäure und bringt mit dest. Wasser auf 1 l.

Ausführung. In eine 200 ccm fassende Porzellanschale werden 50 ccm der FEHLINGSchen Lösung (25 ccm Lösung 1 und 25 ccm Lösung 2, s. o.) und 25 ccm Wasser eingelassen. Man erhitzt das Gemisch zum Sieden und laßt in die heiße Flüssigkeit im Verlauf von 1 Min. 25 ccm der vorbereiteten Glukoselösung langsam einlaufen. Die Glukoselösung darf höchstens 0,15 g Glukose enthalten (evtl. Vorversuch im Reagensglas). Das Gemisch erhält man 2 Min. im Sieden. In dieser Zeit scheidet sich das Kupferoxydul ab. Man laßt erkalten und das Kupferoxydul absetzen. Hierbei soll die überstehende Lösung blau gefärbt sein (Überschuß von FEHLINGScher Lösung); andernfalls ist die Glukoselösung vorher entsprechend zu verdünnen. Nach etwa 20 Min. hat sich der Niederschlag zu Boden gesetzt und kann nun durch ein mit Asbest gefülltes Absaugeröhrchen oder einen Goochtiiegel abfiltriert werden. Man gießt erst die gesamte überstehende blaue Lösung durch das Filter und bringt dann erst den Niederschlag darauf. Nach mehrmaligem Auswaschen mit frisch ausgekochtem dest. Wasser darf das ablaufende Waschwasser rotes Lackmuspapier nicht mehr bläuen. Man beseitigt das Filtrat, spült noch mehrmals mit dest. Wasser nach, bringt das gefallte Kupferoxydul durch Übergießen von 40 ccm Ferrisulfatlösung auf das Filter in Lösung, gießt weitere 10 ccm Ferrisulfatlösung langsam auf das Filter und bringt nun durch Nachwaschen des Filters mit Wasser die Ferrisulfatlösung verlustlos in das Filtrat. Das grünlich gefärbte Filtrat wird nun mit $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung bis zur bleibenden schwachen Rosafärbung titriert.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung = 0,00636 g Cu = 0,0032 g Glukose = 0,0031 g Rohrzucker = 0,0028 g Stärke. Bei genaueren Analysen bedient man sich besonderer Tabellen.

Bei der volumetrischen Titration mit FEHLINGScher Lösung wird die Glukose-
lösung in die siedende FEHLINGSche Lösung aus einer Burette in kleinen Portionen
einlaufen gelassen, bis die überstehende klare Flüssigkeit nicht mehr blau ist,
also alles Kupfer reduziert ist. Bei der gravimetrischen Bestimmung wird das
abgeschiedene Kupferoxydul in gewogenem Goochtiegel gesammelt und als Kupfer-
oxydul oder Kupferoxyd zur Wägung gebracht.

Nichtreduzierende Zuckerarten vom Rohrzuckertypus müssen vorher
invertiert, d. h. in reduzierende Zuckerarten übergeführt werden. Zu diesem
Zwecke versetzt man 50 ccm der zu untersuchenden, vorbereiteten Lösung mit
10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5) und erhitzt $\frac{1}{2}$ Std. auf kochendem Wasser-
bade. Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit verdünntem Alkali und füllt
auf 100 ccm auf. In dieser Lösung wird, wie oben, der invertierte Zucker be-
stimmt. Man ist so in der Lage, zuerst a) die reduzierenden Zuckerarten allein,
dann b) in einer neuen Probe die reduzierenden + nichtreduzierenden Zucker-
arten zusammen zu bestimmen. Die Differenz $b-a$ entspricht den nichtredu-
zierenden Zuckerarten. Für genaue Bestimmungen sind besondere Tabellen aus-
gearbeitet, deren man sich zu bedienen hat.

Grenzflächenspannung. Oberflächenspannung.

Man unterscheidet 1. die Oberflächenspannung, d. i. die Grenz-
flächenspannung einer Flüssigkeit gegen Luft (bzw. andere Gase
oder Dampf), 2. die Grenzflächenspannung zwischen zwei miteinander
nicht mischbaren Flüssigkeiten z. B. Wasser und Öl) und 3. die
Grenzflächenspannung zwischen einer Flüssigkeit und einem festen
Körper (z. B. Öl und Stahl). Hier sei nur die erstere kurz besprochen.

Unter „Oberflächenspannung“ versteht man diejenige Kraft, die
die freie Oberfläche einer Flüssigkeit möglichst zu verringern strebt.
Praktisch wird diese Spannung meist stalagmometrisch gemessen,
z. B. mit dem Stalagmometer von TRAUBE. Man bestimmt das
Gewicht (oder Vol.) eines von einer genau definierten Fläche ab-
fallenden Tropfens der Flüssigkeit im Vergleich zu dem Gewicht (oder
Vol.) eines von der gleichen Fläche abfallenden Tropfens Wasser. Bei
bestimmter Form der Tropffläche sind die Gewichte (bzw. Vol.) der
abfallenden Tropfen proportional der Oberflächenspannung.
Man kann auch, weniger exakt, die Zahl der Tropfen bestimmen,
die ein bestimmtes Vol. erfüllen; die Tropfenzahl ist dann natur-
gemäß der Oberflächenspannung umgekehrt proportional.
Auch ist die Oberflächenspannung direkt proportional dem spezifischen
Gewicht der Flüssigkeit.

Je größer also die Gewichte, Vol. und spez. Gew. einer Flüssigkeit
sind, desto größer ist auch die Oberflächenspannung; je größer aber
die Zahl der Tropfen im gegebenen Vol. ist, desto geringer ist die
Oberflächenspannung.

Ausführung der Bestimmung. Das Stalagmometer besteht aus einer ge-
raden (oder auch am Ausflußende rechtwinklig gebogenen) im oberen Teile zu
einer Kugel erweiterten, im unteren Teile kapillaren Röhre, deren Mundung
plan geschliffen ist. In das mit konz. Schwefelsäure und Bichromat gut gereinigte
Stalagmometer saugt man destilliertes Wasser von 20° C bis zur oberen Marke
ein und laßt dann bei senkrechter Stellung der Röhre eine bestimmte Anzahl
Tropfen (z. B. 20) in ein verschließbares Wageglas einlaufen, wobei man evtl.
(falls die Ausflußgeschwindigkeit nicht von vornherein normal eingerichtet ist)
durch einen mit einer feinen Kapillare verbundenen, auf die Röhre aufgesetzten
Gummischlauch mit Schraubenquetschhahn die Ausflußgeschwindigkeit so regelt,

daß z. B. jeder Tropfen wenigstens 20 Sek. zu seiner Bildung gebraucht. Das Gewicht von 20 Tropfen Wasser sei dann z. B. = g ; das Gewicht von 20 Tropfen eines Öles, in gleicher Weise bestimmt, sei z. B. = g_1 . Die gesuchte Oberflächenspannung des Öles ist dann (bei der bekannten mittleren Oberflächenspannung des Wassers $\alpha = 7,42$):

$$\alpha_{\text{Öl}} = \frac{g_1}{g} \times \alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 7,42 \times \frac{g_1}{g}.$$

Es genügt bei diesen Versuchen im allgemeinen, bei Zimmertemperatur zu arbeiten (20° C), da der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung im Vergleich zu sonstigen technischen Fehlerquellen unerheblich ist.

Bei technischen Vergleichsversuchen wird man statt des Gewichtes der abfallenden Tropfen einfacher die Tropfenzahl bestimmen, wobei wieder Wasser von 20° C als Vergleichsbasis dient. Ist dann z. B. die Tropfenzahl von Wasser bei gegebenem Vol. = z und die Tropfenzahl eines Öles bei gleichem Vol. und gleicher Ausführung = z_1 , dann sind die Oberflächenspannungen umgekehrt proportional der Tropfenzahl und die annähernde Oberflächenspannung des Öles = $\frac{7,42 \times z}{z_1}$. Beispiel: Tropfenzahl von Wasser z. B. = 20, Tropfenzahl eines verdünnten Alkohols = 50. Die Oberflächenspannung des verdünnten Alkohols ist dann $\frac{50}{20}$ oder 2,5mal geringer als diejenige des Wassers und beträgt ungefähr (ohne Berücksichtigung des spez. Gew. usw.) = $\frac{7,42 \times 20}{50} = 2,97$.

Viskosität oder Zähigkeit.

Viskosität oder Zähigkeit ist die Eigenschaft einer Flüssigkeit, der Verschiebung zweier benachbarter Schichten einen Widerstand entgegenzusetzen. Während also bei der Oberflächenspannung die Tropfgewichte oder die Tropfenzahl als Maßstab gelten, ist bei der Viskosität oder Zähigkeit die Tropfgeschwindigkeit oder die Fließzeit maßgebend. Als absolutes Maß der Viskosität (η) einer Flüssigkeit dient die Kraft, welche eine Flüssigkeitsschicht von 1 qcm Oberfläche über eine gleich große, 1 cm entfernte Schicht mit der Geschwindigkeit von 1 cm/Sek. verschieben kann. Die so definierte absolute oder dynamische Zähigkeit wird in Einheiten von 1 Poise (P), bzw. Centipoise (CP) ausgedrückt. Der reziproke Wert der Zähigkeit η heißt Fluidität ($1/\eta$). Die Zähigkeit nimmt mit steigender Temperatur stark ab.

Wasser hat bei 0° die absolute Zähigkeit 0,01792 P, bei 20° = 0,01004 P, bei 20,2° = 0,01000 P oder 1 CP. Die auf Wasser von 20,2° als Einheit bezogene spezifische Zähigkeit ist daher gleich 100.

Die direkte Bestimmung der absoluten Zähigkeit erfordert eine komplizierte Apparatur. Man bestimmt deshalb die Zähigkeit für technische Zwecke stets indirekt, indem man die Fließzeiten der zu untersuchenden Flüssigkeit auf einem bestimmten Viskosimeter mit derjenigen des gleichen Vol. Wasser (oder einer sonstigen Vergleichsflüssigkeit von bekannter Viskosität) vergleicht und so in Englergraden (E°) angibt, oder im Bedarfsfalle nach festliegenden Tabellen in absolute Zähigkeit umrechnet.

Die in der Technik gebrauchten Englergrade sind aber der wahren Zähigkeit keineswegs proportional und können deshalb nur als bedingte Vergleichszahlen dienen. Man strebt deshalb dahin, auch in der Technik die Viskositäten als absolute dynamische oder kinematische Zähigkeiten zu berechnen.

In Deutschland gilt als Normalviskosimeter das ENGLER-Viskosimeter, von dem verschiedene Typen mit übereinstimmenden Grundabmessungen des Ausflußgefäßes und Ausflußröhrchens existieren. Als Maß der Zähigkeit (Englergrade) gilt der Quotient aus der Fließzeit von 200 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit bei bestimmter Temperatur und derjenigen von 200 ccm Wasser von 20° C. Als Vergleich dient also die Ausflußzeit von 200 ccm Wasser bei 20°, die mit der Stoppuhr gemessen wird. Aus mehreren gut übereinstimmenden Versuchen ist das Mittel zu ziehen.

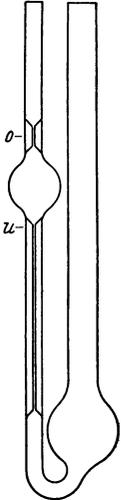


Abb 1 Vergrößertes Viskosimeter nach OSTWALD

In USA. gilt das SAYBOLT-Viskosimeter, in England das REDWOOD-Viskosimeter, in Frankreich das IXOMETER von L. BARBEY, in den meisten nichtgenannten europäischen Staaten das ENGLER-Viskosimeter als Normalapparat. Für feinste wissenschaftliche Zwecke ist das HOPPLER-Viskosimeter (Hersteller: Gebr. Haake, Apparatebau, Medingen bei Dresden) besonders geeignet.

In der Fabrikpraxis begnügt man sich für grobere Versuche meist mit einer einfachen und billigen Konstruktion. Recht geeignet für annähernde Vergleichsversuche erscheint z. B. das von G. DURST¹ empfohlene, vergrößerte Viskosimeter nach OSTWALD. Es ist dies ein einfacher Glasapparat mit einer 15 ccm fassenden Ausflußkugel zwischen der oberen Marke „o“ und der unteren Marke „u“.

Ausführung. Der Apparat (s. Abb. 1)² wird an einem Stativ mit einer Klammer festgeschraubt und fest montiert, so daß seine senkrechte Lage bei den Vergleichsversuchen unverändert bleibt. Dann wird er in ein großes Becherglas gebracht, das zur Konstanthaltung und Erzeugung einer bestimmten gleichbleibenden Temperatur eine Lösung (z. B. Wasser von 20° C) enthält, die beliebig angewärmt sein kann. Man füllt nun den breiteren rechten Schenkel des Apparates bis genau zur unteren Marke *u* unter der Kugel mit Wasser, saugt vorsichtig im engeren Schenkel das Wasser bis zur oberen Marke *o* an und bestimmt mit der Stoppuhr die Zeit, die das Wasser (z. B. von 20°) braucht, um bis zur unteren Marke zu fallen, also die Auslaufgeschwindigkeit des Wassers oder den Wasserwert (z. B. Auslaufgeschwindigkeit *a* Sek.). Das gleiche wird mit der zu prüfenden Lösung, z. B. mit einer Lemlösung, ausgeführt (Auslaufzeit z. B. *b* Sek.). Der Quotient aus der Sekundenzahl, die die Lemlösung brauchte, und dem Wasserwert wird als Vergleichsviskosität (*b/a*) angenommen.

¹ DURST, G.: Mschr. Textildind. 1933, S. 236.

² Hersteller: C. Desaga, G. m. b. H., Heidelberg.

Färbereichemische Untersuchungen.

Wasser.

Allgemeine Anforderungen an ein Wasser.

Die an ein Wasser zu stellenden Anforderungen hängen weitgehend von Verwendungszweck und -art sowie von der Kesselart ab. Es ist deshalb unmöglich, für alle Fälle gültige Normen aufzustellen. Nachstehend können deshalb nur die wichtigsten Gesichtspunkte, die für Kessel- und Betriebswasser in Frage kommen, kurz umrissen werden.

Kesselwasser. Vom Kesselspeisewasser wird vor allem verlangt, daß es möglichst arm an sog. Harte- oder Kesselsteinbildnern (Kalk- und Magnesiumsalzen sowie Kieselsäure) ist; ferner, daß es möglichst gas- und olfrei ist, und daß es keine Schwebstoffe und nicht zu viel organische Stoffe in Lösung enthält

Die Hartbildner führen zur Kesselsteinbildung, damit zu Betriebsstörungen verschiedener Art und gestalten den Kesselbetrieb wegen des Wärmeisolierungsvermögens des Steines unwirtschaftlich. Aggressive Gase, vor allem Sauerstoff und auch freie Kohlensäure, können bei den hohen im Kessel herrschenden Temperaturen zu Korrosionsschaden führen. Während bei dem Kalkenthartungsverfahren die Kohlensäure unschädlich gemacht wird, gelangt sie bei den anderen Verfahren mit in den Kessel. Schaden durch Kohlensäure sind deshalb durch ausreichende Alkalität des Kesselwassers zu verhindern. Größere Mengen gelöster organischer Stoffe im Wasser verzögern und verhindern teilweise die Ausscheidung der Hartbildner bei der Wasserreinigung; besonders ist bei der Permutitreinigung starker verschmutzter Oberflächenwasser eine ausreichende Vorreinigung ins Auge zu fassen. Die Kieselsäure im Wasser verursacht die Ausscheidung von amorphem Kalzium- und Magnesiumsilikat (Silikatsteinen). Diese können wegen ihrer besonders geringen Wärmeleitfähigkeit gefährlich werden, da solche Ablagerungen von nur 0,1—0,2 mm Dicke zu Ausbeulungen und weiter zum Zerreißen der Rohre führen können. Durch entstandene Risse im Kesselstein tritt bei Hochleistungskesseln von 300° aufwärts an den überhitzten Kesselwandungen eine Spaltung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff (Dampfspaltung) ein, und der frei gewordene Sauerstoff frißt das Eisen an. Infolge zu hoher Alkalität des Kesselwassers ist bei gemieteten Kesseln die sog. Laugenbruchigkeit beobachtet worden. Dieser wird durch Einhaltung eines bestimmten Soda-Sulfat-Verhältnisses im Kesselwasser begegnet. Eisen und sein häufiger Begleiter, das Mangan, liefern für bestimmte Algenarten einen günstigen Nährboden, durch deren Wucherungen Rohre verstopft werden können.

Wenn es auch meist unmöglich ist, ein ideales Speisewasser durch Reinigung zu erhalten, so sollte man in jedem Falle mindestens das jeweils Erreichbare anstreben. Vor allem ist es schon wegen der erneuten Aufnahme des Wassers von atmosphärischem Sauerstoff unmöglich, das Wasser ganz sauerstofffrei zu halten. Hier sollte man also mindestens bestimmte Grenzen einhalten, z. B. sollte bei Kesseln bis zu 20 atü das Wasser keinesfalls mehr als 0,5 mg/l Sauerstoff, bei höheren Drücken auf keinen Fall mehr als 0,1 mg/l enthalten. Für die Entlüftung des Wassers sind Mischvorwärmer sehr geeignet; bequemer ist aber ein Zusatz von Trinatriumphosphat, wobei die Natronzahl des Kesselwassers nicht unter 125 (s. w. u.) sinken darf. Die Alkalität des Wassers pflegt an der Natronzahl gemessen zu werden. Diese berechnet sich aus dem Gehalt des Wassers an Natronlauge

und Soda, wobei die Sodamenge durch 4,5 zu teilen und der vorhandenen Menge Natronlauge zuzuzählen ist. Die Summe in mg/l ist die Natronzahl. Sie soll innerhalb der Grenzen von 400—2000 mg/l liegen; neuerdings schlägt man als Grenzwerte 200—1000 mg/l vor. Bei einem Phosphatüberschuß in den Kesseln von mindestens 20 mg/l P_2O_5 kann die Natronzahl auf 100—400 mg/l ermaßigt werden. Die Gesamtalkalität des Kesselwassers, als Soda berechnet, soll zum Sulfatgehalt ausgedrückt als Natriumsulfat, in dem Verhältnis zueinander stehen wie 1:0,2 \times Dampfdruck in atü.

Betriebswasser. Auch bei diesem können keine allgemein gültigen Normen aufgestellt werden. Vor allem soll das Wasser klar und frei von Schwebestoffen sein, die sich gegebenenfalls in die Ware festsetzen und Schäden verschiedener Art verursachen. Weiterhin wird allgemein weitgehendste Weichheit des Wassers verlangt, insbesondere beim Arbeiten mit Stoffen, die sich mit Kalk und Magnesia zu unlöslichen Verbindungen umsetzen (Seife u. dgl.). Dadurch entstehen Materialverluste und Fasergutschäden verschiedener Art. Basische Farbstoffe erleiden durch Kalksalze mitunter Zersetzungen. In solchen Fällen pflegt man das Wasser durch geringen Zusatz von Essig- oder Ameisensäure zu „korrigieren“. In einigen besonderen Fällen ist aber ein gewisser Kalkgehalt des Wassers von Nutzen (Alizarinfärberei, Seidenfärberei u. a.). Wichtig ist ferner fast immer weitgehendste Eisenfreiheit des Wassers. Als Grenzwert nimmt man meist einen Fe-Gehalt von 0,1 mg/l an. Mitunter ist auch dieser Gehalt schon störend. Mangan sollte ganz fehlen. Eisen wie Mangan bewirken Gelbfärbung oder Trübung der Ware (besonders in der Bleicherei und Türkischrotfärberei sowie der Färberei mit Tanninfarben). Mangan auf der Faser kann unter Umständen zu Katalyseschäden führen. Erhebliche Mengen organischer Substanz im Wasser können Trübungen der Farbtöne und Störungen beim Chromsud der Wolle verursachen.

Chemische Untersuchungen.

Bestimmung von Kieselsäure, Tonerde, Kalk, Magnesia. Diese Bestandteile werden in einer Wasserprobe hintereinander bestimmt.

Kieselsäure. Man dampft 500 ccm des Probewassers nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure in einer Porzellan-, besser Platinschale unter sukzessivem Nachgießen auf dem Wasserbade zur Trockne und erhitzt den Rückstand etwa 2 Std. bei 110—120° (weniger gut auf stark siedendem Wasserbade), wodurch die Kieselsäure unlöslich wird. Nun wird der Rückstand mit verdünnter Salzsäure gut durchfeuchtet, kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser aufgenommen und die ungelöste Kieselsäure auf aschefreiem Filter gesammelt. Man trocknet das Filter samt Inhalt im gewogenen Platintiegel erst unter kleiner Flamme auf dem Asbestdrahtnetz vor, verascht noch feucht, zuletzt unter starkem Glühen und wägt. Der Tiegelinhalt $\alpha = SiO_2$ wird (Tiegel A) evtl. noch weiter auf Reinheit geprüft (s. w. u.).

Die so erhaltene Kieselsäure kann in besonderen Fällen geringe Verunreinigungen enthalten, auf welche durch Wegrauchen der Kieselsäure mit Flußsäure und Schwefelsäure wie folgt geprüft werden kann. Man gibt 2—4 Tropfen 10%ig. Schwefelsäure und etwa 1 ccm Flußsäure in den Platintiegel mit der Kieselsäure, dampft erst auf dem Wasserbade und raucht dann vorsichtig über freier Flamme

unter gut ziehendem Abzuge ab und glüht wieder kraftig. Die Kieselsäure ist nun neben der Flußsäure als Fluorsilizium verflüchtigt. Man wägt, Gewicht = b g. ($a-b$) entspricht der reinen Kieselsäure.

Tonerde und Eisen. Das Filtrat von der Kieselsäure wird nach Zusatz von etwa 1 g Ammoniumchlorid und etwas Bromwasser (zwecks Oxydation der Eisenverbindungen) bei Kochhitze mit verdünntem Ammoniak (1:10) so gefällt, daß die Flüssigkeit nur eben deutlich nach Ammoniak riecht. Man filtriert heiß, wäscht Filter nebst Niederschlag mit heißem Wasser, bringt das Filter in den Platintiegel, trocknet vor, verascht und glüht kräftig. Tiegelinhalt = $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Nach Abzug des gesondert bestimmten Eisengehaltes (s. S. 23) ergibt sich der Tonerdegehalt.

Kalk. Man verdunnt das Filtrat von der Tonerdefällung auf etwa 200 ccm mit dest. Wasser, säuert mit ein paar Tropfen Salzsäure an und erhitzt zum Kochen. Durch anfänglich tropfenweises Zusetzen von gesättigter Ammoniumoxalatlösung leitet man eine kristallinische Fällung von oxalsaurem Kalk ein, gibt dann einen Überschuß von Ammoniumoxalat zu und macht mit Ammoniak schwach alkalisch. Nach dem Erkalten filtriert man den oxalsauren Kalk über ein kleines Filter ab und wäscht nur so lange mit Wasser, bis kein Oxalat im Waschwasser mehr nachweisbar ist: 1 ccm des Waschwassers soll auf Zusatz von 1—2 Tropfen $\frac{1}{100}$ n-Permanganatlösung und von 1 ccm 10%ig. Schwefelsäure beim Erwärmen rot bleiben.

Nun spült man den Niederschlag von oxalsaurem Kalk mit heißem Wasser vom Filter in ein Bechergläschen, gibt zu der warmen, etwa 100—200 ccm betragenden Flüssigkeitsmenge eine warme Schwefelsäure (erhalten durch Versetzen von 15 ccm Wasser mit 5 ccm konz. Schwefelsäure), titriert die etwa 70° warme Lösung mit $\frac{1}{10}$ n-Permanganat bis zur deutlichen Rosafärbung, gibt zuletzt noch das Filter mit dem Niederschlagsrest zur Flüssigkeit (wobei meist wieder Entfärbung stattfindet) und titriert mit wenig Chamäleonlösung wieder bis zur schwachen Rosafärbung. Je 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung = 0,0028 g CaO. Sonstige Kalkbestimmungen s. u. Kalkbestimmung S. 83.

Magnesia. Das Filtrat von der Fällung des Kalziumoxalates dampft man auf dem Wasserbade auf etwa 100 ccm ein und setzt ein Drittel des Flüssigkeitsvol. an 10%ig. Ammoniumphosphatlösung und ein weiteres Drittel des Vol. an 10%ig. Ammoniak zu. Man rührt gut um, läßt den Niederschlag gut absetzen, fügt noch etwas Ammoniumphosphat vorsichtig zu, um sich zu überzeugen, ob die Fällung vollständig war und läßt mehrere Std., möglichst über Nacht, stehen. Vor dem nun folgenden Filtrieren rührt man gut durch, filtriert über ein kleines Filter und wäscht gut aus. Nach dem Vortrocknen des Filters verbrennt man Filter mit Inhalt und entfernt, wenn nötig, etwaige kohlige Teile durch Zusatz von Ammoniumnitrat. Dann raucht man ab, glüht, wägt nach dem Erkalten als Magnesiumpyrophosphat, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, und berechnet auf mg/1 MgO.

$$1 \text{ T. Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,3627 \text{ T. MgO.}$$

Bestimmung von gebundener Schwefelsäure (Sulfate). a) Gewichtsanalytisch. Man versetzt $\frac{1}{2}$ l des Probewassers mit Salzsäure bis

zur deutlich sauren Reaktion, dampft unter Nachgießen des verdampften Teiles in einer Porzellan- oder Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne und erhitzt noch weitere 2 Std. auf dem stark siedenden Wasserbade zur Abscheidung der Kieselsäure. Der Rückstand wird mit wenig verdünnter heißer Salzsäure aufgenommen; dann wird filtriert und die etwa 100 ccm betragende Menge des Filtrates in der Kochhitze mit Chlorbariumlösung gefällt. Man läßt einige Std. absetzen, gibt dann zur Lösung noch gut zerkochten Filterschleim zu (wodurch stets völlig klares Filtrat erzielt wird) und filtriert über aschefreiem Filter. Das in einem Platintiegel vergluhte Bariumsulfat, BaSO_4 , wird noch mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure befeuchtet, getrocknet und abermals geglüht.

$$1 \text{ g BaSO}_4 = 0,4 \text{ g H}_2\text{SO}_4 = 0,343 \text{ g SO}_3.$$

b) Maßanalytisch. Man neutralisiert 200 ccm des Wassers gegen Methylorange mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure und entfernt die Kohlensäure durch Einkochen des Wassers auf etwa zwei Drittel seines ursprünglichen Vol. Nach dem Erkalten gibt man aus einer Burette einen geringen Überschuß von $\frac{1}{10}$ n-Bariumchloridlösung (z. B. a ccm) zu, versetzt mit Phenolphthaleinlösung und titriert den Chlorbariumüberschuß mit $\frac{1}{10}$ n-Palmitatlösung (s. u. Gesamtharte des Wassers nach BLACHER S. 35) bis zur Rotfärbung zurück (Verbrauch z. B. b ccm). Bei der Berechnung hat man den für die Harte von 200 ccm Wasser beanspruchten Palmitatverbrauch (z. B. c ccm $\frac{1}{10}$ n-Palmitatlösung) noch abzuziehen [$a - (b - c)$]. Die Chlorbariumlösung ist auf die Palmitatlösung einzustellen. Je 1 ccm verbrauchte $\frac{1}{10}$ n-Palmitatlösung entspricht 0,004 g SO_3 , oder im vorliegenden Falle sind in den 200 ccm Wasser enthalten: [$a - (b - c)$] \times 0,004 g SO_3 .

Unlösliches. Bei truben oder unklaren Wassern werden die Schwebeteilchen bestimmt, indem man 1 l Wasser oder bei geringen Mengen Schwebeteilchen größere Wassermengen durch einen Goochtiegel filtriert, den Tiegelinhalt bei 100—102° bis zur Konstanz trocknet und wagt.

Wasserbadrückstand (Gesamtlösliches). Man verdampft 100—250 ccm des vorher filtrierten Wassers in einer gewogenen Schale (möglichst Platinschale) auf dem kochenden Wasserbade zur Trockne, trocknet den Rückstand bei 120—125° und wagt den Rückstand.

Organische Substanz. a) Titrationsverfahren. Man kocht 100 ccm des Probewassers in einem (vorher mit 20%ig Natronlauge und einer Messerspitze Kaliumpermanganat ausgekochtem) 300 ccm-Kölbchen mit 10 ccm 25%ig. Schwefelsäure und 10 ccm $\frac{1}{100}$ n-Chamaleonlösung 10 Min. vom Beginn des Kochens. Nach dem Abkühlen auf etwa 70° entfärbt man die noch rote Lösung¹ mit 10 ccm (auf die Chamaleonlösung genau eingestellter) $\frac{1}{100}$ n-Oxalsäurelösung (oder Natriumoxalatlösung) und titriert mit $\frac{1}{100}$ n-Chamaleonlösung wieder auf Rosa zurück. Die hier zuletzt verbrauchten Kubikzentimeter Chamaleonlösung entsprechen dem Chamaleonverbrauch durch 100 ccm Probewasser. Man berechnet a) auf Milligramm $\text{KMnO}_4/1$ oder auf b) Milligramm Sauerstoff im Liter, wobei 1 T. KMnO_4 zu 0,253 T. Sauerstoff gerechnet wird. 40 ccm $\frac{1}{100}$ n-Permanganatlosung werden konventionell zu 12 mg KMnO_4 , bzw. 3 mg Sauerstoff oder zu 63 mg organische Substanz gerechnet.

¹ Ist die Lösung entfärbt, so war zu wenig Permanganat zugesetzt. In diesem Falle empfiehlt es sich nicht, den Versuch mit etwa 20 ccm Permanganatlosung zu wiederholen; vielmehr das Probewasser mit dest. Wasser zu verdünnen (etwa 1:1) und dann den Versuch mit 100 ccm des verdünnten Wassers zu wiederholen.

Eisenoxydul, salpetrige Saure u. a. m. werden hierbei mitgemessen und sind zu berücksichtigen (s. d.). 1 T. FeO wird zu 0,44 T. KMnO_4 ; 1 T. N_2O_3 zu 1,66 T. KMnO_4 gerechnet.

b) Das Gluhverfahren erlaubt nur ganz oberflächliche Schätzung der organischen Substanz. Man glüht den bei 120—125° getrockneten Wasserbadrückstand über freier Flamme, wobei vorübergehende Braunung oder Schwärzung die Gegenwart von organischer Substanz anzeigt, befeuchtet mit Ammoniumcarbonatlosung, glüht nochmals gelinde und wagt. Der Gluhverlust gibt annähernd den Gehalt an organischer Substanz an und wird in mg/l berechnet.

Chloride. Maßanalytisch. Man neutralisiert 25—50—100 ccm (je nach dem Chloridgehalt) Probewasser genau mit verdünnter Schwefelsäure und titriert dann mit $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung gegen neutrales Kaliumchromat (0,5 ccm einer 10%ig. Losung auf 100 ccm Wasser) als Indikator bis zur bleibenden Braunfärbung. Je 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung = 3,545 mg Cl bzw. 5,85 mg NaCl. Bei sehr geringem Chloridgehalt zieht man auf je 100 ccm Wasser 0,2 ccm der verbrauchten Silberlösung als Korrektur ab.

Eisen. Das Eisen in natürlichen Wassern ist meist als Eisenoxydulbikarbonat vorhanden (auch in organischer Bindung). Da diese Verbindungen an der Luft leicht zersetzt werden, so muß die Bestimmung sofort in der frischen Probe ausgeführt werden, oder es muß an Ort der Wasserentnahme ein gemessener Überschuß von Salzsäure zur Untersuchungsprobe zugesetzt werden.

Qualitativer Nachweis. Ferroverbindungen geben mit Schwefelnatriumlosung sofort oder in 2—3 Min. grüngelbe bis braunschwarze Färbung. 1 mg Fe/l ist bereits im Reagensglas, 0,15 mg im Kolorimeter nachweisbar. Man löst 5 g reinstes kristallisiertes Natriumsulfid und 25 g Natriumnitrat unter Erwärmen zu 50 ccm und filtriert notigenfalls durch einen Wattebausch.

Ferriverbindungen geben mit Rhodan ammoniumlosung Rosa- bis Rotfärbung. Man versetzt 100 ccm Probewasser mit 2 ccm 10%ig. Rhodan ammoniumlosung. Mit Ferrozyankaliumlosung erzeugen Ferriverbindungen in saurer Losung Blaufärbung (Berlinerblau).

Titrimetrische Eisenbestimmung. Man verdampft 500 ccm Probewasser nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure und etwas Wasserstoffsuperoxyd zur Trockne, nimmt den Rückstand mit wenig verdünnter Salzsäure (1:10) auf und bringt die Losung in ein Becherglaschen. Nach Zusatz von etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ g Jodkalium und etwas Starkelösung wird das durch das Eisen ausgeschiedene äquivalente Jod mit $\frac{1}{100}$ n-Thiosulfatlosung, zum Schluß unter Erwärmung auf etwa 40—50°, bis zum Verschwinden der Blaufärbung titriert.

1 ccm $\frac{1}{100}$ n-Thiosulfatlosung = 0,7184 mg FeO = 0,5584 mg Fe = 0,7984 mg Fe_2O_3 .

Kolorimetrisch. Herstellung einer Ferrisalzlösung mit 0,1 mg Fe pro 1 ccm. a) Man löst 0,9 g Ferrikalialaun unter geringem Zusatz von Salzsäure zu 1000 ccm, oder b) man löst 0,100 g Ferrum metallic. pro anal. in 25 ccm Schwefelsäure 1:3 und füllt mit dest. Wasser auf 1000 ccm. Die Losungen a) bzw. b) enthalten in 1 ccm = 0,1 mg Fe. — **Ausführung.** Man versetzt 100 ccm des Probewassers mit 3 ccm eisenfreier konz. Salzsäure und 0,3 ccm 3%ig. Wasserstoffsuperoxyd, kocht zwecks Oxydation etwaiger Ferroverbindungen kurz auf, kühlt ab, bringt in den Kolorimeterzylinder I und versetzt unter Umschwenken mit 3 ccm

10%ig. Rhodankaliumlösung. Etwaiger Eisengehalt gibt sich durch Rosa- bis Rotfärbung zu erkennen. Der zweite Kolorimeterzylinder II wird in analoger Weise mit 100 ccm dest. Wasser, 3 ccm reiner konz. Salzsäure und 3 ccm 10%ig. Rhodankaliumlösung versetzt und dann vorsichtig unter Umschwenken mit der Ferrisalzlösung titriert, bis die gleiche Rosa- bis Rotfärbung auftritt wie im Zylinder I. Jedes verbrauchte Kubikzentimeter Ferrisalzlösung entspricht dann je 0,1 mg Fe in den angewandten 100 ccm des Probewassers.

Bei zu geringen Eisengehalten ist das Wasser vorher einzuengen, z. B. 500 oder 200 ccm auf 100 ccm; bei Eisengehalten über 10—15 mg/l Fe ist das Wasser vorher mit dest. Wasser zu verdünnen, und bei Gehalten von 150 mg/l Fe aufwärts bestimmt man den Eisengehalt zweckmäßig titrimetrisch oder gewichtsanalytisch.

Mangan. Qualitativer Nachweis. Man erhitzt 50 ccm Probe- wasser nach Zusatz von etwas Silbernitratlösung zwecks Ausfällung von Chloriden mit 5 ccm reiner 25%ig. Salpetersäure zum Sieden, setzt eine Messerspitze (etwa 0,5 g) reines Bleisuperoxyd unter Umschütteln zu, kocht 2—5 Min. und läßt absetzen. Bei Mangangehalten von mindestens 0,1 mg/l Mn entsteht durch Bildung von Permanganat rotviolette Färbung. Diese Schnellreaktion mit Bleisuperoxyd soll aber nicht so zuverlässig sein wie die Oxydation mit Ammoniumpersulfat. In diesem Falle versetzt man statt mit Bleisuperoxyd das Wasser mit 1 g Ammoniumpersulfat und erwärmt $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade oder Sandbade. Bei Mangangehalten tritt dann die gleiche Violettfärbung auf. Bei geringeren Gehalten ist das Wasser vorher einzuengen (s. w. u.). Hoher Chloridgehalt wirkt störend.

Kolorimetrisch. Bei den meist nur minimalen Mangangehalten verdampft man zweckmäßig 500 ccm Wasser, versetzt den Rückstand mit etwas überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, nimmt mit warmem Wasser auf, filtriert, engt auf 50 ccm ein und versetzt mit 2 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung und 1 g Ammoniumpersulfat (statt des weniger zuverlässigen Bleisuperoxydes). Nun erwärmt man noch $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Std. auf dem Wasserbade, wodurch etwa vorhandenes Mangan zu Permanganat oxydiert wird und die Lösung eine entsprechende Permanganatfärbung annimmt. Zur Feststellung der Manganmenge genügt es im allgemeinen, die Lösung in einen Kolorimeterzylinder überzuführen und sie mit einer Lösung zu vergleichen, die in einem zweiten Zylinder durch Zutropfen von $\frac{1}{100}$ n-Permanganatlösung zu der gleichen Menge Wasser erhalten wird, wie sie sich im Zylinder I befindet. Der Mangangehalt ergibt sich unmittelbar aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{100}$ n-Permanganatlösung.

Je 1 ccm $\frac{1}{100}$ n-Permanganatlösung = 0,142 mg MnO = 0,110 mg Mn.

Salpetrige Säure. a) Metaphenylendiamin-Reagens. Man löst 1 g reines Metaphenylendiamin in 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure, ergänzt mit Wasser zu 200 ccm und bewahrt vor Luft und Licht geschützt in braunem Tropfglas. Das Reagens erzeugt mit salpetriger Säure braunlichgelbe Färbung; gefärbte Wässer müssen deshalb vorher entfärbt werden. Die Reaktion wird ausgeführt, indem man zu 100 ccm des Wassers 1 ccm verdünnte Schwefelsäure (etwa 20—25 %ig.) und 1 ccm

des Reagens gibt. Die Reaktion tritt je nach Gehalt an salpetriger Säure sofort oder innerhalb 5 Min. auf (goldgelbe, bräunlichgelbe, braune bis rötliche Färbung). Große Mengen Ferriverbindungen verursachen auch geringe Gelbfärbung; organische Substanzen und oxydierende Stoffe stören nicht.

b) Nitrit-Reagens nach GRIESS-CASARES. Dieses Reagens ist eine Modifikation des GRIESSschen Reagens in trockener Form nach Vorschlag von CASARES¹ und wird bereitet durch Mischung von 3 T. Sulfanilsäure und 1 T. α -Naphthylamin. Zu Tabletten geformt, kommt das Reagens unter obiger Bezeichnung in den Handel. Es dient unmittelbar (ohne Säurezusatz) zum Nachweis von salpetriger Säure, und zwar wird noch 0,01 mg N_2O_3 in 1 l Wasser deutlich nachgewiesen. Man versetzt das Wasser mit einer erbsengroßen Tablette des Reagens und wartet 2—3 Min. Bei Gegenwart von salpetriger Säure entsteht deutliche Rotfärbung.

c) Jodzinkstärkelösung liefert Blaufärbung mit salpetriger Säure, bietet aber gegenüber dem vorstehenden Reagens keinerlei Vorteile: Die Bereitung ist unbequemer, die Anzeige nicht scharfer, und die Reaktion wird gestört durch oxydierende Substanzen (Hypochlorite, Peroxyde, Ferriverbindungen u. a.).

Herstellung. Man löst 4 g lösliche Stärke und 20 g Chlorzink in 100 ccm siedendem Wasser, fügt der erkalteten Lösung die farblose, durch Erwärmen von 1 g Zinkfeile und 2 g Jod in 10 ccm Wasser frisch bereitete Lösung zu, ergänzt zu 1000 ccm und filtriert. — Ein $\frac{3}{4}$ Reagensglas der Wasserprobe wird mit 3 bis 5 Tropfen 25%ig. Phosphorsäure angesäuert und dann mit 10—12 Tropfen der obigen Jodzinkstärkelösung versetzt. Salpetrige Säure liefert sofort oder innerhalb 5 Min. Blaufärbung. 0,05 mg/l N_2O_3 sind so noch nachweisbar.

d) Kolorimetrisch. Vergleichsweise mit Nitritlösung von bekanntem Gehalt, z. B. 0,01 mg/ccm N_2O_3 . Bei Gehalten über 0,5 mg/l N_2O_3 ist das Wasser entsprechend zu verdünnen. Man gibt 100 ccm des Wassers in das Kolorimetergefäß und setzt 1 ccm Schwefelsäure (etwa 25%ig.) und 1 ccm des obigen Phenylendiamin-Reagens zu. Die aufgetretene Gelbfärbung wird mit der Färbung verglichen, die mit bekannter Nitritmenge erzeugt worden ist. Entsprechend wird mit Jodzinkstärkelösung oder mit dem GRIESS-CASARESSchen Reagens gearbeitet.

Salpetersäure. Qualitativer Nachweis mit Diphenylamin. Man versetzt einerseits 1 ccm des Probewassers mit 3 ccm konz. reiner Schwefelsäure im absolut reinen Reagensglas und löst andererseits ein Kriställchen Diphenylamin von Stecknadelkopfgröße in einem angefeuchteten Reagensglas mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure. Von letzterer gibt man etwas zu der noch heißen Schwefelsäure-Wassermischung hinzu, worauf bei Gegenwart von Salpetersäure sofort tiefblaue Färbung auftritt. Die Reaktion ist äußerst empfindlich, und es sind deshalb gut gereinigte Gefäße zu verwenden. Zur kolorimetrischen Bestimmung ist diese Reaktion nicht brauchbar. Notfalls bedient man sich der Bestimmung mit Brucinschwefelsäure.

Quantitative Bestimmung. Eine solche kommt in der Regel nicht in Betracht. Bei größeren Salpetersäuremengen bediente man sich früher der Indigo-Titrationsmethode. Wegen der Umständlichkeit fuhr man heute lieber die Nitron-Methode wie folgt aus. Man versetzt 100 ccm des Wassers mit etwa 15 Tropfen 10%ig. Schwefelsäure, erhitzt fast zum Sieden und versetzt alsdann mit 10 ccm

¹ CASARES: Chemiker-Ztg. 1936, S. 897.

einer 10%ig. Lösung von Nitron (Mol.-Gew. 312, $C_{20}H_{16}N_4$) in 5%ig. Essigsäure. Das schwerlösliche Nitronnitrat (Mol.-Gew. = 375) fällt in dünnen, seiden-glänzenden Nadelchen aus und wird nach 1 stündiger Kühlung in kaltem Wasser über einen gewogenen NEUBAUER-Tiegel abfiltriert und nach Trocknung bei 105 bis 110° gewogen.

1 T. Nitronnitrat (Mol.-Gew. 375) = 0,168 T. HNO_3 = 0,14464 T. N_2O_5 .

Sauerstoff im Wasser. Das WINKLERSche Verfahren beruht darauf, daß der in einem bestimmten Vol. Wasser enthaltene Sauerstoff in einer gemessenen Menge Manganosalzlosung Manganihydrat bildet und dieses eine äquivalente Menge Jod freimacht, das mit Thiosulfat titriert wird.

Ausführung. Man füllt eine 250 ccm fassende, sehr gut schließende Glasstopselflasche (deren Vol. vorher durch Wagung des Wasserninhaltes genau festgestellt ist) nach Verdrängung der Luft mit dem Probewasser bis zum obersten Rand, füllt dann mit einer genau justierten, engrohrigen Pipette von 1 ccm Inhalt, die nahe bis an den Boden des Gefäßes reicht, 1 ccm Jodkalium-Natronlauge (1 g reinstes, nitritfreies Natriumhydroxyd + 2 ccm Wasser + 0,2 g Jodkalium), dann 1 ccm Manganchlorurlosung (4 g reinstes, eisenfreies, kristallisiertes Manganchlorur, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, in 10 ccm Wasser) ein, verschließt die Flasche luftblasenfrei, mischt den Inhalt durch mehrmaliges Wenden der Flasche und laßt den Niederschlag absetzen. Dann gibt man aus einer langrohrigen Pipette etwa 5 ccm rauchende Salzsäure zu, verschließt die Flasche und mischt den Inhalt, wobei sich der Niederschlag schnell lost und man dann einen aliquoten Teil der von ausgeschiedenem Jod gelb gefärbten Flüssigkeit mit $\frac{1}{100}$ n-Thiosulfatlosung titriert.

1 ccm verbrauchte $\frac{1}{100}$ n-Thiosulfatlosung = 0,055825 ccm Sauerstoff (bei 0° und 760 mm).

Salpetrige Säure, Eisen und organische Substanz wirken störend und müssen gegebenenfalls gesondert bestimmt und durch Korrektur berücksichtigt werden.

Ammoniak. Nachweis mit NESSLERS Reagens. Man versetzt 100—150 ccm des Wassers mit 1 ccm konz. Sodalösung und 0,5 ccm konz. Natronlauge, gießt oder filtriert von einem etwa entstandenen Niederschlag ab und fugt 1 ccm NESSLERS Reagens hinzu. Bei Gegenwart von Ammoniak tritt gelbe, gelbrote oder rote Färbung auf. Durch kolorimetrischen Vergleich der sich ergebenden Färbung mit einer in derselben Weise behandelten Lösung von bekanntem Ammoniakgehalt laßt sich die Bestimmung auch kolorimetrisch¹ ausführen. Man verwendet z. B. eine Stammlosung von 3,147 g reinem und bei 100° getrocknetem Chlorammonium in 1 l. Diese Lösung enthält 1 mg NH_3 in 1 ccm und wird noch weiter verdünnt (50 ccm zu 1000 ccm). Diese endgültige Vergleichslösung enthält dann 0,05 mg NH_3 in 1 ccm. 0,1 mg NH_3 im Liter sind noch sicher nachweisbar. Bei Gehalten über 4 mg/l NH_3 kann der Ammoniakgehalt schon durch Destillation mit gebrannter Magnesia und nachfolgender Titration des Destillates bestimmt werden.

Herstellung des NESSLER-Reagens. Man halt sich zu diesem Zweck am besten kaufliches Quecksilberjodid vorrätig, lost hiervon 10 g in 50 ccm 10%ig. Jodkaliumlosung und gibt noch 50 ccm reinste 40%ige Natronlauge zu. — Hat man kein Quecksilberjodid vorrätig, so bereitet man sich das Reagens in wenigen Min. wie folgt. Man lost 6 g Quecksilberchlorid in 50 ccm heißem Wasser und setzt noch warm 7,4—7,5 g Jodkalium in 50 ccm Wasser hinzu. Das schwerlösliche Quecksilberjodid scheidet sich als schwerer Bodenkörper ab und wird nach dem Abkühlen, Absetzen und dreimaligem Dekantieren (mit je 20 ccm kaltem Wasser) in 5 g Jodkalium (in 50 ccm Wasser) gelöst, mit 20 g reinstem Ätznatron (in wenig Wasser gelöst) versetzt und zuletzt auf 100 ccm aufgefüllt. Man bewahrt das Reagens gut verschlossen im Dunkeln.

¹ Siehe Eisen, kolorimetrisch.

Alkalität*. Man unterscheidet a) die Gesamtalkalität des Wassers (= Methylorange-Alkalität) = MA, b) die Phenolphthalein-Alkalität = PA und die c) Ätz-Alkalität = A. Die Gesamtalkalität ist sowohl für die Natur- als auch für die alkalisch gereinigten (enthärteten) Wasser von Wichtigkeit, die beiden letzteren (PA und A) vorzugsweise für die alkalisch vorbehandelten Wasser, da sie in Naturwässern nur ausnahmsweise vorkommen (s. DIN 8103 u. 8104).

a) Die Gesamtalkalität (MA) bestimmt man, indem man 100 ccm des zu prüfenden Wassers mit Methylorangelösung versetzt und mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure vorsichtig bis zum Umschlag von Gelb nach Orange titriert. Die verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure geben unmittelbar die Gesamtalkalität MA wieder. Gesamtalkalität ist also die Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure pro 100 ccm Wasser oder Anzahl Kubikzentimeter n-Salzsäure pro Liter Wasser (ccm/l n-Salzsäure).

b) Die Phenolphthalein-Alkalität (PA) wird in gleicher Weise durch Titration von 100 ccm des Wassers mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure gegen Phenolphthalein bestimmt. Die verbrauchte Menge $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure gibt unmittelbar die Phenolphthalein-Alkalität PA wieder. Meist ist sie bei Naturwässern = 0, d. h. das Wasser rotet sich auf Zusatz von Phenolphthalein meist nicht. Nur wenn es bereits durch Zusatz von Alkalien enthärtet oder gereinigt ist, tritt Rotung ein. In solchen Fällen, wo die PA positiv ist, kann die MA nach dem Abtitrieren der PA gegen Phenolphthalein weiter gegen Methylorange bis zum Umschlag nach Orange titriert werden. Die MA entspricht dann der Summe des Verbrauchs an $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure, d. h. dem Verbrauch der Säure gegen Phenolphthalein + dem Verbrauch der Säure gegen Methylorange.

c) Die Ätzalkalität (A) kann nach der Formel: $A = 2PA - MA$ berechnet werden. Weniger genau kann man sie auch unmittelbar wie folgt bestimmen. Man versetzt, wie oben bei der PA-Bestimmung, 100 ccm des Wassers mit Phenolphthaleinlösung und darauf mit 5 ccm 10%ig. Bariumchloridlösung, schüttelt gut um und läßt einige Min. stehen. Bei vorhandener Ätzalkalität bleibt die Rotung nach dem Zusatz von Bariumchlorid bestehen, andernfalls verschwindet sie. Bleibt die Rötung bestehen, so titriert man bis zu ihrem Verschwinden mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure. Der Verbrauch an dieser gibt unmittelbar die Ätzalkalität A wieder. (Vgl. auch Kontrolle des Reinwassers, S. 40.)

Alkalitätsgrade. Durch Multiplikation der Alkalitäten (MA, PA, A) mit 2,8 werden die sog. Alkalitätsgrade erhalten (DIN 8103).

$MA \times 2,8 =$ Gesamt-Alkalitätsgrade ($^{\circ}$ MA),

$PA \times 2,8 =$ Phenolphthalein-Alkalitätsgrade ($^{\circ}$ PA),

$A \times 2,8 =$ Ätzalkalitätsgrade ($^{\circ}$ A).

Halbgebundene Kohlensäure. Die halbgebundene Kohlensäure läßt sich aus der Gesamtalkalität (MA) berechnen (s. d.). Man titriert 100 bis 250 ccm des Wassers mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure gegen Methylorange und bringt den bei einem Blindversuch mit der gleichen Menge dest. Wassers erhaltenen Saureverbrauch in Abzug. Je 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure = 4,4 mg halbgebundene Kohlensäure. Bei Anwendung von 100 ccm zur Titration enthält das Wasser demnach $10 MA \times 4,4$ mg/l halbgebundene Kohlensäure.

Freie Kohlensäure*. Nach DIN 8105 wird die freie Kohlensäure durch Titration mit Natronlauge (statt, wie sonst vielfach, mit Sodalösung) bestimmt. Man füllt mit einem bis auf den Boden reichenden Gummischlauch einen 100 ccm-Mischzylinder mit dem zu untersuchenden Wasser und läßt es etwa 10 Min. überlaufen, um das anfänglich mit der Luft in Berührung gewesene Wasser zu verdrängen. Nach Einstellung auf die Marke 100 fügt man 0,1 ccm Phenolphthaleinlösung (3,75 g Phenolphthalein in 1 l neutralisiertem Methanol) hinzu und träufelt dann aus der Bürette in den Zylinder etwas $\frac{1}{50}$ n-Natronlauge, verschließt den Mischzylinder mit dem Glasstopfen und kippt langsam um (nicht schütteln!), so daß das Wasser in drehende Bewegung kommt. Dann setzt man erneut etwas von der gleichen Natronlauge zu, verschließt den Zylinder, kippt ihn um und fährt so fort, bis die Flüssigkeit eine auch nach 5 Min. langem Stehen nicht mehr verblassende, schwache, aber deutlich rosenrote Färbung zeigt. Nach dieser Vorbestimmung kann man dann die zweite, genauere Bestimmung vornehmen, indem man gleich bei Beginn des Titrierens fast die ganze Menge Natronlauge, die beim ersten Versuch verbraucht wurde, auf einmal zur Wasserprobe gibt und die Bestimmung durch Hinzuträufeln von einigen wenigen Tropfen $\frac{1}{50}$ n-Natronlauge beendet. Diese zweite Bestimmung ist genauer als die erste, da bei der ersten etwas Kohlensäure (etwa 5% der vorhandenen) verlorengeht.

1 ccm $\frac{1}{50}$ n-Natronlauge = 0,88 mg CO₂; bei Anwendung von 100 ccm Wasser also = 8,8 mg/l Kohlensäure.

Eisenhaltiges, stark karbonathartes (etwa 25° KH) oder bei der Titration sich trübendes Wasser wird vor Ausführung der Titration a) mit 1—2 ccm gesättigter und gegen Phenolphthalein neutralisierter Seignettesalzlösung (= weinsaures Kali-Natron, 100:200 Wasser) versetzt, oder b) mit dem gleichen Vol. dest. Wassers verdünnt.

Aggressive Kohlensäure. Darunter versteht man denjenigen Anteil der gesamten freien Kohlensäure, die Mauerwerk, Eisenteile u. a. anzugreifen vermag. Sie wird zur Lösung bautechnischer Fragen mitunter ermittelt, indem festgestellt wird, wieviel Marmor eine gewisse Menge des Wassers unter konventionellen Arbeitsbedingungen zu Kalziumbikarbonat zu lösen vermag.

Härte des Wassers¹.

Die Härte des Wassers, d. h. der Gehalt des Wassers an Härtebildnern (vorzugsweise an Kalk- und Magnesiaverbindungen) wird in der Technik mit Vorliebe (außer durch Angabe analytischer Befunde) in „Härtegraden“ oder in „Graden Härte“ zum Ausdruck gebracht. Dabei unterscheidet man 1. Gesamthärte, d. i. die von den gesamten

¹ Im November 1936 sind die „Deutschen Normen“ für die Härtebestimmungen des Wassers im Beuth-Verlag, G. m. b. H., Berlin SW 19, erschienen und dort erhältlich. Wenngleich im nachstehenden auf diese Normen auch Rücksicht genommen wird, so empfiehlt es sich dennoch, im Bedarfsfalle auf die Originalbeschreibungen zurückzugreifen. Nachstehend werden die Normverfahren bzw. Begriffsbestimmungen mit Genehmigung des Deutschen Normenausschusses auszugswise wiedergegeben und durch ein Sternchen (*) besonders kenntlich gemacht. Die die Härtebestimmung des Wassers betreffenden, hier berücksichtigten Normblätter sind DIN 8101—8106.

Kalk- und Magnesiaverbindungen des Wassers (evtl. noch von sonstigen Härtebildnern) herrührende Härte. 2. Karbonathärte (auch temporäre oder vorübergehende Härte genannt), d. i. die von den Karbonaten und Bikarbonaten des Wassers herrührende Härte des Wassers, die im allgemeinen der an Kalk und Magnesia gebundenen Kohlensäure äquivalent ist. 3. Nichtkarbonathärte (auch Resthärte, Gipshärte, Mineralsäurehärte, permanente oder bleibende Härte genannt), d. i. die von den übrigen Kalk- und Magnesia-salzen (Sulfaten, Chloriden, Nitraten usw.) herrührende Härte.

Härtebezeichnungen. In Deutschland bedeutet 1 Härtegrad = $1^\circ \text{ dH} = 10 \text{ mg CaO im Liter Wasser} = 10 \text{ mg/l CaO}$, einschließlich der äquivalenten Menge Magnesia und etwaiger anderer Härtebildner. In Frankreich ist ein Härtegrad = $10 \text{ mg CaCO}_3 \text{ im Liter Wasser}$, also 10 mg/l CaCO_3 . In England bedeutet 1 Härtegrad = 1 Grain CaCO_3 in 1 Gallone Wasser, entsprechend 10 mg CaCO_3 in $0,71 \text{ l Wasser}$.

Es ergibt sich hieraus folgendes Umrechnungsverhältnis:

$$\begin{aligned} 1^\circ \text{ dtsh. Härte} &= 1,79^\circ \text{ frz. Härte} = 1,25^\circ \text{ engl. Härte,} \\ 1^\circ \text{ frz. Härte} &= 0,56^\circ \text{ dtsh. Härte} = 0,7^\circ \text{ engl. Härte,} \\ 1^\circ \text{ engl. Härte} &= 0,8^\circ \text{ dtsh. Härte} = 1,43^\circ \text{ frz. Härte.} \end{aligned}$$

Formelzeichen. Die Deutschen Normen 1936 haben für die verschiedenen Härtearten (s. o.) gegenüber früher¹ folgende einheitliche Symbole oder Formelzeichen festgelegt (s. DIN 8103).

Gesamthärte = **GH**, Karbonathärte = **KH**, Nichtkarbonathärte = **NKH**, 1° deutscher Härte = 1° dH oder 1° H . Die von Kalkverbindungen herrührende Härte des Wassers, die sog. Kalkhärte = **CaH**, die entsprechend von Magnesia herrührende Härte, die Magnesiahärte = **MgH**. Karbonatkalkhärte = **KH_{Ca}**, Nichtkarbonatkalkhärte = **NKH_{Ca}**, Karbonat-Magnesiahärte = **KH_{Mg}**, Nichtkarbonatmagnesiahärte = **NKH_{Mg}**. Da nachstehend immer nur von deutscher Härte gesprochen wird, bedeuten obige Symbole stillschweigend immer: **dGH**, **dKH**, **dNKH** usw.

Da die Gesamthärte aus der Summe von Karbonat- und Nichtkarbonathärte besteht, $\text{GH} = \text{KH} + \text{NKH}$, so berechnet sich die Karbonathärte als Differenz zwischen Gesamt- und Nichtkarbonathärte, $\text{KH} = \text{GH} - \text{NKH}$; ebenso berechnet sich die Nichtkarbonathärte aus der Differenz von Gesamt- und Karbonathärte, $\text{NKH} = \text{GH} - \text{KH}$.

Welcher Verlust an Seife durch die Wasserhärte entsteht, erhellt daraus, daß durch 1 cbm Wasser pro 1° GH etwa 180 g Olivenöl-Natronkernseife mit 60% Fettsäure ungenützt verlorengehen.

Berechnung der Härte. Am genauesten wird die Härte eines Wassers aus dem chemisch-analytischen Befund des Wassers, wie folgt, durch Berechnung ermittelt.

Die Kalkhärte, **CaH**, ergibt sich aus dem Kalkgehalt des Wassers (mg/l CaO), indem man die in 1 l Wasser gefundenen Milligramm Kalk durch 10 dividiert. Beispiel: 100 mg Kalk im Liter Wasser, also $100 : 10 = 10^\circ \text{ Kalkhärte} = 10^\circ \text{ CaH}$.

Die Magnesiahärte, **MgH**, des Wassers wird aus dem ermittelten Magnesiagehalt des Wassers (mg/l MgO) berechnet, indem man zuerst

¹ Frühere Formelzeichen waren unter anderem für Karbonathärte = **H_t** (temporäre Härte), für Nichtkarbonathärte = **H_p** (permanente Härte).

den Magnesiagehalt (mg/l) des Wassers durch Multiplikation mit 1,4 in die äquivalente Menge Kalk umrechnet (1 T. MgO = 1,4 T. CaO) und das Produkt durch 10 dividiert. Beispiel: 20 mg MgO im Liter Wasser. 20 mg MgO entsprechen = $20 \times 1,4 = 28$ mg CaO; durch 10 dividiert = 2,8. Die Magnesiahärtete ist also 2,8° MgH.

Die Gesamthärte entspricht der Summe von Kalk- und Magnesia-härte; im vorliegenden Beispiel $10 + 2,8 = 12,8^\circ$ GH.

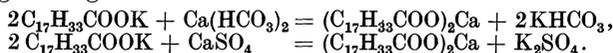
Die Karbonathärte, KH, wird aus der Gesamtalkalität oder der Methylorange-Alkalität (MA, s. S. 27) wie folgt berechnet. Je 1 ccm verbrauchter $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure bei der Alkalitätsbestimmung entspricht 2,8 mg CaO als Bikarbonat (+ äquivalente Menge MgO) in der titrierten Wassermenge. Bei Anwendung von 100 ccm Wasser sind also 2,8 mg CaO (+ äquivalente Menge MgO) als Bikarbonat in 100 ccm Wasser enthalten, d. h. das Wasser hat 2,8° Karbonathärte, KH. Die berechnete Karbonat-härte entspricht also der ermittelten Methylorange-Alkalität $\times 2,8$, d. i. sie entspricht zugleich den Gesamt-Alkalitätsgraden (s. S. 27). Weitere Umrechnung ergibt, daß bei der Titration von 100 ccm Wasser dem Verbrauch von je 0,357 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure = 1° KH entspricht.

Hierbei wird vorausgesetzt, daß das Wasser frei von Alkalibikarbonat ist. Andernfalls würde solches fälschlicherweise als Karbonathärte mitbestimmt werden, wodurch auch die Angabe für die NKH fehlerhaft sein würde, weil diese meist aus der Differenz berechnet wird: $GH - KH = NKH$. Nach P. HERRMANN¹ enthalten nämlich Grundwasser nicht selten ziemliche Mengen von Natriumbikarbonat. HERRMANN berechnet den Gehalt an Natriumbikarbonat aus der Differenz von gesamt gebundener Kohlensäure (A) und der an Hartebildner gebundenen Kohlensäure (B). $A - B =$ als Alkalibikarbonat gebundene Kohlensäure. Solche Wasser reagieren nach dem Kochen gegen Phenolphthalein alkalisch.

Die Nichtkarbonathärte, NKH, ergibt sich unmittelbar aus der Differenz von Gesamthärte und Karbonathärte, $GH - KH = NKH$ (s. a. S. 29). Ist KH ausnahmsweise größer als GH, so enthält das Wasser noch Alkalikarbonat oder Alkalihydrat, z. B. gereinigtes Wasser (s. o.)

Zur Berechnung von °CaH, °MgH, °GH, °KH, °NKH sind also im allgemeinen nur analytische Befunde erforderlichlich von: Kalkgehalt (mg/l CaO), Magnesiagehalt (mg/l MgO), Gesamtalkalität (MA) des Wassers. Bei phenolphthaleinalkalischen und atzalkalischen Wassern, die alkalisch gereinigt sind, treten Verschiebungen und Komplikationen in bezug auf die Berechnung von KH ein.

Härtebestimmung des Wassers mit Seifenlösung. Das alte Seifentitritationsverfahren nach CLARK, bzw. BOUTRON und BOUDET ist für die Zwecke der regelmäßigen Wasserkontrolle des enthärteten Betriebswassers immer noch im Gebrauch und ausreichend. Dagegen reicht es nicht aus für die genaue Berechnung der erforderlichen Wasserreinigungszusätze. Es beruht darauf, daß ein Wasser beim Schütteln mit Seifenlösung erst dann einen haltbaren Schaum liefert, wenn alle Hartebildner (Kalk, Magnesia usw.) als Kalk- oder Magnesiaseifen nach etwa folgenden Gleichungen ausgefällt sind:



¹ HERRMANN, P.: Chemiker-Ztg. 1939, S. 336.

Nach diesen Gleichungen verbrauchen 2 Mol. Seife bzw. 2 Mol. Ölsäure = 1 Mol. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ bzw. 1 Mol. CaSO_4 , bzw. 1 Mol. CaO , bzw. 1 Mol. MgO . Auf das Gewicht umgerechnet, verbrauchen $2 \times 282 = 564$ T. Ölsäure = 136 T. CaSO_4 , bzw. 56 T. CaO , bzw. 40,3 T. MgO . Hieraus geht hervor, daß 1 mg $\text{CaO} = 10,08$ mg Ölsäure bindet ($56:564 = 1:x$; $x = 10,08$). Verwendet man also eine Seifenlösung mit 10,08 g Ölsäure im Liter, so entspricht je 1 ccm dieser Seifenlösung = 1 mg CaO . 100 ccm Wasser von 10° dGH (enthaltend also 10 mg CaO in 100 ccm) wurden von dieser Seifenlösung 10 ccm verbrauchen.

In der Praxis hat sich herausgestellt, daß konz. Seifenlösungen für die Wassertitration ungeeignet sind. Früher wurde die Seifenlösung so eingestellt, daß 45 ccm derselben = 12° dGH entsprachen. In neuerer Zeit wird nach den Deutschen Normen (DIN 8106) die Seifenlösung so eingestellt, daß 40 ccm derselben = 10° dGH entsprechen. Die oben errechnete Seifenlösung von 10,08 g Ölsäure ist also noch auf das Vierfache zu verdünnen, d. h. man verwendet eine Seifenlösung mit 2,52 g Ölsäure im Liter.

Da 1 ccm n-Seifenlösung 28 mg CaO bindet, so ist eine Seifenlösung mit 10,08 g Ölsäure im Liter, von der 1 ccm = 1 mg CaO bindet = $1/28$ n-Seifenlösung, und die auf das Vierfache verdünnte Lösung mit 2,52 g Ölsäure im Liter ist eine $1/112$ n-Seifenlösung, die den Seifentitrationen der Deutschen Normen zugrunde gelegt wird.

Herstellung der Seifenlösung. Nach DIN 8106 wird die Seifenlösung, die auch im Handel fertig zu haben ist, aus Olivenöl über das Bleipflaster hergestellt und in 56%ig. Methanol gelöst.

Einfacher wird die Seifenlösung aus reiner Ölsäure wie folgt bereitet. Man löst 2,52 g 100%ig. Ölsäure (wenn nicht 100%ig, so entsprechend mehr, z. B. 2,6 oder 2,7 g) in Alkohol, neutralisiert die Lösung gegen Phenolphthalein durch langsames Zulaufenlassen von alkoholischer etwa $1/2$ n-Kalilauge und füllt diese neutrale Kaliseifenlösung mit einer Alkohol-Wassermischung (2 Vol. Alkohol:1 Vol. Wasser) oder mit 56%ig. Methanol auf 1000 ccm auf. Zum Auffüllen ist auch der billigere Isopropylalkohol empfohlen worden. Die Lösung wird in gut schließender Flasche aufbewahrt. Etwa sich im Laufe der Zeit bildende Ausscheidungen werden durch Einsetzen der fest verschlossenen Flasche in warmes Wasser beseitigt. Vor dem Gebrauch läßt man natürlich wieder auf Zimmertemperatur abkühlen.

* Einstellen der Seifenlösung gegen Bariumnitratlösung von 10° dGH. Anstatt die Seifenlösung nun (wie früher) gegen Kalklösung einzustellen, stellt man sie nach DIN 8106 gegen eine äquivalente Menge Bariumnitratlösung von 10° dGH ein. Hierzu löst man 0,4667 g bei 100° getrocknetes Bariumnitrat, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, in dest. Wasser zu 1000 ccm. Diese Lösung hat 10° dH, da 100 ccm derselben so viel Baryt enthalten, wie 10 mg Kalk entsprechen, und zwar = 46,67 mg Bariumnitrat.

Zur eigentlichen Einstellung beider Lösungen gegeneinander bringt man nun nach DIN 8104 40 ccm der Bariumnitratlösung (0,4667:1000) in einen Mischzylinder 50 Denog 51 und füllt die Seifenlösung in ein Meßrohr H Denog 1000 bis zur Fullmarke (Strich über der Nullmarke). Alsdann tropft man langsam die Seifenlösung zur Bariumnitratlösung zu und schüttelt danach jedesmal kraftig durch. Auf solche Weise wird dem Wasser so lange Seifenlösung zugesetzt, bis ein bleibender, kleinblasiger, nicht mehr knisternder Schaum entsteht. Bei magnesiareichen Wassern bildet sich schon nach Bindung der Kalkharte allein ein fester Schaum,

der aber bei weiterem Zusatz von Seifenlösung wieder verschwindet und erst nach völliger zusätzlicher Bindung auch der Magnesiahärtete bleibt. Das Aufhören des Knisterns läßt sich am besten wahrnehmen, wenn man das Ohr an das geöffnete Gefäß hält.

Die Härtegrade sind auf dem Meßrohr H Denog 1000 unmittelbar verzeichnet. Wird bei dieser Einstellung weniger Seifenlösung gebraucht, als 10° dH entspricht, so ist die Seifenlösung zu stark. Sie ist dann so weit zu verdünnen, bis zur Bildung von bleibendem Schaum bei 40 ccm Bariumnitratlösung genau eine 10° dH entsprechende Menge Seifenlösung verbraucht wird.

Einstellen der Seifenlösung gegen Gipslösung von 12° dH. Nach dem älteren Arbeitsverfahren, das heute noch vielfach im Gebrauch ist, wird die Seifenlösung nicht gegen Bariumnitratlösung von 10° dH, sondern gegen eine Gipslösung von 12° dH eingestellt, und zwar derart, daß 100 ccm Wasser von 12° H genau 45 ccm der Seifenlösung entsprechen. Man verwendet hier also eine Seifenlösung anderer Konzentration, ferner bedient man sich einer einfachen Burette sowie einer Tabelle zur Ermittlung der Härtegrade, da diese dem Seifenverbrauch nicht proportional sind (s. Tabelle S. 33).

Die Arbeitsweise ändert sich dann gegenüber dem DIN-Verfahren 8106 wie folgt. Seifenlösung: Man lost 2,7 g reiner Ölsäure (theoretisch 2,688 g) wie oben zu 1000 ccm zu alkoholischer Seifenlösung (statt 2,52 g wie oben). Gipslösung von 12° H: Man titriert 100 ccm eines klaren Kalkwassers, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, das frei von sonstigen Alkalien ist, mit $\frac{1}{5}$ n-Schwefelsäure gegen Methylorange ab und erhält so eine neutrale Gipslösung von bekanntem Gehalt, da je 1 ccm verbrauchter $\frac{1}{5}$ n-Schwefelsäure = 0,0056 g CaO in der titrierten Kalkwassermenge entspricht. Nun verdünnt man die Gipslösung derart, daß sie genau 12° dH hat, d. h., daß genau 120 mg CaO in 1000 ccm der Gipslösung enthalten sind. Beispiel: 100 ccm Kalkwasser verbrauchten zur Neutralisation = 24 ccm $\frac{1}{5}$ n-Schwefelsäure. Die titrierte Gipslösung enthielt also $24 \times 0,0056 \text{ g} = 0,1344 \text{ g}$ CaO. Sie wird auf 1120 ccm mit dest. Wasser verdünnt und enthält dann im Liter = 120 mg CaO, hat also 12° H ($1000:0,120 = x:0,1344$; $x = 1120$).

Die Einstellung der Seifen- und Gipslösung gegeneinander geschieht ähnlich wie nach DIN 8106, mit dem Unterschiede, daß hier 100 ccm Gipslösung von 12° H zur Titration verwendet werden und daß diesen 100 ccm Gipslösung genau 45 ccm der Seifenlösung entsprechen sollen. Nötigenfalls wird die Seifenlösung so weit verdünnt, daß 100 ccm Gipslösung bis zur Schaumbildung genau 45 ccm Seifenlösung verbrauchen.

Endgültige Härtebestimmung des Wassers. Nach Einstellung der Seifen- gegen Baryt- bzw. Gipslösung erfolgt die endgültige Titration des zu prüfenden Wassers a) nach dem Baryt- oder b) nach dem Gipsverfahren.

a) * Nach DIN 8104 läßt man von dem zu untersuchenden Wasser 40 ccm bei einer Härte bis 15° dH, 20 ccm bei einer Härte von $15\text{--}30^\circ$ dH, 10 ccm bei einer Härte über 30° dH in einen Mischzylinder 50 Denog 51 einlaufen und neutralisiert durch tropfenweises Zusetzen von $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure gegen Phenolphthalein. Die 20 und 10 ccm des über 15° dH harten Wassers werden mit dest. Wasser auf 40 ccm aufgefüllt. Dann läßt man von oben beschriebener Seifenlösung (s. S. 31, 2,52 g Ölsäure im Liter) aus dem Meßrohr H Denog 1000 vom Nullpunkt aus tropfenweise zulaufen und schüttelt nach jedem Zusatz kräftig durch. Auf solche Weise wird dem Wasser so lange Seifenlösung zugesetzt, bis ein bleibender kleinblasiger, nicht mehr knisternder Schaum entsteht. Das Aufhören des Knisterns läßt sich am besten wahrnehmen, wenn man das Ohr an das geöffnete Gefäß hält. Bei magnesiareichen Wässern bildet sich

schon nach Bindung der Kalkharte allein ein fester Schaum, der aber bei weiterem Zusatz von Seifenlösung wieder verschwindet und erst nach völliger zusätzlicher Bindung auch der Magnesiahärte bleibt.

Der Stand der Seifenlösung in dem senkrecht gehaltenen Meßrohr gibt die Gesamthärte unmittelbar in °dGH an. Werden 20 ccm Wasser verwendet, so sind die abgelesenen Werte mit 2, bei Verwendung von 10 ccm mit 4 zu multiplizieren.

Genauigkeitsgrenzen der Härtebestimmung. Bei Anwendung von 40 ccm Wasser beträgt die Genauigkeit der Härtebestimmung:

Bei Wassern von 0—2° dH = Genauigkeit: 0—0,2° dH,
 „ „ „ 2—12° dH = „ „ : 0,2—0,5° dH,
 „ „ „ 12 und mehr ° dH = Genauigkeit: 0,5—1° dH.

Bei Anwendung von 20 bzw. 10 ccm Untersuchungswasser verdoppeln bzw. vervierfachen sich die Schwankungen in der Genauigkeit.

b) Nach dem älteren Gipsverfahren, das vielfach noch im Gebrauch ist, verwendet man die Seifenlösung mit 2,688 g Ölsäure im Liter, mit welcher 100 ccm des zu untersuchenden Wassers titriert werden.

Man arbeitet hier im Grundsatz wie bei der Einstellung der Seifenlösung (s. S. 31); nur hat man zuerst 100 ccm des Wassers mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure gegen Phenolphthalein zu neutralisieren. Im übrigen wird das neutralisierte Wasser, wie bei dem vorgeschriebenen Barytverfahren, langsam unter Schütteln so lange mit der Seifenlösung titriert, bis ein kleinblasiger, nicht mehr knisternder Schaum entsteht, der etwa 5 Min. bestehen bleibt. Die Härte des Wassers wird schließlich nach dem Seifenverbrauch aus einer Spezialtabelle, z. B. der Tabelle von DE KONINCK, abgelesen (s. folgende Tabelle).

Tabelle von DE KONINCK.

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

Bestimmung der Gesamthärte nach WARTHA. Das Verfahren besteht darin, daß man die Hartebildner des Wassers mit einem mäßigen Überschuß von Natron-Soda-Lösung ausfällt und in der geklärten Lösung das überschüssige Alkali zurücktitriert. Man arbeitet mit Abänderungen von WINKLER und BRUHNS wie folgt.

Man neutralisiert 100 ccm des Probewassers in einem 200 ccm-Meßkolben mit $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure gegen Phenolphthalein, setzt 25 ccm einer Lösung aus gleichen Teilen $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge und $\frac{1}{10}$ n-Sodalösung (bei weichen Wassern weniger, bei sehr harten mehr als 25 ccm) zu, entfernt den größten Teil der Kohlensäure durch Schütteln, ergänzt auf 200 ccm,

schüttelt wieder gut durch, laßt einige Std. oder bis zum nächsten Tage zwecks Absetzens des Niederschlages verschlossen ruhig stehen und entnimmt 25—50 ccm der klaren überstehenden Flüssigkeit vorsichtig mit einer Pipette (WARTHA kocht einige Min. und filtriert 100 ccm zur Titration ab) und titriert in diesem aliquoten Teil das überschüssige Alkali mit $\frac{1}{10}$ n-Saure gegen Methylorange zurück. Nun berechnet man das so ermittelte überschüssige Alkali auf die Gesamtmenge des angewandten Wassers (100 ccm), zieht dieses von dem angewandten Alkali (25 ccm) ab und erhält so den Verbrauch an Natron-Soda-Lösung durch 100 ccm Wasser. Je 1 ccm verbrauchte $\frac{1}{10}$ n-Natron-Soda-Lösung durch 100 ccm Probewasser entspricht = 1° Gesamthärte (1° H).

Beispiel. Man hat 100 ccm Wasser angewandt und mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natron-Soda-Lösung versetzt, weiter auf 200 ccm aufgefüllt, 50 ccm der klaren Flüssigkeit mit einer Pipette entnommen und bei der Rücktitration 5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Saure verbraucht. 100 ccm Wasser haben demnach zur Enthärtung $25 - (4 \times 5) = 5$ ccm $\frac{1}{10}$ n-Alkali verbraucht, und die Gesamthärte des Wassers ist $5 \times 2,8 = 14^\circ$ H.

Von Wassern, bei denen sich die Härtebildner schlecht absetzen, filtriert man nach WARTHA lieber zwecks Zeitersparnis einen aliquoten Teil. Da Kalziumkarbonat und Magnesiahydrat in Salzlosungen nicht ganz unlöslich sind, erhält man im Mittel um $0,4^\circ$ H zu hohe Werte. Dieser Betrag kann als Löslichkeitskorrektur von der ermittelten Härte in Abzug gebracht werden.

Bestimmung der Magnesiaihärte nach PFEIFER. Das Verfahren besteht darin, daß man die Magnesia nach Austreibung der Kohlensäure durch einen Überschuß von genau gemessenem und titriertem Kalkwasser ausfällt (wobei die Kalksalze ungefällt bleiben) und das überschüssige Kalkwasser in einem aliquoten Teil des Filtrats zurucktitriert.

Man neutralisiert 250 ccm Probewasser in einem 500 ccm-Meßkolben mit $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure gegen Phenolphthalein, kocht zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure 15—20 Min., versetzt mit genau gemessenem Quantum (das der doppelten Menge der ermittelten Gesamthärte entspricht) genau titrierten Kalkwassers, kocht schnell auf, verschließt den Kolben mit einem Kautschukstopfen, laßt abkühlen und ergänzt mit ausgekochtem dest. Wasser bis zur Marke (500 ccm). Nun filtriert man unter Verwerfung der ersten 150 ccm des Filtrats 200 ccm durch ein geeignetes Filter (z. B. Schleicher & Schüll Nr. 605) und titriert in diesen 200 ccm das überschüssige Kalkwasser mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure zurück. Da die Kalksalze durch Kalkwasser nicht gefällt werden, ist das verbrauchte Alkali (Kalkwasser) nur zur Fällung der Magnesia-salze verbraucht worden. Je 1 ccm verbrauchte $\frac{1}{10}$ n-Kalklauge = 2,018 mg MgO oder 2,8 mg (der Magnesia aequivalentes) CaO (da die titrierten 200 ccm des Filtrates = 100 ccm Originalwasser entsprechen), also $2,8^\circ$ Magnesiaihärte.

Gesamt-, Kalk- und Magnesiaihärte (nach PFEIFER, BLACHER, BASCH). Anstatt nach beschriebenem Verfahren die Gesamt- und Magnesiaihärte einzeln zu bestimmen, können diese Werte auch gleichzeitig ermittelt werden. Das von PFEIFER, BLACHER und BASCH ausgearbeitete Verfahren besteht darin, daß man die Härtebildner mit einem gemessenen Überschuß von Natron-Soda-Lösung ausfällt und in dem Filtrate das überschüssige Ätznatron einerseits und die überschüssige Soda andererseits gesondert ermittelt. Der Verbrauch an Soda entspricht dann dem

Kalkgehalt, während der Verbrauch an Ätznatron dem Magnesiumgehalt entspricht. Sinngemäß entspricht natürlich der Gesamtverbrauch an Alkali der Gesamtharte. Das Verfahren soll eine Genauigkeit bis auf $0,5-1^{\circ}$ H haben.

Man neutralisiert 250 ccm Probewasser in einem Erlenmeyerkolben mit $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure gegen Phenolphthalein, kocht zur Vertreibung der Kohlensäure 15—20 Min., versetzt mit gemessenem, ziemlichem Überschuß (meist werden 100 ccm angemessen sein) von $\frac{1}{10}$ n-Natron-Soda-Lösung (gleiche Vol. $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge und $\frac{1}{10}$ n-Sodalösung), kocht, kühlt ab, füllt in einem Meßkolben auf 500 ccm auf und filtriert. In einem aliquoten Teil des Filtrates (nach Verwerfung der ersten 100 ccm) wird nun im überschüssigen Alkali das Ätznatron und die Soda gesondert bestimmt und hieraus, wie oben beschrieben, Gesamthärte (1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Gesamtlauge von 100 ccm Wasser verbraucht = $2,8^{\circ}$ H), Kalkharte (1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Sodalösung von 100 ccm Wasser verbraucht = $2,8^{\circ}$ Kalkharte) und Magnesiaharte (1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge von 100 ccm Wasser verbraucht = $2,8^{\circ}$ Magnesiaharte) berechnet.

Die eigentliche Bestimmung von Ätznatron und Soda im Alkalüberschuß kann nach zweierlei Verfahren ausgeführt werden. a) Man ermittelt in einem aliquoten Teil des Filtrates unter gleichzeitiger Anwendung von Phenolphthalein und Methylorange das Ätznatron und die Soda durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n-Saure (s. a. S. 5—6). Wenn alles Ätzalkali verbraucht ist und die Soda in Bikarbonat übergeführt ist (Punkt 1: NaOH + Hälfte des Na_2CO_3), tritt Entfärbung des Phenolphthaleins ein; wenn dann beim Weitertitrieren alles Bikarbonat umgesetzt ist, tritt Rotung des Methylorange ein (Punkt 1—2: Hälfte der Soda). b) Man titriert einen aliquoten Teil des Filtrats mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure gegen Methylorange und erhält so das überschüssige Gesamtalkali ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$). In einem anderen aliquoten Teil des Filtrates fällt man die Soda mit Bariumchloridlösung als Bariumkarbonat und titriert das Ätznatron ohne zu filtrieren vorsichtig gegen Phenolphthalein ab. Man kann auch erst das Ätznatron gegen Phenolphthalein und dann in der gleichen Lösung das Bariumkarbonat (entsprechend dem Sodagehalt) gegen Methylorange vorsichtig austitrieren. Auch kann man das Bariumkarbonat erst durch Filtration entfernen und im Filtrat das Ätznatron titrieren; doch muß dann das Filter erschöpfend mit heißem Wasser ausgewaschen werden.

Gesamthärte mit Kaliumpalmitat nach BLACHER. Das Verfahren besteht darin, daß man das neutralisierte Probewasser mit $\frac{1}{10}$ n-Kaliumpalmitatlösung titriert, wobei ein Überschuß von Palmitatlösung durch Phenolphthalein angezeigt wird. Dieses Verfahren gibt von allen Titrationmethoden die genauesten und der gewichtsanalytischen Bestimmung am nächsten kommende Ergebnisse. Wässer über 40° H sind vorher entsprechend mit dest. Wasser zu verdünnen.

Herstellung der $\frac{1}{10}$ n-Kaliumpalmitatlösung. Man löst 25,6 g reine Palmitinsäure in 400 ccm 90%ig. Alkohol (auch kann denaturierter Spiritus verwendet werden) und 250 g Glycerin, neutralisiert genau mit alkoholischem Kali gegen Phenolphthalein und bringt mit 90%ig. Alkohol (evtl. denaturiertem Spiritus) auf 1000 ccm. Diese Lösung braucht nicht weiter eingestellt zu werden und ist titerfest. Nötigenfalls stellt man die Palmitatlösung noch mit einer Chlorkalzium- oder Chlorbariumlösung von 10° H od. dgl. genau ein.

Ausführung der Bestimmung. Man neutralisiert 100 ccm Probewasser mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure gegen Methylorange (besser soll ein Tropfen 1%ige Dimethylamidoazobenzollösung sein, die dann beim Neutralpunkt

eine rötlichviolette Färbung zeigt), kocht zur Vertreibung der Hauptmenge der Kohlensäure 10 Min., kühlt rasch ab, setzt 1 ccm 1%ig. alkoholische Phenolphthaleinlösung zu, dann $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge bis zur beginnenden Rosafärbung und weiter einen Tropfen $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rosafärbung. Nun titriert man das Wasser mit der $\frac{1}{10}$ n-Palmitatlösung unter Umschütteln bis zur deutlichen und bleibenden Rotfärbung. Je 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Palmitatlösung = 2,8 mg CaO = 2,8° GH.

Magnesiahärte nach dem Palmitatverfahren. Das Verfahren besteht darin, daß man im Wasser zuerst die Kalksalze mit Natriumoxalat ausfällt und dann im entkalkten Wasser die Magnesia mit Palmitatlösung, wie oben beschrieben, titriert.

Man neutralisiert 100 ccm (bei sehr magnesiaarmen Wässern 200 ccm oder mehr) Probewasser mit $\frac{1}{10}$ n-Salz- oder Schwefelsäure gegen Methylorange bis zur deutlichen Rotfärbung, kocht zur Vertreibung der Kohlensäure 10 Min., setzt 5 ccm einer gesättigten (5%ig.) Natriumoxalatlösung zu und kocht wieder 1—2 Min. Nach dem Abkühlen setzt man 1 ccm 1%ig. Phenolphthaleinlösung zu, neutralisiert mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge und beseitigt die Rosafärbung wieder durch einen Tropfen $\frac{1}{10}$ n-Säure. Nun titriert man, wie bei dem vorbeschriebenen Palmitatgrundverfahren, mit $\frac{1}{10}$ n-Kaliumpalmitatlösung unter Umschütteln bis zur deutlichen und bleibenden Rotfärbung. Je 1 ccm verbrauchte $\frac{1}{10}$ n-Palmitatlösung = 2,8° Magnesiahärte. Der Umschlag ist hier nicht so scharf wie bei dem vorbeschriebenen Grundverfahren, da die auftretende Färbung anfangs langsam verschwindet.

Wasserreinigung.

Das zu reinigende Wasser ist zunächst einer eingehenden chemischen Untersuchung zu unterziehen. Von dem Befund und der Verwendung des Wassers hängt jeweils das geeignete Reinigungsverfahren ab. Da ein Wasser aber einem häufigen Wechsel in der Zusammensetzung zu unterliegen pflegt, ist eine Reinigungsanlage laufend unter Kontrolle zu halten, ebenso auch das Kesselwasser selbst. Für die Betriebskontrolle der modernen Höchstleistungskessel sind außerdem wärmetechnische Kenntnisse und Erfahrungen notwendig.

Nachstehend sollen nur die chemischen Enthärtungsverfahren, wie sie sich aus der chemischen Analyse des Wassers ergeben, in ihren Grundsätzen umrissen werden, während die mechanischen und biologischen Verfahren, ebenso wie die Maskierung der Härtebildner in stabilen Komplexverbindungen (Meta- und Polyphosphate, Trilone, Calgon usw.) und die Reinigungsapparate selbst außerhalb der genaueren Betrachtung bleiben¹.

Kalk-Soda-Verfahren. Bei hohem Gehalt eines Rohwassers an freier Kohlensäure und überwiegendem Gehalt an Karbonatharte (KH) ist das Kalk-Soda-Verfahren zur Enthärtung besonders geeignet. Die Kohlensäure des Wassers geht hierbei, ebenso wie das Kalziumbikarbonat, in unlösliches Kalziumkarbonat über, während die Magnesiumsalze durch

¹ Hierüber siehe z. B. HEERMANN: Technologie der Textilveredelung.

den Kalk als Magnesiumhydroxyd zur Ausscheidung gelangen. Die übrige Resthärte des Wassers also Kalziumsulfat und -chlorid werden durch die Soda ebenfalls in Karbonat umgewandelt. Etwa vorhandenes Eisenbikarbonat wird durch den Kalk und Luftsauerstoff als Eisenhydroxyd gefällt. Die sich hierbei abspielenden Prozesse verlaufen im wesentlichen nach folgenden Gleichungen:

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

Die für die Enthärtung theoretisch erforderlichen Chemikalienzusätze müssen an Hand einer eingehenden Analyse des Rohwassers errechnet werden. Die einfachste Berechnung der Zusätze erfolgt nach der Formel von PFEIFER wie folgt.

Auf je 1 Mol. jeder doppelkohlensauen Verbindung (ob Kalk oder Magnesia) kommt 1 Mol. CaO, ferner auf jedes Mol. Magnesia (gleichgültig in welcher Verbindung) noch ein weiteres Mol. CaO. Außerdem kommt auf jedes Mol. Restharte NKH verursachender Verbindungen je 1 Mol. Na_2CO_3 und auf je 1 mg/l CO_2 frei noch 1,275 mg Ätzkalk.

In eine Formel gebracht, berechnen sich Kalk- und Sodazusatz¹ aus der ermittelten Karbonathärte KH und der ermittelten Nichtkarbonathärte NKH sowie dem Magnesiumgehalt (mg/l MgO) nach den Formeln:

$$\text{Kalkzusatz (mg/l CaO)} = 10 \times \text{KH} + 1,4 \text{MgO (mg/l MgO)}.$$

$$\text{Sodazusatz (mg/l Na}_2\text{CO}_3) = 18,9 \times \text{NKH}.$$

Enthalt das Wasser auch noch freie Kohlensäure, so sind bei Enthärtung in der Kälte pro 1 mg/l $\text{CO}_2 = 1,3$ mg CaO zusätzlich zuzugeben. Bei der warmen Enthärtung entfällt dieser Zusatz, da die freie Kohlensäure und teilweise auch die Bikarbonat-Kohlensäure bei der Erwärmung entweichen.

Beispiel. Analysenbefund des Rohwassers: Gesamthärte (GH) = 12°, Karbonathärte (KH) = 6°, Nichtkarbonathärte (NKH) = 6°, Magnesiumgehalt = 2 mg/l MgO. Der theoretisch erforderliche Kalkzusatz ist dann = $10 \times 6 + 1,4 \times 2 = 62,8$ mg/l CaO. Der Sodazusatz = $18,9 \times 6 = 113,4$ mg/l Na_2CO_3 .

In der Praxis nimmt man für Speisewasser einen um 20—50% über den errechneten Wert hinausgehenden Betrag an Soda (erforderliche Alkalität des Speisewassers), während ein Überschuß an Ätzkalk zu vermeiden ist. Für Betriebswasser ist oft möglichst neutrales Wasser, also ohne Sodaüberschuß, wünschenswert. Je höher die Temperatur im Reiniger, um so weiter geht die Enthärtung. Bei 50—60° C verbleibt meist noch eine Härte von 3—4° im Wasser, während man bei 90° C auf 0,5—1° herunterkommen kann.

Bei Wassern, die nur sehr geringe Magnesiummengen aufweisen und dabei die Kalksalze hauptsächlich als Resthärte enthalten, kann auch die alleinige Anwendung von Soda zu einem befriedigenden Ergebnis führen, falls nicht allzu weitgehende Reinigung erforderlich ist. Bei einem Kesseldruck von 15 atu spaltet sich nämlich die Soda zu 65% in Ätznatron und Kohlensäure, wobei die entstandene Natronlauge die Magnesiumsalze als Hydroxyd fällt.

Ätznatronverfahren. Die Reinigungsverfahren mit Ätznatron können je nach der Zusammensetzung des Rohwassers 1. ein reines Ätznatron-

¹ Samtliche Angaben über Reinigungszusätze und Wassergehalte sind nachstehend in Milligramm pro Liter Wasser (mg/l) angegeben.

verfahren, 2. ein Ätznatron-Soda-Verfahren und 3. ein Ätznatron-Kalk-Verfahren sein. Jeweils treten 80 T. Ätznatron an Stelle von 106 T. Soda + 56 T. Kalk. Berechnen sich also nach der PFEIFERSchen Formel zur Reinigung des Wassers genau 106 T. Soda + 56 T. Kalk, so treten dafür 80 T. Ätznatron ein, und wir haben die reine Ätznatronreinigung. Berechnen sich aber auf 106 T. Soda weniger als 56 T. Kalk, so ist der überschießende Teil Soda als Soda zuzusetzen, und wir haben die Ätznatron-Soda-Reinigung, und wenn schließlich auf 106 T. Soda mehr als 56 T. Kalk zu geben sind, so ist der überschießende Teil Kalk als Kalk zuzusetzen, und wir haben die Ätznatron-Kalk-Reinigung.

Bei diesem Verfahren bildet sich Soda aus Kalziumbikarbonat und Ätznatron. Diese gebildete Soda steht dann weiter zur Ausscheidung der Resthärte zur Verfügung. Der Vorgang spielt sich also in zwei Phasen ab:

1. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{NaOH} = \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.
 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + 4\text{NaOH} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.
 $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$ (Sulfate analog).
2. $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl}$ (Sulfate analog).

Beispiele. 1. Nach der PFEIFERSchen Formel sind zur Reinigung eines Wassers errechnet worden: 201,4 mg Soda + 161,8 mg CaO. Man ersetzt 201,4 mg Soda und 106,4 mg Kalk durch 152 mg Ätznatron und gibt den Rest des Kalks 161,8 — 106,4 = 55,4 mg als Kalk zu. 2. Man hat zur Reinigung errechnet: 201,4 mg Soda + 80,5 mg Kalk. Man ersetzt 80,5 mg Kalk und 152,4 mg Soda durch 115 mg Ätznatron und gibt den Sodarest 201,4 — 152,4 = 49 mg als Soda zu.

Barytverfahren. Das Barytverfahren wird in der Praxis nur selten durchgeführt. Handelt es sich um die Enthärtung außergewöhnlich sulfatreicher Wasser, dann ist seine Anwendung bisweilen zweckmäßig, da es in diesem Falle die sonst eintretende zu starke Anreicherung des Kesselwassers mit Natriumsulfat verhindert. Bei Anwendung von Bariumkarbonat verläuft der Prozeß nach folgender Gleichung: $\text{BaCO}_3 + \text{CaSO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{CaCO}_3$. Die Fällung geht nur langsam vor sich.

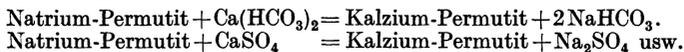
Phosphatverfahren. Neuerdings ist das Phosphatverfahren stark in Anwendung gekommen, und zwar bei Hochdruckkesseln, weil hier die Soda in Natronlauge und Kohlensäure gespalten wird und keine Soda zur Fällung von Gips und Kalziumchlorid zur Verfügung stehen wurde. Da nun Phosphat (Trinatriumphosphat) ähnlich wie Soda gipsfallend wirkt, aber nicht gespalten wird (also auch bei höchsten Drucken im Kessel seine Wirkung behält), so ist bei Kesseln mit hohem Druck Phosphat der Soda in dieser Hinsicht überlegen. Ein weiterer Vorzug des Phosphatverfahrens ist, daß schon ein geringer Phosphatüberschuß genügt, und daß die Abscheidung durch Phosphat schneller vor sich geht als durch Soda. Da aber der Phosphatpreis sehr hoch ist, so kommt dies Verfahren mehr als Nachenthartungsmittel in Frage. Ein Phosphatüberschuß im Kessel verhindert, ähnlich wie Soda, die Bildung von Kesselstein. Schon bei einem Überschuß von nur 20 mg/l P_2O_5 scheidet sich die Resthärte des Speisewassers im Kessel schlammartig und nicht in Form von Kesselstein aus. Trinatriumphosphat wird auch zur Beseitigung von altem Kesselstein benutzt. Außer Trinatriumphosphat wird auch das Natriummetaphosphat (NaPO_3) verwendet. Es liefert ein komplexes Natrium-Kalzium-Metaphosphat, das in Lösung bleibt.

Sauerstoffbeseitigung. Der Sauerstoff kann durch mechanische (Verrieselung), thermische (Erhitzung auf 100° C) oder durch chemische Verfahren aus dem Wasser entfernt werden. Die chemische Entgasung arbeitet mit Filtern aus Eisenspänen, die sich aber schnell mit einer Oxydschicht überziehen und dann unwirksam werden und deshalb unzuverlässig sind. Zweckmäßiger ist ein Zusatz von Natriumsulfit zum Wasser, doch ist der Preis recht hoch. Deshalb soll die Hauptmenge Sauerstoff immer erst durch Vorreinigung mechanisch oder thermisch entfernt werden. Die Verhinderung der Neuaufnahme von Sauerstoff durch das Wasser (z. B. durch das Pumpwerk) ist meist sehr schwierig.

Auf die systematische **Eisen-** und **Manganbeseitigung**, die sich bereits zu einem großen Teil in der alkalischen oder Basenaustauschreinigung vollzieht und im übrigen auf dem Wege der Verrieselung in Gegenwart von Sauerstoffüberträgern vorgenommen wird, kann hier nicht näher eingegangen werden.

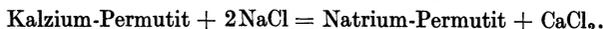
Basenaustauschverfahren. Auf ganz anderer Grundlage als die vorbesprochenen Reinigungsverfahren beruhen die Basenaustauschverfahren. Hier werden dem Wasser keine Fallungsmittel zugesetzt, sondern das Wasser wird lediglich durch ein geeignetes Filter geschickt, wobei ein Ionenaustausch stattfindet, indem z. B. Kalk und Magnesia des Wassers im Filter gegen Alkali ausgetauscht werden. Außer den älteren silikatischen Austauschern (Permutit usw.) sind in neuerer Zeit Kunstharzaustauscher hinzugekommen (Wofatit).

a) Permutitverfahren. Beim Durchgang des Wassers durch die Filtermasse (Zeolith, natürliches oder künstliches Natriumaluminiumsilikat) erfolgt ein Austausch der Hartbildner des Wassers, gegen das Natrium des Zeoliths, so daß in dem enthärteten Wasser die den Kalk- und Magnesiumsalzen entsprechenden Natriumsalze auftreten, während Kalzium und Magnesium die Stelle des Natriums im Zeolith einnehmen:



Im gereinigten Wasser tritt also an Stelle der Karbonatharte das Natriumbikarbonat auf, und zwar liefert $1^\circ \text{KH} = 30 \text{ mg NaHCO}_3$, das nach dem Kochen weiterhin $19 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3$ im Liter Wasser bildet. Dieser Gehalt an Soda reichert sich in störender Weise im Kessel an. Das Kesselwasser ist nach dieser Hinsicht dauernd zu überwachen (überschüssige Alkalität) und häufiger abzulassen. Auch ist der Karbonatgehalt des Reinwassers für manche Betriebswasser störend. Im übrigen ist die Enthärtung des Wassers mit Permutit bei frischem Filter eine fast vollständige, so daß das Wasser oft bis auf 0° enthärtet werden kann.

Nach Durchgang einer bestimmten Wassermenge durch das Permutitfilter tritt Erschöpfung des Filters ein, und zwar sobald das Natrium des Zeoliths verbraucht und durch Kalk und Magnesia ersetzt ist. Bevor dieser Punkt ganz erreicht ist, arbeitet das Filter abgeschwächt, d. h. die Wirkung des Filters nimmt im Gebrauch kontinuierlich ab. Das erschöpfte Filter kann durch einfache Waschung mit Kochsalzlösung regeneriert werden, wobei der Prozeß im umgekehrten Sinne verläuft:



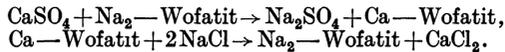
Als besondere Vorteile des Verfahrens sind zu nennen: Leichte Handhabung und meist glatte Enthärtung des Wassers. Demgegenüber werden folgende Nachteile des Verfahrens angegeben. Die Filtrationsgeschwindigkeit ist eine langsame. Es sind also große und kostspielige Apparate erforderlich. Zur Regeneration wird 6—8mal so viel Kochsalz verwendet als Kalk vom Permutit gebunden worden war. Zu hoher Chloridgehalt ist störend. Desgleichen freie Kohlensäure und die Anreicherung von Karbonat im Reinwasser. Wasser mit erheblichen Mengen Schwebstoffen führen zu einer Verschlämzung des Filters, wodurch die Leistungsfähigkeit des Filters abnimmt. Solche Wasser (vor allem Oberflächenwasser) müssen unter Umständen vorgereinigt werden. Höhere Temperaturen des Wassers sind für die Reinigung ungeeignet.

Das jetzt unter dem Namen **Neo-Permutit** im Handel befindliche Filtermaterial ist nicht mehr so empfindlich gegen kohlenensäurehaltiges Wasser wie die früher verwendeten Zeolithe und ist auch insofern

vervollkommenet, als es etwas höhere Wassertemperaturen verträgt. Wässer von etwa 35° C können noch durch Neo-Permutit enthärtet werden.

b) **Kunsthärzaustauscher.** Diese sind noch neueren Datums und sind von der I.G. in verschiedenen Marken als Wofatit in den Handel gebracht worden. Sie haben sich bereits in der Praxis hervorragend bewährt. Ihre besonderen Vorteile sind u. a.: Hohes Kalkaufnahmevermögen bei niedrigem Regenerierungsmittel-Verbrauch, große Reaktionsgeschwindigkeit und gute filtriertechnische Eigenschaften. Außer zur Wasserenthärtung dienen sie auch zur Wasserentsalzung¹.

Enthärtung und Regenerierung spielen sich ähnlich ab wie bei Permutit, z. B.:



Wasserenthärtung durch Komplexsalzbildung. Nach den bisher besprochenen Verfahren wurde das Wasser durch Entfernung der Härtebildner enthärtet. Man hat aber in neuerer Zeit auch gelernt, die Härtebildner im Wasser unschädlich zu machen, ohne sie aus dem Wasser zu entfernen. Dies geschieht durch Blockierung der Härtebildner, indem letztere zu Komplexverbindungen umgesetzt werden, die gegen Seife usw. nicht reagieren. Eines der ersten Produkte dieser Art war das Phosphatpräparat Calgon, ihm folgten die Trilone (Trilon A und B der I.G.). Diese Art der Enthärtung eignet sich vor allem für das Enthärten kleinerer Wassermengen, für das Nach-Enthärten bereits vorge-reinigten Wassers, für Spezialzwecke usw. Die genannten Produkte entfernen gleichzeitig die bereits auf der Ware niedergeschlagene Kalkseife und dienen zum Färben von empfindlichen Farbstoffen².

Kontrolle des Reinwassers. Die Reinigungsanlage und das Reinwasser sind dauernd zu überwachen. Es ist dabei darauf zu achten, daß der geforderte Reinheitsgrad und die gleichmäßige Zusammensetzung des Reinwassers gewahrt bleiben. Man prüft hauptsächlich auf erreichten Enthärtungsgrad und auf Alkalität des Wassers gegen Phenolphthalein und gegen Methylorange. Im übrigen kann man verschiedene Wege einschlagen.

a) Nach NOLL bestimmt man im Reinwasser zunächst die Gesamthärte nach dem BLACHERSchen Palmitatverfahren (s. S. 35), ferner die Karbonathärte durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure. Wird dabei die Karbonathärte höher als die Gesamthärte gefunden, so ist Alkali (Soda, Ätznatron) im Überschuß vorhanden. Wird dagegen die Gesamthärte höher gefunden, so ist die Resthärte nicht völlig zur Ausfällung gekommen. Bei gleich hoher Gesamt- und Karbonathärte besteht die Härte naturgemäß nur aus Karbonathärte. Bei der aus der Differenz von Gesamt- und Karbonathärte sich ergebenden Sodahärte entspricht je 1° = 19 mg/l Na₂CO₃. Will man sich davon überzeugen, in welcher Höhe die einzelnen Härtebildner im Reinwasser vorhanden sind, so wird die Magnesia bestimmt. Aus der Differenz von Gesamt- und Magnesiahärte ergibt sich die Kalkhärte.

¹ Näheres s. RICHTER: Melliand Textilber. 1939, S. 579.

² Näheres s. Trilon zur Wasserenthärtung. Broschüre 70956 der I.G.

b) Nach RISTENPART¹ sollen im Reinwasser drei Werte in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen: 1. P = die zur Neutralisierung von 100 ccm Reinwasser verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{28}$ n-Schwefelsäure gegen Phenolphthalein, 2. M = die zur Neutralisierung von 100 ccm Reinwasser verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{28}$ n-Schwefelsäure gegen Methylorange, 3. H = die zur Härtebestimmung von 100 ccm Reinwasser verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{28}$ n-Seifenlösung (s. S. 31). Das Verhältnis dieser drei Werte zueinander soll dann sein: 1. $P > 0,84$, 2. $M > 2P$, 3. $H < M$. Ist P größer (aber nicht viel größer) als 0,84, M größer als $2P$ und H kleiner als M , so ist nach RISTENPART immer ein brauchbares, weiches Wasser gesichert, das frei von Ätzalkalien ist und nur Spuren Soda und Kalziumkarbonat enthält und auch den höchsten Anforderungen an ein Betriebswasser der Textilindustrie genügt.

Beispiele. Ein Rohwasser von 6,5° KH und 1,5° NKH wurde unsachgemäß gereinigt und ergab bei der Nachprüfung des Reinwassers folgende Ergebnisse:

1. $P = 0,3$; $M = 5,5$; $H = 6^\circ$. Es floß zu wenig Kalkwasser und Sodalösung.
2. $P = 2$; $M = 3$; $H = 4^\circ$. Es floß zu wenig Kalkwasser.
3. $P = 0,8$; $M = 3$; $H = 5^\circ$. Es floß zu wenig Sodalösung.
4. $P = 1,8$; $M = 4,5$; $H = 2,5^\circ$. Es floß zu viel Soda.

Bei richtiger Reinigung ergaben sich die Werte: $P = 1$, $M = 3$, $H = 2,5^\circ$.

c) Nach der Anleitung der Firma Reiser prüft man das Reinwasser, weniger genau, wie folgt. Wenn das Reinwasser nach der Zugabe von Chlorbariumlösung mit Phenolphthalein Rotfärbung ergibt, so ist das Wasser atzalkalisch, und es ist zu viel Kalkwasser oder Ätznatron bei der Reinigung zugesetzt worden. Der Gehalt an Ätzalkali kann hierbei gleich titrimetrisch gemessen werden (s. a. S. 54). Ein zu großer Sodazusatz wird durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n-Saure gegen Phenolphthalein (ohne Chlorbariumzusatz) erkannt. Ein Mangel an Soda wird durch die Härtebestimmung mittels Seifenlösung (s. S. 30) erwiesen. Die drei Zahlenwerte sollen sich mit den erfahrungsmaßig festgelegten Zahlen bei normal gereinigtem Wasser decken.

Prüfung von Wasserenthärtungsmitteln. Für die Prüfung von Wasserenthärtungsmitteln oder Enthärtungsverfahren bedient man sich entweder des in Betracht kommenden Betriebswassers oder von Versuchswässern bestimmter Zusammensetzung. Die Deutschen Normen DIN 8101 und 8102 empfehlen zwei verschiedene Versuchswässer A und B, die für derartige Versuche geeignet sind.

Zusammensetzung von	Versuchswasser A	Versuchswasser B
Gesamthärte	20° GH	20° GH
Karbonathärte	10° KH _{Ca} + 5° KH _{Mg}	10° KH _{Ca}
Nichtkarbonathärte	5° NKH _{Ca}	5° NKH _{Ca} + 5° NKH _{Mg}
Freie Kohlensäure	50 mg/l	5 mg/l

* Herstellung der Wasser A und B. Für das Wasser A werden in je 1 l dest. Wasser gelöst bzw. aufgeschwemmt: 0,179 g CaCO₃, 0,036 g MgO und 0,154 g CaSO₄ · 2H₂O. Für Wasser B werden in 1 l dest. Wasser gelöst bzw. aufgeschwemmt: 0,179 g CaCO₃, 0,154 g CaSO₄ · 2H₂O und 0,218 g MgSO₄ · 7H₂O².

In jede dieser Lösungen bzw. Suspensionen für A bzw. B leitet man darauf Kohlensäure, CO₂, aus einer Bombe oder einem Kippschen Apparat ein, und zwar mit einer solchen Geschwindigkeit, daß man die aufsteigenden Blasen noch leicht zählen kann. Dies wird so lange fortgesetzt, bis die ursprünglich vorhandene Trübung infolge Umwandlung der wasserunlöslichen Karbonate in wasserlösliche

¹ RISTENPART: Das Wasser in der Textilindustrie. Leipzig: Max von Criegern.

² Das Kalziumkarbonat, CaCO₃, soll fein gefallt und rein sein, das Magnesiumoxyd (MgO) soll chemisch rein, ebenso das kristallisierte Kalziumsulfat (CaSO₄ · 2H₂O) und das Magnesiumsulfat (MgSO₄ · 7H₂O).

Karbonate verschwunden ist. Dann gießt man die mit überschüssiger CO_2 gesättigte Flüssigkeit durch ein Porzellansieb nach Art eines Regenfalles in ein genügend großes Gefäß. Das „geregnete“ Wasser wird dann auf freie Kohlensäure untersucht (s. S. 28) und das „Regnen“ so lange wiederholt, bis die für die beiden Wasser vorgeschriebenen Kohlensäuregehalte (für Wasser A = 50 m/l, für Wasser B = 5 mg/l) erreicht sind. Die letzten Abweichungen können durch Mischungen aus je einem an freier Kohlensäure zu reichen und einem zu armen Wasser jeweils gleicher Art ausgeglichen werden, gemäß der Mischungsformel:

$$r \times x + (100 - x)a = 100k.$$

Es bedeuten:

r = mg/l freie CO_2 im kohlenstoffreicheren Wasser,

a = mg/l freie CO_2 im kohlenstoffärmeren Wasser,

k = gewünschter Gehalt an Kohlensäure.

x = Anzahl Kubikzentimeter an kohlenstoffreicherem Wasser, das mit $(100 - x)$ ccm kohlenstoffärmerem Wasser gemischt werden soll.

Beispiel: $r = 60$ mg/l CO_2 ; $a = 10$ mg/l CO_2 ; $k = 50$ mg/l CO_2 . Durch Einsetzen der Zahlen in die Gleichung ergibt sich für x der Wert 80. Es sind also 80 ccm Wasser r und 20 ccm Wasser a zu mischen.

Die im Handel befindlichen Wasserenthärtungsmittel sollten heute alle obigen Deutschen Normen entsprechen. Zu solchen gehört z. B. das Kalk-Ex (Burnus G.m.b.H., Darmstadt).

Empirische Ermittlung der Reinigungszusätze. Anstatt die erforderlichen Reinigungszusätze auf Grund einer chemischen Untersuchung zu berechnen, kann man auch die ungefähren Zusätze empirisch ermitteln, indem man dem Probewasser in einer Serie von Ansätzen verschiedene, gemessene Mengen von titrierter Kalkwasser und titrierter Sodalösung zusetzt und nach erfolgter Ausfällung der Hartbildner (am besten unter Erwärkung) sowie Klärung der gereinigten Wasserproben die Gesamtkalilität (MA), die Phenolphthaleinkalilität (PA) und die Gesamthärte (GH) ermittelt. Dasjenige Wasser, das gleichzeitig die geringste MA, PA und GH aufweist, hat die richtigsten Zusätze erhalten. — Man wird dieses empirische Verfahren im allgemeinen vermeiden, da es nur sehr ungefähre Ergebnisse liefert und auch zeitraubend und umständlich ist.

Säuren.

Schwefelsäure. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 98,1$. Die am häufigsten vorkommenden Verunreinigungen der technischen Säuren sind: Sulfate, Stickstoffverbindungen, Salzsäure, schweflige Säure, Blei und Eisen. Die meisten derselben sind für Färbereizwecke belanglos außer dem Eisen. Man beschränkt sich bei der Untersuchung deshalb meist auf die Prüfung des Sauregehaltes und des Eisengehaltes, ferner auf Farblosigkeit, Klarheit und Salpetersäure¹.

Gehaltsbestimmung. a) Aräometrisch (s. Tabelle). Für die höchsten Konzentrationen ist die Spindelung unbrauchbar, da das höchste spez. Gew. der Schwefelsäure bei 97—98% (spez. Gew. 1,8415) liegt, während 100%ig. Ware nur 1,838 spindelt.

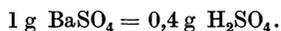
b) Azidimetrisch (Gesamtsäure). Man verdünnt etwa 25 g der Säure zu 1000 ccm und titriert 50 ccm der Lösung mit n-Natronlauge gegen Phenolphthalein.

$$1 \text{ ccm n-Natronlauge} = 0,049 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

c) Gewichtsanalytisch. (Gesamt- SO_4). Man fällt die siedendheiße verdünnte Lösung (5:1000) mit wenig überschüssigem Chlorbarium,

¹ Über Bestimmung kleiner Mengen Salpetersäure s. OSSWALD: Angew. Chem. 1936, S. 153.

laßt 15 Min. stehen, filtriert das Bariumsulfat ab, wäscht auf dem Filter gut aus und glüht unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln.



Bestimmung von Schwefelsäure in Sulfaten. Man entfernt gegebenenfalls zuerst die dreiwertigen Metalle (Eisen, Tonerde, Chrom) mit Ammoniak; auch größere Mengen Kalksalze sind störend und sollten vorher durch Fallen mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat gefällt werden. Im übrigen arbeitet man nach der Bariumchloridmethode wie oben, nur in ganz verdünnter Lösung und mit einem nur geringen Salzsäureüberschuß: Auf etwa 350—400 ccm Lösung mit etwa 0,5 g Schwefelsäure setzt man 1 g konz. Salzsäure zu, erhitzt die Lösung zum Sieden und fugt die zum Sieden erhitzte überschüssige Chlorbariumlösung in einem Guß unter Rühren zu, läßt $\frac{1}{2}$ Std. stehen, filtriert, wäscht, glüht und wägt das Bariumsulfat wie oben.

Spez. Gew. und Gehalte von Schwefelsäuren verschiedener Konzentration.

Spez. Gew. bei 15°	° Bé	Gew.-% H ₂ SO ₄	Spez. Gew. bei 15°	° Bé	Gew.-% H ₂ SO ₄	Spez. Gew. bei 15°	° Bé	Gew.-% H ₂ SO ₄
1,000	0	0,09	1,330	35,8	42,66	1,660	57,4	73,81
1,010	1,4	1,57	1,340	36,6	43,74	1,670	57,9	74,66
1,020	2,7	3,03	1,350	37,4	44,82	1,680	58,4	75,50
1,030	4,1	4,49	1,360	38,2	45,88	1,690	58,9	76,38
1,040	5,4	5,96	1,370	39,0	46,94	1,700	59,5	77,17
1,050	6,7	7,37	1,380	39,8	48,00	1,710	60,0	78,04
1,060	8,0	8,77	1,390	40,5	49,06	1,720	60,4	78,92
1,070	9,4	10,19	1,400	41,2	50,11	1,730	60,9	79,80
1,080	10,6	11,60	1,410	42,0	51,15	1,740	61,4	80,68
1,090	11,9	12,99	1,420	42,7	52,15	1,750	61,8	81,56
1,100	13,0	14,35	1,430	43,4	53,11	1,760	62,3	82,44
1,110	14,2	15,71	1,440	44,1	54,07	1,770	62,8	83,51
1,120	15,4	17,01	1,450	44,8	55,03	1,780	63,2	84,50
1,130	16,5	18,31	1,460	45,4	55,97	1,790	63,7	85,70
1,140	17,7	19,61	1,470	46,1	56,90	1,800	64,2	86,92
1,150	18,8	20,91	1,480	46,8	57,83	1,805	64,4	87,60
1,160	19,8	22,19	1,490	47,4	58,74	1,810	64,6	88,30
1,170	20,9	23,47	1,500	48,1	59,70	1,815	64,8	89,16
1,180	22,0	24,76	1,510	48,7	60,65	1,820	65,0	90,05
1,190	23,0	26,04	1,520	49,4	61,59	1,825	65,2	91,00
1,200	24,0	27,32	1,530	50,0	62,53	1,830	65,4	92,10
1,210	25,0	28,58	1,540	50,6	63,43	1,835	65,7	93,56
1,220	26,0	29,84	1,550	51,2	64,26	1,840	65,9	95,60
1,230	26,9	31,11	1,560	51,8	65,20	1,8405	—	95,95
1,240	27,9	32,28	1,570	52,4	66,09	1,8410	—	96,38
1,250	28,8	33,43	1,580	53,0	66,95	1,8415	—	97,35
1,260	29,7	34,57	1,590	53,6	67,83	1,8410	—	98,20
1,270	30,6	35,71	1,600	54,1	68,70	1,8405	—	98,52
1,280	31,5	36,87	1,610	54,7	69,56	1,8400	—	98,72
1,290	32,4	38,03	1,620	55,2	70,42	1,8395	—	98,77
1,300	33,3	39,19	1,630	55,8	71,27	1,8390	—	99,12
1,310	34,2	40,35	1,640	56,3	72,12	1,8385	—	99,31
1,320	35,0	41,50	1,650	56,9	72,96			

Salzsäure. HCl = 36,47. Die technische Säure ist meist durch freies Chlor, Eisenchlorid und organische Verbindungen gelblich gefärbt. Die

Farberei verwendet hauptsächlich die technische Saure von 19—21° Bé mit rund 30% Salzsäure. Als Verunreinigungen kommen in Betracht: Eisen, Chloride, Schwefelsäure, Sulfate; seltener freies Chlor, organische Verbindungen, Salpetersäure, schweflige Säure.

Gehaltsbestimmung.

a) Aräometrisch s. Tabelle.

b) Azidimetrisch (Gesamtsäure). Man gibt zu etwa 50—100 ccm Wasser, das mitsamt einem Wägegglas gewogen ist, etwa 10—20 g Säure, schließt das Glas gut, wägt schnell ab, verdünnt auf 200—500 ccm und titriert 50 ccm der Lösung mit n-Natronlauge gegen Phenolphthalein (oder Methylorange).

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

c) Bestimmung von Chlorid-Chlor usw. Man titriert in 10 ccm der Stammlösung (10:500) wie bei b die Gesamtsäure bis zum Neutralpunkt und titriert nun das gebildete Chlorid mit $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung gegen neutrales Kaliumchromat bis zur beginnenden Braunung (= Gesamtchlor). Von diesem Betrag zieht man die Menge der ermittelten Säure ab (b) und erhält so das Chlorid-Chlor. Voraussetzung hierbei ist, daß außer Salzsäure keine anderen freie Säuren zugegen sind.

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

Das Chloridchlor kann auch im Abdampfdruckstand mit Silberlösung bestimmt werden. Auch kann im Abdampfdruckstand freie Schwefelsäure und Sulfat ermittelt werden. Die Differenz zwischen Gesamtsäure und freier Salzsäure = fremde Säure.

Eisengehalt. Man dampft die Salzsäure auf dem Wasserbade ab und bestimmt im Rückstande das Eisen kolorimetrisch (s. u. Wasser S. 23). Der Eisengehalt darf für manche Zwecke nicht über 0,02% betragen.

Bestimmung von Chlor in Chloriden. a) Gewichtsanalytisch. Man sauert die Lösung in der Kälte schwach mit Salpetersäure an, setzt unter bestandigem Umrühren überschüssige Silbernitratlösung zu, bis sich der Niederschlag zusammengeballt hat und keine weitere Fällung mehr entsteht, erhitzt zum Sieden, läßt den Niederschlag 1 Std. im Dunkeln absetzen, filtriert durch einen Goochtiegel, trocknet bei 130° C bis zum konstanten Gewicht und wägt das Chlorsilber.

1 g AgCl = 0,2474 Cl.

Etwa vorhandene Schwermetalle werden vorher entfernt; Ferro Eisen wird vorher noch durch einige Kubikzentimeter Wasserstoffsuperoxyd oxydiert.

b) Direkte Silbertitration nach MOHR. Kleine Chloridmengen werden am besten bestimmt, indem man die Lösung neutralisiert, mit wenigen Tropfen Kaliumchromatlösung versetzt und mit $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung bis zur Bräunung titriert.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung = 0,003546 g Cl.

c) Indirekte Silbertitration nach VOLHARD. Man sauert die Lösung schwach mit Salpetersäure an, versetzt mit einigen Kubikzentimetern Eisenalaunlösung als Indikator und dann mit einem gemessenen Überschuß von $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung. Der Überschuß der Silber-

lösung wird nun mit $\frac{1}{10}$ n-Rhodan ammoniumlösung zurücktitriert. Sobald alles Silber gebunden ist, tritt die rötliche Rhodan-Eisen-Reaktion auf. Die zugesetzte Menge Silberlösung, abzüglich der verbrauchten Rhodanmenge, entspricht der zur Absättigung des Chlors verbrauchten Menge Silberlösung.

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

d) Unlösliche Chloride. Man kocht die Salze mit konz., chlorfreier Sodalösung bzw. Kali- oder Natronlauge, filtriert, neutralisiert das Filtrat und bestimmt das Chlor nach einem der vorbeschriebenen Verfahren.

Spez. Gew. und Gehalte von Salzsäure verschiedener Konzentration.

Spez Gew bei 15°	° Bé	Gew.-% HCl	Spez Gew bei 15°	° Bé	Gew.-% HCl	Spez. Gew. bei 15°	° Bé	Gew.-% HCl
1,000	0,0	0,16	1,075	10,0	15,16	1,145	18,3	28,61
1,005	0,7	1,15	1,080	10,6	16,15	1,150	18,8	29,57
1,010	1,4	2,14	1,085	11,2	17,13	1,152	19,0	29,95
1,015	2,1	3,12	1,090	11,9	18,11	1,155	19,4	30,55
1,020	2,7	4,13	1,095	12,4	19,06	1,160	19,8	31,52
1,025	3,4	5,15	1,100	13,0	20,01	1,163	20,0	32,10
1,030	4,1	6,15	1,105	13,6	20,97	1,165	20,3	32,49
1,035	4,7	7,15	1,110	14,2	21,92	1,170	20,9	33,46
1,040	5,4	8,16	1,115	14,9	22,86	1,171	21,0	33,65
1,045	6,0	9,16	1,120	15,4	23,82	1,175	21,4	34,42
1,050	6,7	10,17	1,125	16,0	24,78	1,180	22,0	35,39
1,055	7,4	11,18	1,130	16,5	25,75	1,185	22,5	36,31
1,060	8,0	12,19	1,135	17,1	26,70	1,190	23,0	37,23
1,065	8,7	13,19	1,140	17,7	27,66	1,195	23,5	38,16
1,070	9,4	14,17	1,1425	18,0	28,14	1,200	24,0	39,11

Umrechnung für Salzsäure von 20° Bé.

Einem Liter Salzsäure von 20° Bé entsprechen:

1,30 l Salzsäure 16° Bé	1,07 l Salzsäure 19° Bé	0,90 l Salzsäure 22° Bé
1,20 l „ 17° „	1,00 l „ 20° „	0,86 l „ 23° „
1,14 l „ 18° „	0,95 l „ 21° „	0,80 l „ 24° „

Salpetersäure. $\text{HNO}_3 = 63,0$. In Farbereien selten gebraucht als 35—36 gradige Ware vom spez. Gew. 1,32 und von rund 50% HNO_3 .

Gehaltsbestimmung. Man löst 25 g Saure zu 500 ccm und titriert 50 ccm der Lösung mit n-Natronlauge gegen Phenolphthalein.

1 ccm n-Natronlauge = 0,063 g HNO_3 (Gesamtsäure).

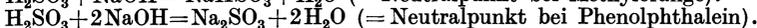
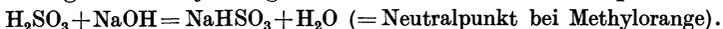
Fremde Säuren werden gesondert bestimmt und von dem Gesamtsäuregehalt in Abzug gebracht.

Schweflige Säure (Schwefeldioxyd). $\text{SO}_2 = 64,06$. Farbloses, nicht-brennbares Gas von charakteristischem, stechendem Geruch. Die gesättigte wässrige Lösung enthält bei 10° C = 10—11%, bei 20° C = 4,5% SO_2 . In wässriger Lösung oxydiert sich die schweflige Säure leicht zu Schwefelsäure und verliert infolge Verdunstung an ihrem Gehalt. Bestandiger sind die Salze (Sulfite). Die Säure kommt als flüssige Säure in Druckflaschen, für den Kleinverbrauch auch als wässrige Lösung mit einem Gehalt von 5—6% SO_2 (das „Schwefelwasser“ des Färbers) in den Handel. Als gasförmige Säure wird sie auch vom Verbraucher

durch Verbrennen von Schwefel (Schwefelkammer, Schwefelkasten) für Bleichzwecke erzeugt.

Gehaltsbestimmung. a) Aräometrisch. Ungenau, s. Tabelle.

b) Azidimetrisch (Gesamtsäure). Bei Anwendung von Methylorange ist der Neutralpunkt erreicht, wenn alle schweflige Säure in Bisulfit (NaHSO_3) übergeführt ist, bei Phenolphthalein, wenn die schweflige Säure neutrales Sulfit (Na_2SO_3) gebildet hat. Der Farbumschlag bei Methylorange ist scharfer als bei Phenolphthalein.

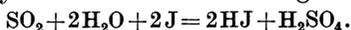


Demnach bedeutet:

1 ccm n-Natronlauge gegen Methylorange = 0,064 g SO_2 .

1 ccm n-Natronlauge gegen Phenolphthalein = 0,032 g SO_2 .

c) Jodometrisch (Gesamt- SO_2). Schweflige Säure wird durch Jod zu Schwefelsäure oxydiert nach der Gleichung:

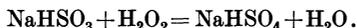


Man titriert zweckmäßig eine mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:4) versetzte, genau gemessene vorgelegte und dann weiter mit Wasser verdünnte Menge, etwa 50 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, langsam und unter stetem Rühren mit der zu prüfenden, mit ausgekochtem dest. Wasser stark verdünnten (z. B. 10:1000) schwefligen Säure, zuletzt unter Zugabe von Stärkelösung bis zur Entfärbung.

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

Wenn man umgekehrt die Jodlösung in die schweflige Säure einlaufen läßt, verläuft der Prozeß nur dann quantitativ im Sinne obiger Gleichung, wenn die schweflige Säure höchstens 0,04% SO_2 enthält. Um Verluste an schwefliger Säure zu vermeiden, kann man auch in der Weise verfahren, daß man eine bestimmte, genau gemessene Menge der Schwefligsäurelösung in eine Glasstöpselflasche einlaufen läßt, die einen Überschuß an $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung enthält. Dann titriert man den Jodüberschuß mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung zurück (s. u. Thiosulfat) und berechnet den Jodverbrauch.

d) Wasserstoffsperoxydverfahren. Man versetzt die gegen Methylorange genau neutralisierte schweflige Säure mit einer genau gemessenen Menge von überschüssigem Wasserstoffsperoxyd und titriert den Überschuß an diesem mit Permanganatlösung zurück (s. u. Wasserstoffsperoxyd). Oder man versetzt mit überschüssigem, genau neutralisiertem Wasserstoffsperoxyd und bestimmt die gebildete Schwefelsäure azidimetrisch. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Ist die schweflige Säure frei von Schwefelsäure und von Sulfaten, so kann das aus der schwefligen Säure gebildete Bisulfat auch als Bariumsulfat bestimmt werden.

Flüssige schweflige Säure. Man leitet aus dem Druckgefäß einige Gramm in einen mit verdünnter Natronlauge beschickten Absorptionsapparat, der vorher genau gewogen ist, ein, bestimmt die Gewichtszunahme des Apparates, füllt auf Vol. auf und bestimmt in einem aliquoten Teil der Lösung den Gehalt an SO_2 jodometrisch (s. a. Natriumsulfit).

Verunreinigungen. Hauptsächlich Schwefelsäure, die direkt oder im Abdampfrückstand als Bariumsulfat bestimmt wird. Im Abdampfrückstand werden auch alle nichtflüchtigen metallischen Bestandteile u. dgl. gefunden.

Spez. Gew. und Gehalt der wasserigen schwefligen Säure bei 15°.

Spez. Gew.	% SO ₂						
1,0028	0,5	1,0168	3,0	1,0302	5,5	1,0426	8,0
1,0056	1,0	1,0194	3,5	1,0328	6,0	1,0450	8,5
1,0085	1,5	1,0221	4,0	1,0353	6,5	1,0474	9,0
1,0113	2,0	1,0248	4,5	1,0377	7,0	1,0497	9,5
1,0141	2,5	1,0275	5,0	1,0401	7,5	1,0520	10,0

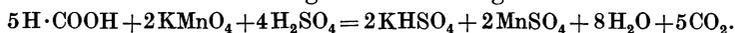
Ameisensäure. $H \cdot COOH = 46,0$. Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Siedepunkt = 99° C. Spez. Gew. = 1,227. Reaktionen: Beim Erwärmen mit Silbernitrat wird metallisches Silber, mit Quecksilberchlorid wird Quecksilberchlorur ausgeschieden. Durch konz. Schwefelsäure wird Ameisensäure zu Kohlensäure oxydiert. Die Säure kommt meist als 85—90%ig. Ware von vorzüglicher Reinheit in den Handel.

Gehaltsbestimmung. a) Araometrisch, s. Tabelle.

b) Azidimetrisch (Gesamtsäure). 20 g Säure werden zu 500 ccm in Wasser gelöst und 50 ccm der Lösung mit n-Lauge gegen Phenolphthalein titriert.

1 ccm n-Lauge = 0,046 g Ameisensäure.

c) Oxydimetrisch. Etwa 0,4 g Ameisensäure (entsprechend 10 ccm obiger Stammlösung 20:500) werden mit Schwefelsäure angesäuert und bei 60° mit $\frac{1}{5}$ n-Permanganatlösung bis zur dauernden Rötung titriert. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



1 ccm $\frac{1}{5}$ n-Permanganatlösung = 0,0046 g Ameisensäure.

Verunreinigungen. Es kommen seltener Eisen-, Kupfer- und Bleisalze als Verunreinigung vor. Der Abdampfdruckstand soll nur Spuren enthalten.

Trennung von Ameisen- und Essigsäure. Man behandelt das Säuregemisch mit einem Überschuß von Bleikarbonat, filtriert vom überschüssigen Bleikarbonat ab, dampft das Filtrat auf kleines Vol. ein und versetzt mit viel Alkohol: Das gebildete Bleiformiat bleibt ungelöst, während das Bleiazetat in Lösung geht. Man filtriert, wäscht das ungelöste Bleiformiat auf dem Filter mit Alkohol nach, trocknet und wagt.

Bestimmung von Ameisensäure in Formiaten. Man bestimmt die Ameisensäure a) nach der Destillationsmethode wie die Essigsäure in Azetaten (s. d.), b) durch Chamäleonitration wie Ameisensäure (s. o.), c) bei Alkaliformiaten durch Titration mit n-Schwefelsäure gegen Methylviolett (s. u. Azetaten).

Spez. Gew. und Gehalte von Ameisensäure bei 15°.

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

Essigsäure. $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH} = 60,0$. Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar.

Gehaltsbestimmung. a) Araometrisch. Die Essigsäure zeigt bei 43% und bei 100% das gleiche spez. Gew. von 1,0553 und bei 77—80% das höchste spez. Gew. von 1,0748. Bei der Spindelung der Säure ist deshalb Vorsicht geboten: Zeigt die Säure das spez. Gew. über 1,0553, so ist weiter durch geringe Verdünnung mit Wasser und nochmalige Spindelung zu prüfen. Nimmt das spez. Gew. ab, so war die Säure unter 77—80% (43—77%), nimmt es zu, so war sie über 77—80% (77—100%). S. Tabelle.

b) Titrimetrisch. Man löst je nach Stärke der Säure 20—50 g zu 1000 ccm und titriert 50 ccm der Lösung mit n-Lauge gegen Phenolphthalein.

1 ccm n-Lauge = 0,06 g Essigsäure (bzw. Gesamtsäure).

Bei stark gefärbten Bädern bedient man sich auch mitunter der Tüpfelungsmethode mit Lackmuspapier. Man kann auch nach MOHR mit überschüssigem, genau gewogenem Kalziumkarbonat behandeln, filtrieren, den Rückstand mit heißem Wasser waschen und das überschüssige Kalziumkarbonat mit n-Säure gegen Methylorange titrieren. Aus dem Verbrauch der Säure an Karbonat berechnet sich der Essigsäuregehalt.

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

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

Bei teerhaltigen Bädern od. dgl. wendet man die Destillationsmethode (s. w. u. Azetaten) an.

Verunreinigungen. Die synthetische Essigsäure ist fast chemisch rein. Sie wird nötigenfalls auf Aldehyde, Schwefelsäure, oxydable Stoffe und Abdampfdruckstand geprüft und soll frei von Mineralsäuren und Eisen sein. Freie Schwefelsäure findet man im Abdampfdruckstand.

Bestimmung der Essigsäure in Azetaten. a) Destillationsverfahren. Man versetzt etwa 5 g der Probe mit 50 ccm Wasser und 50 ccm Phosphorsäure (spez. Gew. 1,2) und destilliert fast bis zur Trockne in eine Vorlage. Dem Retortenrückstand setzt man noch 1—2mal 50 ccm Wasser zu und destilliert die letzten Reste Essigsäure wieder ab. Die Destillate werden vereinigt und mit n-Lauge gegen Phenolphthalein titriert. Flüchtige Säuren werden mit erfaßt.

1 ccm n-Lauge = 0,06 g Essigsäure (bzw. flüchtige Gesamtsäure).

b) Alkaliazetate. Man neutralisiert genau und titriert bei Siedehitze mit n-Schwefelsäure gegen Methylviolett bis zum Farbenumschlag nach Blaugrün.

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

Spez. Gew. und Gehalte der Essigsäure bei 15°.

Spez Gew	%	Spez Gew	%	Spez. Gew	%	Spez Gew	%
1,0007	1	1,0185	13	1,0553	43	1,0746	75
1,0022	2	1,0228	16	1,0571	45	1,0748	77—80
1,0037	3	1,0284	20	1,0615	50	1,0739	85
1,0052	4	1,0350	25	1,0653	55	1,0713	90
1,0067	5	1,0412	30	1,0685	60	1,0660	95
1,0098	7	1,0470	35	1,0712	65	1,0553	100
1,0142	10	1,0523	40	1,0733	70		

Milchsäure (Garungsmilchsaure). $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} = 90$. Kommt als gelblich gefarbte, mehr oder weniger dickflüssige, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit meist in den handelsüblichen Konzentrationen von 50, 60 und 80% Gesamtmilchsäure in den Handel.

Gehaltsbestimmung. Nach TROTMAN ist es wegen der zwei in der technischen Milchsaure vorkommenden Anhydride wichtig, daß die zu titrierende Lösung etwa $\frac{1}{10}$ normal ist. Man löst demnach etwa 18 g 50%ig. bzw. 12 g 80%ig. Milchsaure zu 1000 ccm in Wasser. Alsdann titriert man (1. Titration) 25 ccm der Lösung mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge (möglichst kohlenstofffreier) gegen Phenolphthalein bis zur bleibenden Rötung (= freie Milchsaure, Verbrauch z. B. a ccm Lauge). Nun setzt man der titrierten Lösung einen gemessenen Überschuß von etwa 30 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge zu, erwärmt 10 Min. auf siedendem Wasserbade (oder läßt eine halbe Std. kalt stehen), um das Milchsäureanhydrid zu zersetzen, fugt dann 40 ccm $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure zu, kocht zur Vertreibung der Kohlensäure und titriert (2. Titration) den Säureüberschuß mit $\frac{1}{10}$ n-Lauge wieder zurück. Der Alkaliverbrauch bei dieser 2. Titration (unter Abzug der zugesetzten 40 ccm $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure) mag b ccm $\frac{1}{10}$ n-Lauge betragen (= Anhydridgehalt). Die titrierte Menge der Lösung (25 ccm) enthält dann: $a \times 0,009$ g freie Milchsaure und $(a + b) 0,009$ g freie Milchsaure + Anhydrid; der Anhydridgehalt = $b \times 0,009$ g, als Milchsaure ausgedrückt.

Qualitativer Nachweis von Milchsaure. Milchsaure ist durch die Kristallbildung ihrer Zink- und Magnesiumsalze charakterisiert. Ferner durch die Bildung von Azetaldehyd 1. beim Erwärmen mit Schwefelsäure, 2. durch Permanganatlösung, 3. durch Bichromat und Schwefelsäure.

Ausführung der Schwefelsäurereaktion. Man verwendet verdünnte Milchsäurelösungen, nicht über 2%. 0,2 ccm einer 2%ig. Milchsäurelösung versetzt man im Reagenzglas mit 2 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 und erwärmt 2 Min. im Wasserdampfbad. Der entwickelte Aldehyd wird schon an dem Geruch erkannt. Man überzeugt sich ferner durch die Guajakol- oder Kodemprobe (s. u. Appretur auf der Faser).

Verunreinigungen. Fremde Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure (frei oder gebunden), Essigsäure, Oxalsäure, Buttersäure. Bestimmung von Sulfat und Schwefelsäure: Man fällt die Sulfate in der Originalprobe mit der 10fachen Menge 96%ig. Alkohols, läßt zur vollständigen Ausscheidung 15 Min. stehen, filtriert, vertreibt den Alkohol auf dem Wasserbade und bestimmt die freie Schwefelsäure mit Chlorbarium. Oder man bestimmt die Gesamtschwefelsäure der Probe mit Bariumchlorid und die Sulfatschwefelsäure in der Asche. Die Differenz beider Bestimmungen entspricht dann der freien Schwefelsäure. Bestimmung von Chlorid und Salzsäure: Man bestimmt den Chloridgehalt in der Asche (Chlorid-Chlor). Eine zweite Probe wird erst genau neutralisiert, dann verascht und auf Gesamtchlor untersucht (Chlorid-Chlor + freie Salzsäure). Die Differenz beider Bestimmungen entspricht dem Gehalt an freier Salzsäure. Ameisensäure in der Milchsaure wird qualitativ mit Silbernitrat oder mit Quecksilberchlorid nachgewiesen (s. a. u. Ameisensäure). Zur quantitativen Bestimmung wird die Ameisensäure durch Wasserdampfdestillation übergetrieben und im Destillat bestimmt, wobei allerdings flüchtige Säuren, wie Essigsäure, mitgemessen werden. Über den Identitätsnachweis von Milchsaure s. u. Appretur auf der Faser.

Milchsäure in Laktaten. Man oxydiert die Milchsaure nach ULZER-SEIDEL mit Permanganat zu Oxalsäure und bestimmt diese. Man kann auch nach SZEBERÉNYI die Milchsaure mit Chromsäure zu Essigsäure oxydieren, diese abdestillieren und im Destillat bestimmen.

Oxalsäure. $\text{COOH} \cdot \text{COOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} = 126,1$. 100 T. Wasser lösen bei $15^\circ = 10$ T.; in der Hitze 40 T. Saure. Ist durch ihr Reduzierungsvermögen und die Bildung des schwerlöslichen Kalksalzes ausgezeichnet. Kommt recht rein in den Handel. Verunreinigungen: Schwefelsäure, Eisen, Kupfer, Blei. Unterscheidung von Weinsäure usw. s. u. Weinsäure. Heute nur wenig gebraucht.

Gehaltsbestimmung. a) Azidimetrisch (Gesamtsäure). Man löst 20—25 g zu 500 ccm und titriert 25—50 ccm der Lösung mit n-Natronlauge gegen Phenolphthalein.

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

b) Oxydimetrisch (Oxalsäure + Oxalat). Man versetzt 20 ccm der obigen Lösung 20:500 mit 20 ccm Schwefelsäure (1:3), erwärmt auf dem Wasserbade auf etwa 70° und titriert mit $\frac{1}{2}$ n-Permanganatlösung bis zur dauernden Rotfärbung.

1 ccm $\frac{1}{2}$ n-Chamaleonlösung = 0,0315 g kristallisierte Oxalsäure.

Enthalt die Oxalsäure freie Schwefelsäure und ist sie aschefrei, so entspricht die Differenz obiger Bestimmungen $a - b =$ Schwefelsäure. Ist sie frei von Schwefelsäure und oxalathaltig, so ist $a =$ freie Oxalsäure, $b - a =$ gebundene Oxalsäure.

Bestimmung der Oxalsäure in Oxalaten. a) Oxydimetrisch wie oben. b) Gewichtsanalytisch: Man versetzt die neutrale Oxalatlösung mit einigen Tropfen Essigsäure, erhitzt zum Sieden, fällt mit kochender Chlorkalziumlösung, läßt 12 Std. stehen, filtriert, wäscht mit heißem Wasser, verbrennt naß im Platintiegel, glüht vor dem Geblase und wägt das Kalziumoxyd. Schwermetalle sind vorher zu entfernen.

56 T. CaO = 63 T. kristallisierte Oxalsäure.

Man kann auch den Kalk titrimetrisch bestimmen.

Weinsäure (Rechtsweinsäure). $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} = 150,1$. L. k. W. = 135:100. Meist als raffinierte Kristallware von guter Reinheit gebraucht. Charakterisiert durch die Schwerlöslichkeit ihres Kalk- und sauren Kaliumsalzes (Weinstein), durch ihr Reduzierungsvermögen und die Rechtsdrehung des polarisierten Lichtes (im Gegensatz zur isomeren Linksweinsäure). Verunreinigungen: Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Spuren Eisen, Blei, Kalk. Sie soll klarlöslich sein und nur Spuren Glührückstand enthalten.

Gehaltsbestimmung. a) Azidimetrisch (Gesamtsäure). Man löst 25 g zu 500 ccm und titriert 20—25 ccm der Lösung mit n-Lauge gegen Phenolphthalein.

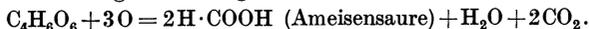
1 ccm n-Lauge = 0,075 g Weinsäure (Gesamtsäure).

Starkgefärbte Bader werden unter Umständen unter Tüpfelung auf Lackmuspapier titriert.

b) Gewichtsanalytisch (bei stark verunreinigten Waren). Man neutralisiert die Lösung mit n-Lauge, fällt mit Chlorkalziumlösung als Kalziumtartrat, filtriert, wäscht nach, trocknet, glüht vor dem Geblase und wägt das Kalziumoxyd.

1 g CaO = 2,6765 g Weinsäure.

c) Oxydimetrisch (bei kleinen Mengen). Man säuert mit Schwefelsäure an und titriert nahezu kochendheiß mit gegen reine Weinsäure eingestellter Permanganatlösung:



Qualitative Unterscheidung von Wein-, Oxal- und Zitronensäure. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure: Die Weinsäure verkohlt sofort, die Zitronensäure langsam.

Bei Zusatz von Silbernitrat zur neutralisierten Lösung: Weinsäure liefert einen Niederschlag von Silbertartrat, das in Ammoniak löslich ist; die ammoniakalische Silberlösung gibt beim Erwärmen einen Silberspiegel. Zitronensäure reagiert ähnlich, gibt aber keinen Silberspiegel.

Bei Zusatz von Chlorkalziumlösung zur genau neutralisierten Lösung: Weinsäure liefert einen Niederschlag von Kalziumtartrat. Der filtrierte und gewaschene Niederschlag lost sich in Essigsäure und (wenn karbonatfrei) in Natronlauge. Aus letzterer Lösung in Natronlauge fällt das Tartrat beim Kochen wieder aus. Kalziumoxalat fällt nicht wieder aus. Zitronensäure liefert überhaupt keinen Niederschlag von Kalziumzitat in der Kalte, wohl aber beim Aufkochen. Beim Abkühlen lost sich der Niederschlag wieder auf.

Bei der Behandlung mit Chlorkalzium und Essigsäure: Eine maßig konz. Lösung von Natriumtartrat gibt einen Niederschlag von Weinstein. Zitrone geben keinen Niederschlag.

Auf Zusatz von einem Tropfen Eisensulfat (Ferrosulfat) zu einer verdünnten Lösung von Weinsäure oder Tartrat, darauf von ein paar Tropfen Wasserstoff-superoxyd und von einem Überschuß von Natronlauge: Weinsäure liefert violette Färbung (die durch schweflige Säure verschwindet); Zitronensäure und Oxalsäure geben diese Reaktion nicht.

Bestimmung von Weinsäure in Tartraten. Man entfernt erst die Schwermetalle (z. B. das Antimon im Brechweinstein durch Schwefelwasserstoff) und fällt die Weinsäure, wie oben beschrieben, als Kalksalz.

Zitronensäure (Zitronensäure).



Farblose Kristalle, die bei 135° im Kristallwasser schmelzen. 100 T. Wasser lösen bei 15° = 133 T., bei 100° = 200 T. kristallisierte Säure. Nichtflüchtig, durch die Schwerlöslichkeit des Kalksalzes in der Hitze charakterisiert. Kommt in Kristallform und als braungefärbter technischer Zitronensaft (von 25—32%) in den Handel. Über die Unterscheidung von Zitronen-, Wein- und Oxalsäure s. u. Weinsäure.

Gehaltsbestimmung. a) Azidimetrisch (Gesamtsäure). Man löst 50 g Zitronensaft oder 20 g Kristallware zu 500 ccm und titriert 50 ccm der Lösung mit n-Lauge gegen Phenolphthalein.

1 ccm n-Lauge = 0,07 g kristallisierte Zitronensäure (Gesamtsäure).

Bei sehr stark gefärbten Saften soll man zur besseren Feststellung des Neutralpunktes eine geringere Menge zur Titration verwenden. Notigenfalls wird auch auf Lackmuspapier getüpfelt.

b) Fallungsmethoden, z. B. als zitronensäurer Kalk (bei Abwesenheit von Oxalsäure, Weinsäure und Schwefelsäure), werden in Textilbetrieben selten ausgeführt.

Ammoniumverbindungen.

Ammoniak (Salmiakgeist). $\text{NH}_3 = 17,0$. Im Handel als flüssiges Ammoniak in Druckflaschen und als wasseriges Ammoniak. Die technisch meist gebrauchte Ware ist das wasserige Ammoniak mit 25% NH_3 vom

spez. Gew. 0,91. Wegen der Flüchtigkeit des Ammoniaks nimmt der Gehalt der wässerigen Lösungen dauernd ab. Als Verunreinigungen kommen vor: Karbonat, geringe Mengen teeriger Stoffe, Alkohol, Azeton; seltener: Sulfat, Sulfid, Chlorid und Kupfer. Eine farblose Ware vom garantierten Gehalt ist für die meisten Zwecke der Färberei ausreichend. Im Abdampfrückstand werden alle nichtflüchtigen Fremdkörper gefunden.

Gehaltsbestimmung. a) Aräometrisch, s. Tabelle.

b) Alkalimetrisch (Gesamtalkali). Man löst etwa 25 g der Probe unter Vorsichtsmaßregeln (Verdunstung des Ammoniaks!) zu 500 ccm und titriert 50 ccm der Lösung mit n-Säure gegen Methylorange oder Lackmüstinktur. Phenolphthalein ist unbrauchbar.

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

Verdunstungsverluste während des Ruhrens beim Titrieren werden vermieden, wenn man die zu titrierenden 50 ccm der Stammlösung in ein Becherglas mit 50 ccm n-Schwefelsäure einlaufen läßt, den Überschuß an Säure mit n-Natronlauge zurücktitiert und den Ammoniakgehalt aus dem Säureverbrauch berechnet.

c) Kolorimetrisch (bei Spuren). Mit NESSLERs Reagens (s. u. Wasser).

Spez. Gew. von wässerigen Ammoniaklösungen bei 15°.

Spez. Gew.	% NH ₃	Spez. Gew.	% NH ₃	Spez. Gew.	% 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		

Bestimmung von Ammoniak in Ammoniumsalzen. a) Destillationsmethode. Man bringt die abgewogene Probe in einen Destillierkolben, löst in etwa 200 ccm Wasser, versetzt mit überschüssiger, vorher ausgekochter Natronlauge, destilliert, fängt das Destillat in einer mit gemessener Menge Normalsäure beschickten Vorlage auf, titriert den Überschuß mit n-Natronlauge gegen Methylorange zurück und berechnet den Ammoniakgehalt aus dem Rest bzw. dem Verbrauch an Säure durch das Destillat.

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

Von technischen Salzen verwendet man zweckmäßig $\frac{1}{10}$ Grammaquivalent Ammoniak, also etwa 1,7 g. Hierfür genügen für die Destillation 10 ccm 10%ig. Natronlauge und 25 ccm n-Schwefelsäure als Vorlage. Von stark verdünnten Bädern od. dgl. wendet man entsprechend mehr an. Für häufig vorkommende Ammoniakdestillationen bedient man sich gerne einer der vielen speziellen Ammoniak-Destillier-Vorrichtungen.

b) Verdrängungsmethode. Man versetzt 1—2 g des neutralen Salzes bzw. der neutralisierten Lösung desselben mit gemessener, über-

schussiger n-Natronlauge, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt noch 1—2mal mit Wasser auf und dampft zur Vertreibung der letzten Reste Ammoniak nochmals zur Trockne. Dann nimmt man mit Wasser auf, titriert mit n-Säure gegen Methylorange und berechnet aus dem restlichen Alkali die Menge des verflüchtigten Ammoniaks.

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

c) Kolorimetrisch (bei Spuren). Wie bei freiem Ammoniak (s. u. Wasser).

Ammoniumsälze. Die meisten Ammoniumsälze verflüchtigen sich beim Gluhen (außer Ferrozyanammonium, Ammonvanadinat u. dgl.). Man prüft im allgemeinen (außer auf Ammoniak, s. o.) auf Aussehen, Feuchtigkeitsgehalt, Klarlöslichkeit, Glührückstand; gelegentlich auch auf Eisen, Sulfat, Chlorid, Kalk u. dgl. Die wichtigsten Ammoniumsälze sind folgende.

Ammoniumsulfat. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 132,1$.

100 T. Wasser lösen Ammoniumsulfat

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

Gehalt und spez. Gew. der wasserigen Lösungen bei 19°.

Gew.-% . .	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

Ammoniumchlorid, Salmiak. $\text{NH}_4\text{Cl} = 53,5$. Kommt in Kuchen und kleinen Kristallen in den Handel. Das Salz ist hygroskopisch.

100 T. Wasser lösen Ammoniumchlorid

bei °C . . .	0	10	20	40	60	80	100	110
Gew.-T. . .	28,4	32,8	37,3	46,2	55	64	72,8	77,2

Gehalt und spez. Gew. der wasserigen Lösungen bei 15°.

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

Ammoniumkarbonat (Hirschhornsalz, flüchtiges Laugensalz). Je nach Sättigungsgrad unterscheidet man: 1. Neutrales Salz = $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2. halb-saures Salz = $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$, 3. saures Salz = $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$, 4. karbaminsaures Salz = $(\text{NH}_4)\text{CO}_2(\text{NH}_2)$. Das kaufliche kohlen-saure Ammonium, das Hirschhornsalz des Handels, steht zwischen den zwei letztgenannten: $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$. $(\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2)$ und enthält etwa 31% NH_3 . Das Salz gibt an der Luft Ammoniak ab und löst sich langsam in Wasser. Die Lösung reagiert stark alkalisch.

Gehalt und spez. Gew. der wasserigen Ammoniumkarbonatlösungen.

Gew.-% . .	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

Ammoniumazetat $\text{CH}_3 \cdot \text{COONH}_4 = 77,1$. Durch Neutralisieren von Ammoniak mit Essigsäure gewonnen. Die Lösung riecht ammoniakalisch und spaltet beim Kochen Ammoniak ab.

Rhodanammonium. $\text{NH}_4 \cdot \text{SCN} = 76,1$. Farblose, zerfließliche, an der Luft leicht sich rötende (Rhodan-Eisenbildung) Nadeln. Der Rhodangehalt wird nach dem Prinzip der VOLHARDSchen Chloridbestimmung ermittelt (s. d.): Man versetzt die Rhodanlösung mit einem Überschuß von $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung, säuert mit Salpetersäure an, versetzt mit Eisenammoniakalaunlösung als Indikator und titriert den Silberüberschuß mit $\frac{1}{10}$ n-Rhodanlösung zurück.

1 ccm verbrauchte $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung = 0,00761 g Rhodanammonium.

Der Ammoniakgehalt wird durch Destillation mit Magnesia (statt Natronlauge) ermittelt.

Vanadinsaures Ammonium. $\text{NH}_4 \cdot \text{VO}_3$. Bei diesem Salz kommt es vor allem auf den Gehalt an teurem Vanadin an. Man versetzt die Ammonvanadat-lösung mit gesättigter Chlorammoniumlösung, wobei das Ammonvanadat rein gefallt wird, während die löslichen Verunreinigungen in Lösung bleiben. Dann wird durch einen Goochtiegel filtriert, mit Chlorammonlösung nachgewaschen und gegluht. Der Gluhdruckstand besteht aus Vanadinsaureanhydrid = V_2O_5 .

Natriumverbindungen.

Ätznatron, Natriumhydroxyd, kaustische Soda. $\text{NaOH} = 40,0$. Im Handel als festes Ätznatron in eisernen Trommeln und als Natronlauge, d. i. als Lösung von Ätznatron in Wasser, meist von $38-40^\circ$ Bé. Die „Grädigkeit“ des Ätznatrons wird in Deutschland in % Na_2CO_3 , die dem vorhandenen NaOH äquivalent sind, ausgedrückt: 100% ig. Ätznatron hat demnach $132,5^\circ$. Die gute technische Ware schwankt zwischen 120° (= $90,5\%$), 125° (= $94,3\%$) und 128° (= $96,6\%$). Die englischen Grade drucken die Gesamtalkalität in % Na_2O aus, so daß 100% ig. Ware = $77,5^\circ$ engl. ist. Die französischen Grade bedeuten die zum Neutralisieren von 100 T. der Ware erforderliche Menge Schwefelsäurehydrat. Als Verunreinigungen kommen vor. Feuchtigkeit, Soda, Chloride, Sulfate, Eisen, Tonerde, Kieselsäure; seltener: Sulfid und Thiosulfat. Meist wird nur das Gesamtalkali oder der „Gesamttiter“ alkalimetrisch gegen Methylorange kontrolliert.

Gehaltsbestimmung. a) Araometrisch. Bei Natronlaugen, s. Tabelle.

b) Alkalimetrisch (Gesamtalkali, Gesamttiter). Man löst etwa 50 g der Probe in möglichst kohlenstoffreiem Wasser zu 1000 ccm und titriert 25 ccm der Lösung mit n-Saure gegen Methylorange. Soda, Silikat und Aluminat werden hierbei mitgemessen.

1 ccm n-Saure = 0,04 g $\text{NaOH} = 0,031 \text{ Na}_2\text{O}$ (Gesamtalkali).

c) Wirklicher Ätznatrongehalt. Um das bei der Bestimmung des Gesamtalkalis mitgemessene Karbonat auszuschneiden, fällt man erst in der Lösung das Karbonat mit überschüssiger Chlorbariumlösung als Bariumkarbonat und titriert das in Lösung verbliebene Natriumhydroxyd mit n-Saure gegen Phenolphthalein. Das Abfiltrieren des Bariumkarbonats ist bei flotten und geschicktem Arbeiten unnötig; nur ist zu beachten, daß auch das Bariumkarbonat langsam Saure verbraucht und daß dadurch bei längerem Zuwarten nach eingetretener Entfärbung des Phenolphthaleins in der Gesamtflotte und durch überflüssiges Weitertitrieren Fehler in der Titration entstehen können.

1 ccm n-Saure (Phenolphthalein) = 0,04 g wirkliches NaOH .

d) Sodagehalt. Da die praktisch vorkommenden Verunreinigungen durch Silikat und Aluminat (die nach b mitgemessen werden) verschwindend gering zu

sein pflegen, wird allgemein die Differenz beider Bestimmungen b—c als Sodagehalt angenommen.

1 ccm n-Saure Mehrverbrauch bei b als bei c = 0,05 g Na_2CO_3 .

Gehalt und spez. Gew. von Ätznatronlösungen bei 15°.

Spez. Gew.	° Bé	% NaOH	Spez. Gew.	° Bé	% NaOH	Spez. Gew.	° Bé	% 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. $\text{Na}_2\text{O}_2 = 78,1$. Theoretischer Gehalt an Sauerstoff = 20,51%. Wirkt stark oxydierend, indem beim Lösen in Wasser oder verdünnter Saure Wasserstoffsperoxyd gebildet wird. Die technische Ware hat meist einen Gehalt von 95—98% Na_2O_2 . Als Verunreinigungen kommen vor: Ätznatron, Soda, Spuren Eisen und Tonerde, Sulfat, Chlorid, Phosphat. Der Eisengehalt darf bei guter Ware 0,01% Fe_2O_3 nicht übersteigen.

Gehaltsbestimmung. a) Oxydimetrisch. Man wägt 0,2—0,3 g der Probe schnell ab und streut das Pulver in kleinen Portionen unter Umrühren in 300 ccm 10%ig. Schwefelsäure, wobei das Schwimmen des Pulvers auf der Saure zu vermeiden ist, und titriert mit $\frac{1}{5}$ n-Permanganatlösung bis zur bleibenden Rötung. Für stark verschmutzte Bäder (z. B. Bleichbäder) ist dies Verfahren ungeeignet.

1 ccm $\frac{1}{5}$ n-Permanganatlösung = 0,0078 g Na_2O_2 .

b) Jodometrisch (bei stark verunreinigten Bädern). Man trägt 0,2—0,3 g der Substanz in eine Lösung von 2 g Jodkalium in 200 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:20) ein und titriert das ausgeschiedene Jod nach einigen Min. mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung, zuletzt unter Zugabe von Starkelösung. Der Prozeß verläuft nach der Gleichung:



1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung = 0,0127 g J = 0,0039 g Na_2O_2 .

c) Gasometrisch. Man zersetzt die Losung unter Zusatz von etwa 0,05% eines geeigneten Katalysators (Kupfersulfat, Kobaltnitrat) und mißt den entbundenen Sauerstoff volumetrisch.

Natriumsalze. Die Natriumbase selbst wird in Textilbetrieben kaum kontrolliert, vielmehr nur der an die Base gebundene wertvollere Bestandteil. Bei den ganz billigen Salzen, wie Kochsalz, Glaubersalz usw., prüft man evtl. nur auf Äußeres, Wassergehalt, Klarlöslichkeit, Unlösliches,

Reaktion, Eisen, bisweilen auch auf Kalk- und Magnesiumsalze, organische Substanz, fremde Säuren u. dgl. m.

Kochsalz, Natriumchlorid, Chlornatrium. $\text{NaCl} = 58,46$.

% 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 als reines Salz oder seltener als denaturiertes und steuerfreies „Gewerbesalz“ gebraucht. Für die Färberei geeignete Denaturierungsmittel sind Seife und Lösungen von Anilinfarbstoffen. Der Feuchtigkeitsgehalt wird durch Erhitzen im Sandbade auf 120—150° bestimmt. Ausnahmsweise sind störende Verunreinigungen durch Mangan beobachtet worden.

Glaubersalz, Natriumsulfat, schwefelsaures Natron, Sulfat.

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} = 322,22$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142,06$.

100 T. Wasser lösen

bei °C . . .	0	10	15	20	25	30	33	40	103
T. Na_2SO_4 .	5	9	13	19	28	40	50	49	42,6
% 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 kristallisiertes Glaubersalz und als kalz. Glaubersalz, letzteres kurzweg auch „Sulfat“ genannt, in den Handel 1 T. des letzteren entspricht $2\frac{1}{4}$ T. des ersteren. Die kristallisierte Ware kommt ziemlich rein in den Handel und verwittert an der Luft. Das „Sulfat“ ist wesentlich unreiner als die Kristallware. Seine Hauptverreinigung ist freie Säure bzw. Bisulfat (1% SO_3 und mehr). Der Gehalt an Eisen ist manchmal beträchtlich (bis 0,5% Fe_2O_3), in der Regel aber nur 0,03—0,15%. Der normale Glühverlust beträgt 1—2%.

Natriumbisulfat, Weinsteinpräparat, Präparat. $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 138,08$ bzw. $\text{NaHSO}_4 = 120,1$; leicht wasserlöslich. Weiße Brocken bis grobkörniges Pulver. 8 T. kristallisiertes 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 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Soda, Natriumkarbonat, kohlen-saures Natron. Na_2CO_3 (kalz. Soda) = 106; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (Kristallsoda oder Feinsoda) = 286,16. Soda kommt vorzugsweise in zwei Formen vor: als weißes Pulver (kalz. Soda, Solvay-soda, Ammoniak-soda) oder in Form von Kristallen (Kristallsoda, Le-blanc-soda). 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. Kalz. Soda ist wasserfrei und luftbeständig, Kristallsoda enthält etwa 63% Kristallwasser und verwittert an der Luft.

100 T. Wasser lösen

bei °C . . .	0	5	10	15	20	30	32,5	34 und 79	100
T. Na_2CO_3 .	7,1	9,5	12,6	16,5	21,4	38,1	59	46,2	45,1

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, sog. Grade Descroizilles, wie bei der kaustischen Soda (s. d.). 1° Gay-Lussac = $1,81^\circ$ deutsch = $1,02^\circ$ Newcastle = $1,58^\circ$ Descroizilles.

Bestimmung der Gesamtalkalität oder des „Titers“. 20 g wasserfreie Soda oder 50 g Kristallsoda werden zu 1 l gelöst und 50 ccm der Lösung mit n-Salz- oder n-Schwefelsäure (Methylorange) in der Kalte bis zum Farbumschlag titriert.

1 ccm n-Säure = 0,053 g Na_2CO_3 = 0,14308 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Nach den Vereinbarungen der deutschen Sodafabrikanten wird kalz. Soda stets nach dem Gluhen titriert und der Gehalt für den gegluhten, trockenen Zustand angegeben; dies ist der eigentlich maßgebende Titer. LUNGE verwendet zur Titration 2,65 g der gegluhten Soda, lost und titriert ohne zu filtrieren mit n-Salzsäure, wobei jedes Kubikzentimeter Normalsäure 2% Na_2CO_3 anzeigt. Nach diesem „deutschen Verfahren“ wird also alles Unlösliche (kohlenaurer Kalk, kohlenaurer Magnesia, Eisenoxyd usw.) im Titer miterfaßt. Nach dem „englischen Verfahren“ wird dagegen auf Vol. gefüllt, ein aliquoter Teil filtriert und dieser titriert. Einen wesentlichen Unterschied bedeutet dieses bei einem Produkte wie Soda, deren Gesamtunlösliches nicht über $\frac{1}{4}\%$ zu betragen pflegt, nicht.

Verunreinigungen. Leblancsoda enthält als Hauptverunreinigung Sulfat und bisweilen etwas Ätznatron und Schwefelnatrium; Solvaysoda enthält vor allem Chlorid und etwas Bikarbonat. Im Wasserlöslichen findet man Kochsalz, Sulfat, Ätznatron (Bariumchloridfallung, s. u. Ätznatron), Schwefelnatrium (Nitroprussidnatrium, Bleipapier), Sulfid (Entfärbung einer essigsäuren Jodstarkelösung). Im Wasserunlöslichen können nachgewiesen werden: Eisensplitter, Eisenoxyd, Sand, Tonerde, Magnesia-, Kalkkarbonat. Der Feuchtigkeitsgehalt wird durch vorsichtiges Erhitzen einer Probe auf dem Sandbade bestimmt (s. a. u. n-Sodalösung, S. 9). Er soll bei Kristallsoda 1% des theoretischen Gehaltes nicht übersteigen, meist ist er infolge Verwitterung geringer. Auf Ätznatron und Schwefelnatrium ist vor dem Gluhen der Soda zu prüfen. Der Kochsalzgehalt sollte 0,5% nicht überschreiten. Die gelbliche Färbung mancher Sodasorten ist auf Eisen oder organische Substanz zurückzuführen.

Spez. Gew. von reinen Sodalösungen (15°).

Spez Gew	° Bé	Gew - %		Spez Gew	° Bé	Gew - %	
		Na_2CO_3	$\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{10 \text{ H}_2\text{O}}$			Na_2CO_3	$\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{10 \text{ H}_2\text{O}}$
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, doppelkohlenaurer Natron. NaHCO_3 = 84,01; L.k.W. = 11:100. Reagiert gegenüber Lackmus alkalisch, gegenüber Phenolphthalein in konz. Lösungen nahezu neutral, in verdünnten Lösungen infolge von Hydrolyse schwach alkalisch. Beim Lagern an der Luft verlieren Pulver und Lösung allmählich Kohlenaurer und gehen in normales Karbonat über. Die technische Ware ist meist durch Soda verunreinigt, außerdem durch etwas Ammoniak (Ammoniakverfahren).

100 T. Wasser lösen

bei °C . .	20	30	40	50	60° C
Gew.-T. . .	9,6	11,1	12,7	14,45	16,4

Bestimmung des nutzbaren Natrons (alkalimetrischer Titer).

a) Man löst 5 g in etwa 100 ccm ausgekochtem und 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-Salzsäure, bis die Rotung eben verschwunden ist (= Sodagehalt); Verbrauch a ccm n-Säure.

$$1 \text{ ccm n-Säure} = 0,106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3.$$

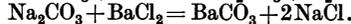
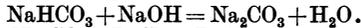
Darauf setzt man Methylorange zu und titriert mit der Säure bis zum Farbumschlag weiter; Verbrauch weitere b ccm n-Säure. $b-a$ ccm zeigen das ursprünglich vorhanden gewesene Bikarbonat an.

$$1 \text{ ccm n-Säure} = 0,084 \text{ g NaHCO}_3.$$

$$a + b = \text{Gesamtalkalität.}$$

Bei Vernachlässigung des Sodagehaltes kann direkt gegen Methylorange titriert werden.

b) Man bestimmt das Bikarbonat neben dem Karbonat auch in der Weise, daß man 25 ccm einer 0,5% ig. Lösung mit einer überschüssigen, genau gemessenen, karbonatfreien Menge $\frac{1}{10}$ n-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. Die sich hierbei abspielenden Prozesse sind folgende:



Demnach wird der Gehalt an Karbonat und Bikarbonat wie folgt berechnet:

t ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure mit Methylorange als Indikator = Gesamtalkalität,

t' ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge zugesetzt und

t^2 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure bei der endgültigen Titration nach Ausfällung des Na_2CO_3 durch BaCl_2 verbraucht.

$$(t + t^2 - t') \times 0,0053 = g \text{ Na}_2\text{CO}_3.$$

$$(t - t^2) \times 0,0084 = g \text{ NaHCO}_3.$$

Natriumsulfit und Natriumbisulfit. Man unterscheidet dreierlei Grundformen:

1. Natriumsulfit (neutrales Sulfit), $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, für die Färberei ohne Bedeutung, mit 25,4% SO_2 .

2. Natriumbisulfit (saurer Sulfit oder doppelschwefligsaures Natron). Theoretisch: NaHSO_3 mit 61,54% SO_2 .

3. Natriumpyrosulfit oder Natriummetabisulfit, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ bzw. $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{SO}_2$ mit 67,37% SO_2 .

Im Handel kommen heute im allgemeinen zweierlei feste Metabisulfite (gewöhnlich einfach „Bisulfite“ gesprochen) vor. Natriumbisulfit in Pulver, Gesamt- SO_2 -Gehalt = 60/62% und Natriumpyrosulfit bzw. -metabisulfit, Gesamt- SO_2 -Gehalt = 65/67% SO_2 . Neuerdings liefert die I.G. an Stelle des niedrigprozentigen Natriumbisulfites mit einem SO_2 -Gehalt von 60/62% ein solches mit einem höheren Gehalt von 63/65%. Außerdem bringt die I.G. noch eine Bisulfitlauge mit einem SO_2 -Gehalt von 23/24% (38/40° Bé, bzw. einem spez. Gew. von 1,36—1,38) in den Handel. Die Lösung wird entweder in eisernen Fässern oder in Kesselwagen zum Versand gebracht.

Natriumbisulfit und Natriumpyrosulfit sind vollkommen trockene, sandige, kristalline Pulver, die in Blechtrommeln, Holzfässern oder auch

in kaschierten Jutesäcken verschickt werden können. Die Ware soll trocken gelagert werden.

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

Bestimmung der gesamten schwefligen Säure. Kommt es nur darauf an, die gesamte schweflige Säure zu ermitteln, gleichgültig, in welcher Form oder in welchen Mischungen sie vorliegt, so bestimmt man die schweflige Säure jodometrisch, wie unter schwefliger Säure (s. S. 46c) beschrieben, nur läßt man hier die Sulfitlösung zu einer mit Salzsäure angesäuerten Jodlösung zufließen.

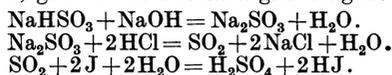
$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n-Jodlösung} = 0,0032 \text{ g SO}_2.$$

Mitunter kommt es darauf an, festzustellen, ob etwa 1. Mischungen von Bisulfit und freier schwefliger Säure, 2. Mischungen von Sulfit und Bisulfit vorliegen und 3. ob Bisulfit, das durch Autoxydation entstehen kann, zugegen ist und gegebenenfalls in wie großen Mengen. Man verfährt dann nach folgenden Arbeitsweisen.

1. Mischungen von Bisulfit und freier schwefliger Säure. Man titriert eine Probe mit $\frac{1}{10}$ n-Alkali und Methylorange. Die Lösung reagiert neutral, wenn die freie schweflige Säure in Bisulfit übergeführt ist (Verbrauch a ccm $\frac{1}{10}$ n-Lauge). Man fugt nun Phenolphthalein zu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Lauge bis zur beginnenden Rotfärbung weiter, d. h. bis zu dem Punkte, wo das Bisulfit in normales Sulfit übergeführt ist (Gesamtverbrauch b ccm $\frac{1}{10}$ n-Lauge). Die titrierten Mengen enthalten dann:

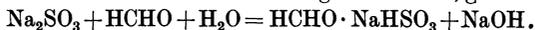
$$\begin{aligned} a \times 0,0064 &= g \text{ freie schweflige Säure und} \\ (b-a) \times 0,0032 &= g \text{ SO}_2 \text{ in Form von Bisulfit.} \end{aligned}$$

2. Mischungen von Sulfit und Bisulfit. Die Bestimmung der Einzelbestandteile geschieht durch Kombination der alkalimetrischen und der jodometrischen Methoden, gemäß den Reaktionsgleichungen:



Man titriert also erst eine Portion alkalimetrisch mit $\frac{1}{10}$ n-Lauge und Phenolphthalein bis zum Neutralpunkt und bestimmt so den Gehalt an Bisulfit. Je 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge = 0,0032 g SO₂ als Bisulfit. Alsdann wird angesäuert und jodometrisch das gesamte SO₂ mit Jod bestimmt. Je 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung = 0,0032 g Gesamt-SO₂. Die Differenz zwischen diesen zwei Bestimmungen entspricht dem Gehalt an normalem Sulfit, Na₂SO₃.

3. Bisulfatgehalt. Etwa anwesendes Bisulfat wird, wie folgt, ausgeschaltet¹. Man titriert etwa 2 g des Mixtures mit n-Natronlauge und Phenolphthalein (Verbrauch a ccm $\frac{1}{10}$ n-Lauge), alsdann setzt man 10 ccm neutrales 40% ig. Formaldehyd zu, wobei aus Natriumsulfit Ätznatron frei gemacht wird, gemäß der Gleichung:



Das gebildete Ätznatron wird nun mit n-Salzsäure titriert (Verbrauch b ccm n-Säure). Je 1 ccm n-Säure = 0,064 g SO₂. Hierbei sind dreierlei Möglichkeiten vorhanden:

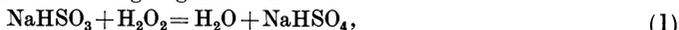
1. $a = b$. Dann sind die etwaigen Verunreinigungen = Neutralsalze, wie Natriumsulfat; Bisulfat fehlt.
2. $a > b$. Dann sind saure Verunreinigungen vorhanden. $a-b$ wird als NaHSO₄ berechnet.
3. $a < b$. Normalsulfit ist zugegen. $b-a$ wird als normales Sulfit, Na₂SO₃, berechnet.

¹ KÜHL: J. Soc. L.T.C. 1922, S. 199.

HARRISON und CARROL¹ arbeiteten wie folgt.

a) Gesamtschweflige Saure. Man wagt etwa 0,25 g des Musters auf einem Uhrglase genau ab und bringt es vorsichtig in ein großes Becherglas mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung + 100 ccm dest. Wasser. Nach Auflösung des Bisulfits wird der Jodüberschuß durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung bestimmt. Der Jodverbrauch entspricht dem Gesamt-SO₂-Gehalt. 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung = 0,0032 g SO₂.

b) Schweflige Saure als Bi- und Metasulfit. In drei Flaschen, die je 50 ccm dest. Wasser und 0,5 ccm einer 0,2%ig. Methylorange Lösung enthalten, werden genau je 10 ccm Wasserstoffsperoxyd von 20 Vol.-% (= 6 Gew.-%) gebracht. Nötigenfalls wird noch eine Spur $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge bis zur beginnenden Rosafärbung des Methylorange zugesetzt. Je etwa 1 g der Probe, genau abgewogen, wird mit wenigen Kubikzentimetern Wasser in die erste und zweite Flasche gebracht; die dritte Flasche dient für den blinden Versuch und wird nur mit 50 ccm Wasser beschickt, so daß die Konzentration des Indikators etwa die gleiche ist wie in den anderen zwei Flaschen. Die beiden ersten, mit dem Bisulfitmuster versetzten Flaschen, in denen sich aus dem Bisulfit durch das Wasserstoffsperoxyd Bisulfat nach den Gleichungen gebildet hat:



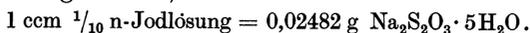
werden nun mit $\frac{1}{5}$ n-Natronlauge titriert, bis alle drei Flaschen gleich gefärbt sind. 1 ccm $\frac{1}{5}$ n-Lauge = 0,024 g NaHSO₄ = 0,0128 g SO₂ als Bisulfit oder Metabisulfit. Die Differenz zwischen Gesamt-SO₂ und Bisulfit-SO₂ entspricht dem Normalsulfit. Beispiel: 65,78% Gesamt-SO₂, 64,15% Bisulfit-SO₂; also 1,63% Normalsulfit-SO₂.

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—10% und mehr. Man verwendet deshalb mit Vorliebe möglichst frische Ware. Man bestimmt den Sulfatgehalt, indem man erst eine Probe zur Vertreibung der schwefligen Saure mit Salzsäure kocht und dann die Schwefelsäure in üblicher Weise mit Chlorbarium fällt.

Natriumthiosulfat, unterschwefligsaures Natron, Antichlor.

Na₂S₂O₃ · 5H₂O = 248,2; L.k.W. = 102:100. Reines Salz soll sich ohne alle Trübung in Wasser lösen, mit Chlorbarium keinen Niederschlag geben (Sulfat, Sulfit oder Karbonat) und Phenolphthalein nicht röten (Karbonat).

Gehaltsbestimmung. Der Gehalt an Thiosulfat wird jodometrisch durch Titration mit Jodlösung festgestellt: 2Na₂S₂O₃ + 2J = 2NaJ + Na₂S₄O₆. 25 g des Salzes werden zu 1 l gelöst und 20 ccm der Lösung mit $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung unter Zusatz von Starkelösung titriert (s. u. Normallösungen S. 11).



Natriumhydrosulfit, Hydrosulfit, hydroschwefligsaures Natrium. Na₂S₂O₄ = 174. Farblose, an feuchter Luft sich teilweise zersetzende (dabei Bildung von Sulfit, Thiosulfat, Bisulfit, Schwefel u. a. m.) Kristalle. Die Zersetzung des Hydrosulfits in Lösung wird im wesentlichen durch

¹ HARRISON u. CARROL: J. Soc. chem. Ind. 1925, 127 T.

die Gleichung charakterisiert: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, wobei sich die neugebildeten Komponenten weiter zersetzen. Im trockenen Zustande findet auch eine Autoxydation statt im Sinne der Gleichung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{O} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

Das Salz hat stark reduzierende Eigenschaften.

Natriumsulfoxylat, die hypothetische Verbindung $\text{NaHSO}_2 = 88,1$; entfaltet seine Hauptwirkung bei $80-100^\circ\text{C}$.

Die beiden Verbindungen, das Hydrosulfit und das Sulfoxylat, kommen in verschiedenen Verbindungsformen in den Handel. Außer dem Natriumsalz kommt auch noch das Zinksalz, und zwar wasserloslich und wasserunlöslich vor.

Die Hydrosulfit-Grundverbindungen sind folgende:

Nr. 1 Hydrosulfit konz., $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$,

Nr. 2 Natriumsulfoxylat-Formaldehyd, $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

Nr. 3 Unlös. Dizinksulfoxylat-Formaldehyd, $\text{Zn} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$,

Nr. 4 Zinksulfoxylat-Azetaldehyd, $\text{Zn} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$,

Nr. 5 Lös. Monozinksulfoxylat-Formaldehyd, $\text{Zn} \begin{matrix} \text{HSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \\ \text{HSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \end{matrix}$.

Nr. 3 und 4 sind wasserunlöslich und in verdünnten Säuren zersetzlich; Nr. 5 ist wasserloslich und in verdünnten Säuren unzersetzt. Die wasserigen Lösungen von Nr. 5 sind ziemlich haltbar.

An Stelle der alten technischen Bezeichnungen wird heute auch teilweise die neue Nomenklatur angewandt:

Alte Bezeichnungen:	Neue Nomenklatur:
Natrium-Formaldehyd-Sulfoxylat . . .	Oxymethansulfinsaures Natrium.
Zink-Formaldehyd-Sulfoxylate:	
Dekrolin löslich	Monozinksalz der Oxymethansulfinsaure.
Dekrolin	Dizinksalz der Oxymethansulfinsaure.

Handelsmarken. Von der I G. werden folgende Einheitsmarken auf den Markt gebracht.

Handelsmarken:	Hauptbestandteile und Verwendungszwecke:
Hydrosulfit konz. Plv. . .	Natriumhydrosulfit technisch, wasserfrei (Kupfer-farberei).
Hydrosulfit PN spezial	Natriumhydrosulfit (Spezialzwecke der Papierindustrie).
Blankit	Reines, etwa 90%ig. Natriumhydrosulfit (Zucker-industrie u. a.).
Blankit I	Natriumhydrosulfit, rein, hitzebeständig (Spezial-zwecke der Textilbleicherei).
Blankit II	Natriumhydrosulfit (Spezialzwecke der Textilbleicherei).
Burmol	Natriumhydrosulfit (Spezialprodukt für Abzieh- und Bleichzwecke).
Burmol spezial	Natriumhydrosulfit (Rostentfernungsmittel).
Burmol extra	Natriumhydrosulfit (Rostentfernungsmittel und Spe-zialzwecke der Textilbleicherei).
Rongalit C	Natrium-Sulfoxylat-Formaldehyd (Ätzzwecke).
Rongalit CW	Natrium-Sulfoxylat-Formaldehyd (Wollatzzwecke).
Rongalit CL, CL extra	Natrium-Sulfoxylat-Formaldehyd mit Leukotropzusatz (für stärkere Ätzen, z. B. Naphthylaminbordeaux).
Dekrolin	Wasserunlösliches Zink-Sulfoxylat-Formaldehyd (in Säure löslich), s. o. Nr. 3.
Dekrolin AZA	Wasserunlösliches Zink-Sulfoxylat-Azetaldehyd (in Säure löslich), Abziehmittel.
Dekrolin löslich konz.	Wasserlösliches Zink-Sulfoxylat-Formaldehyd (Abzieh-mittel), s. o. Nr. 5.

Chemische Untersuchung. Die Feststellung, ob ein Natrium- oder ein Zink-Hydrosulfit vorliegt, geschieht auf gewöhnlichem analytischen Wege nach dem Zersetzen mit Saure 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 $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder als Wirkungswert auf das Quantum reduzierten Indigotins; in letzterem Falle wird das von 1 T. Hydrosulfit reduzierte Indigotin angegeben. Ein bestimmter Gehalt wird von den Fabriken meist nicht garantiert, sondern nach bestimmtem, feststehendem Typ gehandelt.

Quantitative Bestimmungen.

1. **Indigomethode.** Für Natriumhydrosulfit, Formaldehyd-Sulfoxylat usw. werden folgende Ausführungsarten von der I.G. empfohlen.

a) **Natriumhydrosulfit.** Die Bestimmung des Hydrosulfits mit Indigolösungen entspricht der Indigobestimmung mit Hydrosulfitlösung (s. Indigobestimmung, Hydrosulfitverfahren, S. 230). 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, wagt 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 konz. 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 in etwa 1%ig. Ammoniaklösung 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

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, lost 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 1%ig. 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 Burette klar absetzen.

Berechnung. Die verbrauchten Kubikzentimeter Sulfoxylatlösung entsprechen bei Einhaltung obiger Lösungsverhältnisse 0,1 g Natrium-Formaldehydsulfoxylat ($\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

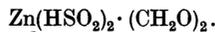
Formaldehydbestimmung. Zur Bestimmung des Gesamtformaldehyds (*a*) verdünnt man 25 ccm der Sulfoxylatlösung (10:1000) zu 500 ccm mit Wasser (= 0,25 g Sulfoxylat:500), läßt von dieser verdünnten Lösung 50 ccm in 50 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung einlaufen und macht mit 25 ccm n-Lauge alkalisch. Man läßt 5—10 Min. stehen, säuert dann mit 30 ccm n-Salzsäure an und titriert den Jodüberschuß mit $\frac{1}{10}$ n-Thio-sulfatlösung zurück (= Gesamtformaldehyd, s. a. u. Formaldehyd, S. 122). Das als Sulfoxylat gebundene Formaldehyd (*b*) bestimmt man durch unmittelbare Titration von 25 ccm der Sulfoxylatlösung (5:1000) mit $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung in neutraler Lösung. Die Differenz zwischen *a* und *b*, also (*a*—*b*) entspricht dem Gehalt an freiem Formaldehyd (*c*).

c) Zinkverbindungen (Dekrolinmarken).

Dekrolin. 12 g der Probe, 68 g Chlorammonium und 40 g Ammoniak (25%ig) werden zu 1 l gelöst und in eine Bürette gegeben. 100 ccm Indigolösung (= 0,1701 g Indigotin) und 2,5 ccm Schwefelsäure (1:5) werden unter Gasabschluß erhitzt und heiß mit obiger Dekrolinlösung titriert. Die verbrauchten Kubikzentimeter Dekrolinlösung entsprechen = 0,1 g Natrium-Sulfoxylatformaldehyd oder = 0,1035 g Zink-Sulfoxylat-Formaldehyd. Hierbei wird das Salz vom Mol.-Gew. 159,4 zugrunde gelegt.

$$(154:159,4 = 100 : x; x = 103,5).$$

Dekrolin löslich 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. Die verbrauchten Kubikzentimeter Dekrolinlösung entsprechen = 0,1 g Natrium-Formaldehydsulfoxylat bzw. 0,083 g Zinksulfoxylat-Formaldehyd, wobei das Salz vom Molekulargewicht 255,4 und dem Äquivalentgewicht 127,7 zugrunde gelegt wird.



$$(\text{Natrium-Formaldehydsulfoxylat} = 154; 154:127,7 = 100 : x; x = 82,9.)$$

d) Rongalit CL, Cl extra (mit Leukotropzusatz). Man löst 20 g der Probe mit dest. kaltem Wasser schnell zu 1 l auf, filtriert die Lösung und titriert mit dem Filtrat genau wie unter b) S. 62 angegeben. Die verbrauchten Kubikzentimeter Rongalitlösung entsprechen = 0,1 g Natrium-Formaldehydsulfoxylat.

Für die einfache und bequeme Fabrikkontrolle von Hydrosulfitpräparaten stellt die Chemische Fabrik Pyrgos G. m. b. H., Radebeul-Dresden, ein „Hydrosulfo-meter“ her, welches im wesentlichen einen graduierten, mit Glasstöpsel verschließbaren Zylinder darstellt, in dem z. B. 1 g Hydrosulfitpräparat gelöst wird, zu dem dann so lange genau eingestellte Indigolösung in kleinen Mengen zugegeben wird, bis Entfärbung stattfindet. Die näheren Angaben sind aus der Gebrauchsanweisung, die jedem Apparat beigegeben wird, ersichtlich.

2. Ferrisalz-Methode. Hydrosulfit reduziert Ferrisalze in der Kalte quantitativ zu Ferrosalzen nach der Gleichung:



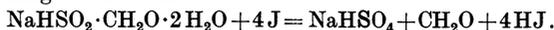
Sobald alles Ferrisalz reduziert ist, wird die ursprüngliche, durch Rhodan ammonium erzeugte Rotfärbung entfernt. Da Hydrosulfitlösungen Luftfehler mit sich bringen, „titriert“ man hier mit fein gepulvertem Hydrosulfit.

In der Ausführungsform von RUPP verwendet man als Ferrisalz zweckmäßig chemisch reines Ferriammoniumsulfat (Eisenammoniakalaun). Von diesem wird 1,000 g (entsprechend 0,1158 g Fe) von genau 0,185 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ reduziert. Man löst 2,000 g fein zerriebenes Ferriammoniumsulfat in einem Bécherglas von 100—150 ccm Inhalt in 15 ccm entlüftetem Wasser und 10 ccm Schwefelsäure 20%ig (bei Reihenversuchen 25 ccm einer Lösung von 80 g Eisenalaun und 65 g konz. Schwefelsäure im Liter) und rötet mit 3—4 Tropfen einer 10%ig. Rhodan ammoniumlösung an. Hierauf setzt man allmählich und unter dauerndem gelinden Umrühren aus genau gewogenem Wägeröhrchen, das etwas mehr als die erforderliche Menge Hydrosulfit enthält, kleine, schließlich nur stecknadelkopfgroße Portionen des zu untersuchenden Hydrosulfits bis gerade zur Entfärbung der Lösung zu. Der Rest des abgewogenen Hydrosulfits wird zurückgewogen und damit der Hydrosulfitverbrauch ermittelt. Wegen des „Luftfehlers“ findet man in der Regel 0,3% Hydrosulfit zu wenig. Will man diesen Fehler ausschließen, so wird die Eisenlösung vorher durch gelindes Kochen entlüftet, schnell abgekühlt und titriert.

Beispiel. 2,000 g reiner Eisenammoniakalaun verbrauchen theoretisch $2 \times 0,1805 = 0,361$ g reines $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Verbraucht wurden 0,1950 g Hydrosulfit. Das Muster enthielt also 54,0% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ($0,361 : 100 = 0,195 : x$; $x = 54,0$).

3. Formaldehydverfahren nach MERRIMAN¹. Bei der Behandlung von Hydrosulfit mit überschüssigem Formaldehyd entsteht ein Gemisch von Sulfoxylat-Formaldehyd und Bisulfit-Formaldehyd gemäß der Gleichung:

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{CH}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Sulfoxylatverbindung reagiert mit Jod in neutraler oder saurer Lösung, während die Bisulfitverbindung unverändert bleibt:



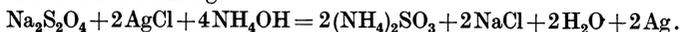
Die Reaktion von Jod auf eine Lösung von Hydrosulfit in Gegenwart von überschüssigem Formaldehyd entspricht der Gleichung:

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{CH}_2\text{O} + 4\text{J} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{NaHSO}_4 + 4\text{HJ} + \text{CH}_2\text{O} + \text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Demnach entspricht 1 Molekul $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 4\text{J}$ und 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung = 0,004352 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Ausführung der Bestimmung. Man bringt 20—40 ccm Formaldehyd (Formalin in einen Literkolben und füllt bis auf etwa 950 ccm mit Wasser auf. Dann bringt man genau abgewogene etwa 10 g Hydrosulfit schnell durch einen trocknen, weit halsigen Trichter in die Literflasche, spült den Trichter schnell nach und füllt auf 1000 ccm auf. Man mischt recht gründlich durch und bringt zu 100 ccm dest. Wasser und 50 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung 20 ccm des Kolbeninhaltes. Nach 2—3 Min. titriert man den Jodüberschuß mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung zurück.

Je 1 ccm verbrauchte $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung = 0,004352 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

4. Silber-Reduktionsmethode. Nach SEYEWETZ und BLOCH² läßt sich der Hydrosulfitgehalt durch Reduktion einer Lösung von Chlorsilber in Ammoniak und Wägung des ausgeschiedenen Silbers sehr genau bestimmen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



¹ MERRIMAN: J. Soc. chem. Ind. 1923, S. 291.

² SEYEWETZ u. BLOCH: Chem. Zbl. 1906 II, S. 358.

SMITH¹ arbeitet volumetrisch, indem er das Silber auf dem Goochtiegel sammelt, in Salpetersäure löst und nach VOLHARD (s. S. 44) titriert. Statt Chlor-silber 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 lost das Silber kochend in verdünnter Salpetersäure.

5. Für annähernde Bestimmungen kann man sich auch des Hydrosulfometers bedienen. Der kleine Apparat nebst Anleitung wird von der Chemischen Fabrik Pyrgos G. m. b. H., Radebeul-Dresden, herausgebracht.

Schwefelnatrium, Natriumsulfid. $\text{Na}_2\text{S} = 78,16$; $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 240,2$; farblos bis gelblich, gelbbraun oder grau. Die Kristallware ist 30—32% ig, die kalz. 60—62% ig. Das Salz zieht aus der Luft Wasser, Kohlensäure und Sauerstoff an und zerfließt dabei unter teilweiser Umwandlung in kohlen-saures und schwefel-saures Natron. Es ist daher gut verschlossen und nicht zu lange zu lagern. Die gewöhnlichen Verunreinigungen bestehen aus freiem Alkali, Glaubersalz, Soda und Thiosulfat. Man prüft auf Klarloslichkeit, Gehalt an Sulfid, möglichstes Fehlen von Eisen und von größeren Mengen freien Alkalis. Seit einiger 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. Die zur Untersuchung bestimmte Probe ist schnell zu entnehmen, in gut verschlossenem Wägegulaschen zu wagen, schnell zu lösen und zu untersuchen.

Gehalt und spez. Gew. der wasserigen Lösung an wasserfreiem Salz bei 18,4°.

% 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. $\text{H}_2\text{S} + 2\text{J} = 2\text{HJ} + \text{S}$. Man lost 11—12 g wasserfreies oder etwa 35 g kristallisiertes Schwefelnatrium zu 1 l und titriert mit dieser Lösung 25 cm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, die man zu 100 cm mit Wasser verdünnt, mit etwas Salzsäure angesäuert und mit etwas Starkelösung versetzt hat, bis Entfärbung der Jodlösung stattfindet. Hierbei wird das etwa vorhandene Thiosulfat mitgemessen und als Sulfid angegeben (s. w. u.).

1 cm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung = 0,012 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bzw. = 0,0039 g Na_2S wasserfrei.

Genauer wird die Bestimmung, wenn man zu einer abgemessenen Menge Sulfidlösung einen Jodüberschuß zusetzt und diesen Überschuß mit Thiosulfat zurückmißt. 11—12 g kalz. oder 36—38 g kristallisiertes Natriumsulfid wird zu 1 l gelöst und die Lösung mehrere bis 24 Std. zwecks Absetzung des meist vorhandenen Eisensulfids stengelassen. Alsdann werden 25 cm der klaren Sulfidlösung zu 25 cm einer mit Salzsäure angesäuerten $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung zuzufießen gelassen und der Jodüberschuß unter Zusatz von Starkelösung (am besten gegen Schluß der Titration) mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Ist außer Sulfid auch Thiosulfat zugegen, so wird aus einer neuen Portion der Stammösung das Sulfid z. B. mit Zinkvitriollösung oder frisch gefalltem Kadmiumkarbonat ausgefällt und im Filtrat das Thiosulfat allein mit Jodlösung titriert. Man versetzt z. B. 100 cm einer

¹ SMITH: Chem. Zbl. 1922 II, S. 110.

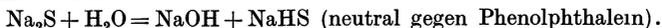
1%ig. Natriumsulfidlösung mit 100 ccm $\frac{1}{5}$ n-Zinksulfatlösung, filtriert und titriert 40 ccm des Filtrats mit $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung.

b) Formaldehydverfahren nach PODRESCHETNIKOFF-VIKTOROFF. Man wagt 15—20 g kristallisiertes oder 5—6 g kalz. Schwefelnatrium in geschlossenem Wageglas ab, löst zu 500 ccm in dest., frisch ausgekochtem Wasser und führt folgende zwei Titrationen aus: a) Man verdunnt 10 ccm obiger Stammlosung zu 500 ccm mit Wasser und titriert gegen Phenolphthalein mit $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure bis zur Entfärbung. Hierbei wird das freie Ätznatron und das halbe Schwefelnatrium ermittelt. Der Verbrauch betrage a ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure. b) Weitere 10 ccm der gleichen Stammlösung versetzt man mit 10 ccm neutralisiertem (möglichst frisch destilliert) Formaldehyd und titriert wieder mit $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure, und zwar die erste Hälfte schnell, die letzte Hälfte langsam zu Ende. Bei b) wird das freie Ätznatron und das gesamte Natriumsulfid erfaßt. Der Verbrauch bei b) betrage b ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure.

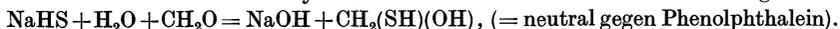
Die a) Titration erfaßt also das freie Ätznatron und die Hälfte des Natriumsulfides, die b) Titration das freie Ätznatron und das gesamte Natriumsulfid. Der Gehalt an Ätznatron und Natriumsulfid wird demnach nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$\begin{aligned} (2a-b) \times 0,004 &= g \text{ NaOH in der titrierten Flüssigkeitsmenge,} \\ 2(b-a) \times 0,0039 &= g \text{ Na}_2\text{S in der titrierten Flüssigkeitsmenge,} \\ 2(b-a) \times 0,012 &= g \text{ Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O in der titrierten Flüssigkeitsmenge.} \end{aligned}$$

Bei a) wird (außer dem freien Ätznatron) das Schwefelnatrium bis zur Bildung von NaHS abtitriert:



Beim Zusatz von Formaldehyd bildet sich Ätznatron nach der Gleichung:



Chlorsaures Natron, Natriumchlorat. $\text{NaClO}_3 = 106,46$; L.k.W. = 100:100. Nicht immer von so großer Reinheit wie das Kaliumsalz. Seine Hauptverunreinigungen sind Alkalichloride und Kalziumchlorid, evtl. auch Eisensalze. Es hat vor dem Kaliumsalz den Vorzug größerer Wasserlöslichkeit. Gehaltsbestimmung s. u. Kaliumchlorat.

100 T. Wasser lösen

bei °C . . .	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 wässrigen 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

Unterchlorigsaures Natron, Natriumhypochlorit, Natronbleichlauge, Bleichlauge, Chlorsoda, Eau de Javelle. $\text{NaOCl} = 74,46$; nur in Lösung im Handel, beim Erhitzen zerfällt das Hypochlorit in Chlorid und Chlorat.

Natronbleichlauge (I.G.). Unter dem Namen „Natronbleichlauge“ bringt die I.G. 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

Doppelzeretzung von Chlorkalk mit anderen Salzen oder durch Einleiten von Chlor in Kalkmilch, Soda, durch Elektrolyse von Chloriden usw. dargestellt worden sind, findet man als ihre Bestandteile: Hypochlorit, Chlorid, freie unterchlorige Saure, freies Chlor, Chlorat, mit den Basen: Alkalien, Kalk usw., und zwar können Karbonate und Ätzalkalien vorhanden sein.

Gleichgültig, ob Kalzium- oder Natriumbleichlaugen vorliegen, kann sich die Untersuchung auf folgende Bestimmungen erstrecken:

1. Die Bestimmung des aktiven Chlors (Hypochlorit, neben etwa vorhandenem Chlorit und freiem Chlor), 2. die Bestimmung der Alkalität (überschüssiges Alkali) bzw. der Azidität (freier unterchloriger Saure), 3. die Bestimmung der fremden Salze, 4. die Prüfung auf Erdalkaliverbindungen, 5. die Bestimmung des Chlorats, 6. die Prüfung auf freies Chlor.

1. Bestimmung des aktiven Chlors (s. a. u. Chlorkalk).

1a. Man verdünnt beispielsweise 50 ccm der Handels-Natronbleichlauge (mit 150—160 g/l aktives Chlor) zu 1 l mit dest. Wasser, laßt 10 ccm dieser Verdünnung (entsprechend etwa 0,07—0,08 g aktives Chlor) unter Umschwenken in 10 ccm 10%ig. Jodkaliumlösung einlaufen, säuert mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Salzsäure (1:2) an und titriert das ausgeschiedene Jod in der völlig klaren Lösung (andernfalls ist noch etwas Jodkaliumlösung zuzugeben) mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung, zuletzt unter Zusatz von Starkelösung.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung = 0,003546 g akt. Chlor.

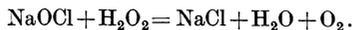
Fabrik-Bleichbader werden häufig auf Gehalt an aktivem Chlor im Schnellverfahren kontrolliert, indem man direkt 10 ccm des Betriebsbleichbades in die mit Salzsäure angesäuerte Jodkaliumlösung einlaufen laßt und das ausgeschiedene Jod wie oben, nur mit einer empirischen Thiosulfatlösung von 70 g im Liter abtitriert. Bei dieser Thiosulfatlösung entspricht je 1 ccm Thiosulfatlösung = 0,01 g aktives Chlor, bei Anwendung von 10 ccm der Bleichlösung also = 1 g aktives Chlor im Liter).

1b. Man versetzt eine abgemessene oder abgewogene Menge der Bleichlösung, z. B. 10 ccm der verdünnten Natronbleichlauge (wie unter 1a beschrieben) mit einer gemessenen überschüssigen Menge von Wasserstoffsuperoxyd von bekanntem Titer und titriert den Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd mit $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung wieder zurück (s. a. u. Chlorkalk und unter Wasserstoffsuperoxyd).

1c. Für annähernde Betriebsuntersuchungen kann man sich auch des „Chlorometers“ oder „Chlorzylinders“ bedienen, der von der Chem. Fabrik Pyrgos G.m.b.H., Radebeul-Dresden, nebst Anleitung in den Handel gebracht wird (s. a. u. Aktivin S. 116).

2. Bestimmung der Alkalität bzw. Azidität.

Verfahren von FOERSTER und JORRE Erforderliche Lösungen: $\frac{1}{5}$ n-Natronlauge, $\frac{1}{5}$ n-Salzsäure und eine genau neutrale, etwa 10%ig. Wasserstoffsuperoxydlösung. Durch letztere wird das Hypochlorit nach der Gleichung zerstört:



Zu der genau abgemessenen Menge Bleichlauge (etwa 50 ccm) gibt man 5 ccm $\frac{1}{5}$ n-Natronlauge, dann 10 ccm neutrales Wasserstoffsuperoxyd von etwa 10 Gew.-% und titriert gegen Phenolphthalein mit der $\frac{1}{5}$ n-Salz-

säure auf Farblos. Aus dem Verbrauch an Säure oder Alkali ergibt sich die Azidität oder Alkalität der Bleichlauge. Liegt z. B. genau neutrales Hypochlorit vor, so wird genau soviel Saure wieder nötig sein, wie an Natronlauge ursprünglich zugesetzt war usw.

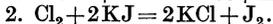
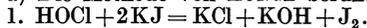
3. Bestimmung des Salzgehaltes. Man arbeitet nach LUNGE, indem man zuerst 1. das bleichende Chlor nach PÉNOT (s. u. Chlorkalk) feststellt, wobei alles Hypochlorit in Chlorid und das Arsenit in Arseniat übergeht, welches letzteres wie Kaliumchromat bei der Silbertitration des Chlorids als Indikator wirkt. Die titrierte Lösung neutralisiert man mit verdünnter Salpetersäure und titriert 2. mit $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung (evtl. einen aliquoten Teil), wodurch der Gehalt an Gesamtchlor ermittelt wird (s. u. Chloriden). Eine Korrektur wie bei Kaliumchromat ist bei Anwendung von Arseniat nicht nötig. Die Differenz beider Bestimmungen, 2 — 1, entspricht dem Chloridchlor.

4. Prüfung auf Kalk und Magnesia. 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 wieviel etwa Erdalkalisalze vorhanden sind. Im einzelnen können Kalk- und Magnesiumsalze nach den an anderer Stelle beschriebenen Verfahren getrennt und quantitativ bestimmt werden.

5. Bestimmung des Chlorats. Zunächst wird 1. das bleichende oder aktive Chlor nach einem der unter Chlorkalk beschriebenen Verfahren ermittelt (z. B. a%). Alsdann wird 2. Hypochlorit- und Chloratchlor zusammen bestimmt, entweder a) durch Destillation mit konz. Salzsäure im BUNSENSCHEN Chlordestillationsapparat, Auffangen des entweichenden Chlors in Jodkaliumlösung und Titration des ausgeschiedenen Jods nach der bekannten Weise mit Thiosulfat (z. B. b%), oder aber b) durch Kochen mit einer genau bekannten, überschüssigen Menge Ferrosulfatlösung und Zurücktitrieren des Ferrosulfats mit Permanganat (z. B. b%). Die Differenz $b - a$ entspricht dem Chloratchlor.

6. Bestimmung der unterchlorigen Säure (bzw. von Hypochlorit) neben freiem Chlor.

a) Die Methode von LUNGE beruht auf folgenden Reaktionen:



Ein G.-Mol. unterchlorige Säure erzeugt also ein G.-Mol. Ätzkali und setzt ein G.-Mol. Jod in Freiheit, während ein G.-Mol. Chlor die gleiche Menge Jod in Freiheit setzt, aber kein Ätzkali erzeugt. Das von der unterchlorigen Säure erzeugte Kaliumhydroxyd dient als Maß für diese Säure.

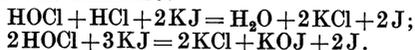
Ausführung. Man versetzt eine Jodkaliumlösung mit einer gemessenen Menge $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure, läßt zu dieser Lösung eine gemessene Probe der Bleichlösung zufließen und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung (= aktives Gesamtchlor). Die nun farblos gewordene Lösung versetzt man mit Methylorange und titriert den Überschuß der zugesetzten Säure mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge zurück. Das von der unterchlorigen Säure erzeugte Ätzkali erfordert halb so viel $\frac{1}{10}$ n-Säure, als $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung zur Reduktion des durch die unterchlorige Säure frei gemachten Jods.

Berechnung. Angewandt: V ccm Bleichlösung; an $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure vorgelegt: t ccm; zur Bestimmung des Gesamtchlors verbraucht: T ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung; zur Rücktitrierung des Säureüberschusses verbraucht: t_1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge. Die zur Neutralisation des von der unterchlorigen Säure erzeugten Kaliumhydroxydes verbrauchten $(t - t_1)$ ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure entsprechen $2(t - t_1)$ ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat- bzw. Jodlösung.

Daher sind in V ccm Bleichlösung vorhanden:

$$\begin{aligned} & 2(t - t_1) \times 0,005246 \text{ g HOCl und} \\ & T - 2(t - t_1) \times 0,003545 \text{ g freies Cl.} \end{aligned}$$

b) Eine ähnliche Methode von KLIMENKO¹ beruht darauf, daß unterchlorige Säure in Gegenwart von Salzsäure doppelt soviel Jod aus Jodkalium frei macht, als in Abwesenheit von Salzsäure:



¹ KLIMENKO: Z. anal. Chem. 1903, S. 718.

Man versetzt eine überschüssige Menge von Jodkalium mit einer genau gemessenen Menge Bleichlösung und titriert 1. das frei gewordene Jod mit Thiosulfatlösung (a ccm Verbrauch). Dann sauert man die titrierte Lösung mit Salzsäure an und 2. titriert das nun neuerdings frei gewordene Jod wiederum ab (Verbrauch b ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung). Die erste Titration entspricht dem freien Chlor und der Hälfte der unterchlorigen Säure, die zweite Titration der anderen Hälfte der unterchlorigen Säure. Es entspricht demnach:

$$2b = \text{der unterchlorigen Säure,} \\ a - 2b = \text{dem freien Chlor.}$$

Wenn nun $a = b$, so ist kein freies Chlor enthalten.

Wenn $b = 0$, so ist keine freie unterchlorige Säure enthalten.

Bestimmung von Chloramin in Chlorbädern. Beim Chlorieren ungebeuchter Ware können sich in den Chlorbädern nicht unerhebliche Mengen von Chloramin anreichern. Da das Chloramin, das selbst nicht bleichend wirkt, aber bei der jodometrischen Chlorbestimmung mit dem Hypochlorit zusammen erfaßt wird, so kann man unter Umständen zu hohe Werte für aktives Chlor erhalten. Will man nun das Hypochlorit gesondert bestimmen, so benutzt man das unterschiedliche Verhalten von Chloramin und Hypochlorit gegenüber Wasserstoffsperoxyd: Durch letzteren wird zwar das Hypochlorit, nicht aber das Chloramin in der Kälte zerstört¹, und nach Zerstörung des Hypochlorits wird das Chloramin allein bestimmt.

Ausführung. a) Man titriert 50 ccm des Bleichbades unter Zusatz von 10 ccm Jodkaliumlösung (5%ig.), 10 ccm Schwefelsäure (10%ig.) und etwas Starkelösung (möglichst gegen Schluß zuzugeben) mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung (= aktives Chlor + Chloramin). b) Zu weiteren 50 ccm des Bleichbades läßt man aus einer Burette langsam verdünntes Wasserstoffsperoxyd von Zimmerwärme (5 ccm 40%ig. Ware zu 1 l verdünnt) zufließen und tupfelt dabei saure Methylorangelösung (0,005 g Methylorange + 10 g Schwefelsäure im Liter), indem man von Zeit zu Zeit zu einem Tropfen dieser Lösung einen Tropfen der Titrierlösung zusetzt, bis die Rosafärbung des Methylorange verschwindet. Alsdann ist alles Hypochlorit zerstört, während das Chloramin noch übriggeblieben ist. Der Umschlag ist scharf und geht augenblicklich vor sich. In 1—2 Vorversuchen wird der Endpunkt, wie bei Tupfelversuchen üblich, annähernd bestimmt und in der letzten Titration endgültig festgelegt. Nach der Zerstörung des Hypochlorits setzt man 10 ccm obiger Jodkaliumlösung und 10 ccm obiger Schwefelsäure und etwas Starkelösung zu und titriert mit Thiosulfat das aus Chloramin freigewordene Jod (= Chloramin). Auf Methylorange wirkt das Chloramin so langsam, daß dies nicht weiter störend ist. — An Stelle der etwas unbequemen Tupfelung gegen Methylorange kann man auch einen maßigen Überschuß von Wasserstoffsperoxyd zugeben, dann mit Schwefelsäure ansäuern und den Überschuß des Wasserstoffsperoxydes mit verdünnter Chamäleonlösung wieder entfernen. Zum Schluß wird dann wie vorher das Chloramin nach Zusatz von Jodkalium und Starkelösung mit Thiosulfat titriert.

Natriumnitrit, salpétrigsaures Natrium, Nitrit. $\text{NaNO}_2 = 69$; leicht wasserlöslich. Kleine, leicht lösliche, nicht hygroskopische, 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.

Nachweis von Nitrat neben Nitrit. Man übergießt eine Messerspitze der Substanz in einem Reagensglase mit 1 ccm konz. Schwefelsäure, läßt abkühlen, gibt 1 ccm Benzol zu und schüttelt gut um. Dann bringt man einige Tropfen des Benzols auf Filterpapier und läßt den Überschuß des Benzols verdunsten. War Nitrat zugegen, so macht sich Nitrobenzolgeruch bemerkbar. Auf solche Weise kann nach H. SCHNEIDER² noch 1 mg KNO_3 in 0,1 g KNO_2 nachgewiesen werden.

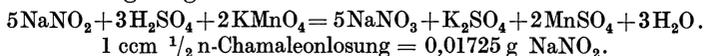
Gehaltsbestimmung.

a) Chamäleontitration nach LUNGE. Man läßt in z. B. 20 ccm $\frac{1}{2}$ n-Chamäleonlösung, die mit Schwefelsäure stark angesäuert und auf

¹ KORNREICH, E.: Melliand Textilber. 1936, S. 227.

² SCHNEIDER, H.: Angew. Chem. 1937, S. 906.

40—50° erwärmt ist, eine Lösung von 1 g Natriumnitrit in 100 ccm aus einer Bürette langsam und unter gutem Umschütteln einlaufen, bis eben Entfärbung eingetreten ist.



Die Methode ist auf +0,1% genau. Bei Gegenwart von ameisensauren Salzen werden nach WEGNER zu hohe Resultate erhalten.

b) Nach der Methode der Vereinigten deutschen Nitritfabrikanten wird zunächst der ungefähre Gehalt festgestellt und dann fast die gesamte notige Menge Chamaleonlösung zu der angesauerten Nitritlösung auf einmal zugegeben, um nur die letzten Reste salpetriger Säure abzutitrieren. 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 Chamaleonlösung hinzulaufen gelassen, bis eine schwache, mindestens 3 Min. bleibende Rotung entsteht.

Je 1 ccm Chamaleonlösung = 1% NaNO_2 .

Natriumphosphate. Mononatriumphosphat (von der Orthophosphorsäure abgeleitet), NaH_2PO_4 (meist mit 2 Mol. Kristallwasser), reagiert sauer und hat den pH -Wert = 4,2.

Dinatriumorthophosphat, Na_2HPO_4 (meist mit 12 Mol., sonst auch mit 2 Mol. Kristallwasser), reagiert schwach alkalisch und hat den pH -Wert = 9,2. Zum Erschweren der Seide verwendet.

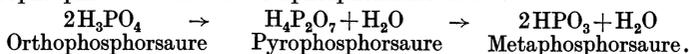
Trinatriumorthophosphat, Na_3PO_4 (mit verschiedenen Wassergehalten), reagiert stark alkalisch; in wässriger Lösung in Dinatriumsalz und Natronlauge gespalten, daher pH -Wert annähernd gleich dem der Natronlauge, und zwar = 12,6 bis 13. In der Wasserreinigung gebraucht (s. u. Wasser).

Saures Natriumpyrophosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, reagiert sauer, macht Kohlensäure aus Natriumbikarbonat frei (Ersatz für Cremor tartari).

Neutrales Natriumpyrophosphat, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (mit 10 Mol. Kristallwasser und wasserfrei im Handel), reagiert starker alkalisch als das gewöhnliche Dinatriumphosphat und hat den pH -Wert = 9,8.

Natriummetaphosphat, NaPO_3 , Tri-, Tetra- und Hexametaphosphat. Letzteres besonders als Wasserreinigungsmittel verwendet (s. u. Wasser).

Die Orthophosphorsäure geht beim Erhitzen unter Verlust von Wasser über die Pyrophosphorsäure in die Metaphosphorsäure über²:



Natriumpolyphosphate. Haben die allgemeine Formel: $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$. Sie entstehen rein additiv in der Schmelze aus den Pyro- und Metaphosphaten, z. B.: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaPO}_3 = \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Tripolyphosphat); weitere Polyphosphate sind: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{NaPO}_3 = \text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ (Tetrapolyphosphat) usw. bis $\text{Na}_{12}\text{P}_{10}\text{O}_{31}$ (Dekapolyphosphat). Auch diese Verbindungen (von denen noch nicht feststeht, ob es überhaupt selbständige Verbindungen sind), sind zum Weichmachen von Wasser, als Waschmittelzusatz usw. empfohlen worden. Sie fallen, ebenso wie Metaphosphate und im Gegensatz zu Ortho- und Pyrophosphaten, in essigsaurer Lösung Eiweiß.

Natriumphosphat, phosphorsaures Natron. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 358,24$. Das gewöhnliche Natronphosphat des Handels ist das sekundäre, ein-

¹ Eine solche Lösung wurde 9,1611 g chemisch reines KMnO_4 im Liter enthalten.

² Über Nachweis und Bestimmung von Ortho-, Pyro- und Metaphosphation nebeneinander s. WURZSCHMITT u. SCHUHNECHT: *Angew. Chem.* 1939, S. 711.

fachsaure oder Dinatriumorthophosphat. Für einige Zwecke wird auch das tertiäre, normale, gesättigte oder Trinatriumphosphat $(\text{Na}_3\text{PO})_4$, sowie das Pyrophosphat $(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ gebraucht. Das Produkt kommt in kleineren bis größeren, leicht verwitternden Kristallen von sehr verschiedener Reinheit in den Handel. Seltener wird auch kalz. Ware angeboten, die pyrophosphathaltig sein soll, was nach POLESIE¹ für die Seidenschwerung schädlich sein soll.

100 T. Wasser lösen:
bei 15° rund 5, bei 100° rund 100 T. wasserfreies Salz.

Gehalt und spez. Gew. der wässrigen Lösungen an wasserhaltigem Salz.

%	2	4	6	8	10	12
Spez. Gew.	1,0083	1,0166	1,025	1,0322	1,0418	1,0503

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 Farbumschlag tritt bei der Bildung von Na_2HPO_4 ein. Lackmus ist bei Phosphaten unbrauchbar.

Zur Bestimmung der Basizität verfährt SMITH² wie folgt. 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 oder Natriumnitrat mit n-Natronlauge bis Schwachrosa titriert. Die zu diesem Endpunkt *A* verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter wird mit *a* bezeichnet. Nummehr 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* = 2*b*, 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 gleich große 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'*. Fallt *C* wieder zusammen mit *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 $\text{Na}_2\text{O} = \frac{1}{2}(a - b)$ sem. 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. FEUBEL fand auch Verunreinigungen durch arsensaures Natron. Gute Handelsware enthält meist 98%

¹ POLESIE: Melliand Textilber. 1930, S. 301; Mschr. Textilind. 1932, S. 181.

² SMITH: J. Soc. chem. Ind. 1917, S. 415; Z. angew. Chem. 1918, S. 311.

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ oder etwa 19,4—19,5% P_2O_5 . Der theoretische Gehalt des reinen Salzes = 19,83% P_2O_5 .

Phosphatbestimmung. Zur Wertbestimmung eines Natronphosphats gehört (außer der Klarlöslichkeit, Farblosigkeit und Basizität) der Gehalt an Phosphorsaure.

a) Magnesium-Ammonium-Phosphat-Verfahren. (Bei Abwesenheit von alkalischen Erden, Schwermetallen usw.) 25 g Salz werden zu 1 l gelöst, 20 ccm (0,5 g Salz) der klaren, evtl. filtrierten Lösung mit etwas Salzsäure, einem großen Überschuß Magnesiamixtur (55 g kristallisiertes Magnesiumchlorid und 105 g Ammoniumchlorid zu 1 l gelöst) und dann mit 10—20 ccm gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt. Darauf wird bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Nun läßt man 2½%ig. Ammoniak unter bestandigem Umrühren langsam zufließen, bis der Niederschlag anfangt sich abzuscheiden, und reguliert dann den Ammoniakzufluß so, daß etwa 4 Tropfen pro Min. 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 ist¹. 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 ⅕ des Flüssigkeitsvolumens an konz. Ammoniak hinzu und kann schon nach 10 Min. filtrieren. Der Niederschlag von Magnesium-Ammonium-Phosphat wird mit 2½%ig. Ammoniak dreimal durch Dekantation, dann auf dem Filter gewaschen, zuletzt bei 100° getrocknet, geglüht 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.

$$1 \text{ g } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,6379 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5.$$

Nötigenfalls kann das Pyrophosphat durch Lösen in überschüssiger Salzsäure und Erhitzen auf dem Wasserbade (3—4 Std.) — wobei die Pyrophosphorsäure in die Orthosaure übergeht — und durch Wiederfällen gereinigt werden.

b) Ammon-Molybdat-Verfahren. Bei Anwesenheit von alkalischen Erden, schweren Metallen oder bei sehr geringen Mengen Phosphorsaure ist es nötig, die Phosphorsaure zunächst als Ammonphosphormolybdat zu fallen. Hierzu eignet sich vorzüglich die Methode von Woy. Dieselbe ist immer anwendbar, wenn die Phosphorsaure als Orthosaure 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. 30 g Ammonmolybdat zu 1 l gelöst (1 ccm fällt 0,001 g P_2O_5), 2. 340 g Ammonnitrat zu 1 l, 3. Salpetersäure 1,153 spez. Gew. (= 25%ig), 4. 200 g Ammonnitrat und 160 ccm Salpetersäure zu 4 l als Washwasser. 50 ccm Lösung mit höchstens 0,1 g P_2O_5 werden zu 400 ccm verdünnt, mit 30 ccm Ammonnitratlösung und 10—20 ccm

¹ Unter diesen Bedingungen wird stets $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zur Fallung gebracht. Unter anderen Bedingungen bildet sich zum Teil $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$.

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, laßt $\frac{1}{4}$ Std. stehen, gießt die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter, dekantiert mit 50 ccm heißer Waschflüssigkeit (4), löst den Niederschlag hierauf in 10 ccm 8%ig. Ammoniak, fugt 20 ccm Ammoniumnitrat, 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, $2\frac{1}{2}$ %ig. Ammoniak gelöst und die Lösung mit Salzsäure so lange versetzt, bis der entstehende gelbe Niederschlag sich nur langsam wieder löst. Nun fügt man einen Überschuß saurer Magnesiummischung hinzu (s. u. a) und erhitzt zum Sieden. Nach Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthalein läßt man unter beständigem Umrühren etwa $2\frac{1}{2}$ %ig. Ammoniak schnell bis zur schwachen Rotung zufließen und erkalten, fügt dann $\frac{1}{5}$ des Vol. an konz. Ammoniak hinzu und kann schon nach 10 Min. das gefallte Magnesium-Ammonium-Phosphat filtrieren, das nach a weiterverarbeitet wird.

Man kann auch nach FINKENER das abgeschiedene Ammonphosphormolybdat direkt zur Wagung bringen, indem man es erschöpfend mit obiger Waschflüssigkeit 4 wäscht, bei 160° bis zur Konstanz trocknet und wagt. Die so erhaltene Verbindung hat die Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ und enthält theoretisch 3,784% P_2O_5 . Durch Multiplikation des gefundenen Gewichtes mit 0,03753, also nicht genau theoretisch, wird die vorhandene Menge P_2O_5 erhalten.

Untersuchung stehender Phosphatbäder (nach LEY¹). Die Phosphatbäder der Seidenfarbereien sind stehende Bäder mit einem Gehalt von meist 130 bis 150 g kristallisiertem 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 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 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. a. 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 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 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.

¹ LEY: Die neuzeitliche Seidenfarberei.

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 Eisenaunlösung 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. 44).

Der Sulfatgehalt wird in bekannter Weise durch Fällung mit Chlorbarium bestimmt (s. S. 43).

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 konz. Salzsäure) versetzt und $\frac{1}{2}$ —1 Std. stehengelassen. Bei Anwesenheit von Arsen tritt braunliche 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—7° Bé sollen etwa 130—150 g kristallisiertes 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 (Jodzinkstarke) 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 Stuckerschwerung 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 Pinkzuge 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. Wechselndes Gemisch von $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$. Die übliche Handelsware stellt eine sirupartige Lösung von meist 37—40° Bé dar. Die Lösungen müssen unter Luftabschluß aufgehoben werden, da sich unter dem Einfluß der Luftkohensäure gallertartige Kieselsäure abscheidet.

Man prüft auf Gesamtkieselsäure, gebundenes Natron, Verunreinigungen wie Unlösliches, Kochsalz, Neutralsalz. 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 gebundenem Natron, weil der Wirkungswert davon abhängt. Im allgemeinen kann man das Ver-

haltenis von SiO_2 zu gebundenem $\text{Na}_2\text{O} = 3,3:1$ als normal annehmen, d. h. man kann von einem guten 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 alkali-reicheres, dafür ist seine Wirkung, speziell diejenige der Kieselsäureabgabe an die Faser bei der Seidenerschwerung, 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 .

An Kieselsäure gebundenen 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) azidimetrisch gemessen.

1 ccm n-Säure = 0,031 g Na_2O bzw. 0,04 g NaOH.

Kieselsäure. Weitere 100 ccm der Stammlösung werden mit einigen Kubikzentimetern konz. Salzsäure in der Platinschale zersetzt, auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, mit konz. 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 konz. Salzsäure auf 11 Wasser) aufgenommen, filtriert, gut ausgewaschen, getrocknet, stark gegluht 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, nichtfluchtige 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 oxalsäurem Ammonium versetzt, auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt, 24 Std. stehengelassen, filtriert (Eisen, Tonerde, Kalk) und eingedampft; die Ammonsalze werden alsdann durch schwaches Gluhen verjagt, der Rückstand bis zum konstanten Gewicht schwach gegluht und gewogen = NaCl u. a. Die Differenz zwischen Gesamtkochsalz und azidimetrisch gemessenem Natron (s. o.) entspricht dem Kochsalzgehalt der Probe.

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. 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.

Borax, Natriumborax. Kristallware: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 381,44$, mit 36,52% B_2O_3 . L.k.W. = 6:100, L.h.W. = 200:100. Kalz. Ware oder „gebrannter Borax“: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 201,3$, mit 69,2% B_2O_3 . Ist das Natriumsalz der Pyro- oder Tetrabor-säure, $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Metabor-säure = HBO_2 .

¹ Das Verhältnis von SiO_2 zu Na_2O in den verschiedenen Natriumsilikaten beträgt z. B. bei Meta- oder 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 ware nur vorhanden, wenn der Alkaligehalt über denjenigen des Monosilikates hinausginge, was in technischen Waren nicht vorkommt. — Das Natriumtetrasilikat kommt neuerdings, besonders in USA., meist als Pentahydrat, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, als wasserloses, bei 72° in seinem Kristallwasser zu einer viskosen Lösung schmelzendes Kristallpulver zu Reinigungszwecken u. a. auf den Markt.

Verhalten der Borsäure. Freie Borsäure ist eine äußerst schwache gegen Phenolphthalein nicht titrierbare Säure. Auf Zusatz von 2 Mol. Glycerin auf 1 Mol. Borsäure entsteht die ziemlich starke, gegen Phenolphthalein titrierbare Glycerinborsäure. Mit Äthyl- und Methylalkohol entstehen bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure flüchtige Borsäureester, die mit grün gesäumter Flamme brennen. Salzsäure Borsäurelösung färbt Kurkumapapier in feuchtem Zustande rotbraun, nach dem Antrocknen orangerot. Ammoniak erzeugt mit dem borsäuregefärbten Kurkumapapier intensive schwarzblaue Färbung.

100 T. Wasser lösen kristallisierten Borax (mit 10 Mol. Wasser)

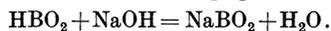
bei °C	0	10	20	40	60	80	100°
T. krist. Borax . .	2,83	4,65	7,88	17,9	40,43	76,2	201,43

Verunreinigungen: Sulfate, Chloride, Soda.

Wassergehalt. Man erhitzt eine abgewogene Probe vorsichtig auf dem Sandbade bis zur Gewichtskonstanz.

Gesamtalkali. Man lost 30 g der Kristallware in kohlenstofffreiem Wasser zu 1 l und titriert 50 ccm der klaren Lösung gegen Methylorange mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure bis zur beginnenden Rotung. In Abwesenheit von Soda (s. w. u.) kann das Gesamtalkali als an Borsäure gebunden angenommen werden. Je 1 ccm $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure = 0,0954 g kristallisierter bzw. 0,0504 g kalz. Borax.

Borsäurebestimmung. Man gibt auf je 1 Vol. der auf Gesamtalkali abtitrierten Lösung (die nun die gesamte Borsäure in freiem Zustande enthält) je $\frac{1}{3}$ Vol. gegen Phenolphthalein neutralisiertes Glycerin und kocht einige Min. zur Vertreibung der etwa vorhandenen Kohlenensäure (wenn der Borax sodahaltig war). Dann läßt man abkühlen, versetzt mit Phenolphthalein und titriert mit $\frac{1}{2}$ n-Natronlauge bis zur beginnenden Rotung. Der Endpunkt der Titration liegt dann bei der Bildung von Natriummetaborat, NaBO_2 , gemäß der Gleichung:



Je 1 ccm $\frac{1}{2}$ n-Alkali = 0,031 g $\text{B}(\text{OH})_3$ = 0,0174 g B_2O_3 = 0,0477 g kristallisierter Borax = 0,0252 g kalz. Borax.

Wie man sieht, entspricht hier je 1 ccm $\frac{1}{2}$ n-Lauge = 0,0477 g kristallisiertem Borax, während bei der 1. Titration mit Säure je 1 ccm $\frac{1}{2}$ n-Säure = 0,0954 g kristallisiertem Borax entspricht, weil dort gemäß der Reaktion:



2 Mol. Salzsäure gleich 4 H_3BO_3 äquivalent sind, während bei der 2. Alkalititration nur 1 Mol. NaOH einem Mol. HBO_2 entspricht.

Sodagehalt. Dieser berechnet sich aus den beiden Titrationen: 1. Gesamtalkali auf Borax berechnet: 1 ccm $\frac{1}{2}$ n-Säure = 0,0954 g kristallisierter Borax; 2. Borsäuretitration: 1 ccm $\frac{1}{2}$ n-Alkali = 0,0477 g kristallisierter Borax. Die Differenz zwischen beiden Titrationen entspricht einem Sodagehalt. Außerdem ist Soda direkt mit dem GEISSLERschen Apparat (s. u. Seife, S. 158) zu bestimmen.

Beispiel eines sodafreien Borax. 2 g kristallisierter Borax verbrauchen gegen Methylorange = 21 ccm $\frac{1}{2}$ n-Säure; auf Zusatz von neutralisiertem Glycerin verbrauchte die Lösung dann gegen Phenolphthalein bis zur Rotfärbung 42 ccm $\frac{1}{2}$ n-Natronlauge. $21 \times 0,0954 = 42 \times 0,0477 = 2$ g kristallisierter Borax.

Natriumperborat, Perborat. $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 154$; L.k.W. = 2,5:100; 10,4% aktiver Sauerstoff. Nach RIESENFELD ist das Perborat ein Additionsprodukt von Borat und Wasserstoffsperoxyd: $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Weißes Kristallpulver. Im reinen (frei von Chlor und Schwermetallen) und trockenen Zustande ist das Produkt sehr gut haltbar. Die wasserige Lösung entwickelt langsam Sauerstoff, beim Erhitzen schnell. Dabei zerfällt das Perborat in Borax, Wasserstoffsperoxyd und Ätznatron:



Katalysatoren beschleunigen den Zerfall, insbesondere Kupfer- und Manganverbindungen. Andere Salze, z. B. Natriumpyrophosphat, Wasser-glas u. a. m., schützen mehr oder weniger vor dem Zerfall, spielen die Rolle der sog. Stabilisatoren oder Antikatalysatoren. Es wird als mildes Bleichmittel, Ersatz für Wasserstoffsperoxyd, verwendet. 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 Perborat nicht zu verwechseln.

Die Gehaltsbestimmung erstreckt sich meist nur auf den Gehalt an aktivem Sauerstoff und wird in der Regel oxydimetrisch (seltener jodometrisch) ausgeführt. 0,2—0,5 g Perborat werden in 100 ccm lauwarmem, bis 50—60° warmem Wasser gelöst, stark mit Schwefelsäure (etwa 20 ccm 25% ig. Schwefelsäure) angesäuert und mit $\frac{1}{10}$ n-Chamaleonlösung titriert. Je 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chamaleonlösung = 0,0008 g aktiver Sauerstoff = 0,003904 g Na_2O_2 = 0,007704 g $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Reaktionsverlauf: $20\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 + 8\text{KMnO}_4 + 17\text{H}_2\text{SO}_4 = 8\text{MnSO}_4 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 17\text{H}_2\text{O} + 5\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 20\text{H}_2\text{O}$. Über die Bestimmung von Perborat in Seifenpulver u. dgl. s. u. Seife.

Essigsäures Natrium, Natriumazetat, Rotsalz. $\text{CH}_3 \cdot \text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 136,08$. Es soll gegen Lackmustinktur neutral reagieren und möglichst frei sein von Eisen, Chloriden, Sulfaten, Kalzium, Magnesium und Mineralsäuren. Über die Bestimmung des Essigsäuregehaltes s. u. essigsäuren Salzen. Man kann den Essigsäuregehalt auch indirekt bestimmen, indem man eine gewogene Probe vorsichtig verascht und verglüht, das gebildete Natriumkarbonat in Wasser löst und die Lösung mit $\frac{1}{10}$ n-Säure gegen Methylorange titriert.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure = 0,006 g Essigsäure = 0,0136 g essigsäures Natrium kristallisiert
100 T. Wasser lösen bei 15° = 35 T., bei 100° = 150 T. wasserfreies Salz.

Gehalt und spez. Gew. der wasserigen Lösungen von wasserfreiem Salz.

%	5	10	15	20	25	30
Spez. Gew.	1,029	1,054	1,08	1,107	1,137	1,171

Ameisensäures Natrium, Natriumformiat. Dieses Salz kommt neuerdings in sehr reiner Form in den Handel, auch als „Beizsalz AN“. Es enthält nur Spuren Verunreinigungen. Gehaltsbestimmung s. u. Ameisensäure. Wenn außer Ameisensäure keine flüchtigen Säuren vorliegen, behandelt man am besten mit gemessener titrierter Schwefelsäure, dampft ein und titriert den Überschuß an Schwefelsäure zurück.

Kaliumverbindungen.

Die direkte Bestimmung der Kaliumbase wird in Farbereilaboratorien kaum ausgeführt. Nötigenfalls wird man das Kalium nach dem Kaliumperchloratverfahren bestimmen (s. u. Seifen, 4e, Kalium- und Natriumgehalt).

Kaliumhydroxyd, Ätzkali, Kalihydrat, 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-Saure = 0,0561 g KOH.

Kaliumkarbonat, Pottasche, kohlensaures Kali. $K_2CO_3 = 138,2$; $K_2CO_3 \cdot 2H_2O = 174,33$; L.k.W. = 100:100. Im wasserfreien Zustande stellt die nur beschränkt verwendete Pottasche ein weißes Pulver dar, im hydratisierten Zustande krumelige Stücke oder Klumpen. Sie ist im Gegensatz zur Soda stark hygroskopisch.

Die reine Handelsware enthält etwa 96—98% K_2CO_3 . Sie enthält als gewöhnliche Verunreinigungen: Soda ($1/2$ — $2 1/2$ %), Chlorkalium ($1/2$ — $2 1/2$ %), 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 wasserigen Lösungen von Pottasche bei 15°.

%	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 Gesamtalkalität und die übrigen Einzelbestimmungen (Ätzkali usw.) werden wie bei Soda ausgeführt.

1 ccm n-Saure = 0,0691 g K_2CO_3 .

Grobe Verfälschungen der Pottasche mit Soda können leicht durch den Sauretitert nachgewiesen werden, da gleiche Mengen Soda mehr Saure verbrauchen als dieselben Mengen Pottasche. Zum Beispiel 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. Kommt meist sehr rein in Form von harten, farblosen, glänzenden Kristallen, zuweilen auch in Pulverform in den Handel. Es ist luftbeständig. Infolge Sauerstoffabgabe wirkt es kräftig oxydierend bis explosiv.

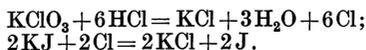
Verunreinigungen. 1. Chlorid, meistens in Spuren von etwa 0,05%. Zum Nachweis so kleiner Mengen müssen etwa 50 g in absolut chlorfreiem Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt werden; 2. Metalle wie Eisen, Mangan und Blei (Schwefelammonium darf absolut keine Färbung geben); 3. Salpeter kann nur als Verfälschung vorkommen; 4. aktives Chlor, niedere Chloroxyde.

Gehalt und spez. Gew. der wasserigen Lösungen von Kaliumchlorat.

%	2	4	6	8	10
Spez. Gew.	1,014	1,026	1,039	1,052	1,066

Gehaltsbestimmung. a) Jodometrisches Verfahren. Man destilliert eine gemessene Menge der Lösung der Probe mit Salzsäure in

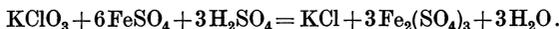
eine mit Jodkalium beschickte Vorlage und titriert das frei gewordene Jod mit Thiosulfat:



Da ein Molekul Kaliumchlorat also sechs Atome Chlor frei macht, so entsprechen 127 T. Jod $= \frac{\text{KClO}_3}{6} = 20,427$ g KClO_3 . 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat = 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung = 0,0020427 g KClO_3 .

Ausführung. Man bringt die Lösung von etwa 0,3 g Kaliumchlorat in einen mit 25 ccm reiner Salzsäure beschickten Destillierkolben, der mit einem gekühlten U-Rohr verbunden ist, welches Jodkaliumlösung enthält. Der Kolbeninhalt wird erhitzt und schließlich gekocht, bis alles Chlor in die Vorlage übergegangen ist. Das hier frei gewordene Jod wird in üblicher Weise mit Thiosulfat titriert. Die Stopfen und Verbindungen sind gut einzuparaffinieren.

b) Ferrosulfat-Verfahren. Man kocht einen aliquoten Teil der Lösung des Salzes etwa 10 Min. im Kohlensäurestrom mit einer gemessenen Menge, mit Schwefelsäure angesäuerter $\frac{1}{10}$ n-Ferrosulfatlösung in einem Kölbchen mit Bunsenventil. Dabei geht das Ferrosulfat quantitativ in Ferrisulfat über:



Der Überschuß des zugesetzten Ferrosulfates wird nach möglichst weitgehender Abkühlung mit $\frac{1}{10}$ n-Chamaleonlösung unter Zusatz von 40 ccm einer 10%ig. Mangansulfatlösung zurucktitriert.

1 ccm verbrauchte $\frac{1}{10}$ n-Ferrosulfatlösung = 0,0020427 g KClO_3 .

Bei dem schnell wechselnden Titer der Ferrosulfatlösung arbeitet man fast noch einfacher, indem man einen Überschuß an gemessener empirischer Ferrosulfatlösung (nur annähernd eingestellt) zusetzt und wie oben arbeitet. Nur wird dann der Wirkungswert der gleichen Menge Ferrosulfatlösung in einem blinden Versuch ermittelt. Ist nun:

Permanganatverbrauch beim blinden Versuch = t_1 ccm,
 „ „ Hauptversuch = t_2 ccm,
 so entspricht der Chloratgehalt in der angewandten Menge = $t_1 - t_2$ ccm. Sind weiter x g Chlorat zu 1000 ccm gelöst und 10 ccm der Lösung für die Bestimmung angewandt worden, so ist der Prozentgehalt des Kaliumchlorats:

$$\frac{20,427(t_1 - t_2)}{x} = \text{Prozentgehalt des Chlorats.}$$

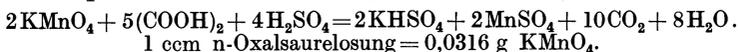
Bromsaures Kali, Kaliumbromat. $\text{KBrO}_3 = 167$; L.k.W. = 7:100; L.h.W. = 50:100. Findet nur sehr beschränkte Anwendung. Das Bromat wird in ähnlicher Weise bestimmt wie das Chlorat. Hierbei wird etwa vorhandenes Chlorat mitbestimmt. S. a. u. Titerlösungen S. 14.

Übermangansaures Kali, Kaliumpermanganat, Chamäleon. $\text{KMnO}_4 = 158,03$; L.k.W. = 6,5:100; L.h.W. = 33:100. Tiefviolette, nadelartige 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. Bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung liefern 2 Moleküle Permanganat = 5 Atome Sauerstoff:



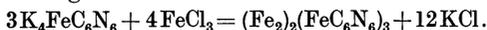
S. a. u. Titerlösungen S. 10.

Gehaltsbestimmung. Man wagt etwa 15 g der Handelsware genau ab und löst zu 1000 ccm mit Wasser. Mit dieser Lösung werden nun 20 ccm n-Oxalsäurelösung¹, mit 6 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und auf 60—70° erwärmt, bis zur bleibenden Rosafärbung titriert. Der Oxydationsprozeß verläuft nach folgender Gleichung:



Rhodankalium. $\text{KCNS} = 97,18$. Wasserhelle, an der Luft sich leicht rötende und zerfließliche Kristalle. Die Gehaltsbestimmung erfolgt wie beim Ammoniumsalz (s. d.).

Ferrozyankalium, Kaliumferrozyanid, gelbes Blutlaugensalz, Gelbkali, gelbes blausaures Kali, Blaukali². $\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 422,38$. **Ferrozyanatrium.** $\text{Na}_4\text{FeC}_6\text{N}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 484,09$. Das Kaliumsalz ist in der Regel 97—98% ig, das Natriumsalz weniger rein; soll aber mindestens 95% ig sein. Die Lösung liefert mit Eisenoxydsalzlösungen Berlinerblau, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, das Eisenoxydsalz der Ferrozyanwasserstoffsäure, gemäß der Gleichung:



11 T. Wasser lösen bei 15° = 22, bei 100° = 75 T. wasserfreies Salz.

Gehalt und spez. Gew. der wasserigen Lösung bei 15° an kristallisiertem Salz.

%	2	5	10	15	20
Spez. Gew.	1,0116	1,0295	1,0605	1,0932	1,1275

Verunreinigungen: Schwefelsaures Kalium (Natrium), kohlen-saures Kalium (Natrium) und Chlorkalium (Chlornatrium). Der Wassergehalt wird durch Trocknen bei 125° im Trockenschrank bestimmt.

Gehaltsbestimmung. Chamäleon-titration in stark verdünnter Lösung nach DE HAËN. Man lost 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 $\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

1 ccm $\frac{1}{5}$ n-Chamäleonlösung = 0,09682 g $\text{Na}_4\text{FeC}_6\text{N}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Wassergehalt. Man trocknet im Trockenschrank bei 125° C bis zur Gewichtskonstanz, berechnet das Kristallwasser aus dem Rein-gehalt des Präparates und berechnet das Mehr an Wasser als über-schüssige Feuchtigkeit.

Ferri-zyankalium, Kaliumferri-zyanid, rotes Blutlaugensalz, Rotkali, $\text{K}_3\text{FeC}_6\text{N}_6 = 329,23$. 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 Eisenoxydul-salzlösungen einen Niederschlag von TURNBULLS Blau, Eisenoxydulsalz der Ferri-zyanwasserstoffsäure: $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

100 T. Wasser lösen bei 15,6° = 39,4, bei 100° = 77,5 T. des Salzes.

¹ Bzw. 1,3410 g Natriumoxalat-SORENSEN, bei 240° getrocknet.

² Die mitunter gebrauchte Bezeichnung „Blausäures Kali“ ist zu verwerfen.

Gehalt und spez. Gew. der wasserigen Lösungen bei 15°.

%	5	10	15	20	25	30
Spez. Gew. . . .	1,026	1,054	1,083	1,114	1,145	1,180

Verunreinigungen wie in dem gelben Blutlaugensalz: Sulfate, Chloride usw. Außerdem kommt unoxydiertes Ferrozyansalz als Verunreinigung vor, welches durch direkte Titration mit $\frac{1}{5}$ -n-Chamaleonlösung bestimmt werden kann. Infolge der dunklen Färbung der Ferrizyankaliumlösungen kann diese Bestimmung nur in ganz verdünnten Lösungen ausgeführt werden.

Gehaltsbestimmung. Man löst 2 g der Probe in 100 ccm Wasser, setzt zwecks Reduktion zu Ferrozyanid einige erbsengroße Stücke Natriumamalgam zu, sauert nach 10 Min. mit Schwefelsäure an und titriert mit $\frac{1}{5}$ n-Chamaleonlösung bis zur beginnenden Rötung. Der etwaige Gehalt an Ferrozyanid in der ursprünglichen Probe ist in Abzug zu bringen.

1 ccm $\frac{1}{5}$ n-Permanganatlösung = 0,1317 g Ferrizyankalium.

Weinstein, Kaliumbitartrat, saures weinsaures Kali. $C_2H_2(OH)_2COOHCOOK = 188,16$; L.k.W. = 0,5:100; L.h.W. = 5:100. Farblose, harte Kristalle oder Pulver (gemahlener Weinstein).

Als Verunreinigungen kommen vor: überschüssiges Wasser (Trocknen bei 100°), Kalk, Tonerde, Eisen, Phosphorsaure, Kaliumsulfat und neutrales Tartrat. Man versacht, löst die Asche in Salzsäure und pruft in bekannter Weise mit Ammoniak, oxalsaurem Ammonium und Molybdansaurelösung.

Bitartratbestimmung.

a) Direkte Titration. Reiner Weinstein kann direkt mit n-Alkali (Phenolphthalein) titriert werden.

1 ccm n-Alkali = 0,18816 g Kaliumbitartrat.

Etwaige Verunreinigungen durch saure Salze werden hierbei mitgemessen.

Bei Gegenwart nennenswerter Mengen neutralen Tartrats im Bitartrat verfährt man wie folgt. 1. Man titriert eine Portion der Probe nach a. 2. Eine zweite Portion der Probe versacht man vorsichtig im Platintiegel unter Vermeidung von Verlusten, zersetzt die Asche mit einem geringen Überschuß gemessener titrierter Säure im Becherglas, kocht einige Min. zur Vertreibung der Kohlensäure und titriert den Säureüberschuß mit Alkali zurück. Der Verbrauch an titrierter Säure durch die Asche entspricht dem Gesamtalkali, die Differenz beider Titrationen 2—1, dem neutralen Tartrat. Je 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure = 0,0113 g neutrales Tartrat.

b) OULMANNsche Methode. Man bringt 3,76 g des fein gepulverten Weinstens in eine Literflasche, fugt 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 (95%ig) gründlich verrührt. Nach $\frac{1}{3}$ Std. dekantiert man den Alkohol durch ein trockenes Filter und lost nach völligem Abtropfen des Alkohols den etwa auf das Filter gekommenen Weinstein durch siedendes Wasser in die Schale zum Hauptquantum des Weinstens zurück, bringt das Vol. 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.

Gesamtweinsaurebestimmung. GOLDENBERGsche Salzsäuremethode. 6 g Weinstein werden mit 9 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,1) angerührt und 1 Std. stehengelassen; 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 Min. gekocht, auf 10 bis 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 95%ig. Alkohol gefällt, mit 90%ig. Alkohol mehrmals gewaschen, in siedendem Wasser gelöst und mit n-Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert.

Magnesiumverbindungen.

Bestimmung der Magnesia. a) Als Pyrophosphat (nach B. SCHMITZ). Man versetzt die saure, ammonsalzhaltige Magnesiumsalzlösung, die außer Alkalimetallen keine anderen Metalle enthalten darf, mit überschüssigem Alkaliphosphat, erhitzt zum Sieden, gibt zu der heißen Lösung sofort $\frac{1}{3}$ ihres Vol. 10%ig. Ammoniak zu, läßt erkalten, filtriert nach einigem Stehen das abgeschiedene Magnesiumammoniumphosphat wäscht mit $2\frac{1}{2}$ %ig. Ammoniak, trocknet, glüht und wägt als $Mg_2P_2O_7$ (s. a. u. Natronphosphat).

$$1 \text{ g } Mg_2P_2O_7 = 0,3627 \text{ g } MgO.$$

b) Direkt als Magnesiumammoniumphosphat. Man löst in 100 ccm der Magnesiumsalzlösung, die höchstens 0,5 g Magnesium enthalten soll, 3 g Ammoniumchlorid und erhitzt die Lösung bis zu eben beginnendem Sieden. Dann entfernt man das Becherglas von der Flamme, versetzt mit 10 ccm 10%ig. Ammoniak und läßt bei 80—90° unter fortwährendem Umschwenken 10 ccm 10%ig. Dinatriumphosphatlösung in dünnem Strahle einfließen. Nach 24 Std. wird filtriert, mit 50 ccm 1%ig. 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 als $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ im Wageglaschen gewogen.

c) Kolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen. Die Magnesia wird wie oben als Magnesiumammoniumphosphat gefällt, dieses in Salpetersäure gelöst und die in dem Niederschlag enthaltene Phosphorsäure kolorimetrisch durch Fallen mit Ammoniummolybdat bestimmt. Etwa vorhandene, störende Kalksalze werden vorher durch Ammonoxalat entfernt.

Chlormagnesium, Magnesiumchlorid. $MgCl_2 \cdot 6H_2O = 203,34$; L k. W. = 166:100; L. h. W. = 333:100. Zerfließliche, farblose Kristalle, welche meist noch kleine Anteile von Bittersalz, Glaubersalz, Kochsalz und Chlorkalium enthalten. Durch Behandeln mit absolutem Alkohol, in dem Chlormagnesium löslich ist, können die meisten Verunreinigungen entfernt werden. Das Salz sei möglichst klar löslich und von neutraler Reaktion.

Gehalt und spez. Gew. der wasserigen Lösungen an kristallisiertem Salz bei 24°.

%	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

Schwefelsäure Magnesia, Magnesiumsulfat, Bittersalz. $MgSO_4 \cdot 7H_2O = 246,5$. Farblose Kristalle, die vielfach durch Chloride und Alkalisulfat verunreinigt sind

100 T. Wasser lösen bei 15° = 33,8, bei 25° = 38,5, bei 50 = 50,3, bei 100° = 73,8 T. kristallisiertes Salz.

Gehalt und spez. Gew. der wasserigen Lösungen an kristallisiertem Salz bei 15°

%	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

Kalziumverbindungen.

Bestimmung des Kalks. a) Gewichtsanalytisch 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—12 stündigem Stehen dekantiert man dreimal mit warmem, ammonoxalathaltigem 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 Geblase bis zum konstanten Gewicht gegluht und als CaO gewogen.

b) Gewichtsanalytisch als Kalziumoxalat, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. WINKLER gibt der unmittelbaren Bestimmung des Kalkes als Oxalat bei Gegenwart von Sulfaten den Vorzug. 100 ccm der neutralen Lösung (evtl. gegen Methylorange zu neutralisieren), die höchstens 0,1 g Kalzium enthalten sollen, werden mit 3 g Chlorammonium und 10 ccm n-Essigsäure versetzt, zum Aufkochen erhitzt, mit 20 ccm 2,5%ig. Ammoniumoxalatlösung tropfenweise versetzt und weitere 5 Min. in gelindem Sieden erhalten. Bei kleinen Kalkmengen läßt man über Nacht stehen, sonst genügen einige Std. 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 gegluht oder nach c titriert werden usw.

c) Alkalimetrisch. Der nach a erhaltene Kalk wird mit Wasser aufgenommen 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, fugt noch 20 ccm Schwefelsäure (1:1) zu der truben Lösung, verdunnt auf etwa 300—400 ccm mit heißem Wasser und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Chamaleonlösung bei $60\text{--}70^\circ$ bis zur Rötung.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chamaleonlösung = 0,002 g Ca = 0,0028 g CaO.

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 Wiederfallen entfernt werden. Nach folgender Vorschrift TREADWELL'S wird der Kalk rein gefällt und enthält höchstens 0,1 bis 0,2% Magnesia, welcher Betrag durch ein Manko an Kalk, der bei der Magnesia gefunden wird, gerade kompensiert wird. Man verdunnt die Lösung mit heißem Wasser so, daß das Magnesium in einer Konzentration von höchstens $\frac{1}{50}$ n vorhanden ist und fugt eine reichliche Menge Ammonchlorid zu. Zu dieser Lösung gießt man eine hinreichende Menge kochender Oxalsäurelösung, die mit der 3- bis 4fach äquivalenten Menge Salzsäure versetzt ist. Zu der kochenden mit etwas Methylorange gefärbten Lösung setzt man unter Ruhren 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 1%ig. 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. $\text{CaO} = 56,07$; L.k.W. = 1:778; L.h.W. = 1:1270. Ein gut gebrannter Kalk bildet harte, staubig trockene, graulich oder gelblich weiße Stücke, welche in der Hauptsache aus Ätzkalk bestehen (mit wechselnden Mengen Magnesia, Tonerde und Eisenoxyd verunreinigt). Beim Liegen an feuchter Luft wird der Kalk bröcklig und zerfällt zu einem weißen Pulver, welches aus Kalkhydrat und kohlensaurem Kalk besteht. Bei reichlichem Wasserzusatz bildet der Kalk einen zarten, weißen Brei, den Kalkbrei, und, weiter verdunnt, die sog. Kalkmilch. Der in Wasser klar gelöste Kalk liefert das sog. Kalkwasser, welches bei einem Gehalte von etwa 1,28 g CaO in 1 l gesättigtes Kalkwasser darstellt.

Von einem guten Kalk wird verlangt, daß er beim Löschen ein feines Pulver ergibt und sich weich anfühlt, daß er ferner beim Anrühren mit wenig Wasser einen zarten und glatten, schlupfrigen 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.

Gehaltsbestimmung. Man wägt 100 g eines guten Durchschnittsmusters ab, loscht 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 bis zur Entfärbung mit n-Salzsäure. Dieses tritt ein, wenn aller freie Kalk gesättigt, aber das CaCO_3 noch nicht angegriffen ist. Sehr genaue Resultate werden nur erhalten, wenn die Entnahme der Lösungen aus dem Meßkolben schnell und unter gutem Umschütteln stattfindet.

1 ccm n-Salzsäure = 0,028 g CaO.

Bestimmung des Karbonatgehaltes. Man bestimmt das CaO und CaCO_3 zusammen durch Auflösen in überschüssiger n-Salzsäure und Zurücktittieren des Überschusses mit n-Alkali gegen Methylorange. Nach Abzug des vorher gefundenen CaO-Gehaltes erhält man die Menge des CaCO_3 .

Gehalte von Kalkmilch nach BLATTNER.

° Bé	CaO im l g								
1	7,5	7	65	13	126	19	193	25	268
2	16,5	8	75	14	137	20	206	26	281
3	26	9	84	15	148	21	218	27	295
4	36	10	94	16	159	22	229	28	309
5	46	11	104	17	170	23	242	29	324
6	56	12	115	18	181	24	255	30	339

Bestimmung des Wassergehaltes. Man wägt etwa 1 g ab und erhitzt langsam im Platintiegel, zuletzt bis zur starken Rotglut, läßt im Exsikkator erkalten und wägt zurück. Der Gewichtsverlust = Wasser + Kohlensäure.

Kohlensaurer Kalk, Kalziumkarbonat, Kreide, Schlammkreide. $\text{CaCO}_3 = 100,07$; 1 l kohlenstofffreies Wasser löst bei $18^\circ = 0,013$ g Kreide. Kohlensäure-

haltiges 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 unlosliches, sehr fein verteiltes Pulver auf den Markt, welches fast ganz aus kohlen-saurem Kalk mit geringem Gehalt an kohlen-saurer Magnesia besteht. Die Kreide darf keine harten, steinigen Stücke enthalten und muß in Salzsäure und Essigsäure ohne Rückstand loslich 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 = 0,028 g CaO = 0,05 g CaCO₃.

Kalziumsulfat, schwefelsaurer Kalk, Gips. CaSO₄·2H₂O = 172,16; 100 T. Wasser lösen bei 18° = 0,259, bei 99° = 0,222 T. kristallisiertes 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.

Chlorkalk, Bleichkalk. Eine bestimmte Formel läßt sich für den technischen Chlorkalk nicht aufstellen. Am einfachsten wird sie als CaOCl₂ bzw. als Ca(OCl)₂·CaCl₂, d. h. als ein Gemisch von unterchlorigsaurem Kalzium und Chlorkalzium zum Ausdruck gebracht. Der technische Chlorkalk ist in Wasser nicht klar löslich. Die trübe Lösung enthält eine Mischung von unterchlorigsaurem Kalk, Chlorkalzium, Ätzkalk und unterchloriger Säure. Als Verunreinigungen können zugegen sein: Kalziumchlorat, freies Chlor, Spuren Eisen und Mangan, seltener Natriumchlorit u. a. m. Ein guter Chlorkalk soll mindestens 35% aktives Chlor enthalten. Der Chlorkalk soll frei von Eisenchlorat, soll trocken-pulvrig und klumpenfrei sein. Als Perchloron bringt die I. G. ein reines Kalziumhypochlorit als trockenes Pulver mit einem Gehalt von etwa 70% aktivem Chlor in den Handel (s. a. u. Chlorechtheit).

Gradigkeit des Chlorkalks. Unter „aktivem“, „bleichendem“ oder „wirksamem“ Chlor versteht man diejenige Menge Chlor, die beim Ansäuern mit Salzsäure in Freiheit gesetzt wird. In Deutschland, England und Amerika drückt man den Gehalt an aktivem Chlor meist in Gewichtsprozenten Cl aus. In Frankreich sind die Gay-Lussac-Grade gebräuchlich, welche die von 1 kg Chlorkalk erzeugte Anzahl Liter Chlor von 0° C bei 760 mm Druck angeben.

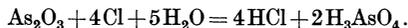
Bestimmung des bleichenden Chlors. Von zahlreichen Methoden seien hier nur die wichtigsten angegeben. Von gasvolumetrischen Verfahren wird hier abgesehen. Die Nitritmethode von KERTESS-KAUFMANN kann als die einfachste für die Praxis empfohlen werden. Gute Durchschnittsprobe ist bei Chlorkalk wichtig.

1. BUNSENS jodometrische Methode. Man zerreibt 7,1 g Chlorkalk mit wenig Wasser und füllt auf 1 l mit Wasser. Dann pipettiert man 50 ccm der Lösung (= 0,355 g Probe) mitsamt dem ungelösten Anteil unter Umschütteln der Lösung in 1 l Wasser und gibt 1 g Jodkalium und etwa 10 Tropfen Salzsäure zu. Nun ruht man einmal vorsichtig um, titriert rasch (ohne weiter zu rühren) mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung bis die Färbung schwach gelb erscheint, versetzt mit Starke-lösung und titriert bis zum Verschwinden der Blaufärbung unter Rühren langsam zu Ende.



1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlosung = 0,00355 g bleichendes Chlor, bzw. bei der obigen angewandten Menge = 1% bleichendes Chlor.

2. PÉNOT-LUNGESCHE Arsenitmethode. Darstellung der Natriumarsenitlösung: Man wagt 4,950 g reine arsenige Säure genau ab, kocht mit etwa 10 g Natriumbikarbonat und etwa 200 ccm Wasser bis zur Auflösung, setzt noch einmal 10 g Bikarbonat zu und verdünnt nach dem Erkalten auf 1 l. Diese $\frac{1}{10}$ n-Arsenitlösung ist haltbar, und 1 ccm derselben entspricht 0,003546 g bleichendem Chlor oder 0,0127 g Jod.

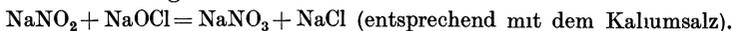


Ausführung der Titration. Man wagt 7,1 g des Chlorkalks ab, zerreibt im Porzellanmörser mit wenig Wasser zu einem gleichmäßigen Brei, verdünnt weiter, spült in einen Literkolben und füllt bis zur Marke auf. 50 ccm des Kolbeninhaltes werden unter Umschütteln herauspipettiert (= 0,355 g Chlorkalk) und unter fortwährendem Umschwenken mit obiger Arsenitlösung fast bis zu Ende titriert. Dann bringt man ein Tropfen des Gemisches auf ein Stück Filtrierpapier, das mit einer jodkaliumhaltigen Starkelesung (Jodkaliumstarkepapier) angefeuchtet ist. Man titriert unter häufigerem Tupfeln weiter bis das Reagenspapier nur noch kaum merklich bzw. gar nicht mehr geblaut wird. Gegen Schluß der Titration setzt man der Titrierflüssigkeit zweckmäßig noch 1 ccm Jodkaliumstarkelesung zu und titriert bis zur Entfärbung der Lösung.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Arsenitlösung = 0,003546 g = 1% bleichendes Chlor.

3. KERTESS-KAUFMANNSCHE Nitritmethode¹. Dieses Verfahren vermeidet die Verwendung des giftigen Arsens und des teuren Jods und liefert nach KAUFMANN übereinstimmende Ergebnisse mit dem Arsenitverfahren.

Man bereitet sich eine $\frac{1}{10}$ n-Natriumnitritlösung, indem man 20 g Natriumkarbonat und etwa 3,6 g Natriumnitrit (bzw. 4,5 g Kaliumnitrit) zu 1 l lost und diese ungefähre $\frac{1}{10}$ n-Lösung mit Permanganatlosung titriert und genau auf $\frac{1}{10}$ normal einstellt (s. u. Natriumnitrit). Die Nitritlösung ist titerfest. Die Reaktion verläuft rasch und sicher nach der Gleichung:



Ausführung. Man versetzt 20 ccm der zu prüfenden Chlorkalklösung (Stammlösung 10:1000) mit etwa 2 g Borsäure (zur Bindung etwa angesammelter freier Natronlauge in alten Bleichbadern) und weiteren 20 ccm Wasser und titriert diese Mischung mit der obigen $\frac{1}{10}$ n-Nitritlösung. Der Endpunkt wird durch Tupfelung auf Jodkaliumstarkepapier ermittelt; gegen Schluß der Titration gibt man in üblicher Weise zweckmäßig etwas Jodkaliumstarkelesung der Titrierflüssigkeit zu.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Nitritlösung = 0,003546 g bleichendes Chlor.

Bestimmung der Alkalität. Man arbeitet wie unter Natriumhypochlorit beschrieben ist, indem man das Hypochlorit mit neutralem Wasserstoffsperoxyd zerstört und dann das Alkali mit $\frac{1}{10}$ n-Säure gegen Phenolphthalein titriert (s. u. Natriumhypochlorit S. 66).

Sonstige Untersuchungen des Chlorkalkes sind nur ausnahmsweise auszuführen. Der Wassergehalt wird durch Trocknen bei 50° im Vakuum bei 100 mm Druck bestimmt, wobei kein Chlorverlust eintreten soll. Das Gesamtchlor interessiert selten. Erforderlichenfalls wird es nach Überführung des bleichenden Chlors mit Wasserstoffsperoxyd in Chloridchlor bestimmt. Die Differenz zwischen Gesamtchlor und bleichendem Chlor entspricht dem Chloridchlor u. dgl. Mitunter wird

¹ KERTESS, Z.: Z. angew. Chem. 1923, S. 595. — KAUFMANN, H.: Leipz. Mschr. Textilind. 1927, S. 111.

auch noch der Eisengehalt bestimmt, seltener der Chloratgehalt. Der Eisenoxydgehalt ist analytisch insofern nicht unwichtig, als Eisenoxydsalze beim Ansauern freies Chlor liefern können (aus Jodkalium erst freies Jod), desgleichen auch Chlorate. Durch Zusatz von Phosphorsaure oder Dinatriumphosphat können die Ferrisalze gebunden und unwirksam gemacht werden; durch Verwendung von Essig- oder Phosphorsaure (an Stelle von Salzsäure) wird das Freiwerden von Chlor aus Chloraten verhindert. Araometrische Messungen (s. Tabelle) liefern nur Annäherungswerte.

Gehalt und spez. Gew. wasseriger Chlorkalklösungen bei 15°.

° Bé	Spez Gew	g akt Cl im l	° Bé	Spez Gew.	g akt Cl im l	° Bé	Spez Gew.	g akt Cl im l
0,0	1,0000	0,0	4,0	1,0285	16,6	8,0	1,0587	35,0
0,2	1,0014	0,8	4,2	1,0300	17,5	8,2	1,0602	36,0
0,4	1,0028	1,6	4,4	1,0315	18,4	8,4	1,0618	37,0
0,6	1,0042	2,4	4,6	1,0329	19,3	8,6	1,0634	38,0
0,8	1,0056	3,1	4,8	1,0344	20,2	8,8	1,0649	39,0
1,0	1,0070	3,9	5,0	1,0359	21,2	9,0	1,0665	40,0
1,2	1,0084	4,7	5,2	1,0374	22,0	9,2	1,0681	41,1
1,4	1,0099	5,5	5,4	1,0389	22,9	9,4	1,0697	42,1
1,6	1,0113	6,3	5,6	1,0404	23,8	9,6	1,0713	43,1
1,8	1,0127	7,2	5,8	1,0419	24,7	9,8	1,0729	44,2
2,0	1,0141	8,0	6,0	1,0434	25,6	10,0	1,0745	45,2
2,2	1,0155	8,8	6,2	1,0449	26,5	10,2	1,0761	46,2
2,4	1,0170	9,6	6,4	1,0464	27,4	10,4	1,0777	47,3
2,6	1,0184	10,5	6,6	1,0479	28,3	10,6	1,0793	48,3
2,8	1,0198	11,3	6,8	1,0495	29,3	10,8	1,0809	49,4
3,0	1,0212	12,2	7,0	1,0510	30,2	11,0	1,0825	50,5
3,2	1,0227	13,0	7,2	1,0525	31,1	11,2	1,0841	51,6
3,4	1,0241	13,9	7,4	1,0541	32,1	11,4	1,0858	52,7
3,6	1,0256	14,8	7,6	1,0556	33,1	11,6	1,0874	53,7
3,8	1,0270	15,7	7,8	1,0571	34,0	11,8	1,0891	54,8

Essigsaurer Kalk, Kalziumazetat. $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 194,17$; $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 = 158,14$.

100 T. Wasser lösen bei 20° = 34,7, bei 100° = 29,7 g wasserfreies Salz.

Gehalt und spez. Gew. der wasserigen Lösung an wasserfreiem Salz bei 17,5°.

%	5	10	15	20	25	30
Spez. Gew.	1,033	1,049	1,067	1,087	1,113	1,143

Gehaltsbestimmung. Der Gehalt an Essigsäure wird am besten nach der Destillationsmethode (s. u. Essigsäure) bestimmt. Die Berechnung erfolgt entweder auf Essigsäure oder wasserfreies Kalksalz. Das Produkt sei möglichst eisenfrei.

Chlorkalzium, Kalziumchlorid. $\text{CaCl}_2 = 110,98$. 100 T. Wasser lösen bei 15° = 66, bei 30° = 93, bei 70° = 136, bei 99° = 154 T. wasserfreies Salz.

Gehalt und spez. Gew. der wasserigen Lösungen an wasserfreiem Salz bei 18°.

%	4	8	15	30	50
Spez. Gew.	1,032	1,067	1,131	1,283	1,507

Siedepunkt der wasserigen Lösungen.

°C	100	115	120	130	140	152	160	180°
% CaCl_2	44	58,6	73,6	104,6	136,3	178,2	212,1	325

Bariumverbindungen.

Bestimmung des Baryts. Gewichtsanalytisch 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 Schwefelsaurereaktion, trocknet den Niederschlag ein wenig, verbrennt naß im Platintiegel, glüht mäßig (nicht vor dem Geblase) und wägt als BaSO_4 (in 344000 T. Wasser löslich).

1 g $\text{BaSO}_4 = 0,5885$ g Ba = 0,657 g BaO.

Chlorbarium, Bariumchlorid. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 244,32$; 100 T. Wasser lösen bei $15^\circ = 34,5$, bei $100^\circ = 59$ T. wasserfreies Salz.

Schwefelsaures Barium, Bariumsulfat, Schwerspat, Mineralweiß, Blanc fixe. $\text{BaSO}_4 = 233,43$; in Wasser fast unlöslich, 1 l Wasser von 18° lost 2,3 mg Bariumsulfat.

Kohlensaures Barium, Bariumkarbonat. $\text{BaCO}_3 = 197,4$. In Wasser fast unlöslich. Verunreinigungen: Eisen, Zink, Mangan.

Bariumsuperoxyd. $\text{BaO}_2 = 169,4$, wasserunlöslich. 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 .

Tonerdeverbindungen.

Bestimmung der Tonerde. a) Gewichtsanalytisch als Al_2O_3 . Die Aluminiumsalzlösung (die keine Phosphorsäure und, außer Tonerde, keine durch Ammoniak fallbaren Substanzen enthalten darf) versetzt man mit viel Salmiak oder Ammoniumnitrat, erhitzt zum Sieden, fugt Ammoniak in geringem Überschuß zu, läßt absetzen, dekantiert dreimal mit heißem Wasser, dem man einen Tropfen Ammoniak und etwas Ammonnitrat 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) Man vermeidet das Mitausfallen basischer Aluminiumsulfate bei folgendem Verfahren (SCHIRM). Eine Lösung mit 0,1—0,2 g des Metalls wird, wenn nötig, zur Abstumpfung der Saure mit Ammoniak neutralisiert (solange kein Niederschlag entsteht) und auf 250 ccm verdünnt. Dann fugt man kalt oder heiß 20 ccm einer 6%ig. bariumfreien Ammoniumnitritlösung hinzu und erhitzt so lange zum Sieden, bis der Geruch nach Stickoxyden verschwunden ist. Nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ stündigem Absetzen auf dem Wasserbade wird der feinflockige Niederschlag zunächst durch 1—2malige Dekantation mit heißem Wasser ausgewaschen, dann filtriert, ausgewaschen, getrocknet, samt Filter verbrannt, gegluht und gewogen. Enthalt die auf 250 ccm verdünnte Lösung mehr als 1% Ammonsalze, so fugt man nach dem Wegkochen der Stickoxyde tropfenweise Ammoniak bis zum deutlichen Geruch danach zu und verfährt wie vorher.

Ton. Unter dem Namen Ton, Kaolin oder China-Clay kommt eine Verbindung von Tonerde mit Kieselsäure in den Handel. Sie bildet ein weißes Pulver.

Walkerde ist unreiner Ton, von grünlicher, gelblicher, braunlicher bis rotlicher Farbe. Sie fühlt sich fest an und zerfällt in Wasser zu Brei. 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 Saureloslichkeit einbüßt und dadurch unbrauchbar wird. Von einem guten Hydrat wird deshalb Klarlöslichkeit in verdünnter Essigsäure verlangt. Herstellung der Paste: 48 T. kalz. Soda werden in 200 T. warmem Wasser gelöst, und in diese Sodalaug (nicht umgekehrt) wird die Auflösung von 100 T. kristallisierter 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) und mehr oder weniger basisches Sulfat.

Gehaltsbestimmung. In einer Paste wird der Gehalt durch Gluhen ermittelt, in stark mit Salzen oder sonst verunreinigter Ware durch Lösen in Salzsäure und Fallen nach a). Der etwaige Schwefelsäuregehalt ist zu kontrollieren.

Schwefelsaure Tonerde, Aluminiumsulfat, Tonerdesulfat.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} = 666,67$ mit 15,33% Al_2O_3 . $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 342,4$ mit 29,85% Al_2O_3 . Formlose, weiße Massen, Brocken und Körner, seltener in ausgesprochener kristallinischer Form¹. Die wasserige 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.

100 T. Wasser lösen

bei °C	10	20	40	60	80	100°
T. wasserfreies Salz .	33,5	36,2	45,7	59,1	73,1	89,1
T. kristallisiertes Salz	95,8	107,4	167,6	262,6	467,3	1132,0

Gehalt und spez. Gew. der wasserigen Lösung an wasserfreiem Salz bei 15°.

° Bé	% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$						
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

Man prüft auf: Wassergehalt, Unlösliches (meist geringe Spuren Kieselsäure, Tonerde, Kalk), Tonerdegehalt (s. o.), Eisen, freie und gebundene Schwefelsäure. 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

¹ Wo im nachfolgenden nichts anderes erwähnt, wird überall das Salz mit 18 Mol. Kristallwasser verstanden.

Tonerde können z. B. durch unmittelbare Titration der kochendheißen Lösung mit $\frac{1}{2}$ n-Natronlauge und Phenolphthalein kontrolliert werden. Bei Abwesenheit anderer Basen und Säuren laßt sich hieraus die Basizität des Salzes berechnen, also feststellen, ob freie Saure vorhanden oder ein basisches Salz vorliegt. Die „azide“ Schwefelsäure kann wie bei Ferrisulfat annähernd bestimmt werden (s. d.).

Freie Schwefelsäure kommt in der Handelsware in Mengen von 0,5—1% vor.

a) Nach BEILSTEIN und GROSSER lost man 1—2 g des Salzes in 5 ccm Wasser, setzt der Lösung 5 ccm einer kalt gesättigten Ammonsulfatlösung zu, laßt $\frac{1}{4}$ Std. unter häufigem Umrühren stehen und fällt mit 50 ccm 95%ig. Alkohol, wobei sämtliches Tonerdesulfat als Ammoniakalaun ausgefällt wird, während die freie Schwefelsäure in Lösung bleibt. Man filtriert, evtl. einen aliquoten Teil, wascht mit 50 ccm 95%ig. 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 ZSCHOKKE-HAUSELMANN¹. Erforderliche Lösungen: 1. 10%ig. Chlorbariumlösung. 2. 10%ig. Ferrozyankaliumlösung, 3. 2%ig. Gelatinelösung. Man bringt in ein Meßkolbchen von 100 ccm 10 ccm der zu untersuchenden Tonerde-lösung (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 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. Man laßt abkühlen, füllt auf 100 ccm auf, laßt 1—2 Min. absetzen und filtriert durch ein Faltenfilter. Von dem farblosen, klaren Filtrat werden 50 ccm abpipettiert, mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge gegen Methylorange bis zum Neutralpunkt titriert. Je 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lauge = 0,0049 g freie H_2SO_4 .

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 Überschuß an Ferrozyankalium darf nicht zu groß sein, da sonst die Resultate herabgedrückt werden. Obiges Verhältnis ist für Lösungen von 7—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 evtl. Saureüberschuß ermittelt werden soll (basische Salze). Man setzt der neuen Probe dann vorher einige Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n-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 Saure-zusatz, so liegt neutrales Salz vor. 4. Ist der Saureüberschuß 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 $\frac{1}{10}$ n-Lauge korrigiert und der Laugenzusatz der bei der Titration verbrauchten Menge Alkali zugerechnet.

Eisen wird meist kolorimetrisch bestimmt. Da Eisenoxysalze durchweg schädlicher sind als Oxydulsalze, so kann die kolorimetrische Bestimmung der oxydierten und der nichtoxydierten Lösung nebeneinander stattfinden. Man lost 1—2 g Tonerdesulfat in wenig Wasser, setzt genau 1 ccm eisenfreie Salpetersäure zu, erwärmt einige Min., kühlt ab und verdünnt auf 50 ccm. Für die meisten Verwendungszwecke kann ein Eisengehalt bis zu 0,01% zugelassen werden, für den Zeugdruck bis 0,005% und für die Türkischrotfarberei bis zu 0,001%.

Zink. Das Zink übt in der Türkischrotfarberei und beim Seidendruck einen schädlichen Einfluß aus. Man bestimmt es, indem man die Lösung des Tonerdesulfates mit überschüssigem, essigsäurem Baryt versetzt, somit alle Schwefelsäure

¹ ZSCHOKKE u. HAUSELMANN: Chemiker-Ztg. 1922, S. 302.

fällt und im Filtrat das Zink als Schwefelzink bestimmt. Unterhalb 0,01% ist ein Zinkgehalt unbedenklich.

Basische Tonerdesulfate können am einfachsten durch Zusatz von Alkali zu normalem Sulfat hergestellt werden. Die Vorgänge spielen sich dabei nach folgenden Gleichungen 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 Molekul Soda auf 1 Molekul schwefelsaure Tonerde das einfach-basische Salz, beim Zusatz von 2 Molekulen das zweifach-basische Tonsulfat, das keine klare Lösung mehr ergibt. Durch Zusatz von 3 Molekulen Soda wird die Tonerde vollständig ausgefällt und die Tonerdepaste bzw. ein sehr basisches Salz (s. o.) erhalten.

3. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2$.

Basizität und Basizitätszahl. Man hat versucht, den Basizitätsgrad eines basischen Salzes durch eine konventionelle Kennzahl zum Ausdruck zu bringen. So hat HEERMANN¹ vorgeschlagen, den Quotienten aus Sauregehalt (Saurehydrat) und Basengehalt (freies Metall), s/m, d. i. also die Menge Saure, die auf 1 T. Metall kommt, als „Basizitätszahl“ zu bezeichnen. Zum Beispiel berechnet sich die Basizitätszahl von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ zu $\frac{3 \times 98}{2 \times 27,02} = 5,44$; diejenige von $\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})$ zu $\frac{98}{27,02} = 3,62$ usw. In der Praxis wird die Basizitätszahl unmittelbar aus dem Saure- und Metallbefund berechnet.

Nach TROTMAN² kann als Basizität auch die auf 1 Grammatom der Base (als freies Metall gerechnet) kommende Menge Saureion angegeben werden. Die Basizität von $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ wäre danach z. B. $\text{Cr}:\text{SO}_4 = 52:x$; oder $2 \times 52:3 \times 96 = 52:x$; $x = 144$.

Nach den Vereinbarungen der „Leather Trades Chemists“³ wird die Basizität durch den prozentualen Anteil der hydroxylierten Metallvalenzen (im Gegensatz zu den sauregesättigten Metallvalenzen) zum Ausdruck gebracht. Die Basizität von $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ wäre z. B. = 0; diejenige von $\text{Cr}(\text{SO}_4)(\text{OH})$ wäre entsprechend = 33, diejenige von $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ wäre 66 und diejenige von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ wäre schließlich 100.

Vergleich einiger Basizitätszahlen nach verschiedenen Systemen.

	HEERMANN	TROTMAN	L T C
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	5,44	144	0
$\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})$	3,62	96	33
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$	1,81	48	66
$\text{Al}(\text{OH})_3$	0	0	100
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	2,63	144	0
$\text{Fe}_{15}(\text{OH})_{13}(\text{SO}_4)_{16}$	1,87	102	29
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	2,82	144	0
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{OH})_2$	2,21	59	66

Alaune. Kalialaun, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O} = 948,9$; L k.W. = 9,5:100; L h.W. = 357:100. Natronalaun, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O} = 916,7$; L k.W. = 110:100. Ammoniakalaun $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O} = 906,6$; L.k.W. = 9:100; L h.W. = 422:100. Von technischer Bedeutung für die Farberei ist nur der Kalialaun, der auch stets unter „Alaun“ schlechweg verstanden wird.

¹ HEERMANN: Farb.-Ztg. 1904, S. 76.

² TROTMAN: Textile Analysis 1932, S. 261. ³ J. L. T. C. 1925, S. 248.

100 T. Wasser lösen

bei °C	10	20	30	40	70	100
T. Kalialaun . . .	9,5	15,1	22,0	30,9	90,7	357,5
T. Ammoniakalaun	9,1	13,6	19,3	27,3	72,0	421,9

Der Handelsalaun ist meist von sehr großer Reinheit; insbesondere kann er gänzlich eisenfrei erhalten werden. Der Gehalt an freier Schwefelsäure ist meist verschwindend gering. Die Prüfung erfolgt wie bei schwefelsaurer Tonerde. Der Wassergehalt kann durch Trocknen bei 110—120° 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: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$.

Essigsäure Tonerde, Aluminiumazetat (essigschwefelsäure Tonerde, Aluminiumsulfazetate). Die Verbindungen kamen bis vor kurzem nur als Losungen in den Handel bzw. wurden vom Verbraucher hergestellt. In neuerer Zeit wird auch Aluminiumazetat in Pulverform mit höchster Reinheit und guter Löslichkeit in den Handel gebracht¹. Die Untersuchung der Losungen erstreckt sich nach bereits besprochenen Methoden auf Tonerdegehalt, Essigsäure-, Schwefelsäuregehalt, Alkalisalze, Basizität, Verunreinigungen wie Eisen, Blei, Kalk u. a. Außerdem ist bei ihrer Beurteilung die Wirksamkeit, Zersetzbarkeit, Haltbarkeit von Wichtigkeit.

Der annähernde Tonerdegehalt (Al_2O_3) im Liter der reinen Losungen 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
° Bé	1,6	3,4	5,0	6,7	8,3	9,9	11,3	12,8

Ameisensäure Tonerde, Aluminiumtriformiat. $\text{Al}(\text{HCOO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 216$. Seit einigen Jahren kommt an Stelle der früheren flüssigen Tonerdeformiate die feste, neutrale ameisensäure Tonerde von vorzüglicher Reinheit in den Handel¹. Durch dieses reine, stets gleichmäßige und haltbare Produkt werden die bisherigen, sich leicht zersetzenden und in der Zusammensetzung ungleichmäßigen flüssigen Präparate entbehrlich gemacht.

Das feste Handelsprodukt ist in kaltem Wasser nur wenig und langsam löslich; bei 20° C löst 1 l Wasser etwa 50 g des wasserhaltigen Produktes; in siedendem Wasser lassen sich bei rascher Arbeitsweise bis zu 500 g im Liter auflösen. Für technische Zwecke löst man das Salz in der Weise, daß man es in etwa 70—100° heißes Wasser auf einmal unter Rühren einträgt.

Das Produkt enthält 23,6% Al_2O_3 , während die früheren Lösungen nur etwa 4—5% Al_2O_3 enthielten. Die Basizität kann beliebig, z. B. durch Tonerdehydrat oder auch durch Ameisensäure abgewandelt

¹ Herstellerin: Chemische Fabrik Zschimmer & Schwarz, Greiz-Dolau.

werden. Die Prüfung erfolgt auf Tonerdegehalt (s. S. 88), Ameisensäuregehalt (s. S. 47), Klarlöslichkeit usw.¹.

Chloraluminium, Aluminiumchlorid. $\text{AlCl}_3 = 133,34$. Im wasserfreien Zustand harte, an der Luft rauchende, zerfließliche und leicht zersetzbare, gelbliche Körner. Kristallware $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 254,3$. Auch als Lösung von 30° 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 125°.

Gehalt und spez. Gew. der wasserigen Lösungen bei 15°.

%	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

Salpetersäure Tonerde, Tonerdenitrat, Tonerdenitrazetat, Nitratbeize. Wird durch Lösen von Tonerdehydrat bzw. basischem Tonerdeazetat in Salpetersäure erhalten und wurde früher als Nitrazetat gehandelt. 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 (15° Bé) und 886 g salpetersäurem Kalk (36° Bé).

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 Tonerde. Man löst 20 g der Probe zu 1 Liter 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 Methylorange zu und titriert 2. bei Blutwärme mit $\frac{1}{5}$ n-Salzsäure bis zur beginnenden Rotfärbung weiter. 1 ccm bei der zweiten Titration verbrauchte $\frac{1}{5}$ n-Salzsäure = 0,0034 g Al_2O_3 . Als Verunreinigungen kommen in Betracht: Unlöslicher Rückstand, Kieselsäure, Eisen, überschüssiges Alkal.

Chromverbindungen.

Bestimmung des Chroms in Chromsalzen. a) Gewichtsanalytisch als Chromoxyd, Cr_2O_3 . Ist das Chrom als Chromisalz in Lösung, so wird es wie Tonerde unter Zusatz von viel Ammonsalz, aber möglichst wenig überschüssigem Ammoniak, oder besser mit frisch dargestelltem Ammonsulfid bei Siedehitze als Hydroxyd gefällt, mit ammonitrat-haltigem Wasser gewaschen, naß im Platintiegel verbrannt, gegluht und als Cr_2O_3 gewogen. Die Resultate fallen stets um einige Zehntelprozente zu hoch aus, da nachweisbare Mengen Alkalichromat entstehen. Etwa anwesende Phosphorsäure befindet sich zum Teil mit im Chromniederschlag und kann durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, Lösen der Schmelze in Wasser, Ansäuern mit Salpetersäure, Übersättigen mit Ammoniak und Fällung mit Magnesiamixtur abgeschieden werden. Bessere Dienste leistet die SCHIRMSche Modifikation (s. u. Tonerdebestimmung b).

¹ S. a. HENNIG, TH.: Chemiker-Ztg. 1937, S. 925.

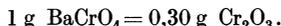
b) Geringe Mengen von Chromsalzen können auch durch Schmelzen mit Natriumperoxyd in Chromate übergeführt und nach dem Chromatverfahren (s. w. u.) bestimmt werden.

Bestimmung des Chroms und der Chromsäure in Chromaten.

Qualitative Prüfung auf Chromsäure bzw. Chromat. Man versetzt eine Probe mit Wasserstoffsuperoxyd, wenig verdünnter Schwefelsäure und 3—5 ccm Äther. Bei Gegenwart von Chromsäure oder eines Chromates farbt sich zuerst die untere wässrige Schicht infolge Bildung von Überchromsäure blau; beim Umschütteln der Lösung geht dann die Blaufärbung in die Ätherschicht über. Die Blaufärbung verschwindet nach einiger Zeit.

Gewichtsanalytisch. a) Bestimmung des Gesamtchroms als Chromoxyd. Ein aliquoter Teil der Chromatlösung (etwa 1 g Chromat entsprechend) wird mit 3—5 ccm Salzsäure zersetzt, erwärmt und mit wässriger schwefliger Säure versetzt, bis sich ein Überschuß durch den Geruch zu erkennen gibt. Schließlich kocht man, wobei das gesamte Chromat in Chromisalz übergeführt wird. Man fällt das Gesamtchrom als Chromhydrat und bestimmt es als Chromoxyd, wie bereits beschrieben (s. o.).

b) Bestimmung des Chromats als Bariumchromat. Bei Anwesenheit von Chloriden eignet sich die Bariumfällung. Die sulfatfreie, neutrale oder schwach essigsäure Chromatlösung wird bei Siedehitze tropfenweise mit Bariumazetat-lösung gefällt, nach emigem Stehen filtriert (am besten durch einen Goochtiigel), mit verdünntem Alkohol gewaschen, getrocknet, erst langsam, dann stark gegluht und als BaCrO_4 gewogen.



c) Jodometrisch. Bestimmung der Gesamtchromsäure. Man säuert 25—30 ccm der ungefähren $\frac{1}{10}$ n-Alkalichromatlösung (etwa 5:1000) mit Salzsäure stark an und fugt nicht zu verdünnte, saure Jodkaliumlösung (4—5 g Jodkali + 20 ccm Schwefelsäure 50%ig) zu. Schon in der Kalte scheidet die Lösung die dem Bichromat entsprechende Jodmenge aus. Man verdünnt mit Wasser auf 500—600 ccm (wegen der Eigenfarbe der entstandenen Chromisalzlösung) und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung bis zum Umschlag von Blau über Blaugrün nach Grün. Gegen Schluß der Titration wird zweckmäßig etwas Starkelösung zugegeben.

Hierbei werden normales Chromat, Bichromat und freie Chromsäure zusammen bestimmt, da die beiden ersteren durch Salzsäure in freie Chromsäure übergeführt werden:



Einem Molekül Chromsäure (CrO_3 oder H_2CrO_4) entsprechen also 3 Atome Jod.

Je 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung = 0,00333 g CrO_3 , = 0,00173 g Cr = 0,00253 g Cr_2O_3 = 0,0049 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ = 0,00437 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ = 0,00497 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Oxydimetrisch. Erwähnt sei noch die alte oxydimetrische Methode, weil nach derselben auch umgekehrt (bei Anwendung titrierter Bichromatlösung) Ferrosalze bestimmt werden können. Man lost 5 g des Musters zu 1 l und titriert mit dieser Lösung die Auflösung von 1 g reinem Ferroammoniumsulfat (Mohr'sches Salz) in 50—60 ccm Schwefelsäure (1:10), bis ein Tropfen der Eisenlösung beim Tupfeln mit Ferrizyankaliumlösung auf Porzellan keine blaue oder blaugrüne

Farbung 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 Chromatlosung 0,0851 g CrO_3 . Der ersten orientierenden Titration muß stets eine zweite genaue folgen, wobei hochstens 2—3 Tropfen der Losung durch die Tupfelungsversuche verlorengehen dürfen.

Kolorimetrisch (bei geringen Mengen und Spuren). Chromisalz wird durch Schmelzen mit chlorsaurem-kohlensaurem Kali oder salpeterkohlensaurem Kali bzw. Natriumsuperoxyd zu Chromat oxydiert. Nun kann man entweder 1. direkt die gelbe Farbe des Chromates mit einer Losung von bekanntem Gehalte an Chromat, der etwas Alkali zugefugt ist, vergleichen; man kann aber auch 2. die blaue Farbe der Jodstarke nach dem Umsetzen des Chromates mit Jodkalium, Schwefelsäure und Starkelösung 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 Vergleichslosung dient eine Chromsaurelosung mit 0,05 g CrO_3 im Liter. Die zu prüfende Losung wird mit Essigsäure genau neutralisiert. Zum Vergleich werden je 2 ccm der Karbazidlosung mit Wasser verdunnt und mit bekannten Mengen Chromsaurelosung versetzt.

Schwefelsaures Chrom, Chromsulfat. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O} = 662,4$; L.k.W. = 100:100. Schwer kristallisierende, violette Oktaeder. Als Verunreinigungen kommen höchstens Spuren von Kalziumsulfaten, freier Schwefelsäure, teerigen und anderen organischen Stoffen in Betracht.

Chromalaun. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O} = 998,9$; 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 Losung ist bläulich-violett und wird in der Hitze, bei etwa 65° beginnend, grün. Die aus dem Alaun hergestellten basischen Losungen zersetzen sich langsamer als die aus schwefelsaurem Chrom hergestellten. Als Verunreinigungen kommen höchstens Spuren von Kaliumsalzen, freier Schwefelsäure, teerigen und anderen organischen Stoffen aufzutreten.

Chromchlorid, Chlorchrom. Das von der I.G. in den Handel gebrachte Produkt, dunkelgrüne Losung von 56° Bé, entspricht annähernd der Formel $\text{CrCl}(\text{OH})_2$. Es kommen aber auch Lösungen vor, deren Zusammensetzung sich der Verbindung $\text{CrCl}_2(\text{OH})$ nähert. Meist entspricht die Basizität aber gar nicht genau dieser Zusammensetzung, sondern stellt Zwischenstufen dar. Die durchschnittliche Zusammensetzung dürfte $\text{Cr}_2\text{Cl}_3(\text{OH})_3$ mit der Basizitätszahl 1,05 sein.

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

Verunreinigungen: Alkalisalze, Sulfate und Eisen.

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 Farbumschlag scharf zu erkennen.

Fluorchrom, Chromfluorid. $\text{CrF}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 181,1$; 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 kupfernen Gefäßen gelöst. Eisen soll nur in Spuren vorhanden sein.

Gehaltsbestimmung. Das Chrom wird nach bereits erwähnten Methoden, das Fluor durch Fallung als Kalziumfluorid und Überführung in Kalziumsulfat wie folgt bestimmt. Das von Chromoxyd befreite schwach sodahaltige Filtrat wird bei Siedehitze mit überschüssiger Kalziumazetatlosung 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 ungelöst bleibt. Man verdampft zur Trockne, nimmt mit wenigen Tropfen Essigsäure und

Wasser auf, filtriert, wäscht und trocknet. Das so erhaltene Fluorkalzium kann zur Kontrolle mit Schwefelsäure in Kalziumsulfat übergeführt werden.

$$1 \text{ g CaF}_2 = 1,7434 \text{ g CaSO}_4.$$

Chrombisulfid. $\text{Cr}(\text{HSO}_3)_3$. Das saure, schweflige Chrom wird durch Lösen von frischem Chromoxydhydrat in wässriger schwefeliger Säure oder (durch Alkalisulfat verunreinigt) durch Mischen konz. Lösungen von Chromsulfat und Natriumbisulfid als grüne Lösung erhalten. Die Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen sehr leicht.

Gehalt und spez. Gew. der wässrigen 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 Natriumbisulfid, 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 stellt eine grüne Lösung dar, die sich ohne Zersetzung zur Trockne verdampfen läßt und bildet 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. liefert: a) essigsäures Chrom A, 20° Bé, violett, b) essigsäures Chrom A, trocken, violett, c) essigsäures Chrom S, 20° Bé, grün, d) essigsäures Chrom AS, 20° Bé, grün, e) essigsäures Chrom S, trocken, grün und f) essigsäures Chrom AS. Durch Ersetzung eines Teiles der Essigsäure durch Schwefelsäure entstehen die Chromsulfazetate, welche wiederum normale oder basische Salze bilden können.

Chromgehalt und spez. Gew. der wässrigen Lösung 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°)
Spez. Gew. violettes Azetat .	1,006	1,013	1,025	1,050	1,102 (bei 15°)

Chromformiat, ameisensäures Chrom. $\text{Cr}(\text{HCO}_2)_3 = 187,04$. Das ameisensäure Chrom kommt als graugrünes Pulver oder als klare Lösung in den Handel und dissoziiert nicht so leicht wie das essigsäure Salz. Man verlangt von der Handelsware Haltbarkeit. Das basische Salz, das leichter dissoziiert, hat die Formel $\text{Cr}(\text{OH})(\text{HCO}_2)_2$.

Chromnitrat, salpetersäures Chrom. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 400,17$. Das im Handel erscheinende Salz ist im auffallenden Lichte blau, im durchfallenden rot gefärbt. 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 salpeteressigsäuren 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. a.

Kaliumbichromat, rotes oder doppelchromsaures Kali, Chromkali. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 294,2$; 10 T. Wasser lösen bei 15° = 10,5, bei 100° = 102 T. Chromkali; 68,0% CrO_3 . Luftbestandige, wasserfreie Kristalle mit einem CrO_3 -Gehalt von meist 67,5—68%. Seine Hauptverunreinigung ist Kaliumsulfat und ein geringer wasserunlöslicher Rückstand. Auch Natriumsalze und neutrales chromsaures Salz sind im Chromkali mitunter anzutreffen.

Gehalt und spez. Gew. der wässrigen Lösung von Chromkali bei 19,5°.

% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	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

Untersuchung. Man stellt sich eine ungefähre $\frac{1}{10}$ n-Lösung her, indem man etwa 5 g des Salzes zu 1 l löst. Man filtriert, trocknet und wägt das Ungelöste (= Wasserunlösliches), das beim Natriumsalz Chromoxyd enthalten kann. Mit der klaren Lösung können folgende Bestimmungen ausgeführt werden.

1. Gesamtchrom. Bei Abwesenheit von Eisen und Tonerde (die notigenfalls getrennt zu bestimmen und in Abzug zu bringen sind) wird man meist das Reduktionsverfahren mit schwefliger Säure anwenden (s. S. 94).

2. Gesamtchromsäure (Bichromat, Chromat, freie Chromsäure). Dies ist die wichtigste Bestimmung beim Bichromat, und es ist für die meisten Zwecke (z. B. überall dort, wo in mineralisierendem Bade gearbeitet wird) gleichgültig, in welcher dieser Formen die Chromsäure vorliegt. Man arbeitet meist jodometrisch (s. S. 94). Sind keine Sulfate zugegen, so kann man auch nach dem Bariumverfahren arbeiten (s. S. 94). Sind Sulfate zugegen, so müssen sie gesondert bestimmt (s. w. u.) und in Abzug gebracht werden.

3. Freie Chromsäure. Das Chromkali kann neben dem Bichromat entweder normales Chromat oder aber freie Chromsäure enthalten. Freie Chromsäure und normales Chromat können nicht gleichzeitig nebeneinander zugegen sein, da sie sich zu Bichromat vereinigen:



Freie Chromsäure weist man qualitativ nach, indem man zu der Lösung von etwa 1 g der Probe in 40–50 ccm Wasser 2–3 ccm neutrales Wasserstoff-superoxyd und 20 ccm Äthyläther zusetzt und umschüttelt. Ist freie Chromsäure zugegen, so färbt sich die überstehende Ätherschicht infolge Bildung von Überchromsäure blau.

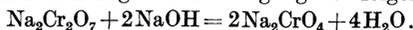
PROCTER und HEAL begründen darauf eine quantitative Bestimmung der freien Chromsäure. Man bringt 100 ccm der $\frac{1}{10}$ n-Chromkalilösung in einen Schütteltrichter oder Stopfzylinder, fügt 2 ccm neutrales Wasserstoffsuperoxyd und 20 ccm Äther (Äthyläther) zu und versetzt mit einer gemessenen Menge (z. B. a ccm) $\frac{1}{10}$ n-Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion (Phenolphthalein). Nun titriert man mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure zurück, bis der Äther eben blau gefärbt erscheint, indem man nach jedem Säurezusatz umschüttelt (Verbrauch z. B. b ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure). Der Umschlag von Farblos nach Blau findet statt, wenn gerade alles Chromat in Bichromat übergeführt war und die ersten Spuren freier Chromsäure gebildet werden. $(a-b)$ ccm $\frac{1}{10}$ n-Sodalösung sind also nötig gewesen, die freie Chromsäure in Bichromat überzuführen, gemäß der Gleichung:



Jedem Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n-Sodalösung entspricht also 0,01 g freie Chromsäure (CrO_3).

4. Normales Chromat. Ist keine freie Chromsäure im Chromkali zugegen, dann kann normales Chromat zugegen sein. Man benutzt zur Bestimmung desselben das verschiedene Verhalten von Bichromat und Chromat zu Phenolphthalein.

Normales Chromat reagiert gegen Phenolphthalein neutral, Bichromat dagegen sauer. Man titriert also die Chromkalilösung direkt mit $\frac{1}{10}$ n-Lauge gegen Phenolphthalein bis zur beginnenden Rotfärbung (man kann auch einen Laugenüberschuß nehmen und mit Säure bis zum Verschwinden der Rotfärbung zurücktitrieren). Bei der starken Eigenfarbe der Chromate ist in starker Verdünnung zu arbeiten. Der Endpunkt der Titration liegt bei Beendigung der folgenden Gleichung:



$$\text{Je } 1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n-Lauge} = 0,0147 \text{ g } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0,01 \text{ g } \text{CrO}_3.$$

Die Differenz zwischen Gesamtbefund als Gesamtchromsäure und dem Befund an Bichromat berechnet man als normales Chromat (vorausgesetzt, daß keine freie Chromsäure zugegen ist).

Nach MC.CULLOCH kann zur Bestimmung des normalen Chromats das abgeänderte Verfahren mit Wasserstoffsperoxyd benutzt werden, wie es bei der Bestimmung der freien Chromsäure bereits beschrieben worden ist. Man löst 2,5—5 g Chromkali in 40—50 ccm Wasser, bringt die Lösung in einen Glasstöpselzylinder, setzt 2 ccm neutrales Wasserstoffsperoxyd und 20 ccm Äther zu und titriert vorsichtig mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure bis zur Blaufärbung, indem man nach jedesmaliger Säurezugabe den Inhalt umschüttelt. In dem Moment, wo die Blaufärbung auftritt, ist alles Chromat in Bichromat übergeführt worden, und es haben sich eben die ersten Spuren der freien Chromsäure gebildet.

Je 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure = 0,01942 g K_2CrO_4 = 0,0162 g Na_2CrO_4 = 0,01 g CrO_3 als normales Chromat zugegen.

5. Sulfatbestimmung. 100 ccm der Lösung 5:1000 werden mit 5 ccm konz. Salzsäure aufgekocht; dann werden weitere 2—3 ccm der Säure zur kochenden Lösung zugesetzt und unmittelbar darauf ein Überschuß einer kochenden Chlorbariumlösung. Das gesamte Sulfat wird als Bariumsulfat gefällt. Man läßt absetzen, dekantiert die überstehende Flüssigkeit durch einen tarierten Goochtiiegel und wäscht den Niederschlag im Becherglase mehrmals mit schwach salzsaurem Wasser, zuletzt mit reinem, kochendem Wasser. Dann wird der so vorgereinigte Niederschlag auf das Filter gebracht, nochmals mit kochendem Wasser gewaschen, getrocknet, gegluht und gewogen.

$$1 \text{ g BaSO}_4 = 0,4115 \text{ g H}_2\text{SO}_4.$$

Natriumbichromat, saures oder doppelchromsaures Natron, Chromnatron. $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O = 298,03$; zerflüchtig; 67,1% CrO_3 . Das Natriumsalz ist im Gegensatz zum Kalisalz kristallwasserhaltig, hygroskopisch und in Wasser zerflüchtig. Es verliert bei etwa 100° sein Kristallwasser und bildet dann das wasserfreie Salz mit 76,4% CrO_3 . Auch als 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 starker verunreinigt als das Kaliumsalz. Außer dem Gehalt an Natriumsulfat, Chromoxyd, normalem Chromat und unlöslichen kohligen Substanzen ist der Wassergehalt durch Trocknen bei etwas über 100°, ferner der Gesamtchromsäuregehalt (wie beim Chromkali) zu kontrollieren.

Gehalt und spez. Gew. der wasserigen Lösungen an wasserfreiem Salz.

%	5	10	20	30	40	50
Spez. Gew. . . .	1,035	1,071	1,141	1,208	1,28	1,343

Ammoniumbichromat. Metachrombeize oder Autochrombeize, $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Die Meta- oder Autochrombeize entsteht im Bade durch Umsetzung von Chromkali und Ammonsulfat.

Technische Prüfung der Chrom- und Hilfsbeizen. Bei der praktischen Beurteilung der Chrombeizen und vor allem der Hilfsbeizen (wie Ameisensäure, Milchsäure, Weinstein usw.) kommt es an auf: 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.

Die gebräuchlichsten oder früher gebräuchlich gewesenen Beizansätze mit Chromkali sind:

1. $1\frac{1}{2}$ % Chromkali + $1\frac{1}{2}$ —2% Ameisensäure, 85% ig.
2. 2—3% Chromkali + 3—4% Milchsäure.
3. $1\frac{1}{2}$ % Chromkali + 3% Milchsäure + $\frac{1}{2}$ % Schwefelsäure.
4. 3—4% Chromkali + $2\frac{1}{2}$ —3% Weinstein.
5. 3—4% Chromkali + 2—4% Oxalsäure.
6. 3—4% Chromkali + 1% Schwefelsäure.

Eisenverbindungen.

Bestimmung des Eisens. a) Gesamteisen, gewichtsanalytisch als Eisenoxyd. Die Eisenlösung wird nach etwaiger Oxydation von Ferrosalz zu Ferrisalz (mit etwas Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd, Bromwasser od. dgl.) 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 gegluht und als Fe_2O_3 gewogen. Zu starkes Erhitzen vor dem Gebläse verwandelt das Fe_2O_3 zum Teil in Fe_3O_4 und ist deshalb zu vermeiden.

b) Eisenoxydul und -oxyd. Titrimetrisch mit Chamäleonlösung. Ferrosalze werden in schwefelsaurer 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 von Gesamteisen und Oxydul zu bestimmen.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n-KMnO₄ = 0,005584 g Fe = 0,007184 g FeO = 0,007984 g Fe₂O₃.

Die Ferrosalzlösung muß mit Schwefelsäure stark angesäuert (auf 100 ccm Lösung etwa 5 ccm konz Schwefelsäure), mit ausgekochtem Wasser auf 4—500 ccm verdünnt und in der Kalte mit Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rotung 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, notigenfalls 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 Kalte oder besser auf dem Wasserbade, bis ein mittels eines Kapillarrohres herausgenommener Tropfen Rhodankalium keine Rotfärbung mehr gibt, die Reduktion also beendet ist. Zwecks Abschließung des atmosphärischen Sauerstoffs verwendet man den sog. BUNSENSchen Ventilkolben oder den CONTAT-GOCKELschen Aufsatz².

c) Eisenoxydul mit Bichromatlösung. Wie Bichromat (s. S. 74) mit Eisenoxydulsalz, so kann umgekehrt Eisenoxydulsalz mit Bichromatlösung titriert werden. Der Endpunkt wird durch Tupfelung mit verdünnter, höchstens 2%ig. 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-Kalumbichromatlösung, 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-Kalumbichromatlösung = 0,005584 g Fe = 0,007184 g FeO.

d) Kolorimetrisch s. u. Wasser S. 23.

Eisenvitriol, grüner Vitriol, Ferrosulfat, schwefelsaures Eisenoxydul. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 278$; 25,84% FeO. Der reine grüne Vitriol bildet blaßbläulichgrüne Kristalle, die in trockener Luft unter Verwitterung undurchsichtig weiß, in feuchter Luft unter Oxydation gelbbraun anlaufen.

¹ ZIMMERMANN und REINHARDT benutzen von folgender Mangansalzlösung 6—8 ccm auf 500 ccm zu titrierender Lösung: 67 g kristallisiertes Mangansulfat, 138 ccm Phosphorsäure (spez. Gew. 1,7) und 130 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,82) in 1 l. ² Zu beziehen von Dr. GOCKEL, Berlin NW 6.

Die wasserigen Lösungen setzen an der Luft braunes Oxydhydrat bzw. basisches Oxydsulfat ab. Der für die Vitriolkupe verwendete Eisenvitriol soll frei von Zink, Kupfer und Aluminium sein.

100 T. Wasser lösen

bei °C	15	24	39	60	84	90	100°
T. kristallisiertes Salz	70	115	151,5	263,2	270,3	370,4	333,3

Gehalt und spez. Gew. der wasserigen Lösung bei 15° an kristallisiertem Salz.

%	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

Man verwendet zum Lösen frisch ausgekochtes luftfreies Wasser und untersucht nach beschriebenem Verfahren.

Basisches Ferrisulfat, Eisenoxysulfat, Eisenbeize, Schwarzbeize, Rostbeize. $\text{Fe}_4(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_5$ bis $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$ (Basizitätszahl 2,19 bis 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 Gesamteisengehalt etwa 13—14%, der Schwefelsäuregehalt etwa 26—28%. Der Gehalt an Eisenoxydul soll höchstens 1% betragen. Die Bezeichnung „salpetersaures Eisen“ ist irreführend und sollte vermieden werden.

Saurebestimmung. Etwa 5 ccm der konz. Eisenbeize werden genau abgewogen, mit 500—600 ccm Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade erhitzt oder werden gleich mit kochendheißem Wasser übergossen. Bei basischem Salz tritt schnell Spaltung ein. Entweder filtriert man nun die heiße Lösung nach flockiger Ausscheidung des

Gehalt und spez. Gew. der Eisenbeizen.

Spez Gew	% wasserfr. Sulfat	Spez Gew	% wasserfr. Sulfat	Spez Gew	% wasserfr. Sulfat	Spez. Gew.	% wasserfr. Sulfat
1,0462	5	1,1825	20	1,3782	35	1,6148	50
1,0854	10	1,2426	25	1,4506	40	1,7050	55
1,1324	15	1,3090	30	1,5298	45	1,8006	60

Eisenoxydhydrats, wascht das Filter bis zur neutralen Reaktion aus und titriert das Filtrat gegen Phenolphthalein mit n-Lauge, oder aber man titriert ohne zu filtrieren direkt mitsamt dem Eisenniederschlag. Im letzteren Falle wirkt das gefallte Eisenoxydhydrat nur insoweit hinderlich, als es den Endpunkt etwas verdeckt. Man laßt gegen Schluß der Titration von Zeit zu Zeit den Niederschlag kurze Zeit absetzen und beobachtet, ob die klare Flüssigkeitsschicht rosa gefärbt ist.

1 ccm n-Alkali = 0,049 g H_2SO_4 .

Das Gesamteisen wird nach Reduktion von 1 ccm der 50gradigen oder 2 ccm einer 30gradigen Beize, welche genau abgewogen werden, mit Zink durch nachfolgende Titration mit $\frac{1}{5}$ n-Chamaleonlösung ermittelt.

1 ccm $\frac{1}{5}$ n-Chamaleonlösung = 0,011168 g Fe.

Die Basizitätszahl (s. a. S. 91) wird durch Division des Schwefelsäuregehaltes (als H_2SO_4 berechnet) durch den Eisengehalt (als metallisches Eisen berechnet) erhalten. $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{Fe} = \text{Basizitätszahl}$.

Beispiel. 26,95% H_2SO_4 , 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 Chamaleontitration einer größeren Menge Eisenbeize (etwa 10 g) nach Verdünnung und starkem Ansäuern mit Schwefelsäure festgestellt. 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chamaleonlösung = 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, durch Titration mit Indigokarmin oder kolorimetrisch bestimmt werden.

Technischer Versuch. Wird die Beize für Seide gebraucht, so wird die Abgabe von Eisen an die Faser bestimmt. 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. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O} = 963,9$; in 3—4 T. Wasser löslich. Das Salz kann von der Herstellung kleine Mengen Ferrosulfat und Salpetersäure einschließen.

Eisenkalialaun, Ferrikaliumsulfat. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O} = 1005,9$; in 5 T. kalten Wassers 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 konz. 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, konz. Lösung bildet; freies Chlor und salpetrige Säure verursachen Blaufärbung von angefeuchtetem Jodzinkstarkepapier, das dicht über die erwärmte Lösung gehalten wird.

Essigsäures, holzessigsäures, holzsäures Eisen; Schwarzbeize¹. Kommt als schwarzgrüne, stark nach Holzteer riechende Lösung von meist 12—15° Bé, zuweilen von 20—30° Bé, in den Handel. Das reine essigsäure Eisen heißt auch „Chamoisbeize“.

Gehalt und spez. Gew. von holzessigsäurem Eisen bei 18°.

° Bé	g Fe_2O_3 im l						
1,4	4	5,2	25	9,0	45	12,4	65
2,4	10	6,1	30	9,9	50	13,2	70
3,4	15	7,1	35	10,7	55	14,1	75
4,3	20	8,0	40	11,7	60	15,0	80

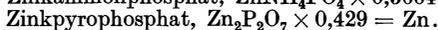
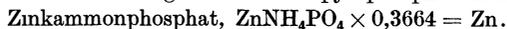
Die Prüfung des holzsäuren Eisens erstreckt sich meist nur auf die Gradigkeit, Haltbarkeit in unverdünntem und verdünntem Zustande und auf die Wirksamkeit, welche durch einen technischen Versuch bestimmt wird. Man verlangt eine Beize, die gut abgelagert ist, also keinen Überschuß an ungelosten, teerigen Bestandteilen enthält, welche in der zu beizenden Faser Flecke verursachen. Ein gewisser Teergehalt in gelöster Form ist hingegen notwendig, da er nicht nur die Oxydation der Beize im Bade hintanhalt, sondern auch die Fixation der Beize auf die Faser erleichtert und der Beize ihre spezifischen koloristischen

¹ Nicht zu verwechseln mit basischem Ferrisulfat, das auch als „Schwarzbeize“ bezeichnet wird.

Eigenschaften verleiht. Als häufige Verunreinigung kam früher Eisenvitriol vor, welcher stets zu beanstanden ist. Zulässig sind nur Spuren von Schwefelsäure und anderen Mineralsäuren. Desgleichen sollen keine nennenswerten Mengen Ferrisalze (Nachweis durch Ferrozyankalium in angesauerter Lösung) zugegen sein. Kleine Mengen überschüssiger freier Säure lassen sich bei der starken Färbung der Beize schwer bestimmen. Nötigenfalls mußte die Gesamtsäure durch Destillation und Titration des Destillats festgestellt werden. 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.

Zinkverbindungen.

Bestimmung des Zinks. a) Als Zinkphosphat. Ein aliquoter Teil der Lösung wird neutralisiert (da Zinkphosphat sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung löslich ist) und mit 2—3 g Ammoniumchlorid versetzt. Man verdünnt nun weiter auf 150 ccm, erhitzt auf kochendem Wasserbade und gibt etwa das Zehnfache des vorhandenen Zinks an Diammoniumphosphat zu. Letzteres soll gegen Phenolphthalein alkalisch reagieren, andernfalls ist es mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zu versetzen. Ist genügend Ammonsalz vorhanden, so wird der erst amorph ausfallende Niederschlag bald kristallinisch. Nach 15 Min. langem Erhitzen läßt man den Niederschlag absetzen, filtriert durch einen Goochtiiegel, wäscht bis zum Verschwinden der Chloridreaktion mit 1%ig. Ammonphosphatlösung, dann zweimal mit Wasser und mit 50%ig. Alkohol und trocknet bei 110—120° C. Das so erhaltene Zinkammonphosphat kann direkt zur Wagung gebracht werden; es kann aber auch durch Verluhen in Zinkpyrophosphat übergeführt werden:



Ist Magnesia oder Tonerde zugegen, so löst man den erhaltenen Zinkammonphosphatniederschlag in überschüssigem Ammoniak, filtriert vom ungelosten Magnesium- und Tonerdeniederschlag ab und vertreibt im Filtrat den Überschuß des Ammoniaks auf dem Wasserbade, wodurch das Zinkammonphosphat wieder quantitativ ausfällt.

b) Als Zinkoxyd. Karbonat, Nitrat, Azetat und Oxalat des Zinks gehen beim Gluhen an der Luft quantitativ in Zinkoxyd über. Das Zinksulfat läßt sich so nicht bestimmen. Es kann aber durch Fällung als Karbonat ausgeschieden und durch Gluhen in Zinkoxyd verwandelt werden. Die schwach saure und 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. Ein Überschuß von Soda ist zu vermeiden, weil sich sonst die Soda unauswaschbar mit dem Zinkoxyd verbindet. Samtliches Zink fällt alkalifrei als Karbonat aus. Man filtriert durch einen Goochtiiegel, wäscht, trocknet, gluht und wagt als ZnO.

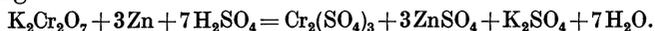
c) Als Zinksulfid. Aus alkalischer Lösung mit Schwefelammonium gefälltes Zinksulfid läßt sich sehr schwer filtrieren und auswaschen; dagegen fällt das Zinksulfid aus essig- oder Ameisensäurer Lösung mit Schwefelwasserstoff körnig und leicht filtrierbar aus. Mineralsäuren dürfen allerdings nicht zugegen sein. Man versetzt die Lösung deshalb der Sicherheit wegen erst mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, filtriert das etwa gefällte Eisen- und Tonerdehydrat ab, säuert das Filtrat mit Essig- oder Ameisensäure an, fällt mit Schwefelwasserstoffgas, erhitzt das Becherglas noch etwa $\frac{1}{2}$ Std. auf dem Wasserbade, läßt abkühlen und einige Zeit absetzen. Dann filtriert man durch einen Goochtiiegel, wäscht aus, trocknet und verluht das Zinksulfid zu Zinkoxyd. Geringe Verunreinigungen von Eisen und Tonerde bleiben in saurer Lösung (auch ohne vorherige Ausfällung mit Ammoniak) gelöst.

Zinkstaub. Zn = 65,37; wasserunlöslich. Der Zinkstaub besteht aus einem Gemisch von fein verteiltem metallischen Zink, das den Wert der Ware bedingt, und als Verunreinigung meist Zinkoxyd mit etwas Kadmium, Eisen, Blei, Arsen, mitgerissenen Erzpartikelchen und Kohle ent-

hält. Bisweilen enthält er erhebliche Mengen Chlor. Im Handel wird gewöhnlich ein Produkt mit einem garantierten Gehalt an metallischem Zink von 90% verlangt. Nach MATTHEWS schwankt der Gehalt an metallischem Zink zwischen 30—92%, an Zinkoxyd zwischen Spuren und mehr als 50%. Von einem guten Zinkstaub wird verlangt, daß er äußerst fein verteilt ist, weder sichtbare, noch beim Verreiben zwischen den Fingern fühlbare Körnchen enthält und sich gleichmäßig staubartig anfühlt. Der Zinkstaub soll mindestens 95% „siebfein“ sein, d. h. es sollen mindestens 95% durch ein Sieb von 1400 Maschen pro Quadrat-zentimeter geschlagen werden können. Über die Gleichmäßigkeit des Pulvers gibt eine mikroskopische Prüfung bei geringer Vergrößerung guten Aufschluß.

Bestimmung des Gehaltes an metallischem Zink.

a) Chromatverfahren. Das Verfahren beruht auf der Reduktion des Bichromats durch metallisches Zink in saurer Lösung gemäß der Gleichung:



1 g Kaliumbichromat entspricht also = 0,667 g metallisches Zink.

Ausführung. Man bringt etwa 1 g der Probe, sowie 100 ccm $\frac{1}{2}$ n-Kaliumbichromatlösung (s. S. 14) und 10 ccm Schwefelsäure (1:3) in eine trockene Stopselflasche, schließt die Flasche, schüttelt den Inhalt 5 Min., setzt dann weitere 10 ccm Schwefelsäure zu und läßt noch 15 Min. unter häufigerem Schütteln stehen. Wenn nun das Zink gelöst ist, wird die Flüssigkeit in einen 500 ccm-Maßkolben gebracht und unter gutem Ausspülen der Schüttelflasche auf 500 ccm verdünnt. Man entnimmt nun 50 ccm der Lösung zur Titration, setzt einen Überschuß von Jodkalium zu, verdünnt die Lösung noch und titriert das frei gewordene Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung in üblicher Weise (s. S. 11).

Beispiel der Berechnung. Einwaage: 1 g Zinkstaub; Vorlage: 100 ccm $\frac{1}{2}$ n- (bzw. 500 ccm $\frac{1}{10}$ n-) Kaliumbichromatlösung; Verbrauch: an $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung durch 50 ccm der auf 500 ccm gebrachten reduzierten Lösung: 25 ccm. Samtliche 500 ccm Lösung hätten also $10 \times 25 = 250$ ccm Thiosulfatlösung gebraucht. Es sind also von 1 g Zink = $500 - 250 = 250$ ccm $\frac{1}{10}$ n-Bichromatlösung oder $250 \times 0,004903 \text{ g} = 1,226 \text{ g}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ reduziert worden. 1 g Kaliumbichromat reduziert aber = 0,667 g metallisches Zink, demnach entsprechen einer Menge von $1,226 \text{ g} = 0,818 \text{ g}$ metallisches Zink, d. h. die Probe enthält 81,8% metallisches Zink. Reduzierend wirkende Metalle wie Eisen, Kadmium u. a. m. werden hierbei als Zink mitgerechnet.

b) Jodometrische Schnellmethode. Einfacher (nur durch den Jodverbrauch kostspieliger) ist die jodometrische Methode. Sie beruht darauf, daß man Jodlösung auf Zink einwirken läßt und den Jodüberschuß zuruckmißt. Um an Jod zu sparen, nimmt man kleinere Einwaagen von Zink und verwendet nur geringen Jodüberschuß. Beispielsweise läßt man auf 0,100 g Zinkstaub unter Zusatz von Glasperlen 30 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung in einer Glasstöpselflasche von 250 ccm unter häufigerem Durchschütteln einwirken. Nach 1 Std. verdünnt man mit Wasser, versetzt vorsichtig bis zur Klärung mit verdünnter Essigsäure

und titriert den Jodüberschuß mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung zurück. Je 1 ccm verbrauchte $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung entspricht = 0,00327 g metallisches Zink.

Berechnung. 65,38 T. Zink met. verbrauchen 253,8 T. Jod, oder 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung entspricht = 0,00327 g Zink met. Beispiel: Einwaage = 0,100 g Zinkprobe; vorgelegt sind 30 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung; zurücktitiert sind 5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung; also sind verbraucht = $30 - 5 = 25$ ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung. Die Einwaage von 0,100 g Zink enthielt also $25 \times 0,00327$ g = 0,08175 g metallisches Zink oder die Probe enthält 81,75% metallisches Zink.

Zinkvitriol, Zinksulfat. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 287,54$. 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. Eisengehalt ist zu beanstanden: Die Ware darf weder mit gelbem noch mit rotem Blutlaugensalz Blaufärbung oder -färbung erzeugen. Mangan scheidet sich mit Eisen beim Übersättigen der wasserigen Lösung mit Ammoniak beim Stehen an der Luft als Hydroxyd aus. Kupfer wird vermittels Schwefelwasserstoffes aus der angesäuerten Lösung abgeschieden.

100 T. Wasser lösen bei $20^\circ = 161,5$, bei $50^\circ = 263,8$, bei $100^\circ = 653,6$ T. kristallisiertes Salz.

Gehalt und spez. Gew. der wasserigen Lösung bei 15° an kristallisiertem Salz.

%	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. $\text{ZnCl}_2 = 136,3$ bzw. $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; zerfließlich. Das wasserfreie Chlorid ist eine durchscheinende, weißliche Masse vom spez. Gew. 2,75 (Zinkbutter) und stark atzenden Eigenschaften. In den Handel kommt es in Form von Stücken, die man gewöhnlich nur auf Klarlöslichkeit in Wasser (Frei-sein von Oxychlorid) und auf freie Saure (Entfärbung von Ultramarinpapier) prüft.

Spez. Gew. und Gehalt wasseriger Lösungen bei $19,5^\circ \text{C}$.

% 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

Kupferverbindungen.

Bestimmung des Kupfers. a) Als Kupferoxyd. Die von organischer Substanz und Ammonsalzen freie Lösung wird zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit Kalilauge versetzt, bis die Lösung eben alkalisch ist und der Niederschlag dunkelbraun wird. Dieser soll körnig sein. Solange er flockig ist, wird das Kochen fortgesetzt, bis er körnig und gut filtrierbar wird. Wenn zuviel Alkali zugesetzt worden ist, so ist das Filtrieren und Auswaschen äußerst lastig. Man filtriert, wascht mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion, trocknet, verascht das Filter für sich, gluht in einem Porzellantiegel erst gelinde, dann bei vollem Bunsenbrenner und wagt als CuO .

$$1 \text{ g CuO} = 0,7989 \text{ g Cu} = 3,137 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}.$$

b) Als Kupfersulfür. Man erhitzt die mit etwa 5 ccm konz. Schwefelsäure auf je 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 Filtrat keine Schwefelsäure mehr anzeigt, saugt nun mit schwachem Druck ab und trocknet bei 90—100°. Alsdann wird der getrennte Niederschlag und das getrennt verbrannte Filter im Roséschen Tiegel mit reinem Schwefel im Wasserstoffstrom erst gelinde, dann bei vollem Teclubrenner erhitzt, wobei das Cuprisulfid in Cuprosulfid bzw. Kupfersulfür übergeht. Man läßt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt das braunschwarze bis schwarze Cu_2S , Kupfersulfür.

c) Als Kupferrhodanur. 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 stehen, filtriert durch einen bei 110—120° getrockneten und gewogenen Goochtiegel, wäscht erst mit kaltem SO_2 haltigen Wasser, später mit reinem Wasser bis zur schwachen Rhodanreaktion (mit Ferrichlorid) des Filtrates und zuletzt mit 20% ig. Alkohol, trocknet bei 110—120° C und wägt das $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$, Kupferrhodanur oder Kuprorhodanid. Man kann auch das Rhodanur durch Glühen in der Muffel quantitativ in Kupferoxyd verwandeln und solches zur Wagung bringen.

d) Titrimetrisch nach VOLHARD. Silber, Quecksilber, Chlor, Brom, Jod, Zyan dürfen nicht zugegen sein und werden vorher abgeschieden. Die Methode besteht in der Ausfällung des Kupfers aus einer nahezu neutralen, heißen, mit SO_2 gesättigten Lösung als Rhodanur (s. u. c) durch einen geringen Überschuß einer abgemessenen Menge Rhodanammoniumlösung von bekanntem Gehalt und im Zurücktitrieren des Überschusses des Fallungsmittels in der Kalte (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 Filtrats werden darauf mit 5 ccm kaltgesättigter Eisenaunlösung und einigen Tropfen reiner Salpetersäure versetzt und bis zum Verschwinden der Eisenrhodanidfarbung mit auf Rhodanammoniumlösung gestellter Silberlösung titriert. Hieraus berechnet sich die zur Fällung des Kupfers gebrauchte Rhodanmenge und der Kupfergehalt der Substanz.

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n-Rhodanammoniumlösung} = 0,006357 \text{ g Cu.}$$

e) Kolorimetrisch, s. u. Beizen auf der Faser und Kupfer in Spuren.

Kupfervitriol, Kupfersulfat, schwefelsaures Kupfer, Blaustein.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 249,7$. Blaue, durchsichtige Kristalle. Theoretischer Gehalt an metallischem Kupfer = 25,46% Cu.

100 T. Wasser lösen

bei °C	10	20	30	50	70	90	100°
T. kristallisiertes Salz .	37	42	49	66	95	156	203

Gehalt und spez. Gew. der wasserigen Lösungen bei 18° an kristallisiertem Salz.

%	5	10	15	20	25	30
Spez. Gew.	1,032	1,065	1,099	1,138	1,174	1,215

Die Hauptverunreinigungen des Kupfervitriols sind Ferro- und Ferrisulfat, 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 wasserige Lösung mit Ammoniak übersättigt, wobei etwa vorhandenes Eisen ausfällt.

Kupferchlorid. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 170,52$; L.k.W. = 60:100; in heißem Wasser = zerflüchtig. Dieses Salz kommt kristallisiert oder als konz. 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.

% 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. $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 199,65$. **Basisch essigsäures Kupfer, Grünspan, blauer Grünspan.** $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{OH} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 184,65$. Das neutrale Salz, welches auch „kristallisierter“ oder „destillierter“ Grünspan heißt, kommt in dunkelblaugrünen Kristallen in den Handel, die leicht wasserlöslich, gewöhnlich sehr rein und nur durch geringe Spuren Eisen verunreinigt sind. Reinheitsprüfung wie beim 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.

Kupferniträt, salpetersäures Kupfer. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bzw. $+ 6\text{H}_2\text{O}$; zerflüchtig. Das zerflüchtige Salz ist meist stark verunreinigt durch Nitrate von Blei, Zink und Natrium, sowie Sulfate von Kupfer und Natrium.

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 denjenigen an gelösten Kupfersalzen an.

Bleiverbindungen.

Bestimmung des Bleis. Gewichtsanalytisch. a) Als Bleioxyd. Karbonat, Nitrat und Peroxyd des Bleis können durch Gluhen über kleinem Flammchen 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 fugt man wenig Wasser zu, ruhrt um, laßt einige Std. stehen, filtriert, wäscht, evtl. zuletzt mit Alkohol, bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion im Filtrat, trocknet, verascht das Filter gesondert, vereint die Asche mit dem Niederschlag im gewogenen Porzellantiegel, gluht und fuhr etwa entstandenes Blei durch einige Tropfen verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure wieder in Sulfat über, gluht schwach und wagt als PbSO_4 . Liegt das Blei als Azetat vor, so versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure und dem doppelten Vol Alkohol, filtriert nach emigen Std. und verfährt wie oben.

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

Kolorimetrisch (Spuren und geringe Mengen). Erforderlich sind folgende Lösungen. 1. Bleilösung, enthaltend 0,001 g Pb in 1 ccm. Man löst 1 g reines Blei in Salpetersäure, dampft zur Trockne und löst den Rückstand in 1 l Wasser. 2. 10%ig. Lösung von Zyankalium. 3. Natriumsulfidlösung. Man bringt einen gemessenen aliquoten Teil der zu prüfenden bleihaltigen Lösung in einen Kolorimeterzylinder, gibt (um etwaiges Kupfer und Eisen unschädlich zu machen) 2 ccm der Lösung 2 (Zyankalium), dann Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und zuletzt 2 ccm der Lösung 3 (Schwefelnatrium) zu. Ist Blei zugegen, so tritt Braunfärbung auf. Einen zweiten Kolorimeterzylinder beschickt man in der gleichen Weise mit der Zyankalium-, Schwefelnatriumlösung und mit Ammoniak. Dann läßt man die noch auf das 100fache verdünnte Lösung 1 (so daß 1 ccm der Lösung = 0,00001 g Pb enthält) aus einer Bürette einlaufen, bis die Färbung in beiden Zylindern gleich ist. Aus dem Verbrauch an Bleilösung ergibt sich der Bleigehalt in der zu prüfenden Lösung.

Bleizucker, Bleiazetat, essigsäures Blei. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 379,32$. 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. wasserfreies Salz.

Gehalt und spez. Gew. der wasserigen Lösungen bei 20° an kristallisiertem Salz.

%	5	10	20	30	40	50
Spez. Gew.	1,031	1,062	1,124	1,184	1,244	1,303

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 zurücktitiert. 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 zurücktitiert.

Basisch essigsäures Blei, Bleiessig. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{PbO}$; $2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{PbO}$ usw. Man prüft wie Bleizucker. Die Lösung reagiert gegen Lackmuspapier alkalisch und ist nicht haltbar.

Salpetersäures 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 wasserigen Lösungen bei $17,5^\circ$.

%	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

Schwefelsäures 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, reinweiß oder gelblich gefärbt. Für die meisten Zwecke ist nur die reinweiße Ware zu gebrauchen. Die Untersuchung erstreckt sich gewöhnlich nur auf die Bestimmung des Bleigehaltes. Man lost eine Durchschnittsprobe von einigen Gramm in einer heißen konz. 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.

Zinnverbindungen.

Bestimmung des Zinns. a) Gesamtzinn als Zinnoxid (in reinen Zinnoxidsalzlösungen, die außer Zinn keine anderen mit Ammoniak fallbaren Metalle, wie Tonerde, Eisen u. dgl. und keine Phosphorsäure

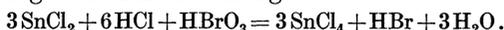
enthalten). Enthält die Lösung außer Zinnoxysalz (Stannisal), z. B. Zinnchlorid, auch noch Zinnoxidulsalz (Stannosal), z. B. Zinnchlorur so wird letzteres erst mit Bromwasser (oder Wasserstoffsperoxyd u. dgl.) oxydiert und das Brom weggekocht, andernfalls wie folgt direkt verfahren. Man versetzt die Lösung mit einigen Tropfen Methylorange und dann vorsichtig bis zur Gelbfärbung des Methylorange mit Ammoniak, fügt Ammonnitrat zu, verdünnt mit Wasser auf etwa 300 ccm, erhitzt zum Sieden, filtriert, wascht mit heißem ammonnitrathaltigem Wasser, trocknet, glüht im Porzellantiegel und wägt als Zinnoxid, SnO_2 .

$$1 \text{ g SnO}_2 = 0,7877 \text{ g Sn.}$$

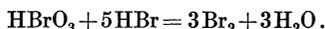
In Chlorzinnlösungen mit geringem Gehalt an freier Saure kann das Zinnoxid ohne Ammoniakzusatz direkt mit Ammonnitrat oder noch einfacher durch Kochen mit viel Wasser gefällt werden. Diese Fällung in schwach saurer Lösung, wobei das Zinnsalz vollkommen dissoziiert, hat den Vorteil, daß geringe Verunreinigungen durch alkalische Erden, Eisen u. dgl. in Lösung bleiben, also nicht stören.

b) Gesamtzinn durch Fällung als Sulfid (in Lösungen, die außer Zinn keine durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung fallbaren Metalle enthalten). Gleichgültig, ob das Zinn als Oxyd- oder Oxydulsalz vorliegt, fällt man das Zinn aus stark verdünnter saurer Lösung bis zur Sättigung mit Schwefelwasserstoff, läßt stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verschwunden ist, filtriert, trocknet, erhitzt erst vorsichtig, glüht zuletzt bei vollem Brenner oder vor dem Geblase (nötigenfalls unter Zusatz von etwas Ammonkarbonat zur Entfernung der letzten Schwefelsäurereste) und wägt als Zinnoxid, SnO_2 .

c) Gesamtzinn bromometrisch nach ZSCHOKKE (auch in unreinen Lösungen). Dies Verfahren ist das einzige, das gestattet, Zinn in phosphathaltigen Rückständen schnell und sicher zu bestimmen. Es beruht auf der Oxydation von Zinnchlorür zu Zinnchlorid mit Hilfe von Bromsäure gemäß der Gleichung:



Wenn alles Stannosal in Stannisal übergeführt ist, so reagiert ein Überschuß von Bromat in ausreichend salzsaure Lösung mit Bromwasserstoff unter Freiwerden von Brom, und die gelbe Farbe des freien Broms zeigt das Ende der Reaktion an:



Ausführung¹. Man versetzt 20 ccm einer schwach salzsauren Zinnlösung, z. B. Chlorzinnlösung, in einem 200 ccm-Kölbchen mit 20 ccm einer 25%ig. reinen Salzsaure und etwa 0,25—0,35 g Aluminiumgriß und läßt stehen, bis unter Erwärmung das Schäumen beginnt. Dann kühlt man unter dem Wasserhahn ab, stülpt einen Kugelaufsatz auf das Kölbchen (Bunsenventil unnötig) und erhitzt nach Beruhigung der Reaktion auf einer Asbestplatte bis alles in Lösung gegangen ist. Nun

¹ Nach Privatmitteilung von Herrn ZSCHOKKE ist die von FICHTER und MULLER wiedergegebene Ausführungsform des ZSCHOKKESchen Verfahrens (s. Chem.-Ztg. 1913, S. 309) zu umständlich für die Praxis und gibt keine besseren Ergebnisse, als die nachfolgend mitgeteilte einfachere und in der Technik eingeführte Ausführungsform (ohne Bunsenventil, ohne Kohlensäurestrom usw.).

titriert man sofort die heiße Lösung mit Bromatlösung bis zur ersten leichten Gelbfärbung.

Als Bromatlösung verwendet man $\frac{1}{10}$ n-Kaliumbromatlösung (siehe S. 14), die durch Lösen von 2,783 g reinem KBrO_3 ($=\frac{1}{60}$ Grammmolekul) im Liter hergestellt wird. Da nach obiger Gleichung 1 Mol. $\text{KBrO}_3 = 3$ Mol. SnCl_2 oxydiert, so entsprechen 167 T. $\text{KBrO}_3 = 356$, 1 T. Sn, oder 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kaliumbromatlösung $(2,783:1000) = 0,00593$ g Sn. Der Wirkungswert des Kaliumbromats wird notigenfalls noch jodometrisch kontrolliert (s. S. 14).

d) Zinnoxidul oxydimetrisch mit Chamäleonlösung. Etwa 0,5 g Zinnoxidulsalz werden in schwach mit Salzsäure angesauertem Wasser gelöst, und die Lösung wird mit einem kleinen Überschuß von Eisenchlorid versetzt, um das gesamte Stannosalz zu Stannisalzu oxydieren. Das entstandene Eisenchlorür (äquivalente Menge dem ursprünglich vorhandenen Stannosalz) wird nun durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung unter Zusatz von Mangansulfatlösung (oder der ZIMMERMANN-REINHARDTSchen Manganlösung, s. Fußnote auf S. 99) titriert.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Chamäleonlösung = 0,00594 g Sn als Oxydul.

e) Zinnoxidul jodometrisch. Dieses Verfahren liefert nur in Gegenwart von viel Seignettesalz und Bikarbonat brauchbare Werte. Man lost etwa 0,25 g Zinnchlorür in mit Salzsäure angesauertem Wasser, fugt dann 50 ccm einer 10%ig. Seignettelsalzlösung (weinsaures Natriumkalium) und 50 ccm einer 10%ig. Natriumbikarbonatlösung zu und titriert die Lösung mit $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung und Starkelösung als Indikator bis zur dauernden Blaufärbung.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung = 0,00594 g Sn = 0,00948 g $\text{SnCl}_2 = 0,0113$ g $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Über den Nachweis und die Bestimmung von Zinn in erschwerten Seiden s. u. Seidenerschwerung (S. 309).

Zinnpasten und Zinnaschen. Feuchte Zinnpasten bringt man durch Übergießen mit rauchender Salzsäure in Lösung und bestimmt in der Lösung den Zinngehalt am besten bromometrisch nach ZSCHOKKE (s. Zinnbestimmungen c), weil der Phosphorsäuregehalt der Zinnpasten die meisten anderen Verfahren ungenau macht. Getrocknete oder geglühte Zinnpasten bzw. Zinnaschen sind in Salzsäure nicht unmittelbar löslich. Man schließt sie vorher am besten durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd (oder weniger gut mit Ätznatron) im Nickeltiegel auf, lost die erkaltete Schmelze in Wasser, sauert mit Salzsäure an und bestimmt das Zinn, wie oben, bromometrisch.

Zinnsalz, Zinnchlorür. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 225,65$; 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 Ware enthält oft Zinnoxychlorid (SnOCl_2), welches beim Lösen in Alkohol oder wenig Wasser durch die dabei entstehende Trübung kenntlich ist. 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: Zinnchlorid, Zinnoxychlorid, Blei, Kupfer, Zink, Eisen, Arsen. Sulfate werden mit Chlorbarium in bekannter Weise nachgewiesen. Bittersalz und Zinkvitriol, sowie Zinnoxychlorid bleiben beim Lösen in der funffachen Menge absoluten Alkohols ungelöst.

Gehalt an kristallisiertem Salz und spez. Gew. der wasserigen
Losungen bei 15°.

%	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 Gesamtzinngesamtgehalt von 51—52% garantiert. Chemisch reines Zinnsalz enthält 52,6% Zinn. Gesamtzinngesamtgehalt und Zinnchlorürgehalt werden nach besprochenen Methoden ermittelt. Die Gesamtsäure bzw. das azide Chlor wird am besten im vom Zinn befreiten Filtrat bestimmt, weniger genau durch direkte Titration der stark verdünnten Lösung mit n-Alkali und Methylorange. Für gewöhnlich unterbleibt die Säurebestimmung, und man begnügt sich mit der Gehaltsbestimmung des Zinns bzw. Zinnchlorürs.

Chlorzinn, Zinnchlorid, Pinke, Doppelchlorzinn¹. SnCl_4 bzw. $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sowie Lösungen von 50—60° Bé. Das Chlorzinn kommt als „Chlorzinn fest“, mit 5 Molekullen Wasser kristallisiert, „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. Außer der Untersuchung der frischen Handelsware kommt für den Betriebschemiker die Betriebskontrolle der stehenden Chlorzinn- oder Pinkbader in Frage.

Der Gesamtzinngesamtgehalt in der frischen Handelsware wird meist gewichtsanalytisch als Zinnoxid (s. Verfahren a) bestimmt, indem mit kochendem Wasser gespalten wird und gleichzeitig die Säure, die sich hydrolytisch abspaltet, mitbestimmt wird.

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 Vol. aufgefüllt und ein aliquoter Teil nach dem Filtrieren titriert werden.

b) Hiermit ziemlich übereinstimmende Werte liefert die direkte Titration (ohne zu filtrieren) des mit heißem Wasser zersetzten und abgekühlten Chlorzinns, wenn die Verdünnung etwa 1:500 beträgt und nicht

¹ Das bei Einführung der Seidenschwerung versuchsweise gebrauchte „Pink-salz“ war das Chlorzinn-Chlorammonium-Doppelsalz, ist aber bald 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.

zu schnell titriert wird. Man benutzt n-Natronlauge und Methylorange. Das Ende ist erreicht, wenn die Lösung dauernd gelb geworden ist.

Basizität. Aus dem gefundenen Zinn- und Sauregehalt berechnet sich die Basizität der Ware (s. S. 91). 118,7 T. Zinn brauchen 145,87 T. HCl zur Bildung des neutralen Salzes SnCl_4 , deren Basizitätszahl $(145,87 : 118,7) = 1,229$ ist. In der Regel wird ein Chlorzinn mit einem geringen Salzsäureüberschuß von der Basizitätszahl 1,24—1,26 verlangt. Bei einem Säureunterschluß ist entweder Zinnsalz oder Zinnoxchlorid als vorhanden anzunehmen.

Verunreinigungen. Zinnchlorur wird durch Quecksilberchlorid nachgewiesen, wobei die geringsten Spuren Zinnchlorur eine Fällung von Quecksilberchlorur erzeugen. Salpetersäure wird in bekannter Weise mit Ferrosulfatlösung nachgewiesen. Ammonsalze (NESSLERS Reagens in die mit Lauge alkalisierte Lösung zugeben), Eisenoxydul- und -oxydsalz werden in bereits besprochener Weise nachgewiesen. Großer Schwefelsäuregehalt verursacht leicht Gipsausscheidungen und damit Betriebsstörungen. Gute frische Ware enthält Spuren in Mengen von 0,01—0,02% SO_3 . Gebrauchte Chlorzinnlösungen sollten nicht mehr als 0,5—1% Schwefelsäure enthalten. Blei wird nachgewiesen, indem das Zinnhydrat durch heißes Wasser ausgeschieden und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Freies Chlor und salpetrige Säure können bestimmt werden, indem ein reiner Luftstrom durch schwach angewärmtes Chlorzinn in eine mit Starkelösung versetzte Jodkaliumlösung eingeleitet wird. 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 eindampft und den Rückstand prüft. 0,1—0,2% Kochsalz können auch durch Ausfällung mit Hilfe des funnfachen Vol. alkoholischer Salzsäure nachgewiesen werden. Phosphorsäure wird in alten Pinkbadern mit Ammoniummolybdat und Salpetersäure direkt nachgewiesen (gelber Niederschlag). Metazinnssäure, die sich in alten Badern anreichert, ist in überschüssiger Natronlauge unlöslich. BAYERLEIN¹ weist Metazinnssäure, wie folgt, nach: Man löst 1 g arsenige Säure in 200 cm Wasser und setzt 15 Tropfen Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 zu. Beim Überschichten einer Chlorzinnprobe mit diesem Reagens wird die Mischungszone durch Metazinnssäure getrübt. Hydroxylamin ist als stark reduzierender Körper (z. B. gegenüber Kupfersalzen) kenntlich.

Von einem guten Chlorzinn kann verlangt werden, daß es klar und möglichst wasserhell, frei von Salpetersäure, freiem Chlor, Zinnsalz, Metazinnssäure ist, daß es nur Spuren Schwefelsäure und Blei enthält und daß der Eisen- und Kochsalzgehalt nur ganz gering sind. Das wasserfreie Chlorzinn kann organische Chlorverbindungen und freies Chlor enthalten. Kalk und Phosphorsäure sind ständige Begleiter gebrauchter Betriebsbäder.

Alte Gebrauchspinkbäder sollen möglichst klar und hell sein. Trübungen rühren oft von ausgeschiedener Fettsäure aus seifenhaltigen Seiden her, oder von

Spez. Gew. reiner Chlorzinnlösungen bei 17,5°.

° 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				

¹ BAYERLEIN: Farb.-Ztg. 1907, S. 241.

Seidenbast (beim Rohpinken) und sind dann relativ harmlos. Mitunter werden die Bader durch fein verteilten Gips getrubt, der sich nur äußerst langsam absetzt, was nicht immer so harmlos ist. Ferner kann eine Anreicherung an Metazinn-saure Trubung oder Opaleszenz verursachen. Infolge der Bleiapparatur reichert sich das Bad mitunter an Blei bzw. Bleisulfat an und verursacht Trubungen. Gipsausscheidungen treten oft schon bei einem Kalkgehalt des Bades von 0,3 bis 0,5% auf. Die Basizität der Pinkbader wird in den Betrieben verschieden gehalten.

Zinnsaures Natron, Natriumstannat, Zinnsoda, Präpariersalz. $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 266,75$; leicht wasserlöslich; 44,5% Zinn. Farblose, leicht verwitternde Kristalle bzw. Kristallmasse. Unter der Einwirkung der Luftkohlen-säure 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: mögliche Klarlöslichkeit, Eisenfreiheit und nicht zu großer Alkalüberschuß.

Gehaltsbestimmung. Das Gesamtalkali wird durch direkte Titration mit Normal-säure und Methylorange bestimmt. Der Zinngehalt wird nach einem der beschriebenen Verfahren bestimmt (s. S. 107).

Essigsäures Zinnoxidul, Stannoazetat. $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. 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 Zinnchlorid mit Bleizucker hergestellt. Die Lösung ist nicht haltbar. Vermittels Bleizucker hergestellte Lösung ist bleihaltig und für manche Zwecke ungeeignet, da viele Farben dadurch getrubt werden. Das Azetat greift die Faser weniger an als Zinnsalz.

Antimonverbindungen.

Bestimmung des Antimons. a) Gewichtsanalytisch als Trisulfid. Man leitet erst in die kalte, schwach-säure, dann langsam zum Sieden erhitzte Lösung Schwefelwasserstoff ein, entfernt die Flamme und läßt absetzen. Dann filtriert man 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 Gooch-tiegel filtriert, erst unter Einleiten von Kohlen-säure bei 100—130° getrocknet und dann auf 280—300° erhitzt wird, wobei etwa beigemischter Schwefel entfernt und Pentasulfid in Trisulfid übergeführt wird.

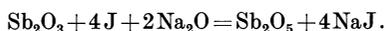
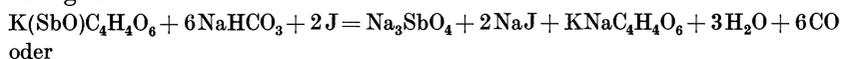
$$1 \text{ g } \text{Sb}_2\text{S}_3 = 0,8580 \text{ g } \text{Sb}_2\text{O}_3 = 0,7170 \text{ g } \text{Sb.}$$

b) Gewichtsanalytisch 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 abgeraucht, der Rückstand im Porzellantiegel stark gegluht 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) Jodometrische Bestimmung des Antimontrioxydes. Antimontrioxyd (oder antimonige Säure = Sb_2O_3) wird durch Jodlösung in bikarbonatalkalischer Weinsäurelösung mit Starkelösung als Indikator quantitativ zu Antimonpentoxyd (Antimonsäure = Sb_2O_5) oxydiert. Liegt das Antimontrioxyd bereits als weinsäures Salz vor, z. B. als Brechweinstein, so ist ein Zusatz von Seignettesalz nicht notwendig, ist aber auch nicht störend. Liegen aber andere Antimontrioxydverbindungen vor (z. B. Antimontrichlorid), so versetzt man die Lösung z. B. mit Weinsäure und dann bis zur Neutralisation vorsichtig mit Natron-

lauge (Rosafärbung des Phenolphthaleins); dann entfärbt man wieder durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure, fugt auf 100 cem der Titrierflüssigkeit 20 cem Natriumbikarbonatlösung (1:50) zu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung. Die Reaktion verläuft dann im Sinne folgender Gleichungen:



Ausführung. Man lost z. B. 0,5 g Brechweinstein in 30—40 cem Wasser, versetzt mit etwa 3 g Weinstein und 1,5 g Natriumbikarbonat und titriert nach Auflösung des Weinsteins und nach Zusatz von Starke- lösung mit $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung auf Blau.

1 cem $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung = 0,006088 g Sb = 0,007288 g Sb_2O_3 = 0,016695 g Brechweinstein.

Brechweinstein, Antimonykaliumtartrat, weinsaures Antimonoxyd- kali. $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 333,9$; 100 T. Wasser lösen bei $20^\circ = 7,7$, bei $50^\circ = 16,6$ T. des Salzes. Das Salz kommt in feinen Kristallen, in Pulver oder in unregelmäßigen Stücken mit einem Gehalt von etwa 43% Atimonoxyd, Sb_2O_3 (theoretischer Gehalt = 43,66%), in den Handel. Das Produkt soll völlig eisenfrei sein. Ferner sollen Ammoniumsalze, Kupferverbindungen, Chloride und Sulfate in guter Ware fehlen.

Der Antimontrioxydgehalt wird am besten jodometrisch bestimmt (s. o. u. c). Die Weinsäure kann man in dem vom Antimon befreiten (z. B. durch Schwefelwasserstoff) Filtrat bestimmen.

Der Natriumbrechweinstein, $\text{Na}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 316,26$, wird seltener gebraucht. Ist wesentlich leichter löslich als das Kaliumsalz.

Spez. Gew. von Brechweinsteinlösungen bei $17,5^\circ$.

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 wirken die Fluoride saurer als das Tartrat und sind in allen Fällen, wo diese Eigenschaft unerwünscht ist, zu vermeiden. Die oxalsäuren Verbindungen haben den Nachteil, daß sie mit hartem Wasser Niederschläge von oxalsaurem Kalk bilden. Samtliche Produkte sollen u. a. eisenfrei sein. Nachstehend seien die wichtigsten Ersatzmittel kurz genannt.

Antimonkaliumoxalat, „Brechweinsteinersatz“, „Antimonoxalat“. $\text{K}_3\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 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.

Antimonnatriumoxalat, 25,4% Sb_2O_3 , entspricht dem vorhergehenden.

Antimontrichlorid, SbCl_3 , kommt als kristallinische, butterartige Masse oder in Lösung, z. B. 34° B \acute{e} stark, vor. Mit Wasser tritt Zersetzung in Oxychlorid und Salzsäure ein. Durch Salzsäure-, Weinsäure-, Kochsalz-, Chlormagnesium-zusatz kann die Trübung der Bader hintangehalten werden. Das Produkt ist wegen der stark sauren und atzenden Eigenschaften wenig brauchbar.

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 HÄENS Antimonsalz. $\text{SbF}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 47% Sb_2O_3 . Luftbeständige Kristalle. 140 T. lösen sich in 100 T. Wasser. Die Lösungen sind haltbar, stark sauer und greifen Metall und Glas an.

Antimon-Natriumfluorid, **Doppelantimonfluorid**, „Patentsalz“. $\text{SbF}_3 \cdot \text{NaF}$, 66% Sb_2O_3 . Kristallmisch, leicht wasserlöslich, schwach sauer, Metall und Glas angreifend und luftbeständig. 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.

Antimon-Ammoniumfluorid, „Patentsalz“. $\text{SbF}_3 \cdot \text{NH}_4\text{F} = 215,8$. Es ist dem vorstehenden sehr ähnlich, aber nicht so rein darstellbar. Sein theoretischer Gehalt an Antimonoxyd ist 67,3%.

„Antimonin“, **Natrium-Kalzium-Antimonyllaktat** (BOEHRINGER) und **Lactimon** (Byk) sind Antimonlaktate mit einem Gehalt von etwa 15% Sb_2O_3 . Sie sind kristallinisch, hygroskopisch und sollen in schwach saurer Lösung, unter Zusatz von 2 l Essigsäure auf 1000 l Flotte gebraucht werden. Die Produkte sind besonders am Platze, wo ein saures Antimonbad nicht angebracht ist. Sie gestatten ferner eine vorzügliche Ausnützung von etwa 80—90% des Antimons, so daß sie als allgemein anwendbare und beste Ersatzmittel des Brechweinsteins anzusehen sind. Auf 5% Tannin sollen nur 2 1/2% Antimonin kommen.

Wertverhältnis der Antimonverbindungen zueinander. Die Beizkraft der Antimonosalze steht nicht in direktem Verhältnis zu ihrem Antimon Gehalt. So fand z. B. NOELTING, daß das Antimonoxalat mit 25% Sb_2O_3 dieselbe Wirksamkeit zeigte wie Brechweinstein mit 43%; DURING und andere stellten fest, daß Antimonin mit 15% Sb_2O_3 annähernd denselben Wirkungswert hat wie Brechweinstein. In neuerer Zeit stellte BOCHTER¹ durch Versuche wieder fest, daß die Antimonbeizen um so wirksamer sind, je milder die gebundenen Säuren sind. So ergaben vergleichende Ausfärbungen die besten Ergebnisse bei Antimonlaktaten, dann folgten die anderen Beizen, wie die Tartrate (Brechweinstein), Oxalate, Fluoride. Das Lactimon-Byk mit etwa 15% Antimonoxyd lieferte z. B. gegen Brechweinstein mit 43% Antimonoxyd u. a. bei Anwendung genau gleicher Prozentmengen Beize (auf 5% Tannin jedesmal 2,5% Antimonverbindung) die tiefste und feurigste Färbung. Lediglich nach dem Antimon Gehalt entsprechen 100 T. Brechweinstein = etwa 181 T. „Antimonoxalat“, bzw. 170 T. Natrium-Antimonoxalat, bzw. 91 T. „Antimonsalz“, bzw. 65 T. Natrium-„Patentsalz“, bzw. 68 T. Ammonium-„Patentsalz“, bzw. 286 T. Antimonin.

Wasserstoffsperoxyd.

Auch Hydroperoxyd und Perhydrol genannt. $\text{H}_2\text{O}_2 = 34,016$; mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Das technische Wasserstoffsperoxyd kommt als wasserhelle, 3—40% H_2O_2 haltende Lösung in den Handel. Der Gehalt wird bisweilen auch in Vol.-% Sauerstoff angegeben. Da 1 ccm 3%ig. Ware etwa 10 Vol. Sauerstoff entwickelt, entsprechen 3 Gew.-% = 10 Vol. Sauerstoff, handelsüblich auch als „Vol.-%“ bezeichnet.

Verunreinigungen. Die technische Ware ist zwecks besserer Haltbarkeit immer etwas sauer gehalten (Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure). Neutrale oder gar schwach alkalische Ware ist der Zersetzung schneller ausgesetzt als saure, und kann bei fest verschlossenen Flaschen sogar zu Explosionen führen. Doch soll andererseits der Säuregehalt, auf H_2SO_4 berechnet, 1% nicht überschreiten. Der Säuregehalt wird durch direkte Titration mit 1/10 n-Natronlauge gegen Methylorange bestimmt. Spezifische Stabilisierungszusätze sind: Oxalsäure, Salizylsäure, Glycerin. Technische Verunreinigungen sind noch: Kochsalz, Glaubersalz, Eisen-, Barium-, Ammonium-, Magnesium-, Aluminiumverbindungen, Kieselsäure, Fluoride

¹ BOCHTER: Mschr. Textilind. 1930, S. 257.

usw. Kochsalz und Glaubersalz sollen die Haltbarkeit der Ware verringern. Von einer guten Ware wird verlangt, daß sie bei normaler Lagerung in 14 Tagen um höchstens 0,01—0,02% im Gehalt zurückgeht.

Gehaltsbestimmung. a) Oxydimetrisch. Man verdunnt etwa 50 g der Probe zu 1000 ccm und verwendet 50 ccm dieser Stammlosung (= etwa 2—3 g 3%ig. Originalware) zur Titration, indem man die 50 ccm erst auf 300 ccm verdunnt, mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3) versetzt und langsam mit $\frac{1}{5}$ n-Chamaleonlösung bis zur bleibenden Rötung titriert. Wenn die Oxydation der ersten Tropfen zu langsam vor sich geht oder sich eine braunliche Färbung bemerkbar macht, so ist weitere Schwefelsäure zuzusetzen. Das Verfahren liefert nur dann genaue Ergebnisse, wenn die Ware keine anderen oxydablen Bestandteile enthält (s. o. u. Verunreinigungen).

Je 1 ccm $\frac{1}{5}$ n-Permanganatlosung = 0,0034 g H_2O_2 = 0,0016 g aktiver Sauerstoff oder = 1,116 ccm Sauerstoff bei 0° C und 760 mm Druck (1 g Sauerstoff bei 0° und 760 mm = 697,5 ccm).

Reaktionsverlauf:



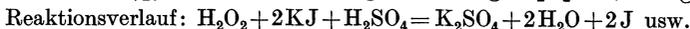
Enthält das Wasserstoffsperoxyd Oxalsäure z. B. in einem Bleichbade oder als Verunreinigung, so kann man (außer der Eliminierung der Oxalsäure) a) erst Wasserstoffsperoxyd und Oxalsäure gemeinsam mit Chamaleon titrieren und dann b) in einem besonderen Teil erst das Wasserstoffsperoxyd zerstören (z. B. durch Kochen mit Ammoniak und etwas Ferrichlorid als Katalysator) und die restliche Oxalsäure allein bestimmen.

Für die annähernde Fabrikkontrolle stellt die Chemische Fabrik Pyrgos, G. m. b. H., Radebeul-Dresden, einen einfachen als „Oxometer“ bezeichneten Apparat her, mit dessen Hilfe in wenigen Min. der Sauerstoffgehalt von Wasserstoffsperoxyd, Natriumsperoxyd und Natriumperborat bestimmt werden kann.

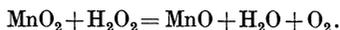
Die im Handel befindliche Sicherheitsbleiche Telesil 100 (Burnus G. m. b. H., Darmstadt) wird in gleicher Weise untersucht wie das gewöhnliche Wasserstoffsperoxyd.

b) Jodometrisch. Für Betriebsbleichbäder mit noch anderen oxydablen Substanzen besonders geeignet. Man versetzt 20 ccm der obigen Stammlosung (50 g:1000), also etwa 1 g Originalprobe, mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3) und überschüssigem Jodkalium (etwa 1 g), läßt etwa 5 Min. bis zur vollständigen Ausscheidung des Jods stehen und titriert dann mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlosung bis zur Entfärbung, indem gegen Schluß der Titration Stärkelösung zugesetzt wird.

Je 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlosung = 0,0017 g H_2O_2 = 0,0008 g O.



c) Volumetrisch (gasometrisch). Zuverlässig, wenn auch etwas zeitraubender, ist auch die gasometrische Methode. Sie beruht darauf, daß eine genau abgewogene Menge der Probe im Nitrometer zersetzt und der sich entwickelnde Sauerstoff gemessen wird:



Je 1 g Wasserstoffsperoxyd entwickelt nach dieser Gleichung = 0,4706 g Sauerstoff. Da nun 1 g Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck = 697,5 ccm ist, so entwickelt 1 g H_2O_2 = 0,4706 \times 697,5 = 329,4 ccm Sauerstoff.

Wenn die Angabe in Vol. erforderlich ist, die Untersuchung aber oxydimetrisch ausgeführt wird, so rechnet man unmittelbar in Vol.-% aus, indem je

1 ccm $\frac{1}{5}$ n-Permanganatlösung als 1,116 ccm Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck berechnet wird.

Kommt die regelmäßige Kontrolle von Wasserstoffsuperoxybadern in Frage und will man schnell ohne Umrechnung den Vol.-%-Gehalt ermitteln, so verwendet man zweckmäßig eine Kaliumpermanganatlösung von 5,66 g im Liter. Jedes verbrauchte Kubikzentimeter dieser Titerlösung entspricht dann = 1 ccm Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck.

Aktivin und Peraktivin.

Aktivin. Aktivin¹ oder das ursprüngliche Chloramin-Heyden ist ein organisches Chlorpräparat, und zwar das Paratoluolsulfomono-chloramidnatrium von der Formel



Weißes, schwach chlorähnlich riechendes Pulver von guter Haltbarkeit 100 T. Wasser lösen bei 10° = 12,5 T., bei 100° = 300 T. Aktivin. Theo-

retischer Gehalt an aktivem, chlorometrisch bestimmbarem Chlor = 25,2%. Die Handelsware wird auf etwa 21% aktives Chlor eingestellt. In kochendem Wasser ist das Aktivin ohne Akzeptor (d. h. Sauerstoff aufnehmenden Körper) wenig zersetzlich, bei Gegenwart von Akzeptoren wird das Chlor allmählich abgegeben, am schnellsten bei höheren Temperaturen, jedoch viel langsamer als bei Hypochloriten und deshalb gut dosierbar. Ungeachtet der Zwischenstufen verläuft die Reaktion nach der Gleichung:

$$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} : \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 + \text{NaCl} + \text{O}$$

Ein Molekul Aktivin liefert also ein Atom aktiven Sauerstoff, entsprechend zwei Atomen aktivem Chlor. Das Äquivalentgewicht des Aktivin ist also 141. Verwendung für Bleich- und Aufschlußzwecke.

Gehaltsbestimmung. a) Jodometrisch. Man löst etwa 0,5 g Aktivin in Wasser, versetzt mit etwa 2 g Jodkalium, sauert mit Salzsäure an und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung = 0,0141 g Aktivin.

b) Arsenometrisch. Nach dem Arsenigsäureverfahren von PENOT (s. u. Chlorkalk).

c) Zur schnellen annähernden Fabrikkontrolle von Aktivinbadern haben KRAIS und MEVES² ein Schnellverfahren ausgearbeitet. Man löst 3,6 g Indigo rein in 40 ccm konz. Schwefelsäure durch 1stündiges Erhitzen in einem siedenden Wasserbade und füllt zu 1 l auf. Der Gehalt dieser Indigolösung ist so bemessen, daß man auf 10 ccm einer 1%igen Aktivinlösung genau 10 ccm der Indigolösung braucht, bis der Übergang der vorher gelben in eine grunblaue Färbung den vollständigen Verbrauch der Aktivinlösung anzeigt. Zur leichteren Ausführung ist ein kleiner Apparat (s. Abb. 2), Aktivinzylinder genannt, konstruiert, der aus einem etwa 16 cm hohen graduerten Meßzylinder mit eingeschlifften Glasstopfen besteht und für Aktivinlösungen bis 1% herauf brauchbar ist (bei konz. Lösungen ist entsprechend zu verdünnen). Man gießt die Aktivinlösung in den

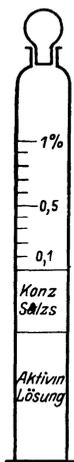


Abb 2 Aktivinzylinder

¹ FEIBELMANN: Melhand Textilber. 1931, S. 263.

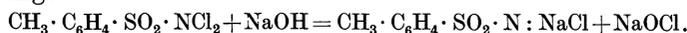
² KRAIS u. MEVES: Z. angew. Chem. 1925, S. 1045. — Siehe auch Aktivinbroschüre der Firma Pyrgos, Dresden-Radebeul, woher auch die Apparatur zu beziehen ist.

Zylinder genau bis an den ersten Teilstrich, dann gibt man bis zum nächsten Teilstrich konz. 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 G.m.b.H., Radebeul-Dresden, gebrauchsfertig zu beziehen.

Peraktivin¹. Peraktivin ist das von der gleichen Firma hergestellte Paratoluolsulfodichloramid von der Formel



Weißes Pulver, das in reinem Zustande einen starken Chlorgeruch verbreitet. Die Handelsware enthält einen Sodazusatz, der den Chlorgeruch mildert. Das Dichlorid ist (im Gegensatz zum Monochlorid) in Wasser unloslich, aber in verdünnten Laugen loslich. Man bereitet die Lösung, indem man 1 T. Peraktivin mit 10 T. 3—5% ig. Natronlauge übergießt und dann unter Rühren erwärmt. 1 Molekül Peraktivin liefert dabei 1 Molekül Aktivin und 1 Molekül Natriumhypochlorit nach der Gleichung:



Der theoretische Gehalt an aktivem Chlor im Peraktivin beträgt 59,2%. Die Handelsware ist auf etwa 30% aktives Chlor eingestellt. Das Handels-Peraktivin enthält also anderthalbmal so viel aktives Chlor wie das Aktivin.

Gehaltsprüfung. Wie beim Aktivin.

Glyzerin.

$\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH}) = 92,08$ In reinem Zustande dickflüssiger, farblose, geruchlose, süßlich schmeckende Flüssigkeit, die mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist. In Alkohol loslich, in Äther und Chloroform unloslich.

Reaktionen. Beim vorsichtigen Erhitzen mit konz. Schwefelsäure tritt Verkohlung ein, unter Bildung von stechend riechendem Akrolein. Letzteres tritt auch beim Erhitzen des Glyzerins mit Kalumbisulfat auf, doch ohne reichliche Verkohlung. Glyzerin verhindert die Ausfällung von Kupferhydroxyd durch Alkalien aus Kupfersalzen. Eine mit Lackmustinktur versetzte blaue Lösung von Borax in Wasser wird durch neutrales Glyzerin rot gefärbt. Befeuchtet man Borax mit einer glyzerinhaltigen Substanz und bringt sie in die Bunsenflamme, so entsteht die charakteristische grüne Borflamme (s. a. u. Appretur S. 302).

Gehalt, spez. Gew. und Siedepunkte der wasserigen Lösung von Glyzerin

% Glyzerin	Spez Gew	S P (760 mm)	% Glyzerin	Spez Gew	S P (760 mm)
100	1,265	290°	60	1,1570	109°
98	1,262		50	1,1290	106°
94	1,250		40	1,1020	104°
90	1,2395	138°	30	1,0750	102,8°
88	1,234		20	1,0490	101,8°
80	1,2125	121°	10	1,0240	100,9°
70	1,1855	113,6°			

¹ FEIBELMANN: Mellind Textilber. 1931, S. 263.

Verunreinigungen. Gute Handelsware soll keine Chloride und Sulfate enthalten, auch keine Metalle (außer Spuren von Eisen und Blei), und sonstige organische Substanz. Letztere wird erkannt, wenn sich eine Mischung von gleichen Vol. Glyzerin und konz. Schwefelsäure nach dem Abkühlen dunkel färbt. Einige Gramm der Probe werden in einer Platinschale im Trockenschrank langsam auf 160° erhitzt; von Zeit zu Zeit werden einige Tropfen Wasser zugesetzt und das Glyzerin allmählich verjagt. Nach erreichter Gewichtskonstanz wird der Rückstand als Summe von Asche und organischer Fremdschubstanz erhalten. Man glüht und stellt den Aschengehalt fest; die Differenz beider Wägungen entspricht der organischen Fremdschubstanz.

Saure. 10 ccm der Probe werden verdünnt und mit $\frac{1}{10}$ n-Alkali (Phenolphthalein) bis zur Rotung titriert. Dest. Glyzerin soll fast saurefrei sein.

Glyzeringehalt.

a) Araometrisch oder pyknometrisch darf nur ein reines Glyzerin bestimmt werden (s. Tabelle). Es ist dabei darauf zu achten, daß die Ware frei von Luftblasen ist, was am einfachsten durch Erwärmen und Wiederabkühlen des Glyzerins in einer verkorkten Flasche erreicht wird. Im Handel kommen Glyzerine von 24° (76%), 26° (84%), 28° (92%) und 30° Bé (etwa 100% Glyzerin) vor. Chemisch reines, 100%ig. Glyzerin hat das spez. Gew. 1,265.

b) Differenzmethode. Das Glyzerin 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 „Reinglyzerin“ erhalten.

c) Jodometrisches Bichromatverfahren (Deutsche Einheitsmethoden 1930, WIZOFF¹). Das Verfahren besteht darin, daß man unter konventionellen Bedingungen Reinglyzerin in schwefelsaurer Lösung mit einem Überschuß von Kaliumbichromat oxydiert und den Bichromatüberschuß jodometrisch mit Thiosulfatlosung zurückmißt. Der Oxydationsprozeß verläuft unter Weglassung der Beiläufigkeiten nach der folgenden Gleichung:



Hiernach oxydiert 1 T. Kaliumbichromat 0,1341 T. Glyzerin, und 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlosung entspricht 0,0049 g Kaliumbichromat (s. Titerlösungen S 14), bzw. 0,0006576 g Glyzerin.

Ausführung. Man wägt eine nicht mehr als 2 g Reinglyzerin² enthaltende Menge Glyzerin genau ab, füllt in einen 250 ccm-Meßkolben auf Marke, pipettiert 25 ccm der klaren Losung (sonst filtrieren), also höchstens 0,2 g Reinglyzerin entsprechend, in einen mit Bichromat-Schwefelsäure gereinigten 300 ccm-Erlenmeyerkolben und versetzt mit 25 ccm „Bichromat-Schwefelsäure zur Glyzerinbestimmung“.

Herstellung der „Bichromat-Schwefelsäure zur Glyzerinbestimmung“. Man löst 75 g analysenreines, bei 110 — 120° getrocknetes Kaliumbichromat in wenig Wasser, setzt langsam 150 ccm konz. Schwefelsäure zu, läßt erkalten und füllt bei 15° auf 1000 ccm.

¹ Über das Azetinverfahren sowie über Abarten des Bichromatverfahrens s. WIZOFF: Deutsche Einheitsmethoden. 1930.

² Für unreine Glyzerine ist eine besondere Reinigung vorgeschrieben. Näheres hierüber s. WIZOFF: Deutsche Einheitsmethoden. 1930.

Zu diesem Glycerin-Bichromat-Schwefelsäuregemisch gibt man noch 50 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,23 (Herstellung: 315 g konz. Schwefelsäure + 685 g dest. Wasser), bedeckt den Erlenmeyerkolben mit einem kleinen umgekippten Becherglas und stellt 2 Std. in ein siedendes Wasserbad. Dann läßt man das Oxydationsgemisch abkühlen, füllt in einen 500 ccm-Meßkolben um und füllt auf Marke auf. Nun läßt man in ein 500 ccm-Becherglas, das mit einer Mischung von 20 ccm 10%ig. Jodkaliumlösung und 20 ccm 20%ig. Salzsäure beschickt ist, 50 ccm Wasser und 50 ccm obiger Oxydationsflüssigkeit einlaufen, rührt um und titriert das ausgeschiedene Jod in üblicher Weise mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung zurück. In gleicher Weise wird ein Blindversuch ohne Glycerin zur Titerstellung der Bichromatlösung ausgeführt.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung = 0,0006576 g Glycerin.

Oder man berechnet nach der Wizöff-Formel (bei Einhaltung obiger Verdunnungsverhältnisse):

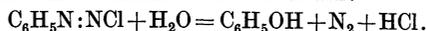
e = Einwaage, a = verbr. Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung bei dem Hauptversuch, b = verbr. Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung bei dem Blindversuch:

$$\% \text{ Glycerin} = \frac{6,576 \times (b - a)}{e}.$$

Anilinöl und Anilinsalz.

$C_6H_5 \cdot NH_2 = 93,1$; $C_6H_5NH_2 \cdot HCl = 129,56$. Das Blauanilin, das in der Färberei gebraucht wird, ist ein nahezu chemisch reines Anilin, während das Rotanilin meist aus annähernd gleichen Mengen Anilin, Orthotoluidin und Paratoluidin besteht und für die Anilinschwarzfärberei ungeeignet ist.

Reaktionen des Anilins. 1. Man kocht etwas Anilinöl im Reagensglas und bringt einen mit konz. Salzsäure befeuchteten Glasstab an die Mündung des Rohrs. Bei Gegenwart von Anilinöl entstehen salmiakähnliche Dämpfe von Anilinchlorhydrat. 2. Beim Behandeln von Anilinsalzlösung mit Chlorkalklösung findet Violettfärbung statt. 3. Man mischt 1 Tropfen Anilin mit etwa 6 Tropfen konz. Schwefelsäure und streut auf die Oberfläche der Mischung eine kleine Menge fein gepulverten Kaliumbichromats. Bei Gegenwart von Anilin entsteht Blaufärbung. 4. Man löst einige Tropfen Anilin in wenig verdünnter Salzsäure und versetzt mit etwas Nitritlösung. Dann läßt man 15—30 Min. in der Kälte stehen und erwärmt maßig. Es findet eine Zersetzung der Diazoverbindung unter lebhafter Stickstoffentwicklung statt und tritt Geruch nach Phenol auf:



Vorprüfung des Öls. Das reine Anilin hat bei 15° ein spez. Gew. von 1,0265 bis 1,0267. 10 ccm des Öls sollen mit 50 ccm Wasser und 40 ccm Salzsäure eine völlig klare Lösung geben. Verunreinigungen, wie Nitrobenzol und Kohlenwasserstoffe, bleiben dabei ungelöst und können durch Ausschütteln der salzsäuren Lösung mit Äther ausgezogen werden. Als weitere Verunreinigung kommt Schwefel vor, der durch Kochen des Öls am Rückflußkühler in Schwefelwasserstoff übergeführt wird, der durch Bleiazetatpapier nachgewiesen 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 evtl. Volumenzunahmen der wasserigen Schicht mißt.

Vorprüfung des Anilinsalzes. Das salzsäure 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 und Chlorbariumlösung kaum trüben. 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 wässrigen Lösung abgeschiedene und mit gepulvertem Natriumhydroxyd getrocknete Anilin soll wie „Blauanilin“ (s. u.) destillieren. Gesamtsäure: Eine gewogene Menge des Salzes wird in Wasser gelöst und mit n-Natronlauge gegen Phenolphthalein bis zur schwachen Rotfärbung titriert.

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. Bei Blauanilin sollen 80% des Öls innerhalb $1/2^\circ$ 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.

b) Bromometrisches Verfahren. Das Verfahren beruht darauf, daß drei Atome naszierendes Brom auf 1 Mol. Anilin unter Bildung von Tribromanilin einwirken und das überschüssige Brom das Ende der Reaktion anzeigt. Zur Entwicklung von naszierendem Brom verwendet man eine Bromat-Bromidlösung in Gegenwart von Salzsäure.

1 ccm n-Kalumbromatlosung = 0,03102 g Anilinbase.

Ausführung. Man löst 0,2—0,3 g der Probe (Anilinol oder Salz) in 200 bis 250 ccm mit Salzsäure angesäuertem Wasser, versetzt die Lösung mit 10 ccm 20%ig. Kalumbromidlösung und 10 ccm konz. Salzsäure und titriert die Lösung langsam mit $1/5$ n-Kalumbromatlosung (s. S. 14), bis sich der geringste Überschuß von Bromat bei Bildung von freiem Brom durch leicht sichtbare gelbliche Färbung der Lösung zu erkennen gibt. Bei einiger Übung ist die gelbliche Färbung direkt sichtbar; sonst tupfelt man zur Erkennung des Endes der Reaktion gegen Jodkaliumstarkepapier, bis dieses durch die Titrierflüssigkeit geblaut wird. Da die letzten Reste Anilin nur langsam fertiggelöst werden, muß etwa 2—4 Min. gewartet werden, bis die Titration als abgeschlossen anzusehen ist.

Berechnung. $167,016$ g $\text{KBrO}_3 = 6000$ ccm n-Kalumbromatlosung = $2 \times 93,06 = 186,12$ g Anilinbase.

1 ccm $1/5$ n-Kalumbromatlosung = 0,0062 g Anilin.

Während der Prozeß bei Anilin schon bei Zimmertemperatur quantitativ verläuft, müssen andere Basen bei $60-70^\circ\text{C}$ (z. B. Nitroanilin, s. d.) und bei $40-50^\circ\text{C}$ (z. B. m-Toluidin) usw. bromiert werden. Auch binden die verschiedenen Basen eine verschiedene Anzahl von Bromatomen, Anilin z. B. 3, Nitroanilin 2 und Diphenylamin 4 Atome Brom.

c) Diazotierungsverfahren. Es beruht auf der Diazoreaktion zwischen Amin und salpetriger Säure gemäß der Gleichung:



93,06 T. Anilin entsprechen also = 69 T. NaNO_2 .

Ausführung. Man löst etwa 1,5 g Anilinol (bzw. eine entsprechende Menge einer Stammlösung) in verdünnter Salzsäure (entsprechend etwa 10 ccm konz. Salzsäure¹), verdünnt und setzt Eis zu. Nach gründlicher Abkühlung der Lösung läßt man unter dauerndem Rühren ganz langsam $1/2$ n-Natriumnitritlosung (34,5 g $\text{NaNO}_2 : 1000$) aus einer Burette zulaufen. Nach jeder Zugabe muß gewartet werden (gegen Ende der Titration mehrere Min.) bis der gegen Schluß immer langsamer verlaufende Diazotierungsprozeß beendet ist. Als Indikator dient frisch bereitetes Jodkaliumstarkepapier, das geblaut wird, sobald kein Anilin mehr zugegen ist. Der Moment ist maßgebend, wenn beim Auftropfen auf das Papier die Bläuung (auch noch 15 Min. nach der letzten Nitritzugabe) sofort eintritt. Bis zum Schluß der Titration, die etwa 1 Std. dauert, sollen Eisstücke in der Lösung schwimmen.

1 ccm $1/2$ n-Natriumnitritlosung = 0,0465 g Anilin.

¹ Oder etwa 2 g Anilinsalz und etwa 8 ccm Salzsäure.

Man kann auch die Nitritlösung empirisch gegen chemisch reines Anilinchlorhydrat oder sulfanilsaures Natrium einstellen und den ermittelten Titer verwenden.

Paranitranilin, $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot NO_2 = 138,04$. Gelbe, in Wasser wenig lösliche, mit Wasserdampf nicht flüchtige Kristalle, die mit Salzsäure wasserlösliche Chloride bilden. Schmelzpunkt: $147^\circ C$. Prüfung auf Metanitrilingehalt: Man reduziert etwa 0,25 g der Probe in der Wärme mit Zink und Salzsäure bis zur Entfärbung, filtriert die erhaltene Lösung des salzsauren Phenylendiamins, verdünnt das Filtrat auf 50 ccm und gibt zu dieser Lösung 2—3 Tropfen einer verdünnten Natriumnitritlösung. War Metanitrilin zugegen, so tritt durch Bildung von Bismarckbraun Braunfärbung auf; bei reiner Paraware nur Gelbfärbung.

Gehaltsbestimmung. Man löst 3—4 g der Probe in 30 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm Wasser, füllt auf 500 ccm auf, entnimmt 50 ccm der Lösung mit einer Pipette für die Titration, setzt Bromkaliumlösung zu und titriert wie bei Anilin (s. d.) mit $\frac{1}{5}$ n-Kaliumbromatlösung, nur nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern bei $60\text{--}70^\circ C$, bis zur beginnenden Gelbfärbung der Lösung oder bis zur Blaufärbung von Jodkaliumstarkepapier beim Tupfeln. Wenn nicht zu viel Salzsäure zugegen ist, so ist der Endpunkt scharf.

1 Mol. Paranitranilin verbraucht 2 Atome Brom,

1 ccm $\frac{1}{5}$ n-Bromatlösung = 0,013804 g Paranitranilin.

Formaldehyd, Formalin, Formol.

$CH_2O = 30,02$. Das technische Produkt stellt eine 35—40%ig. 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. Bei längerem Stehen oder Verdunsten der wässrigen Lösung bilden sich Polymerisationsprodukte.

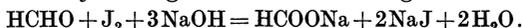
Gehalt und spez. Gew. der wässrigen Lösungen bei 18° .

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

Isolierung, Nachweis, Reaktionen. Aus Mischungen kann Formaldehyd durch Destillation oder Wasserdampfdestillation getrennt werden. Formaldehyd bildet Doppelverbindungen mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin, vereinigt sich direkt mit Ammoniak und Natriumbisulfit und reduziert ammoniakalische Silberlösung. Der Nachweis des Formaldehyds gelingt am einfachsten mit SCHIFFS Reagens (Violettfarbung), ferner durch zahlreiche Reaktionen, von denen nur noch wenige erwähnt sein mögen und die zum Teil auch für kolorimetrische Bestimmungen geeignet sind. 1. LYONS Reagens. 1 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit versetzt man mit 1 Tropfen 1%ig. Phenylhydrazinhydrochloridlösung, 1 Tropfen Eisenchloridlösung (oder statt dessen 1%ig. Ferrizyankaliumlösung), 3 Tropfen Kochsalzlösung (10%ig) und 5 Tropfen Schwefelsäure. Die Mischung färbt sich bei Gegenwart von Formaldehyd intensiv rot. 2. SCHRUYERS Reagens. 10 ccm der sehr verdünnten Lösung (bis 1:1 Million) versetzt man mit 2 ccm einer 1%ig. frisch bereiteten Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat, 1 ccm einer frischen, 5%ig. Lösung von Ferrizyankalium und 5 ccm konz. Salzsäure. Bei Gegenwart von Formaldehyd entsteht eine fuchsinrote Färbung. Diese Reaktion eignet sich auch für kolorimetrische Bestimmungen des Formaldehyds, wenn die Menge für sonstige quantitative Bestimmungen zu gering ist. 3. Phlorogluzin-Reaktion (kolorimetrische Bestimmung). Man löst 0,1 g Phlorogluzin in 10 ccm 10%ig. Natronlauge. In einen Kolorimeterzylinder werden nun 2 ccm dieses Reagens und ein bekanntes Vol. der zu prüfenden Lösung gebracht, worauf mit dest. Wasser auf 50 ccm verdünnt wird. Formaldehyd färbt tiefrot bis schwachrosa. Man vergleicht in Kolorimeterrohren gegen Lösungen von bekanntem Formaldehydgehalt.

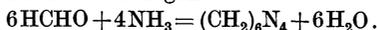
Quantitative Bestimmungen.

a) Jodometrisches Verfahren nach ROMIJN. In schwach-alkalischer, verdünnter Lösung wird Formaldehyd durch Jod quantitativ zu Ameisensäure oxydiert, gemäß der Gleichung:



Etwa 4 g des 35—40%ig. Formalins (bei geringerer Konzentration entsprechend mehr) werden in einem Wageglas abgewogen und zu 1 l mit Wasser verdünnt. 25 ccm dieser Lösung (= etwa 0,1 g Formalin) werden nun in einer Stöpselflasche mit etwa 30 ccm n-Natronlauge deutlich alkalisch gemacht und mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung versetzt. Man schüttelt um und läßt etwa $\frac{1}{2}$ Std. stehen, wobei die Lösung bis zum Schluß deutlich gelb gefarbt bleiben soll (Jodüberschuß). Nun säuert man mit $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure schwach an und titriert das unverbrauchte Jod in üblicher Weise mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung zurück. 254 T. Jod entsprechen = 30 T. Formaldehyd, oder: je 1 ccm verbrauchte $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung = 0,0015 g HCHO.

b) Hexamethylentetramin-Verfahren. Dieses ist einfach, aber nicht sehr genau. Man mißt genau 5 ccm Formalin ab (oder wägt ab), bringt sie in eine Stöpselflasche, neutralisiert ganz genau mit $\frac{1}{10}$ n-Lauge gegen Phenolphthalein und setzt dann 50 ccm n-Ammoniak zu. Man schüttelt durch und läßt einige Std. stehen, wobei die Reaktion vor sich geht:



Nun titriert man den unverbrauchten Überschuß von Ammoniak mit n-Säure zurück und berechnet aus dem Ammoniakverbrauch den Formaldehydgehalt, wobei nach der Gleichung 180,12 T. Formaldehyd = 68 T. Ammoniak (NH_3) entsprechen. Je 1 ccm verbrauchtes n-Ammoniak = 0,045 g HCHO. (Anstatt n-Ammoniak direkt zu verwenden, kann man auch aus Salmiak, der im Überschuß vorhanden ist, durch eine gemessene Menge n-Natronlauge eine bestimmte Menge Ammoniak frei machen. Eine der gemessenen Natronlauge entsprechende Menge n-Ammoniak wird dann frei gemacht und mit Formaldehyd wie oben in Reaktion treten. Der Überschuß wird wieder zurücktitiert.)

c) Oxydationsverfahren nach BLANK und FINKENHEIMER. In nicht zu verdünnten Lösungen oxydiert Wasserstoffsuperoxyd das Formaldehyd quantitativ zu Ameisensäure. Bei Gegenwart von Ätznatron wird die gebildete Ameisensäure gleich gebunden, und man kann aus dem zugesetzten und unverbrauchten Alkali das verbrauchte Alkali und den Formaldehydgehalt aus der Reaktion berechnen:



Man wägt etwa 3 g Formalin in einem Wageglaschen genau ab, neutralisiert genau mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge, versetzt in einem Erlenmeyerkolben mit 50 ccm n-Natronlauge und setzt langsam durch einen Hahntrichter 50 ccm neutrales 3%ig. Wasserstoffsuperoxyd zu. Man schüttelt um, läßt 1 Std. stehen (oder erwärmt 5 Min. auf dem Wasserbade) und titriert das überschüssige Alkali mit n-Schwefelsäure und Phenolphthalein zurück. 30 T. Formaldehyd = 40 T. Ätznatron oder: 1 ccm verbrauchte n-Natronlauge = 0,03 g HCHO.

Organische Lösungsmittel.

Man kann folgende Hauptgruppen unterscheiden:

1. Kohlenwasserstoffe (der Fett- und Benzolreihe), hydrierte Kohlenwasserstoffe (Tetralin, Dekalin),
2. Hydrierte Phenole (Hexalin, Methylhexalin),
3. Chlorierte Kohlenwasserstoffe (Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorazetylen, Trichloräthylen, Tetrachloräthan, Perchloräthylen, Chlorbenzol usw.),

4. Alkohole (Äthyl-, Methylalkohol),

5. Verschiedene Verbindungen [Azeton, Pyridin, Ester, Äther, Glycerin (s. d.), usw.].

Bei der Untersuchung organischer Lösungsmittel kommt es an auf: 1. Reinheitsprüfung, 2. Gruppenermittlung, 3. Identifizierung der Einzelstoffe, auch in Mischung. Die wichtigsten Kennzeichen sind: Der Siedepunkt, das spez. Gew., ferner das chemische Verhalten, der Brechungsindex u. a. m.

Die Identifizierung reiner Lösungsmittel verursacht meist keine besonderen Schwierigkeiten; Mischungen sind aber, je nach den Siedeintervallen der Bestandteile, oft schwer voneinander zu trennen. Ist Seife zugegen, so sind die Lösungsmittel von dieser oft schon durch Destillation im Wasser- oder Paraffinbade zu trennen. Sind hochsiedende Lösungsmittel zugegen, so wird der Destillationsrückstand noch einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Vorher müssen aber die Seifen durch Saure, Barium- oder Kalziumchlorid zersetzt werden. Die bei der Wasserdampfdestillation erhaltene wässrige Schicht im Destillat ist auf Alkohol, Pyridin und Azeton zu untersuchen. Chlorierte Kohlenwasserstoffe werden als spezifisch schwere Körper als im Wasser untersinkende Öle ohne weiteres entdeckt. Die im Destillat erhaltenen Produkte können gemessen oder gewogen werden. Sie können mit Chlorkalzium, kalz. Glaubersalz u. dgl. getrocknet und fraktioniert werden. Etwa übergegangene fluchtige Fettsäuren (von der Zersetzung der Seifen herrührend) werden mit verdünnter Natronlauge wieder ausgeschüttelt.

1. Kohlenwasserstoffe. Sie können der Fett-, Benzol- oder der Terpenreihe angehören. Erstere sind Naphthaerzeugnisse und keine einheitlichen Produkte mit meist größerem Siedeintervall. Hierher gehören: Petroleumäther oder Ligroin, technisches Benzin, Solvent-Naphtha, Petroleum, Paraffin usw. von der gemeinsamen Formel C_nH_{2n+2} . Die wichtigsten aromatischen Kohlenwasserstoffe (bzw. Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe) sind: Benzol, C_6H_6 , Toluol, $C_6H_5 \cdot CH_3$ und Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$. Dies sind Erzeugnisse der Großindustrie von ziemlicher Reinheit. Das Handelsxylol enthält etwa 70—85% Metaxylol und 15—30% Paraxylol. Auch die hydrierten Kohlenwasserstoffe sind ziemlich einheitliche Körper (Tetralin, Dekalin).

Die Fett- und Benzol-Kohlenwasserstoffe sind leicht mit Hilfe von Salpetersäure und von Schwefelsäure voneinander zu unterscheiden. Die Fettkohlenwasserstoffe bilden weder mit Salpetersäure Nitroverbindungen noch mit Schwefelsäure Sulfosäuren, die Benzolkohlenwasserstoffe bilden Nitroverbindungen und Sulfosäuren. Wenn man also eine Probe eines Lösungsmittels mit konz. oder rauchender Schwefelsäure kräftig schüttelt und wenn die Probe dabei in Lösung geht, so kann das nur ein Benzol-Kohlenwasserstoff sein (Sulfurierung bzw. Bildung von Sulfosäuren, die in Saure und teilweise in Wasser löslich sind). Ferner bilden sich bei Behandlung eines aromatischen Kohlenwasserstoffs mit einem Gemisch aus Schwefel- und Salpetersäure Nitroprodukte, die bei starkem Verdünnen mit Wasser sich als ölige oder feste Körper ausscheiden. Hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe gehen indessen schwieriger Nitro- und Sulfoverbindungen ein als die gewöhnlichen, nicht hydrierten Grund-Kohlenwasserstoffe. Tetralin und Dekalin zeichnen sich noch besonders durch ihre hohen Siedepunkte aus und sind deshalb auch leicht durch fraktionierte Destillation von den meisten übrigen Lösungsmitteln zu trennen und als solche leicht zu identifizieren.

Gegenüber den vorgenannten Kohlenwasserstoffen sind die aus Nadelholzern und Rohharzen gewonnenen Terpentinöle nur von untergeordneter Bedeutung für die Textilarbeitung. Ihre Hauptbestandteile sind die isomeren Kohlenwasserstoffe, die Pinene, von der gemeinsamen empirischen Formel $C_{10}H_{16}$. Die Pinene sind durch ihren

Siedepunkt, das optische Drehungsvermögen und den harzigen Geruch charakterisiert.

Benzin soll möglichst keine nichtflüchtigen Anteile enthalten (Destillation auf dem Wasserbade). Sein Wert wird ferner nach dem spez. Gew. und dem Siedintervall, sowie nach der Geruchreinheit bestimmt. Zur Prüfung des Benzols auf Phenolgehalt schüttelt man 100 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,1 mit 100 ccm Benzol kraftig in einem fein geteilten Meßzylinder durch und stellt die etwaige Volumenzunahme der wasserigen Schicht durch den Phenolgehalt fest.

Beispiel der Nitrierung. Eine gemessene Menge der getrockneten Probe wird in einem mit Glasstoppel verschließbaren, graduierten Meßzylinder mit einem Überschuß von Salpeter-Schwefelsäure (4:3) 15 Min. geschüttelt und dann erkalten gelassen. Man gibt nun noch weitere Schwefelsäure zu und liest das Vol. des etwa nicht in Lösung gegangenen Fettkohlenwasserstoffes ab. Der aromatische Kohlenwasserstoff ist in Lösung gegangen, und das Reaktionsprodukt kann nach Trennung der zwei Schichten im Scheidetrichter durch Eingießen in viel Wasser als Nitroverbindung (Öl oder feste Substanz) abgeschieden werden.

Nachstehende Tabelle gibt die Siedepunkte und spez. Gew. der wichtigsten Kohlenwasserstoffe und hydrierten Kohlenwasserstoffe wieder.

Kohlenwasserstoff oder hydrierter Kohlenwasserstoff	Siedintervall ° C	Spez. Gew. bei 15° C
Petroleumäther, Ligrom	40—60	—
Hochsiedendes Benzin	100—180	0,734—0,803
Solvent-Naphtha	140—200	0,87—0,882
Benzol	80	0,885 (bei 20°)
Schwerbenzol	100—140	0,92—0,945
Toluol	111	0,870
Xylol	136—141	0,868
Tetralin techn. (Tetrahydronaphthalin)	205—209	0,976—0,980
Tetralin reinst	206,5—207	0,9712 (bei 20°)
Dekalin techn. (Dekahydronaphthalin)	185—195	um 0,90
Terpentinol (Hauptmenge Pinen)	155—162	0,86—0,88
Terpentinol regeneriert (Hauptmenge Pinen und Limonen)	164—175	0,856—0,874
Patent-Terpentinol	160—200	unter 0,820

2. Hydrierte Phenole. Das Hydrophenol oder Cyclohexanol kommt auch unter dem Namen Hexalin in den Handel. Das homologe Hydrokresol oder das Methylcyclohexanol auch als Methylhexalin. Dies sind beides olige Flüssigkeiten mit kampferähnlichem Geruch, die in Wasser nur wenig löslich, aber mit Benzin, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Anilin und Terpentin usw. in jedem Verhältnis mischbar sind.

Siedepunkte und spez. Gew. der Hydrophenole und -kresole.

Hydrophenol-Art	Siedepunkt ° C	Spez. Gew. bei 15° C
Hexalin (Cyclohexanol, hydriertes Phenol)	155—160	0,94—0,95
Methylhexalin (Methylcyclohexanol, Gemisch verschiedener isomerer Hydrokresole)	166—175	0,92—0,93

Hexalin (Cyclohexanol, Hexahydrophenol), $C_6H_{11}OH$. Ölige, farblose Flüssigkeit von charakteristischem, kampferähnlichem, aber

weniger angenehmem Geruch, in Wasser wenig, in Seifenlösung gut löslich. Der Hexalinnachweis ist nicht ganz einfach. Bei der Untersuchung ist zunächst die Fraktion von 150—160° C auf Hexalin zu prüfen, wobei die Eigenschaft seiner alkoholischen Hydroxylgruppe benutzt werden kann, mit Azetylchlorid oder Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid Ester zu bilden.

Herstellung des Benzoylestere des Hexalins. Der zu prüfenden Probe setzt man als Beschleuniger etwas reines, trockenes Pyridin und etwas Alkali bis zur schwach alkalischen Reaktion zu; dann versetzt man mit kleinen Mengen Benzoylchlorid. Sobald keine weitere Erhitzung der Masse stattfindet, wird das Gemisch auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung für kurze Zeit zur Beendigung der Reaktion erwärmt. Nun wäscht man die Reaktionsmasse im Scheidetrichter mit Wasser, bis Alkali, Kochsalz und Pyridin entfernt sind und destilliert das etwa unverändert gebliebene Hexalin mit Wasserdampf ab. Den gebildeten Benzylester extrahiert man nun mit Äther, wäscht die Ätherlösung mit sehr verdünntem Natriumhydroxyd (zur Entfernung etwa vorhandener freier Benzoesäure) und dann mit Wasser bis zur Neutralität und verdampft den Äther. Die zurückbleibende Benzoylverbindung siedet unter teilweiser Zersetzung bei 220° C und kann mit alkoholischem Kali wieder in Hexalin und Kalumbenzoat verseift werden.

3. Chlorierte Kohlenwasserstoffe. Diese leiten sich hauptsächlich vom Äthan und Äthylen ab. Sie haben alle einen charakteristischen, an Chloroform erinnernden Geruch, und ihre Dämpfe haben, teils mehr, teils weniger, anesthesierende Wirkung. Sie sind unentzündlich und nicht brennbar. Spezifisch sind sie schwerer als Wasser, wodurch sie sich von den übrigen Lösungsmitteln deutlich unterscheiden. Neben dem besonders hohen spez. Gew. ist der Chlorgehalt für diese Gruppe typisch. Die wichtigsten Verbindungen dieser Gruppe sind der Tetrachlorkohlenstoff (das „Tetra“) und das Trichloräthylen (das „Tri“).

Der Tetrachlorkohlenstoff (Tetra), auch „Benzinofom“ genannt, darf bei guten Marken keinen wägbaren Rückstand aufweisen und sein Siedeintervall darf kaum 1° C übersteigen. In unreinen Marken kommen Verunreinigungen durch Schwefelverbindungen vor. Die Marke „Schwefelfrei“ darf beim Vermischen mit Alkohol, Silbernitrat und Anilin keine Schwarzfärbung zeigen. Das Einatmen der Tetradämpfe wirkt betäubend, wodurch seine Verwendung eine Beschränkung erleidet.

Formeln, Siedepunkte und spez. Gew. der wichtigsten chlorierten Kohlenwasserstoffe.

Chlorierter Kohlenwasserstoff	Formel	Siedepunktintervall ° C	Spez. Gew. bei 15° C
Methylenchlorid	CH ₂ Cl ₂	42	1,34
Chloroform	CHCl ₃	61—62	1,51
Tetrachlorkohlenstoff (Tetrachlormethan, „Tetra“)	CCl ₄	76—78,5	1,6—1,631
Tetrachloräthan (auch „Tetrachlorazetylen“ genannt)	C ₂ H ₂ Cl ₄	145	1,607
Pentachloräthan	C ₂ HCl ₅	159	1,685
Hexachloräthan	C ₂ Cl ₆	185	2,090
Dichloräthylen (auch „Dichlorazetylen“ genannt)	C ₂ H ₂ Cl ₂	52	1,278
Trichloräthylen („Tri“)	C ₂ HCl ₃	85—87	1,471
Perchloräthylen (Äthylentetrachlorid)	C ₂ Cl ₄	119—121	1,625
Monochlorbenzol	C ₆ H ₅ Cl	132	1,106 (bei 20°)

Unterscheidung von Tetra, Chloroform und Methylenchlorid. Man versetzt einen Tropfen des Chlorkohlenwasserstoffs im Reagensglas mit 2 ccm Cyklohexanol rein, einem linsengroßen Stückchen Ätznatron und einer kleinen Messerspitze von 2.7-Dioxynaphthalin und stellt es in ein bereits siedendes Bad von Glykol (Siedepunkt 198°, 40 g Glykol mit emigen Siedesteinchen im 50 ccm-Erlenmeyerkolbchen) und beläßt es hier genau 45 Sek. Dann wird die Flüssigkeit vom ungelosten Ätznatron abgossen, abgekühlt und mit 2 ccm Eisessig und 4 ccm Alkohol 96 % versetzt und durchgeschüttelt. Bei Methylenchlorid tritt stahlblaue, bei Chloroform tiefblaue, bei Tetra hellgraubraune Färbung auf. In Mischungen treten Mischtone auf; man greift dann zu anderen Verfahren.

4. Alkohole. In Betracht kommen der Äthyl- und der Methylalkohol (abgesehen von mehrwertigen Alkoholen wie Glyzerin).

Äthylalkohol, Weingeist, schlechweg „Alkohol“, Spirit $C_2H_5OH = 46,06$. Leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,794 und vom Siedepunkt 78,2° C. Der Gehalt an Alkohol wird in der Regel nur aräometrisch oder pyknometrisch, am einfachsten vermittels des Alkoholometers, bestimmt. Er wird in Deutschland offiziell in Gewichts-Prozenten, in andern Ländern zum Teil auch in Volumenprozenten angegeben. Die Hauptverunreinigungen sind Wasser und Denaturierungsmittel, mitunter auch geringe Mengen Saure und Wasserbadruckstand. Zum Lösen von Farbstoffen verwendet man meist denaturierten oder vergallten Spiritus.

Gehalt und spez. Gew. der wasserigen Lösungen von Alkohol bei 15° C.

Gew.-%	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Sp. Gew.	0,991	0,984	0,972	0,958	0,940	0,918	0,896	0,872	0,848	0,823	0,794

Nachweis von Alkohol. Man weist den Äthylalkohol am besten mit Hilfe der Jodoformreaktion nach. Da aber auch Azeton und Azetaldehyd positive Jodoformreaktion mit Jod geben, müssen diese beiden, soweit zugegen, erst entfernt werden. Dies geschieht am einfachsten durch eine Lösung von Natriumbisulfid, welche die genannten Verbindungen ausfällt, so daß sie durch Abfiltrieren entfernt werden können. Alsdann gibt man zu 10 ccm der Probe emige Tropfen 10%ig. Kaliumhydroxyd zu, erwärmt auf 50° C und setzt tropfenweise konz. Jod-Jodkaliumlösung zu, bis kein Jod mehr absorbiert wird. Den Jodüberschuß entfernt man wieder mit einer sehr verdünnten Lösung von Kalihydrat und läßt stehen. Bei Anwesenheit von Alkohol scheiden sich bald gelbe Kristalle von Jodoform vom Schmelzpunkt 128° aus. — Aus Gemischen von Alkohol mit wasserunlöslichen Lösungsmitteln kann der Alkohol durch Ausschütteln im Scheidetrichter mit Wasser herausgezogen und im wasserigen Anteil nachgewiesen werden. Quantitativ wird der Alkohol fast immer, wie oben erwähnt, aus dem spez. Gew. der wasserigen Lösung ermittelt.

Methylalkohol, Methanol, Holzgeist. $CH_3OH = 32,06$. Leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von typischem Geruch, vom spez. Gew. 0,796 (bei 20°) und vom Siedepunkt 64,6°. Beim Hantieren mit Holzgeist ist größte Vorsicht geboten, da schon seine Dämpfe schwere Vergiftungen und Augenschädigungen verursachen können. Bei der großen Wahl ungefährlicher Lösungsmittel sollte man den Holzgeist überhaupt ganz meiden.

Nachweis von Methylalkohol. Man weist Holzgeist am einfachsten nach, indem man ihn zu Formaldehyd oxydiert und letzteren mit SCHIFFS Reagens nachweist (s. u.). Die Oxydation hat so zu geschehen, daß etwa noch anwesender Weingeist nicht gleichzeitig zu Azetaldehyd oxydiert wird. TROTSMAN gibt folgende Anleitung. Erforderliche Lösungen: 1. 2%ig. Lösung von Kaliumpermanganat.

2. Kalt gesättigte wasserige Lösung von Oxalsäure. 3. SCHIFFS Reagens: Man löst 0,2 g Fuchsinbase in 10 ccm frisch bereiteter, kalt gesättigter wasseriger Lösung von schwefliger Säure und verdünnt die Lösung nach 24stündigem Stehen zu 200 ccm mit kaltem Wasser. Die zu prüfende Probe wird nun auf das 10fache Vol. mit Wasser verdünnt (10 ccm zu 100 ccm), und zu 5 ccm dieser Lösung werden 2,5 ccm der obigen Permanganatlösung (Lösung 1) und zunächst 0,2 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt. Nach einer Einwirkungsdauer von 3 Min. setzt man 0,5 ccm obiger Oxalsäurelösung (Lösung 2) und 1 ccm konz. Schwefelsäure zu, mischt gut durch und gibt nun 5 ccm der SCHIFFSchen Lösung (Lösung 3) hinzu. War Methylalkohol vorhanden, so ist dieser zu Formaldehyd oxydiert worden, und dieser entwickelt mit dem SCHIFFSchen Reagens in wenigen Min. eine violette Färbung, deren Tiefe als annäherndes Maß des Gehaltes an Holzgeist dienen und kolorimetrisch gegen eine Standardlösung von Methylalkohol (0,001–0,004 g in 5 ccm 10%ig. Äthylalkohols) annähernd bestimmt werden kann. Ist der erste Säurezusatz zu hoch, so wird aus Äthylalkohol Formaldehyd gebildet, ist der zweite Zusatz geringer als 1 ccm, so gibt auch Acetaldehyd die SCHIFFSche Reaktion; zu viel Säure macht die Reaktion wieder weniger empfindlich.

5. **Verschiedene Verbindungen.** Azeton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Farblose, charakteristisch riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,796–0,801 (bei 15°) und vom Siedepunkt 56° C. Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar, ebenso mit den üblichen organischen Lösungsmitteln. In gesättigter Chlorkalziumlösung unlöslich, somit durch festes Chlorkalzium aus wässriger Lösung abscheidbar. Das Handelsazeton enthält u. a. Äthylmethylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, vom spez. Gew. 0,810 (bei 15°). Dies ist mit 3 Vol. Wasser mischbar und destilliert zu 95% zwischen 70 und 81° C über. Azeton hat ein ausgesprochenes Lösungsvermögen vielen Stoffen gegenüber, so löst es z. B. Azetatkunstseide. Es reagiert auch mit SCHIFFSchem Reagens (s. o.), aber im Gegensatz zu Aldehyd nur langsam. Ferner reagiert es mit Natriumbisulfit, indem sich beim Schütteln einer gesättigten Lösung Natriumbisulfit mit Azeton eine kristallinische Doppelverbindung ausscheidet, die wasserlöslich ist und durch verdünnte Mineralsäuren unter Rückbildung von Azeton wieder zerstört wird. Aus neutralen und alkalischen wässrigen Lösungen kann das Azeton durch festes Chlorkalzium ausgefällt und das Vol. des Azetons gemessen werden. Auf die jodometrische Bestimmung des Azetons kann hier nicht näher eingegangen werden. Gleiche Teile technisches Azeton und dest. Wasser dürfen höchstens geringe Trübung ergeben, sich aber nicht in zwei Schichten trennen. Die Reaktion darf höchstens ganz schwach sauer sein.

Pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Im reinen Zustande farblose, sonst gelbliche bis braune Flüssigkeit von sehr charakteristischem, widerwärtig unangenehmem Geruch, vom spez. Gew. 1,003 und vom Siedepunkt 115°. Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar, ebenso mit fast allen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform usw. Durch Kochsalz oder starkes Ätzalkali ist es aus den wässrigen Lösungen ausfallbar und aus stark alkalischer wässriger Lösung mit Äther ausschüttelbar. Das Pyridin ist u. a. durch sein hervorragendes Lösungsvermögen, selbst gegenüber Metallseifen, ausgezeichnet. Als starke Base bildet es mit Säuren stabile Salze, aus denen Alkalien die freie Base wieder ruckbilden. Gegen Methylorange reagiert Pyridin alkalisch und kann mit Säure unter Verwendung von Methylorange titriert werden. 1 ccm n-Säure = 0,079 g Pyridin. Ist Ammoniak zugegen, so wird dieses erst unter Verwendung von Phenolphthalein abtitriert, und alsdann wird erst das Pyridin unter Verwendung von Methylorange zu Ende titriert, wobei natürlich auch andere, etwa vorhandene organische Basen, wie Pikolin usw., mitgemessen werden. Das Ammoniak im Pyridin kann exakter bestimmt werden, indem es in Magnesium-Ammonium-Phosphat übergeführt und aus dem gegluhten Magnesiumpyrophosphat berechnet wird (s. u. Magnesiabestimmung).

Das Pyridin bildet ein schwerlösliches Ferrozyanat und ein schwerlösliches Pikrat; ersteres kann zur Trennung und Identifizierung des Pyridins benutzt werden. Charakteristisch für Pyridin ist vor allem auch seine Doppelverbindung mit Platinchlorid. Wenn man etwas Platinchloridlösung zu einer wässrigen Pyridinlösung zusetzt, so bildet sich ein orangegelber Niederschlag $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, der in Nadeln kristallisiert und sich zunächst in kochendem Wasser löst; nach kurzem Kochen bildet sich ein schwerlöslicher gelber Niederschlag, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{PtCl}_6$. Durch Ätznatron wird hieraus Pyridin ruckgebildet.

Als Verunreinigungen des Pyridins kommen vor allem vor: Pikolin, Pyrrol, Ammoniak und Wasser.

Essigather (Athylazetat). Siedepunkt 77°; in Wasser 1:14 löslich. Der technische Essigather enthält geringe Mengen anderer niedrigsiedender Azetate. Der Gehalt an freier Säure soll möglichst gering sein. Man titriert zu ihrer Bestimmung 10 ccm der Probe mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge gegen Phenolphthalein. 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lauge = 0,006 g Essigsäure. Den Wasser- und Alkoholgehalt ermittelt man annähernd durch die Volumenabnahme beim Schütteln der Probe mit dem gleichen Vol. gesättigter Chlorkalziumlösung. Der Wassergehalt gibt sich zu erkennen, wenn man die Probe mit etwa der 10fachen Menge Xylol (das vorher mit Wasser gesättigt wurde) schüttelt, wobei gegebenenfalls Trübung bzw. Entmischung entsteht. Der Estergehalt wird durch die Verseifungszahl bestimmt: Man wägt eine kleine Menge der Probe in einen mit etwas neutralisiertem Alkohol beschickten Erlenmeyerkolben, versetzt mit gemessener Menge alkoholischer n-Kalilauge, verschließt den Kolben, läßt 12—15 Std. bei gewöhnlicher Temperatur stehen und titriert die nicht verbrauchte Lauge mit n-Schwefelsäure zurück.

Amylazetat. Das technische Amylazetat ist ein Gemisch von verschiedenen Isomeren und von Estern höherer Alkohole vom Siedintervall 100—150°. Kohlenwasserstoffzusatz (z. B. Benzin) erkennt man, indem man in einen Meßzylinder mit 15 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,8 unter Kühlung 10 ccm Amylazetat zusetzt und beide Flüssigkeiten durch einmaliges Umdrehen des Meßzylinders mischt. Kohlenwasserstoffe scheiden sich hierbei aus. Der Wassergehalt kann wie bei Essigather (s. d.) durch Mischen mit Xylol festgestellt werden. In neuerer Zeit wird auch das Butylazetat (100%ig. und 85%ig. Ware) in den Handel gebracht.

Verschiedene Lösungsmittel (Alkohole, Äther, Ketone, Ester usw.)

Lösungsmittel	Formel	Siedintervall ° C	Spez. Gew bei 15° C
Methylalkohol (Methanol)	CH ₃ · OH	65	0,796
Äthylalkohol	C ₂ H ₅ · OH	78,2	0,794
Isopropylalkohol	C ₃ H ₇ · OH	80—82	0,787
Essigester (Äthylazetat)	CH ₃ · COO · C ₂ H ₅	77	0,901
Amylazetat	CH ₃ · COO · C ₅ H ₁₁	140	0,87
Azeton	CH ₃ · CO · CH ₃	55—56	0,791
Äthyläther	C ₂ H ₅ · O · C ₂ H ₅	34,5	0,977
Schwefelkohlenstoff	CS ₂	46	1,263
Pyridin	C ₅ H ₅ N	115	1,003

Gerbstoffe.

Die Gerbstoffe werden nach ihrem Gerbstoffgehalt, nach der Art des Gerbstoffes und nach dem Reinheits- und Helligkeitsgrade (Dekolorierungsgrade) bewertet. Sie sind durch eine Reihe gemeinsamer Reaktionen charakterisiert; andererseits reagieren sie auf bestimmte Reagenzien verschieden, so daß man die verschiedenen Gerbstoffarten des Pflanzenreiches durch einige Reaktionen unterscheiden und in bestimmte Gruppen teilen kann, von denen die wichtigsten die Pyrokatechin- und die Pyrogallolgerbstoffe sind. Die Pyrokatechingerbstoffe (früher auch Protokatechungerbstoffe genannt) leiten sich vom Pyrokatechin oder dem Brenzkatechin (= 1,2-Dioxybenzol) ab, während sich die Pyrogallolgerbstoffe vom Pyrogallol (= 1,2,3-Trioxybenzol) ableiten. Manche Gerbstoffe zeigen Mischcharakter und sind auch noch mit Phlorogluzin untermischt. Die Reaktionen sind an sich recht empfindlich, die Versuchsbedingungen

müssen aber genau eingehalten werden; z. B. ist es nicht einmal gleichgültig, wie stark die verwendete Gerbstofflösung ist.

Die Bedeutung der Gerbstoffe in der Textilindustrie hat sehr erheblich abgenommen, da z. B. die basischen Farbstoffe sehr zurückgedrängt worden sind und auch die reale Seide, die ein sehr großer Konsument von Gerbstoffen war (Katechu, Sumach, Divi-Divi usw.) gegenüber der Kunstseide ins Hintertreffen gekommen ist. Nachstehend kann deshalb nur in aller Kürze auf die Untersuchung der Gerbstoffe eingegangen werden¹.

Gerbstoff- und Gruppenreaktionen. Gelatineprobe. Sämtliche Gerbstoffe geben mit Gelatinelösungen Fällungen. Man setzt zur Gerbstofflösung tropfenweise $\frac{1}{2}$ %ig. Gelatinelösung zu. Im Überschuß von Gelatine kann sich der Niederschlag wieder lösen. Der optimale mittlere p_H -Wert der Gerbstofflösung ist etwa 4.

Bleiazetatprobe. Sämtliche Gerbstoffe geben mit normalem Bleiazetat Fällungen. Basische Bleiazetatlösung fällt außerdem sämtliche phenolartigen Nichtgerbstoffe quantitativ.

Essigsäure-Bleiazetatprobe. Die Bleiazetatfällung der Pyrokatechingerbstoffe ist in Essigsäure löslich, diejenige der Pyrogallolgerbstoffe aber wesentlich schwerer löslich. Man kann dadurch eine Trennung dieser beiden Gruppen herbeiführen, indem man 5 ccm einer 0,4%ig. Gerbstofflösung zuerst mit 10 ccm einer 10%ig. Essigsäure und dann mit 5 ccm einer 10%ig. Bleiazetatlösung versetzt. Bei Pyrokatechingerbstoffen tritt keine, bei Pyrogallolgerbstoffen reichliche Fällung auf. Auf diese Weise lassen sich schon 5% Pyrogallolgerbstoff in Pyrokatechurgerbstoffen einwandfrei nachweisen.

Formaldehydprobe. Diese Probe dient zur Unterscheidung von Pyrokatechin- und Pyrogallolgerbstoffen. Man versetzt 50 ccm einer 0,4%ig. Gerbstofflösung mit 5 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm 40%ig. Formaldehyd und kocht 30 Min. über freier Flamme am Rückflußkühler. Die Pyrokatechingerbstoffe fallen hierbei vollkommen aus, während die Pyrogallolgerbstoffe ganz oder teilweise in Lösung bleiben und im Filtrat mit Eisenaunlösung (10 ccm Filtrat + 1 ccm 1%ig. Eisenaunlösung + — ohne zu schütteln — 5 g festes Natriumazetat) blauviolette Färbung geben. Pyrokatechingerbstoffe geben diese Violettfärbung im Filtrate nicht.

Bromprobe. Pyrokatechingerbstoffe liefern mit Bromwasser sofort Fällungen (stark sulfurierte nur undeutlich). Man versetzt 5 ccm einer klar filtrierten 0,4%ig. Gerbstofflösung tropfenweise mit 2%ig. Bromwasser bis zum deutlichen Bromgeruch der Lösung, kocht kurz auf und beobachtet 5 Min. Erst nach längerem Stehen auftretende Fällungen bleiben unberücksichtigt. Bei Pyrogallolgerbstoffen ist die Bromprobe negativ.

Eisenprobe. Man versetzt einige Kubikzentimeter einer 0,4%ig. neutralen Gerbstofflösung mit einigen Tropfen 0,1%ig. Eisenaun-

¹ Nähere Angaben und die genauen Konventionsmethoden des Internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker (IVLIC) finden sich z. B. im Gerberei-chemischen Taschenbuch, herausgegeben von der Vereinigung Akademischer Gerberei-Chemiker Darmstadt (VAGDA), 4. Aufl. 1938.

lösung. Pyrokatechingerbstoffe (außer Mimosa und Malet) geben grüne, Pyrogallolgerbstoffe (auch Mimosa und Malet) blauviolette Färbungen. Die phenolartigen Nichtgerbstoffe geben die gleiche Reaktion wie die mit ihnen zusammen vorkommenden Gerbstoffe.

Schwefelammoniumprobe. Man versetzt 25 ccm einer 2,5%ig. Gerbstofflösung mit 2—3 Tropfen konz. Schwefelsäure und kocht 1 bis 2 Min. Nach dem Abkühlen setzt man 5 g Kochsalz zu, läßt 5—10 Min. stehen, filtriert, gibt 2—3 ccm des Filtrates zu 15 ccm Wasser, das mit 10—15 Tropfen Schwefelammonium versetzt war, schüttelt gut durch und läßt absetzen. Sämtliche Pyrogallolgerbstoffe (auch Mimosa und Malet) geben Niederschläge, die Pyrokatechingerbstoffe geben keine Niederschläge.

Mit Hilfe obiger Reaktionen lassen sich die Gerbstoffe in bestimmte Gruppen teilen bzw. identifizieren.

Gruppe I. Die Formaldehydprobe ist positiv; die Eisenprobe des Filtrates ist negativ (gibt keine Violettfärbung). Bestätigt durch positive Bromprobe und negative Essigsäure-Bleiazetatprobe.

Untergruppe Ia. Schwefelammoniumprobe negativ; bestätigt durch grüne Eisenalaunfärbung: Gambir, Quebracho, Mangrove, Fichtenrinde, Hemlock, Ulmo.

Untergruppe Ib. Schwefelammoniumprobe positiv; bestätigt durch blauviolette Eisenalaunfärbung: Mimosa, Malet.

Gruppe II. Formaldehydprobe negativ (oder nur sehr gering). Bestätigt durch negative Bromprobe und positive Schwefelammoniumprobe: Myrobalanen, Kastanienholz, Valonea, Eichenholz.

Gruppe III. Formaldehydprobe positiv, starke Violettfärbung des Filtrates bei der Eisenprobe.

Untergruppe IIIa. Bromprobe positiv; Eichenrinde, Pistazia lentiscus.

Untergruppe IIIb. Bromprobe negativ: Sumach, Divi-Divi, Algarobilla.

Tannin. $C_{14}H_{10}O_9 = 322,15$. Das Tannin wird in zahlreichen Marken und Reinheitsgraden hergestellt, als weißes bis braunes Pulver, in Form von Nadeln, Schuppen, Körnern, Schaum usw. mit verschiedenen Gehalten an Gerbstoff. Von einem guten Tannin wird meist Klarlosigkeit in Wasser und Alkohol verlangt. Reines Tannin löst sich auch in Ätheralkohol (1:1) klar. Ungelöst bleiben dabei: Stärke, Milchzucker, Dextrin, Zucker, Extraktivstoffe, anorganische Salze (Magnesiumsalze, Glaubersalz), Gummistoffe. Der Aschengehalt soll möglichst gering sein.

Gerbstoffbestimmung. Nach den Beschlüssen des Internationalen Vereins der Lederindustriechemiker (IVLIC) sind als offizielle Methoden der quantitativen Gerbstoffbestimmung zulässig: a) Die Hauptpulvermethode, bei welcher als Gerbstoff gewertet wird, was auf chromiertes Hauptpulver aufzieht und b) die LÖWENTHALSche Permanganatmethode, bei welcher der Gerbstoff oxydimetrisch gemessen wird. Erstere Methode kann hier außer Betracht bleiben, da sie vorzugsweise für die Gerberei von Bedeutung ist, während die letztere mehr für Textilveredlung in Frage kommt.

LÖWENTHALSche Permanganatmethode. Dieses Verfahren besteht in der Oxydation der Gerbstoffsubstanzen in stark verdünnter, saurer

Lösung mit Permanganat, wobei Indigoschwefelsäure gleichzeitig als Indikator und Regler für die Oxydation dient. Bei Einhaltung konventionell festgelegter Arbeitsbedingungen liefert die Methode sehr gut vergleichbare Werte und ist für alle Gerbstoffarten und die Fabrikkontrolle gut geeignet. Als Hauptnachteil ist zu bezeichnen, daß sie die Gallussäure mit als Gerbstoff erfaßt.

Erforderliche Lösungen.

1. Kaliumpermanganatlösung 0,5:1000. Man stellt sich eine Stammlösung von 5 g Kaliumpermanganat im Liter her und verdünnt vor dem jeweiligen Gebrauche auf das Zehnfache, da die verdünnte Lösung sich nicht halt.

2. Indigoschwefelsäure. Man löst 5 g „Indigokarmin siccum pro anal.“ und 50 ccm konz. Schwefelsäure zu 1 l mit Wasser. 25 ccm dieser Lösung sollen bei der Titration etwa 25—30 ccm obiger Permanganatlösung 0,5:1000 verbrauchen.

3. Gallussäurelösung. Eine frisch bereitete, wässrige Lösung von 0,1 g reiner, lufttrockener Gallussäure in 100 ccm.

4. 2%ig. Gelatinelösung. Man laßt 2 g gute Blattgelatine mit wenig kaltem Wasser quellen, schmilzt die Gallerte auf dem Wasserbade unter weiterem Wasserzusatz und verdünnt auf 100 ccm.

5. Kochsalz-Schwefelsäurelösung. Man setzt zu 1 l kalt gesättigter wässriger Kochsalzlösung 50 ccm konz. Schwefelsäure.

Ausführung der Titration. Man fuhr folgende Bestimmungen aus.

1. Einstellung der Permanganatlosung gegen die Gallussäurelösung.

2. Titration der gesamten oxydablen Substanzen.

3. Titration der oxydablen Nichtgerbstoffe.

Die Differenz 2—3 = Gerbstoffgehalt.

1. Einstellung der Permanganatlosung. a) 25 ccm obiger Indigolösung (2) werden mit reinem Leitungswasser auf $\frac{3}{4}$ l verdünnt und in einer Porzellanschale mit obiger Permanganatlösung (1) 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 so schnell vonstatten gehen, daß man die Tropfen eben noch zählen kann. Diese Titration ergibt die „Indigozahl“. Der Verbrauch sei z. B. 25 ccm Permanganatlösung.

b) 25 ccm der Indigolösung (2) werden in gleicher Weise, jedoch unter Zusatz von 5 ccm Gallussäurelösung (3) titriert. Der Verbrauch betrage z. B. 28 ccm Permanganatlösung. Zieht man hiervon die vorher ermittelte Indigozahl ab, so erhält man die „Gallussäurezahl“, im vorliegenden Falle: 28—25 = 3. Diese Gallussäurezahl und die Gerbstoffzahl (s. w. u.) dürfen aber nicht höher sein als die halbe Indigozahl, da sonst die Ergebnisse zu niedrig ausfallen.

2. Titration der gesamten oxydablen Substanzen. Die Lösung des zu untersuchenden Gerbstoffes wird notigenfalls durch ein trockenes Hartfilter filtriert bis sie vollkommen klar ist. Vom klaren Filtrat werden 5 ccm mit 25 ccm Indigolösung (2) versetzt und nach Verdünnung auf $\frac{3}{4}$ l mit der Permanganatlösung (1) titriert. Der Verbrauch sei z. B. 37 ccm Permanganatlösung. Hiervon wird wieder die

Indigozahl (25 ccm) in Abzug gebracht und so die „Gerbstoffzahl“ erhalten. Im vorliegenden Falle ist also $37 - 25 = 12 = \text{Gerbstoffzahl}$.

3. Titration der oxydablen Nichtgerbstoffe. Man pipettiert 50 ccm der zu untersuchenden klaren Gerbstofflösung in ein 100 ccm-Maßkolbchen, setzt unter Umschwenken 25 ccm der obigen Gelatine- lösung (4) zu und füllt mit der Kochsalz-Schwefelsäurelösung (5) auf 100 ccm auf. Dann gibt man noch etwa 2 g Kaolin zu, schüttelt gut durch, läßt 15 Min. stehen und filtriert durch ein Papierfilter. Die gesamte Gerbsäure ist nun durch die Gelatinelösung ausgefällt und das Filtrat somit „entgerbt“. Vom gerbsäurefreien Filtrat werden 10 ccm (entsprechend 5 ccm der ursprünglichen Lösung) nach Zusatz von 25 ccm Indigolösung (2) in der gleichen Weise mit der Permanganatlösung (1) titriert wie vorher. Die Differenz von gesamt oxydabler Substanz (s. 2) und oxydablem Nichtgerbstoff (s. 3) entspricht der Reingerbstoffzahl: $2 - 3 = \text{Reingerbstoff}$. Der Verbrauch sei z. B. 29 ccm Permanganatlösung. Dann ist die Nichtgerbstoffzahl $= 29 - 25 = 4$, und die Reingerbstoffzahl $= 37 - 29 = 8$ ccm.

Berechnung. Es sei die Gallussäurezahl $= 3$ und die Reingerbstoffzahl $= 8$. Aus diesen Zahlen berechnet man nun, welcher Menge Gallussäure die in der Gerbstofflösung enthaltene Menge Gerbstoff entsprechen würde und multipliziert noch mit dem „Gallussäurefaktor“, der im Mittel 1,66 beträgt. Der Permanganatverbrauch für 5 ccm Gerbstofflösung (8 ccm) verhält sich zum Permanganatverbrauch von 5 ccm Gallussäurelösung (1 g/l) $= 8:3 = 2,66$ g Gallussäure/l. Durch Multiplikation mit dem Gallussäurefaktor ergibt sich der Gerbstoffgehalt zu $2,66 \times 1,66 = 4,42$ g Gerbstoff/l.

Sonstige Bestimmungen. 1. Bestimmung der Feuchtigkeit bzw. des Trockengehaltes. Bei festen Stoffen wird 1 g der fein gemahlene Probe 3 bis 4 Std. bei $98,5 - 100^\circ$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, dann im Exsikkator 20 Min. abkühlen gelassen und möglichst rasch gewogen. Bei Lösungen werden 50 ccm der gut durchgemischten, gleichmäßig truben Gerbstofflösung auf dem Wasserbade eingedampft und wie oben bei $98,5 - 100^\circ$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

2. Bestimmung des Aschengehaltes. Der Aschengehalt wird durch unmittelbares Vergluhen der Originalprobe z. B. im Porzellantiegel ermittelt.

Technische Versuche. 1. Fixierung der Gerbsäure als gerbsäures Eisen oder Chrom. Man lost einerseits von der zu prüfenden Probe, andererseits von der Vergleichsprobe (dem Typ), evtl. auch von reinem Tannin Gewichtsmengen, die etwa 0,5 g Gerbsäure enthalten, in heißem Wasser, füllt auf 500 ccm mit heißem Wasser auf, gibt 10 g Kochsalz in jedes Gefäß zu und beizt darin je 10 g gut abgekochtes Baumwollgarn 3 Std. bei erkaltender Flotte. Dann windet man jedes Strangchen für sich (und alle untereinander gleich stark) ab, bringt sie ohne zu spulen in ein Becherglas mit 200 ccm Eisenbeize (basische Ferrisulfatbeize) oder holzsaures Eisen von $1 - 2^\circ$ Bé und zieht 15—20 Min. darin um. Zuletzt wird gespult, getrocknet und aus der Tiefe der Färbung der Gerbstoffgehalt geschätzt.

Katechu und Gambier kann auch als Chrombeize fixiert werden. Man beizt die Baumwolle, wie oben ausgeführt, mit dem Gerbstoff und behandelt dann $\frac{3}{4}$ Std. kochend in einer 0,5%ig. Lösung von Kaliumbichromat, bringt in das Gerbbad zurück, wäscht, trocknet und mustert.

2. Ausfarben mit Blauholz auf gerbsäurer Eisenbeize. Man bereitet sich Lösungen der Versuchsproben, die etwa 0,3 g Gerbsäure in 500 ccm Wasser enthalten, erhitzt auf 90° C, bringt Strangchen von je etwa 10 g gebeuchtem, ungebleichtem Baumwollgarn ein und läßt nach gutem Umziehen über Nacht in

erkaltendem Bade liegen. Dann drückt man gleichmäßig aus, bringt in Eisenbeize von 1—2° Bé (spez. Gew. 1,01—1,02), laßt 1 Std. darin, drückt wieder aus, bringt für 1 Std. auf das alte Gerbsaurebad zurück, spult und trocknet. Die so vorgebeizte Baumwolle wird nun mit 20% Blauholzextrakt (oder 4—6% Hamatein) ausgefärbt, dann 1 Std. mit einer 0,5%ig. Kaliumbichromatlösung behandelt, gewaschen, geseift und getrocknet. Die Färbungen werden untereinander verglichen und der Gerbstoffgehalt nach der Tiefe derselben geschätzt.

3. Prüfung auf Eignung für helle und klare Färbungen. Man beizt die Baumwollstrangchen von je etwa 10 g wie oben bei gewöhnlicher Temperatur in Gerbstofflösungen von etwa 0,3% Gehalt (bzw. von reinem Tannin 0,3:100), drückt aus und fixiert in 1%ig. Brechweinsteinlösung. Ohne zu trocknen, wird nun mit basischen Farbstoffen (Fuchsin, Methylenblau, Rhodamin u. dgl.) in zarten Tönen ausgefärbt und schließlich abgemustert. Manche Gerbstoffe eignen sich mehr für blaue, andere für rote Farbstoffe.

4. Prüfung auf Gewichtsvermehrung (Erschwerung, Chargierung). Gerbstoffe, die zur Erschwerung der Seide dienen, wie Katechu, Sumach- und Gallusextrakt, werden in anderer Weise geprüft. Man prüft beispielsweise in der Weise, daß man 100—200% des Gerbstoffes (vom Gewichte der Seide) in dem 20fachen Vol. Wasser lost, auf etwa 95° C erhitzt, die abgekochte, lufttrockene und genau gewogene Seide einbringt, 15 Min. kräftig bewegt und dann 3 Std. oder über Nacht einlegt. Die Seide wird aus dem gänzlich erkalteten Bade herausgenommen, ausgewunden, sehr gut in fließendem, kaltem 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 u. dgl. (z. B. mit Zinnphosphat vorerschwerte) verwenden.

5. Dekolorierungsgrad. Man verfährt ähnlich wie bei 4, nur benutzt man statt ungefarbter Seide am besten zartblau oder zartrosa vorgefarbte 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 Hand in Hand gehen.

Blaumittel.

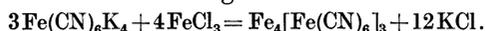
Außer den künstlichen Teerfarbstoffen, deren Prüfung auf koloristischem Wege geschieht (s. w. u.), kommen vor allem als mineralische Blaumittel in Frage: Ultramarin, Berlinerblau und Smalte.

Ultramarin. Komplizierte Verbindung schwankender Zusammensetzung, bestehend aus kieselaurer Tonerde, kieselurem Natrium und Schwefel. Feines, in Wasser unlosliches, luft- und lichtbeständiges Pulver; gegen Säuren und freies Chlor empfindlich, für saure Appreturen also unbrauchbar; aber widerstandsfähig gegen Alkalien und Schwefelwasserstoff. Nicht giftig. Gibt mit Wasser gute Suspensionen; da es sich aber mit Wasser schlecht netzt, wird es zweckmäßig mit geeigneten Netzmitteln angeteigt (z. B. mit Alkohol od. dgl.). Das Ultramarin ist mitunter mit Magnesia, Kreide, Gips, Ton u. a. m. verschnitten. Durch Zusatz von wenig Glycerin werden die verschnittenen Muster dunkler und die Verschnittmittel verdeckt.

Die verschiedenen Marken haben, wenn sie auch unverfälscht und unverschnitten sind, verschieden hohes Farbvermögen, das im wesentlichen von der Zusammensetzung des Ultramarins und der Feinheit der Mahlung abhängt. Die Färbekraft wird gemessen, indem man etwa 0,1 g der Probe mit einem weißen indifferenten Pulver (z. B. Kaolin) gut vermischt und weitere gewogene Zusätze macht, bis die Mischung die

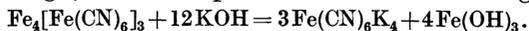
gleiche Farbtiefe zeigt wie ein Standardmuster. Die Feinheit der Mahlung wird mit Hilfe eines feinen Siebes bestimmter Maschenweite oder eines feinen Musselins gemessen. Die Schwebefähigkeit ermittelt man durch kraftiges Schütteln von 1 g der Probe mit 200 ccm Wasser und Beobachtung beim Stehenlassen.

Berlinerblau, Preußischblau, Pariserblau, Miloriblau. Sehr ähnlich, aber keineswegs identisch zusammengesetzte Produkte. So ist das Pariserblau meist kalihaltig, die „Berlinerblaus“ zeigen hellere Farbe wegen Beimengung mineralischer Stoffe. Im wesentlichen bestehen sie aber alle aus Ferro-Ferzyanur, das sich als wasserunlöslicher Niederschlag (bzw. kolloidale Lösung) aus Ferrozyankalium und Ferrisalz in saurer Lösung nach der Gleichung bildet:



Dunkelblaue Stücke oder Pulver, meist Verunreinigungen von der Fabrikation her enthaltend, manchmal mit Zusätzen von Kreide, Gips, Ton, Magnesia, Stärke. Nicht giftig. Durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt, verdünnte Salzsäure lost nicht, aber in Oxalsäure tiefblau löslich, in Ammontartrat violett löslich. Sehr alkaliempfindlich, wird durch verdünnte Alkalien unter Bildung von Ferrihydroxyd zerstört. Wegen dieser Alkaliempfindlichkeit immer weniger verwendet. Wird bei der Herstellung ein Überschuß von Ferrozyankalium verwendet, so entsteht ein wasserlösliches Berlinerblau von der Zusammensetzung $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Es kommt, meist mit Stärkemehl versetzt, als Waschblau und als Waschblauessenz in den Handel und wird der wasserunlöslichen Form vorgezogen.

Nachweis. Der Nachweis von Berlinerblau in Substanz geschieht ähnlich wie auf der Faser (s. d. S. 288, 318). Man zersetzt eine Messerspitze der Probe unter Erwarmung mit verdünnter Kalilauge (weniger gut mit Natronlauge) und filtriert. Das Filtrat, welches das ruckgebildete Ferrozyankalium enthält, wird mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure angesäuert und mit wenig Eisenchloridlösung versetzt. War Berlinerblau zugegen, so bildet sich sofort ein blauer Niederschlag von Berlinerblau oder eine blaue Lösung (wenn nur Spuren von Berlinerblau zugegen waren):



Quantitativ kann das Berlinerblau ähnlich bestimmt werden, indem man nach der Zersetzung des Blaus mit Kalilauge auf Vol. auffüllt, einen aliquoten Teil abfiltriert (die ersten Anteile des Filtrates werden verworfen), mit Schwefelsäure ansäuert und nach DE HAËN den Ferrozyangehalt durch Titration mit Permanganat bestimmt (s. u. gelbem Blutlaugensalz, S. 80, 318). Der Feuchtigkeitsgehalt wird durch Trocknen bei 110° oder besser im Vakuum bei 90° bestimmt. Nach TROTMAN ist aber selbst im Vakuum nicht das gesamte Wasser auszutreiben. Er verfährt deshalb, indem er die gut gepulverte Probe mit Kaliumbichromat mischt, in einer geeigneten Apparatur bis zur Rotglut erhitzt und das verdampfende Wasser in einer gewogenen Chlorkalziumrohre sammelt (s. w. u. Analysenbeispiel). Das Farbevermögen wird bestimmt, indem man Vergleichsmischungen aus Muster und Typmuster mit je 20 T. Bariumsulfat herstellt und vergleicht. Auch führt die Herstellung von Pasten in gleichem Verhältnis (1:20) oft zum Ziel.

Nach TROTMAN zeigt ein gereinigtes Berlinerblau, frei von Kali, erheblich geringeres Färbevermögen als technische Ware. Als typische Zusammensetzung von Pariserblau gibt TROTMAN an: Gesamteisen 34,56%, Kali 9,79%, Gesamtfeuchtigkeit 10,13% (davon 5,92% im Vakuum bei 90° verdampfbar), Zyan (aus der Differenz) 45,52%.

Smalte, Königsblau, ist ein Kobalt-Tonerde-Kali-Silikat. Feines dunkelblaues, wasserunlösliches, licht- und luftbeständiges Pulver. Gegen Säuren, Alkalien und Schwefelwasserstoff widerstandsfähig. Wird mit Gips, Ton, Ultramarin u. a. verschnitten; nicht giftig. Als Blaumittel fast verdrängt. Die Smalte enthält etwa 65—72% Kieselsäure, 2—7% Kobaltoxydul, 2—22% Kali und Natron und um 0,5—20% Tonerde. Das Färbevermögen wird wie bei Ultramarin bestimmt (s. d.). Die Gegenwart von Ultramarin in Smalte wird durch Veränderung der Farbe bei Behandlung mit Säure erkannt. Verschnitte mit Barium- oder Kalziumsulfat, die mit Teerfarbstoffen gefärbt sind, lassen sich durch Ausziehen der Teerfarbstoffe mit heißem Wasser, Alkohol u. dgl. erkennen. Reine Smalte verändert ihre Farbe auch nicht beim Erhitzen. Mit Smalte geblaute Baumwolle, Starke od. dgl. zeigt deshalb in der Asche winzige blaue Punkte, die mikroskopisch feststellbar sind. Wenn also eine Handelsware beim Gluhen ihre Farbe verändert oder einbußt, so ist sie verschnitten oder verfälscht.

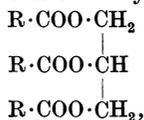
Heliofenblau B (I.G.). Organisches, kupferhaltiges Pigment, welches hervorragende Saure- und Alkaliechtheit mit Lichtbeständigkeit, Ausgiebigkeit, Reinheit und Lebhaftigkeit des Farbtones vereinigt.

Indanthrenblau (I.G.) kann ebenfalls als Pigment und Blaumittel verwendet werden.

Fette und Öle.

Allgemeines.

Die meisten tierischen und pflanzlichen Fette und fetten Öle sind Glyceride, d. h. mit verschiedenen Fettsäuren verestertes Glycerin von der allgemeinen Formel:



wo R ein Fettsäureradikal bedeutet.

Die in der Natur vorkommenden Fette und Öle sind nie einheitlich zusammengesetzt, sondern bilden immer Ester von verschiedenen Fettsäuren. Die Fettsäuren sind entweder gesättigte Fettsäuren von der allgemeinen Formel: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{COOH}$ oder einfach ungesättigte Fettsäuren von der allgemeinen Formel: $\text{C}_n\text{H}_{2n-1} \cdot \text{COOH}$, oder zweifach ungesättigte Fettsäuren usw.

Die wichtigsten in der Natur vorkommenden Fettsäuren sind u. a. die Palmitinsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{COOH}$, und die Stearinsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{35} \cdot \text{COOH}$. Seltener kommen vor die Laurinsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{23} \cdot \text{COOH}$ und die Myristinsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{27} \cdot \text{COOH}$.

Die wichtigste einfach ungesättigte Fettsäure ist die Ölsäure von der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{33} \cdot \text{COOH}$. Die bekannteste zweifach ungesättigte Fettsäure ist die Linolsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{31} \cdot \text{COOH}$ und die bekannteste dreifach ungesättigte Fettsäure ist die Linolensäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{29} \cdot \text{COOH}$.

Im Rizinusöl liegt eine ungesättigte Oxyfettsäure vor, nämlich die Rizinolsäure der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{OH} \cdot \text{COOH}$ (s. a. u. Turckischrotöl S. 174).

Die Wachse sind die Fettsäureester hochmolekularer einwertiger Alkohole. Sie haben die allgemeine Formel $\text{R} \cdot \text{COO} \cdot \text{R}_1$, wobei R einen Fettsäurerest und R_1 einen Rest eines hochmolekularen Alkohols bedeutet. Im Bienenwachs z. B. ist der Myricylalkohol, $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$, vertreten, im Walrat der Cetylalkohol, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$.

Alle natürlichen Fette enthalten außerdem geringe Mengen Sterine, und zwar die tierischen Fette Ester des Cholesterins, $\text{C}_{27}\text{H}_{45} \cdot \text{OH}$, und die pflanzlichen Fette Ester des Phytosterins, eines Isomeren des Cholesterins.

Zu Fettumwandlungsprodukten gehören: Die Seifen, die Softenings, die sulfonierten Fette und Öle, die sulfitierten Fette und Öle, die Fettalkohol-

sulfonate, die Fettsaurekondensationsprodukte u. a. m. (s. a. u. Textilveredlungsmittel).

Durch Behandlung mit Alkalien (Natronlauge u. a.) werden die als Glyceride vorliegenden Fette und Öle verseift, d. h. sie werden in Glycerin und Fettsäure gespalten, welche letztere sich mit dem Alkali zu fettsaurem Alkali, d. h. zu Seife verbindet. Nicht verseifbar sind dagegen die Kohlenwasserstoffe, zu denen die Mineralöle gehören.

Samtliche Fette und Öle sind in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und (mit Ausnahme des Rizinusöls) in Benzin löslich. In absolutem Alkohol lösen sich die meisten Fette nur wenig, mit zunehmendem Fettsäuregehalt (Ranzidität) mehr. In jedem Verhältnis mit Alkohol mischbar sind nur Rizinusöl und Traubenkernöl. Erheblich löslich in Alkohol sind Fette und Öle mit niedermolekularen Säuren (Kokosfett, Butter).

Nebenbestandteile, Füllmittel, Verunreinigungen.

1. Wasserbestimmung. a) Qualitative Probe. 3—4 g der Probe werden in einem Reagenzglas, dessen Wände man vorher mit dem

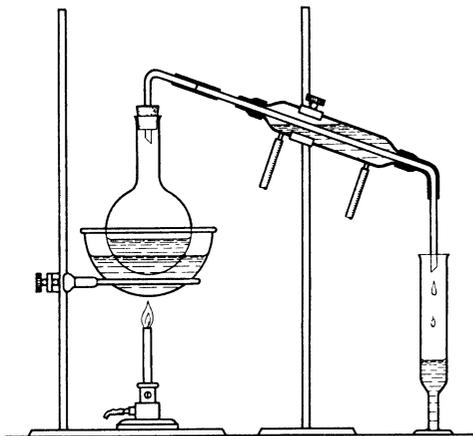


Abb. 3. Apparatur für die Wasserbestimmung.

schwach erwärmten Fett benetzt hat, in einem Ölbad bis 160° erhitzt. Wasserhaltige Öle zeigen bei der Abkühlung Emulsionsbildung an den benetzten Wandungen des Reagenzglas; außerdem beobachtet man bei beträchtlichem Wassergehalt Schäumen und Stoßen.

b) Quantitative Bestimmung. Diese erfolgt zweckmäßig durch Destillation mit Xylol und Messen des übergegangenen Wassers. Je nach dem zu erwartenden Wassergehalt werden 5 bis 100 g Fett in einem Liter-

kolben 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 fassenden, nach unten sich verengenden und in $\frac{1}{10}$ ccm geteilten Meßzylinder aufgefangen (s. Abb. 3). Die Fettmenge ist so zu bemessen, daß das Vol. 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 und ist allgemein anwendbar, auch 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 zu empfehlen. Um hier das störende Übersäumen zu verhindern, setzt man etwas Oxalsäure oder Kaliumbisulfat zu. Zur Vermeidung eines Siedeverzuges sind einige trockene Tonscherben od. dgl. in die Mischung zu werfen.

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. Mit dem so gereinigten Fett oder Fettgemisch werden erst die maßgebenden Bestimmungen, z. B. die Schmelz- und Erstarrungspunkte, ausgeführt. Rohknochenfette enthalten nach STADLINGER nicht geringe Kalkseifenmengen, die evtl. besonders zu berücksichtigen sind. Über die Bestimmung von Füll- und Beschwerungstoffen in Seifen s. w. u. unter Seife.

3. Mineralsäuren, freies Alkali. 50—100 g der Probe schüttelt man gut mit dem halben Vol. heißen Wassers und prüft den wasserigen 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 zu identifizieren. Die Menge der freien Säure kann durch Titration des wasserigen 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. Eintretende Rotung 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 sog. 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. Der Aschengehalt wird durch Veraschen von 3—5 g der filtrierten (sonst angeben) Probe in einem Porzellantiegel bestimmt. Man schwelt erst ab, bis ein kohligter Rückstand bleibt. 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, evtl. nach Befeuchten mit Wasserstoffsperoxyd oder unter Einleiten von Sauerstoff, zu Ende zu glühen. Dann bringt man den wasserigen Auszug in eine Schale, verdampft, glüht schwach, wägt und verrechnet beide Teile zusammen als „Mineralstoffe“.

5. Schleim und Eiweiß, welches sich in nicht oder in schlecht raffinierten Ölen gelöst oder fein suspendiert befindet (z. B. in Sulfurolen), 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 Kalte getrennt werden. Man sammelt das Unlösliche auf getrocknetem und gewogenem Filter, wäscht aus, trocknet bei 105° und wägt¹.

6. 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 konz. alkoholischer Kalilauge verseift. Nach dem 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, sauert an und fällt die gebildeten Säuren, wie Schwefel-, Phosphor- oder Halogenwasserstoffsäure in üblicher Weise. Flüchtige Schwefelverbindungen, die aber selten vorkommen, können hierbei verlorengehen.

Über **Kalium-** und **Natriumbestimmung** s. u. Seifen (Basenbestandteile e).

Hauptbestandteile.

Ätherextrakt*². a) Mit Salzsäure-Vorbehandlung. 3—5 g Fett bzw. seifenhaltige Substanzen werden mit ungefähr 10 ccm 25%ig. 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 10%ig. Kochsalzlösung mineralsäurefrei gewaschen. Mit Rücksicht auf etwaige Gegenwart wasserlöslicher Fettsäuren (Kokos- und Palmkernfett!) und salzsäureunlöslicher Fremdkörper (die leicht Fett mitreißen) sind die Sauerwasser 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 infolge Anwesenheit emulgierender Stoffe keine scharfe Schichttrennung eintritt, müssen die störenden Anteile durch Filtration unter erschöpfendem Nachwaschen mit Äther entfernt werden.

Die ätherische Lösung wird 1/2 Std. im Erlenmeyer mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Natriumsulfat wird mehrmals mit wasserfreiem Äther ausgeschüttelt. Schließlich wird der Äther abdestilliert und mit einem Handgebläse vertrieben. Bei Gegenwart von Palmkern-, Kokosfett u. dgl. wird nicht über 60° getrocknet. Der so erhaltene Ätherextrakt enthält auch die als Seifen vorliegenden Fettsäuren.

b) Direktes Lösen ohne Vorbehandlung mit Salzsäure. Man löst 3—5 g Fett in 100 ccm Äthylather, trocknet die nötigenfalls filtrierte

¹ Kalkseifenhaltiges Knochenfett o. a. wird vorher durch Vorbehandlung mit 5%ig. Salzsäure gereinigt.

² Die mit Sternchen (*) versehenen Verfahren sind Deutsche Einheitsmethoden Wizoff, d. s. „Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie“, aufgestellt von der Wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung, e. V. (Wizoff), Berlin. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.

(Bestimmung des Ätherunlöslichen) Ätherlösung im Erlenmeyerkolben mit entwässertem Natriumsulfat usw. wie bei a. Der erhaltene Ätherextrakt enthält außer der eigentlichen Fettsubstanz (Neutralfett, Fettsäuren) auch andere ätherlösliche Stoffe (Harze, Naphthensäuren, unverseifbare Stoffe, gegebenenfalls auch Seifen u. a.).

c) Im Extraktionsapparat. Bei Anwesenheit größerer Mengen Verunreinigungen (schleimiger Substanzen, Stärke, Silikaten u. a.) wird der Ätherextrakt durch Extraktion im SOXHLET-, GRAEFE- oder BESSON-Apparat (oder einem ähnlichen Apparate) bestimmt. Die grob zerkleinerte 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 Differenzwagung abgewogene Probe im Mörser mit einer genügenden Menge gebrannten Gipses zu einem möglichst trockenen Pulver zu verreiben, 1—2 Std. stehenzulassen und quantitativ in die Hülse überzuführen. Die ätherische Lösung wird nach a weiterbehandelt.

Unverseifbares*. Das Verfahren erfaßt die natürlichen unverseifbaren Stoffe sowie die mit gewöhnlichem Wasserdampf nichtflüchtigen 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—50 g Substanz in eine graduierte Vorlage, Messung des Vol., Bestimmung des Siedepunktes, Geruchs usw.). Als spez. Gew. wird bei kleinen Mengen 0,8, bei Chlorkohlenwasserstoffen 1,4 angenommen.

a) Äthylätherextrakt. 5 g Fett werden mit 12—15 ccm alkoholischer 2 n-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 laßt man einige Kubikzentimeter Alkohol am Rande des Scheidetrichters herabfließen. Die vereinigten Ätherauszüge schüttelt man mit 1—2 ccm n-Salzsäure und 8 ccm Wasser unter Zusatz von Methylorange und entsäuert sie nach dem Abziehen des Sauerwassers mit 3 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge und 7 ccm Wasser. Nach einigem Stehen wird die alkoholische Schicht abgezogen und die ätherische Lösung verdampft und bei 100° getrocknet.

b) Petrolätherextrakt. 5 g Fett werden mit 12—15 ccm alkoholischer 2n-Kalilauge etwa 20 Min. unter Rückfluß verseift, mit ebensoviel Wasser versetzt und, falls dabei Ausscheidungen auftreten, nochmals aufgeköcht. Die abgekühlte Seifenlösung wird mit etwa 50%ig. Alkohol in einen Scheidetrichter gespült und mindestens zweimal mit je 50 ccm Petroläther (S. P. 30—50°, frei von ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen) ausgeschüttelt. Emulsionen werden durch Zusatz kleiner Mengen Alkohol oder konz. Kalilauge beseitigt.

Die vereinigten Petrolätherauszüge sind zunächst mit 50%ig. Alkohol, dem etwas Alkali zugefügt ist, und dann zur Entfernung mitgerissener Seifenreste wiederholt mit je 25 ccm 50%ig. Alkohol zu waschen, bis diesem zugesetztes Phenolphthalein nicht mehr gerötet wird. Die petrolätherische Lösung wird verdampft und der Rückstand bei 100° getrocknet.

Gesamtfettsäuren* (einschließlich petrolätherunlöslicher Oxyssäuren). Die nach Abtrennung des Unverseifbaren (s. o.) erhaltenen alkoholischen Seifenlösungen und Waschwasser 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 10%ig. Kochsalzlösung neutral gewaschene Ätherlösung wird wie bei der Bestimmung des Ätherextraktes (s. d.) weiterbehandelt. Der Trockenrückstand ergibt die Menge der Gesamtfettsäuren (normale und oxydierte Fettsäuren, evtl. Harzsäuren).

Für die Bestimmung der Fettsäuren ausschließlich der petrolätherunlöslichen Oxyssäuren und dieser selbst sind von der „Wizöff“ besondere Vorschriften ausgearbeitet.

Chemische Kennzahlen¹.

Vorreinigung der Probe. 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 Schaumbblasen auf siedendem Wasserbade oder durch Filtration des erwärmten Öles durch ein trockenes Filter, evtl. 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.)² gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Absättigung der in 1 g Fett enthaltenen Menge freier organischer Säuren 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 $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge bis zur Neutralisation titriert. Bei fettsäurearmen Produkten wird entsprechend mehr eingewogen und mit $\frac{1}{10}$ n-Lauge titriert. Als Indikator dient im allgemeinen Phenolphthalein, bei dunkeln Proben Thymolphthalein oder Alkaliblauf 6 B.

¹ Nachstehend werden in der Hauptsache die von der „Wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung“ e. V., Berlin („Wizöff“) festgelegten „Deutschen Einheitsmethoden Wizöff“ wiedergegeben (mit einem Sternchen gekennzeichnet), s. d. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.

² Unter Neutralisationszahl (N.Z.) versteht man nach den Deutschen Einheitsmethoden 1930, Wizöff, die Anzahl Milligramm Kaliumhydroxyd, die zur Neutralisation der gesamten freien Säuren (einschließlich Mineralsäuren) nötig sind. Bei der Bestimmung der S.Z. ist also die Mineralsäure abzuziehen.

Gegeben:

e = Einwaage, a = Verbrauch an $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge.

Berechnet:

$$\text{S.Z.} = \frac{28,055 \times a}{e}.$$

Die Umrechnung auf Prozente freier Fettsäuren geschieht unter Zugrundelegung der folgenden Molekulargewichte: Für Kokosfett und Palmkernfett = 200 (1 S.Z.-Einheit entspricht 0,356% freier Fettsäure), für Palmfett = 256 (1 S.Z.-Einheit = 0,456% Fettsäure), für ölsäurereiche Fette = 282 (1 S.Z.-Einheit = 0,503% freie Fettsäure), für Rizinusöl = 298 (1 S.Z.-Einheit = 0,53% freie Fettsäure), für Rubol = 338 (1 S.Z.-Einheit = 0,602% 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 alkoholische $\frac{1}{2}$ n-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 verseift man eine weitere halbe Stunde. In gleicher Weise wird ein Blindversuch ohne Fett angesetzt. Nach beendeter Verseifung wird der Überschuß an Alkalihydroxyd in der warmen Seifenlösung mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure zurücktitriert (Indikator wie oben bei der S.Z.). In gleicher Weise wird der Titer der Blindprobe bestimmt.

Gegeben:

e = Einwaage, a = Verbrauch an $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure bei der Blindprobe,
 b = Verbrauch an $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure bei 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 Einwaage hintereinander bestimmt werden.

Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren*. Das mittlere Molekulargewicht (M. 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:

$$\text{M. Mol.-Gew.} = \frac{56110}{\text{V.Z. Gs.}}.$$

Die direkte Berechnung aus den Versuchsdaten ist:

Gegeben:

e = Einwaage an Gesamtfettsäuren, a = Verbrauch an $\frac{1}{10}$ n-KOH.

Berechnet:

$$\text{M. Mol.-Gew.} = \frac{10000 \times e}{a}.$$

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. = Saurezahl des Fettes, E.Z. = Esterzahl d. F., V.Z. = Verseifungszahl d. F., V.Z. Gs. = Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren, M. = 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 $\frac{1}{10}$ n-Alkalilauge zur Neutralisation der aus genau 5 g Fett erhaltlichen, mit Wasserdampf flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren nötig sind. Die POLENSKE-Zahl (P.Z.) gibt an, wieviel Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n-Alkalilauge zur Neutralisation der aus genau 5 g Fett erhaltlichen, mit Wasserdampf flüchtigen wasserunlöslichen Fettsäuren nötig sind. Diese beiden Zahlen haben mehr Bedeutung für Speisefette und Butter als für technische Fette und Öle.

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 nun in 50—100 ccm benzolfreiem, unter 80° siedendem Benzin gelöst und in einem Scheidetrichter mit 25 ccm 50%ig. Essigsäure mehrmals gewaschen, bis sich beim Verdünnen des Waschwassers mit der 10fachen Wassermenge weder Trübung noch Essigsäureanhydridgeruch bemerkbar macht. Schließlich wird die Lösung des Azetylproduktes zur Entfernung der Essigsäure erschöpfend mit Wasser gewaschen. Nach dem Abtreiben des Benzins filtriert man das Azetylprodukt durch ein doppeltes trockenes Filter. 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 binden kann. Zur Bestimmung dient die Methode von HANUŠ und diejenige von KAUFMANN.

a) Jodbrom-Methode (nach HANUŠ). Die Einwaage richtet sich nach der voraussichtlichen Höhe der J.Z. und beträgt 0,1—0,2 g bei J.Z. über 120; 0,2—0,4 g bei J.Z. 60—120; 0,4—0,8 g bei J.Z. unter 60.

Die Einwaage kann auch nach folgender Formel abgeschätzt werden, in der J.Z. die erwartete Jodzahl darstellt: Einwaage $e = 25,4 \cdot \text{J.Z.}$

Einwaage und benutzte Menge Halogenlösung sollen in solchem Verhältnis zueinander stehen, daß die zugesetzte Menge Halogenlösung mindestens das $2\frac{1}{2}$ fache der zur Addition erforderlichen ist. Bei erheblicher Abweichung hiervon ist die Bestimmung zu wiederholen.

Die in den Jodzahlkolben mit eingeschlifftem Stopfen von 200 bis 300 ccm Inhalt eingewogene Substanz wird in etwa 10 ccm Chloroform gelöst, mit 25 ccm Jodmonobromidlösung (10 g kaufliches Jodmonobromid in 500 g Eisessig) versetzt und im verschlossenen Kolben $\frac{1}{2}$ Std. stehengelassen. Bei Produkten mit höherer Jodzahl als 120 läßt man etwa 1 Std. einwirken. Ein Blindversuch ist in gleicher Weise anzusetzen.

Nach Zusatz von 15 ccm 10%ig. möglichst farbloser Jodkaliumlösung und 50 ccm Wasser wird der Halogenüberschuß unter stetem Umschwenken mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung zunächst bis zur Gelbfärbung und dann auf Zusatz von Starkelösung (Blaufärbung) bis zur Farblosigkeit zurücktitriert.

Gegeben:

e = Einwaage, a = Verbrauch an $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung bei der Blindprobe, b = Verbrauch an $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung bei der Hauptprobe.

Berechnet:

$$\text{J.Z.} = \frac{1,269 \times (a - b)}{e}$$

b) Bromometrische Methode (nach KAUFMANN). Erforderliche Bromlösung. Man löst etwa 12—15 g bei 130° getrocknetes Natriumbromid zu 100 ccm mit reinem Methylalkohol (reine Markenware, sonst über gebranntem Kalk destilliert) und läßt zu 100 ccm dieser klaren Lösung aus einer kleinen Burette mit Glasstopfen 0,52 ccm Brom („zur Analyse“) zufließen. Geht der Titer der Lösung zurück, so kann jederzeit wieder Brom zugefügt werden.

Ausführung. Je nach ungefahr geschätzter Jodzahl sind folgende Einwaagen zu wählen. Bei J.Z. 120 und mehr 0,1—0,12 g Fett (Leinol, Trane), bei J.Z. 61—120 etwa 0,2 g Fett (Sesam-, Oliven-, Arachisöl), bei J.Z. 21—60 etwa 0,3—0,5 g Fett (Talg, Schmalz, Kakaobutter) bei J.Z. bis 20 etwa 0,5—1 g Fett (Palmkern-, Kokosfett).

Die Fette werden in Miniaturbechergläsern abgewogen, mit diesen zusammen in die Jodzahlkolben gebracht und in 10 ccm Chloroform gelöst. Hierzu läßt man 25 ccm der obigen Bromlösung zufließen, wobei ein Teil des Natriumbromids ausfällt, und läßt 30 Min. (bei hohen J.Z. 2 Std.) stehen; dann setzt man 15 ccm 10%ig. Jodkaliumlösung zu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung zurück. Ein Blindversuch ist in gleicher Weise auszuführen.

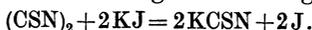
Rhodanzahl*. Die von KAUFMANN eingeführte „rhodanometrische Zahl“ oder „Rhodanzahl“ (Rh.Z.) ist die von 100 g Fett verbrauchte Menge Rhodan, ausgedrückt durch die äquivalente Menge Jod. Sie ist ein Maß für mehrfach ungesättigte Verbindungen (Fette mit Doppelbindungen) in Fetten, während die Jodzahl einen Maßstab für den Gehalt an ungesättigten Fetten überhaupt bildet. Da nämlich 1. gesättigte

Fettsauren vom Typus $C_nH_{2n}O_2$ (Stearinsäure, Palmitinsäure u. dgl.) weder Jod noch Rhodan anlagern, 2. einfach ungesättigte Fettsauren vom Typus $C_nH_{2n-2}O_2$ (Ölsäure und Homologe) Jod und Rhodan in gleicher Menge addieren und 3. zweifach ungesättigte Säuren mit einer Doppelbindung vom Typus $C_nH_{2n-4}O_2$ (Linsäure u. dgl.) nur halb so viel Rhodan anlagern wie Jod, so ist man imstande, in bestimmten Fällen aus dem Unterschied von Jod- und Rhodanzahl Schlüsse auf das Vorhandensein mehrfach ungesättigter Fettsauren zu ziehen. Folgende Beispiele mögen dies erläutern: Linsäure hat die J.Z. = 181, die Rh.Z. = 90,5; Ölsäure die J.Z. = 89,9 und die Rh.Z. = 89,9; Palmitinsäure die J.Z. = 0 und die Rh.Z. = 0.

Erforderliche Lösungen. 1. Absolut wasserfreier Eisessig. Man versetzt 10 T. 99–100%igen Eisessig des Handels mit 1 T. frisch destilliertem Essigsäureanhydrid. Zur besseren Lösung schwerlöslicher Fette kann dieser wasserfreie Eisessig noch mit 30% Tetrachlorkohlenstoff (frisch über Phosphorperoxyd destilliert) versetzt werden. 2. Rhodanlösung (bzw. Rhodan-Eisessiglösung). Man gibt in 200 ccm-Flaschen mit sehr gut eingeschlifftem Glasstopfen zu je 200 ccm des wasserfreien Eisessigs je 6 g abtariertes, wasserfreies Bleirhodan¹ und läßt diese Suspension bis zum Verbrauch mindestens 8 Tage unter Lichtabschluß in Vorrat stehen. Sobald die Rhodanlösung benötigt wird, läßt man aus einer Burette 0,6 ccm reines Brom („zur Analyse“) in eine 200 ccm-Flasche einfließen, schüttelt bis zur Entfärbung und filtriert vom Ungelösten (überschüssiges Bleirhodanid, Bleibromid) durch einen bei 100° samt Doppelfilter getrockneten Trichter. Die so erhaltene Lösung von Rhodan, $(CSN)_2$, in Eisessig soll wasserhell sein sowie keine Rosafärbung (durch Eisengehalt) zeigen und soll im Dunkeln gut verschlossen aufbewahrt werden.

Titerstellung. Man läßt aus einer Burette, die möglichst in $\frac{1}{20}$ ccm geteilt ist, 20 ccm obiger Rhodanlösung in einen sorgfältig getrockneten Jodzählkolben fließen, setzt aus weitem Meßzylinder in schnellem Guß etwa 20 ccm wässrige 10%ig. Jodkaliumlösung zu, schwenkt gut um, verdünnt mit gleichem Vol. Wasser und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung. Der so ermittelte Titer wird bei der Berechnung später zugrunde gelegt.

Ausführung. Man wagt im Miniaturbecherglas je nach geschätzter Jodzahl des Fettes (wie bei der bromometrischen Methode, s. o.) die absolut trockene Fettprobe ab, bringt Probe samt Glaschen in den Jodzählkolben, läßt aus einer Burette 20 ccm (bei hohen Jodzahlen 40 ccm) Rhodanlösung einfließen und läßt 24 Std. im Dunkeln stehen. Hierbei scheidet die Lösung unter Rhodanverbrauch allmählich gelbe Rhodanierungsprodukte der Fette ab. Dann gießt man unter tuchtigem Umschwenken eine der zugesetzten Rhodanlösung entsprechende Menge (also 20 oder 40 ccm) 10%ig. wässrige Jodkaliumlösung in einem Schuß zu, wobei sich eine dem überschüssigen Rhodan äquivalente Menge Jod ausscheidet und verdünnt mit der gleichen Menge Wasser.



Zum Schluß titriert man das ausgeschiedene Jod in üblicher Weise mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung zurück, indem man gegen Schluß der Titration etwas Stärkelösung als Indikator zusetzt.

Berechnung. Unter Zugrundelegung des Titers der Rhodanlösung (s. o.) stellt man die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Rhodan-

¹ Selbstherstellung: Man fällt eine Lösung von chemisch reinem Bleiazetat mit Ammoniumrhodanidlösung in der Kalte, saugt ab, wäscht mit schwach essigsaurem Wasser gut nach, preßt den Rückstand scharf ab, entwässert in Essigsäureanhydrid und bewahrt in braunem Exsikkator über Phosphorperoxyd.

lösung fest und berechnet die Rhodanzahl, indem man diesen Verbrauch nach folgender Formel gleich auf Jod bezieht:

Gegeben: e = Einwaage, a = verbrauchte Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung bei dem Hauptversuch.

Berechnet:

$$\text{Rh.Z.} = \frac{1,269 \cdot (a - b)}{e}$$

Auswertung. Bei Fetten, die neben gesättigten Bestandteilen (G , vom Typus der Palmitinsäure) nur einfach ungesättigte Fettsäuren (O , vom Typus der Ölsäure) enthalten, ist die Jodzahl der Rhodanzahl gleich. Bei Fetten, die außerdem zweifach ungesättigte Fettsäuren mit einer Doppelbindung (L , vom Typus der Linolsäure) enthalten, wird der Prozentgehalt der einzelnen Anteile nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$\text{Glyzeride: } \begin{cases} G = 100 - 1,158 \text{ Rh.Z.} \\ O = 1,162 \text{ (2 Rh.Z. — J.Z.)} \\ L = 1,154 \text{ (J.Z. — Rh.Z.)} \end{cases}$$

Werden der Untersuchung statt der Glyzeride die Gesamtfettsäuren zugrunde gelegt (z. B. bei Fetten mit mehr als 1% Unverseifbares), so kommen folgende Formeln zur Anwendung:

$$\text{Fettsäuren: } \begin{cases} G = 100 - 1,108 \text{ Rh.Z.} \\ O = 1,112 \text{ (2 Rh.Z. — J.Z.)} \\ L = 1,104 \text{ (J.Z. — Rh.Z.)} \end{cases}$$

Enthalten die Fette außerdem noch ungesättigte Fettsäuren mit zwei Doppelbindungen (L_e , vom Typus der Linolensäure des Leinöls), so können die einzelnen Bestandteile nur unter besonderer Ermittlung der gesättigten Anteile (G) nach bestimmten Formeln berechnet werden. Näheres s. Deutsche Einheitsmethoden Wizöff.

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 kaum in Betracht.

Kenn-Reaktionen der Fettarten*.

Reaktion auf frische Pflanzenfette. Man schüttelt 10 ccm konz. Schwefelsäure mit 0,1 g fein gepulvertem Natriummolybdat im Schüttelzylinder 2 Min. kraftig. 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 (Pflanzenfette), 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. Genauer ist die offizielle Digitonidmethode (s. Deutsche Einheitsmethoden Wizöff).

Reaktion auf Cottonöl (modifizierte HALPHENSche Reaktion). Je 2 ccm Öl und 1%ig. 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, fehlt meist Cottonöl. Stark erhitzte und gebleichte Fette geben jedoch diese Reaktion schwach oder gar nicht. Fette von Tieren, die mit Baumwollsaatkuchen

gefuttern 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 1%ig. Silbernitratlösung beim Schütteln in der Kälte intensiv braune Färbung, während die Fettsäuren des Cottonöls höchstens schwach reduzieren.

Prüfung auf Sesamol („Sesamol-Reaktion“ oder modifizierte BAUDOUINSche Reaktion). 5 g Fett werden in 5 ccm Petroläther gelöst und mit 0,1 ccm alkoholischer 1%ig. Furfurolösung und 5 ccm Salzsäure (1,19) $\frac{1}{2}$ Min. geschüttelt. Mehr als 1% Sesamol geben sich durch Rotfärbung der Saureschicht zu erkennen; evtl. sind auch noch 0,5% durch eine Rosafärbung erkennbar. Bei Abwesenheit von Sesamol 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 ranzige Fette und mit Teerfarbstoffen gefärbte Öle. 1 Vol. Fett, 2 Vol. Benzin (S.P. 70—80°) und 1 Vol. frisches BETTENDORFSches Reagens (5 T. festes Zinnchlorür und 3 T. konz., 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 Sesamol färbt sich die untere Schicht rot.

Prüfung auf Rizinusöl. Etwa 5 ccm Öl werden mit einem erbsengroßen Stückchen Kaliumhydroxyd in einer Nickelschale allmählich erhitzt und durchgeschmolzen (Kalischmelze). Ein charakteristischer Geruch (Oktylalkohol) läßt schon Rizinusöl erkennen. Die Kalischmelze 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, Sesamol und Ruböl in Olivenöl u. dgl. 0,6—0,7 ccm Öl werden mit 5 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge (Alkohol 96%ig) im graduierten Reagensglas 2 Min. gekocht; der verdampfte Alkohol wird ergänzt. Bei Gegenwart von viel Erdnuß-, Rub-, Cotton- oder Sesamol wird die alkoholische Seifenlösung bei Zimmertemperatur breiig bis gallertartig fest. Merbliche 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-, Rub-, Cotton- und Sesamol. Bei positivem Ausfall der Reaktion werden Cotton- und Sesamol durch die charakteristischen Farbreaktionen (s. o.), Ruböl durch die strahlige Struktur der Seifenmasse, evtl. durch niedriges spez. Gew. und niedrige Verseifungszahl erkannt. Sind die Ergebnisse der Prüfungen auf Ruböl, Cotton- und Sesamol 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).

Probe auf Sulfurolivenöl in Olivenöl (Standard-„Benzonatprobe“ in USA.). Man erhitzt etwa 5 g Olivenöl mit 20 mg Silberbenzoat im Ölbad auf 150°. Das Silberbenzoat wird aus heißen Silbernitrat- und Natriumbenzoatlösungen frisch gefällt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Deutliche Braunfärbung deutet auf $\frac{1}{2}$ % und mehr, dunkelbraune Färbung auf 10% und mehr

Beimengung von Sulfurolivendöl. Bedingend für das Gelingen der Reaktion ist die Gewinnung der Sulfuröl mit Schwefelkohlenstoff.

Nachweis gehärteter Fette.

Gehärtete Fette an sich sind vielfach schon durch ihren charakteristischen (blumigen) Hartungsgeruch zu erkennen; in Mischung mit anderen Fetten gleicher Konsistenz (namentlich Talg) ist ihr Nachweis häufig sehr schwierig. Er gelingt auch 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 Vol. konz. Salzsäure $\frac{1}{2}$ Std. im Wasserbade erwarmt, hierbei öfters stark umgeschüttelt und dann durch ein feuchtes Filter in eine Porzellschale filtriert. Der Eindampfungsrückstand wird mit etwas Salzsäure aufgenommen, stark ammoniakalisch gemacht und darauf mit einer Messerspitze Bleisuperoxyd, einigen Tropfen Natronlauge und 8—10 ccm 1%ig. 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-Alkohol-Methode abgeschiedenen festen Säuren. Aus dem Fett werden 2—3 g Gesamtfettsäuren (s. u. Gesamtfettsäurebestimmung) abgeschieden, in heißem Alkohol gelöst und mit einer heißen Lösung von etwa 1,5 g Bleiazetat in Alkohol versetzt. Das Gemisch von etwa 100 ccm Inhalt wird langsam erkaltet 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 Bleiazetat zugesetzt werden. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit kaltem 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 die festen Fettsäuren mit verdünnter Salpetersäure abgeschieden und in üblicher Weise ausgeathert. 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 in der Regel um 20 herum, jedoch auch bis 50 und darüber. Eine Jodzahl über 9 spricht für die Anwesenheit von gehärteten Fetten.

Textil-Oleine.

Man unterscheidet im Handel die Saponifikate (Saponifikatoleine) und die Destillate (Destillatoleine). Bei diesen beiden Abarten unterscheidet man wieder zwischen kaltgepreßten (sog. weichen) Oleinen, die wenig feste Fettsäuren enthalten, und warmgepreßten (sog. harten) Oleinen, die mehr Stearin enthalten. Ferner unterscheidet man nach der Farbe zwischen dunkeln und hellen (sog. blonden) Oleinen; schließlich auch nach den verwendeten Rohstoffen zwischen den sog. Normaloleinen oder echten Oleinen (Talgolein, Knochenfettolein u. dgl.) und den unechten Oleinen (Tranolein, Wollfettolein u. a. m.). Man ersieht hieraus, daß „Olein“ kein feststehender Begriff ist.

Der Hauptbestandteil der echten Oleine ist die Ölsäure, die einfach ungesättigte Fettsäure der Olefinreihe $C_{17}H_{33}COOH = 282,3$ Mol. Gew. Erstarrungspunkt der reinen Ölsäure $= 4^{\circ}$, Schmelzpunkt $= 14^{\circ}$. Daneben findet man in geringen Mengen stärker ungesättigte Fettsäuren (doppelt ungesättigte Fettsäure, s. u. Rhodanzahl) und wechselnde Mengen fester Fettsäure (gesättigter Fettsäuren vom Typus der Stearinsäure).

Saponifikatolein enthält das gesamte Neutralfett aus den gepreßten Fettsäuren sowie alle unverseifbaren Stoffe aus dem

ursprünglichen Fett. Destillatolein, das die Saponifikate fast ganz verdrängt hat, enthält das Unverseifbare des Fettes und die bei der Destillation etwa neugebildeten Kohlenwasserstoffe (also mehr Gesamt-Unverseifbares als Saponifikat); dagegen weniger Neutralfett oder gar keines. Destillatolein kann ferner Oxysäuren und Laktone enthalten. Doppelt destilliertes Olein (gelblich weiß bis dunkelgelb) soll frei von Kohlenwasserstoffen und Neutralfett sein und mindestens 99% freie Fettsäuren enthalten. Als „Seifenolein“ kommen auch Mischungen von Destillat und Saponifikat vor.

Die Anforderungen an Textil-Oleine (Wollschmälzöl, Wollöl) sind sehr verschiedenartig und können nicht scharf umgrenzt werden. Im allgemeinen kann man sagen, daß sie nicht zu dunkel sein sollen und nicht unangenehm riechen dürfen; daß sie ferner leicht emulgierbar und gut auswaschbar sein sollen. Ferner dürfen sie keinen zu hohen Gehalt an Neutralfett, an Unverseifbarem, an gesättigten Fettsäuren und vor allem nicht an mehrfach ungesättigten Fettsäuren aufweisen. Sie dürfen weiterhin keinen zu hohen Trübungspunkt haben und bei normalen Temperaturen keine nennswerte Ausscheidungen von freien Fettsäuren zeigen, welche die Kratzen verschmieren, die Spinnfähigkeit der Wolle beeinträchtigen und die Herstellung guter Schmalzemulsionen erschweren. Schließlich sollen sie auch möglichst eisenfrei sein.

Die Untersuchung der Oleine kann sich demnach auf zahlreiche Einzeluntersuchungen erstrecken, von denen nur genannt seien: Trübungspunkt, Gehalt an freier Fettsäure, an Neutralfett, an Unverseifbarem, Jodzahl, Rhodanzahl, Aschengehalt, Eisengehalt, MACKAY-Zahl, usw. In Frage kommen auch Sonderuntersuchungen auf Harzöle, auf Wollfettöle usw. Die Ausführung der meisten Untersuchungen ist im Kapitel über Fette und Öle wiedergegeben.

Die Jodzahl der technischen Oleine schwankt meist zwischen 70 und 90, Mineralöle zeigen die Jodzahlen 6—12, Destillatöle 60—70, Wollfettöle 50—80, Harzöle 40—50. Der Trübungspunkt soll möglichst 10°C nicht übersteigen. Der Erstarrungspunkt liegt meist bei 0—10°, der Schmelzpunkt bei 8—15°C. Ein hoher Gehalt an Unverseifbarem kann durch Zusätze von Mineral- und Harzöl bedingt sein. Aber auch Normal-Destillatöle können bis zu 10%, Wollfettöle bis über 50% Unverseifbares enthalten. Ein Gehalt von 5% Unverseifbarem ist nach KEHREN kein Grund zur Beanstandung.

Die Jodzahlen unter 90 (90 ist die theoretische Jodzahl für reine Ölsäure) beweisen nicht die Abwesenheit von oxydationsfähigen Fettsäuren, da geschickt zusammengestellte Gemische von Fettsäuren mit hohen und niedrigen Jodzahlen normale Jodzahlen aufweisen und dennoch feuergefährlich sein können, da die Fettsäuren mit niedrigen Jodzahlen die Gefährlichkeit der hochungesättigten Fettsäuren nicht aufheben.

Die Selbstentzündlichkeit geschmalzter Textilien beruht nach ERASMUS¹ auf einem Gehalt an γ -Lakton, das peroxydaseähnlich wirkt,

¹ ERASMUS: All. Öl- u. Fett-Ztg. 1930, S. 309.

sobald es durch Eisen aktiviert wird. Nach KEHREN¹ sind vor allem die hochungesättigten Fettsäuren, welche eine hohe Diskrepanz zwischen Jod- und Rhodanzahl zeigen, für die Brände verantwortlich zu machen, insbesondere noch, wenn diese Fettsäuren durch Eisenseife aktiviert werden. In neuerer Zeit hat KEHREN gezeigt, daß die Gefährlichkeit der Eisenseifen vielfach überschätzt wird, insofern als eine Aktivierung der normalen Ölsäure (ohne hochungesättigte Fettsäuren) durch Eisenseife unter 50° C nicht stattfindet und erst bei Temperaturen einsetzt, wie sie in Betrieben und Lagerräumen selbst in heißen Sommermonaten niemals auftreten können².

Außer Eisenseife vermag nach Versuchen von KEHREN³ auch Chromseife die hochungesättigten Fettsäuren zu aktivieren und Brandursache zu werden. Es soll also auf alle Fälle die Entstehung von Chromseife in gefetteten Textilien vermieden werden, z. B. darf „im Fett“ gefarbte Reißwolle nicht mit Bichromat und Schwefelsäure nachchromiert werden, da sich hierbei Chromseife bilden kann. Dagegen entsteht beim Schmelzen von vorchromierter Wolle keine Chromseife, weil sich hier das Chromoxyd in nicht reaktionsfähigem Zustande befindet, wie MEINECKE und LINDNER⁴ bestätigen konnten.

Wollölprüfer nach MACKEY. Als Maß der Entzündbarkeit dient ferner die Temperaturerhöhung, die ein mit dem Untersuchungsmaterial geölter Faserstoff beim Erwärmen unter konventionellen Bedingungen zeigt. Meist verwendet man zu diesem Zweck den sog. Wollölprüfer von MACKEY. Zu beachten ist hierbei aber, daß ein an sich geeignetes, in der Praxis ungefährliches Olein einen schlechten MACKEY-Test geben kann, wenn es Eisenseifen enthält. Zum Nachweis dieser Eisenseifen schüttelt man eine Probe des Oleins mit verdünnter Schwefelsäure und prüft die wasserige Schicht in üblicher Weise mit Ferro- und Ferrizyankalium od. dgl. Zeigt aber ein nach der chemischen Analyse schlechtes Material (z. B. zu hohe Jodzahlen) eine gute MACKEY-Probe, so ist es möglich, daß es einen Antikatalysator, z. B. β -Naphthol, enthält.

Der Apparat (s. Abb. 4) besteht aus einem zylindrischen Wasserbade, dem Deckel mit den Luftein- und -Ableitungsrohren *A* und *B*

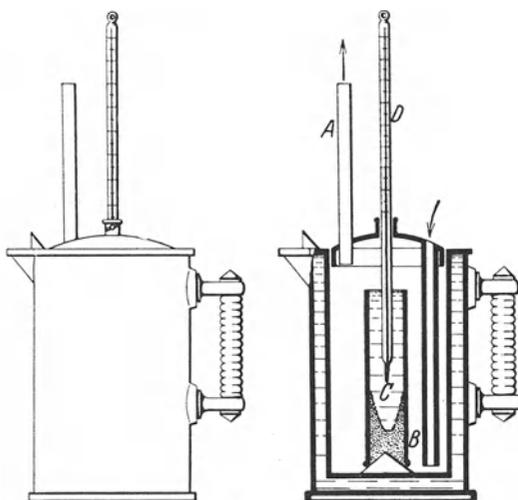


Abb. 4. Wollölprüfer nach MACKEY.

¹ KEHREN: Mell. Textilb. 1927, S. 152. ² KEHREN: Mell. Textilb. 1939, S. 807.

³ KEHREN: Mell. Textilb. 1938, S. 735.

⁴ MEINECKE u. LINDNER: Z. ges. Textilind. 1938, S. 9.

Chemische Kennzahlen von Fetten, Ölen und Wachsen.

Material	Spez. Gew.		Erstarr- Punkt °C	Schmelz- punkt °C	Ver- seifungszahl (V. Z.)	Jodzahl (J. Z.)	Azetylzahl (A. Z.)	Saurezahl (S. Z.)	Viskosität (Englergrade) (E°) (bei °C)
	bei °C	bei °C							
Baumwollsaatöl (Cottonöl)	15	0,924	5	—	191—196	101—112	7,6—18	0—2	9,3—10,4 (20°)
„ Fettsäure daraus	100	0,847	32—35	32—46	200—205	111—120	—	—	—
Bienenwachs	15	0,964	60—62	62—65	91—95	8—11	15	19—21	—
Erdnußöl (Arachisöl) .	15	0,920	sehr versch.	—	185—197	83—103	—	1—3—8 (bei techn. Ölen bis 40)	10—14 (21°)
„ Fettsäure daraus	100	0,846	22—32	27—35	200	90—108	—	—	—
Hammeltalg	15	0,940	36—41	44—51	193—196	35—46	—	1,7—14	—
„ Fettsäure daraus	100	—	43—46	49—50	195—205	35—50	—	—	—
Japanwachs	15	0,97—0,98	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	0,930	14—22	20—28	245—260	8—10	1—12	5—50	—
„ Fettsäure daraus	100	0,835	16—25	25—27	—	8—10	—	—	—
Lenol	15	0,934	—10 bis —20	—	187—195	170—190	4,0	1—8	6,5—7,7 (20°)
„ Fettsäure daraus	100	0,861	13—21	13—24	180—200	180—200	10,6	2—50	3,2 (50°), 1,76 (100°)
Olivenöl	15	0,916	—6 bis —2	—	188—195	79—92	—	—	3,8 (50°), 1,8 (100°)
„ Fettsäure daraus	100	0,843	17—24	19—29	200	85—95	—	8,5	1,45 (40°)
Palmkernöl	15	0,946	20—24	23—28	240—250	10—18	2—8	—	1,443 (60°)
„ Fettsäure daraus	100	0,835	20—26	25—28	—	12—14	—	24—200	—
„ Palmöl	15	0,924	31—39	27—43	196—210	44—58	18	—	—
„ Fettsäure daraus	100	0,827	36—46	44—50	200—220	50—60	—	—	—
Rindstalg	15	0,948	27—35	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	38—46	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	3	13	195	87—93	—	—	16,5 (50°), 3,8 (100°)
„ Ruböl	15	0,915	0 bis —5	—	167—178	94—122	14,7	1,4—13,2	11—15° (20°)
„ Fettsäure daraus	100	0,876	8—18	11—12	181—185	99—110	—	0,5—1,5	—
Schweinefett	15	0,935	27—30	33—40	195—197	53—68	2,6	—	—
„ Fettsäure daraus	100	0,845	34—42	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	100	—	20—22	24—26	200—210	109—120	—	—	—
Sonnenblumenöl	15	0,923	—17	17—24	188—198	104—135	—	0—1	8,0—8,5 (20°)
„ Fettsäure daraus	15	0,93	42—47	42—49	200	130—140	—	Spuren	—
Walfett (Wollschweiß fett)	17	0,943	—	—	180	4	2,5—3	13—25	—

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 krempelt 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. 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 feuergefährlich 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 je Min. 2 l Luft durchleitet.

In neuerer Zeit sind Bedenken gegen die Verwendung von metallischen Zylindern aufgetaucht (Eisen, Kupfer, Messing, Aluminium usw.), da durch diese infolge Katalyse irreführende Temperatursteigerungen auftreten können. Statt dessen wird empfohlen, indifferentes Material zu verwenden, z. B. die perforierte Extraktionshülse nach STIEPEL, Steifleinnetze, Einsätze von Glas und vielleicht am besten von Porzellan¹.

MACKEY fand für verschiedene Fette und Öle folgende MACKEY-Zahlen:

Art des Fettes	Nach 1 Std.	Nach 75 Min	Nach 90 Min
Neutr. Olivenöl	97—98°	100°	101°
Olivenöl mit 1% freier Fettsäure	98°	102°	104°
Olivenölfettsäure	102—114°	135—177°	208°
Cottonöl	112—139°	177—242°	194—282°
Leinöl	—	243°	—

Seifen.

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. Sie kommen vorzugsweise in Platten und Riegeln, neuerdings vielfach auch in Faden- oder Nadelform auf den Markt, weniger in Form von Schuppen, Körnern oder Pulver. 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 sog. Füllmittel. Seifenpulver enthalten meist großen Sodaüberschuß und oft Wasserglas und Sauerstoffsalz (Perborat).

Nachstehend werden vorzugsweise die „Deutschen Einheitsmethoden Wizöff“ (s. Fußnote S. 138) wiedergegeben, die auch in das

¹ Vgl. KEHREN: Melliand Textilber. 1931, S. 270, 342, 396.

Blatt 871 A des RAL (Reichsausschuß für Lieferbedingungen)¹ übergegangen und in folgenden Kapiteln durch ein Sternchen (*) gekennzeichnet sind.

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“, „Ausschwitzten“, Klarheit oder Transparenz usw. sind zur Beurteilung heranzuziehen.

Probenahme. Für die Probeentnahme sind besondere Vorschriften aufgestellt. Bei Riegeln, die im Verhältnis zum Querschnitt sehr lang sind, genügt ein senkrecht zur Längsachse herausgeschnittenes Schnittstück (Querschnitt) als Durchschnittsprobe. Die Einzelproben werden rasch fein geschabt und sofort in Schliff-Flaschen oder Wagegläsern gefüllt; auch bei Wagungen sind sie möglichst wenig mit Luft in Berührung zu bringen.

Gesamtfettsäuren*.

a) Bestimmung der Gesamtfettsäuren*. In den meisten Fällen können in die eigentlichen „Gesamtfettsäuren“ (das sind Fett- und Harzsäuren, evtl. auch Naphthen-Karbonsäuren²) 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 geboten, diese Bestandteile besonders zu bestimmen (s. u.) und von der Menge der Gesamtfettsäuren abzuziehen.

Ausführung. 3—5 g Seife werden in heißem Wasser gelöst, sobald wie möglich unter Nachspülen mit Wasser in einen geblasenen Scheidetrichter übergeführt und so lange mit verdünnter Mineralsäure versetzt³ und geschüttelt, bis Methylorange rot gefärbt wird. Man gibt dann noch 2—3 ccm Säure hinzu, läßt abkühlen und schüttelt mit etwa 100 ccm Äther kraftig aus und trennt vom Sauerwasser, das zur Bestimmung der Basenbestandteile (s. d.) zurückgestellt werden kann, wenn der Säurezusatz genau gemessen worden ist.

Sollte sich hierbei keine klare Ätherschicht absetzen, so verfährt man wie folgt. Man löst die Seife in einem Kolben mit heißem Wasser und versetzt so lange mit verdünnter Mineralsäure, bis Methylorange rot gefärbt wird. Dann gibt man noch 5—10 ccm Säure hinzu und erwärmt, bis die Fettsäuren klar oben schwimmen. Das Gemisch wird nach dem Abkühlen in einen Scheidetrichter übergeführt, mit Äther nachgespült und wie oben weiterbehandelt.

Wenn die Analyse über Nacht stehenbleiben konnte, ist das Sauerwasser gewöhnlich völlig klar und eine zweite Ausätherung nicht erforderlich. Bei kürzerer Absetzzeit jedoch wird das Sauerwasser ein zweites Mal mit etwa 25 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge sind nach dem klaren Absetzen der Schichten meistens praktisch mineralensäurefrei, so daß sich ein Nachwaschen mit wenig 10%ig. Kochsalzlösung erubrigt.

Die ätherische Gesamtfettsäurelösung wird mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und nach einiger Zeit filtriert. Das Natrium-

¹ Zu beziehen durch die Vertriebsstelle des RAL: Beuth-Verlag, Berlin S 14. S. a. Fußnote auf S. 138.

² In Hydratform; die veraltete Angabe in Anhydridform ist unzulässig.

³ Falls die Bestimmung des Gesamtalkalis angeschlossen werden soll, wird $\frac{1}{2}$ n-Mineralsäure aus der Burette abgelassen und die Menge abgelesen; bei späterer Benutzung des Sauerwassers zur Glycerinbestimmung ist mit Schwefelsäure (1:3) zu zersetzen.

sulfat 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 $\frac{1}{4}$ stündiger Trockendauer. Bei Anwesenheit flüchtiger Fettsäuren (Palmkern- und Kokosfett) trocknet man bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur. Leicht oxydierbare Fette werden im Stickstoff- oder Kohlendioxidstrom 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.

Stark mit wasserunlöslichen Fullstoffen beschwerte Seifen sind zunächst mit Alkohol zu extrahieren (vgl. Abschnitt „Alkoholunlösliche Nebenbestandteile“). Aus dem getrockneten Alkoholextrakt werden dann die Gesamtfettsäuren ab-geschieden.

Bestimmung der Fettsäure durch Filtration, als Wachs-kuchen oder aus dem Volumen.

α) Liegen keine flüchtigen Fettsäuren und keine Fullmittel 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 Bechergläse zersetzt und auf dem Wasserbade unter Umrühren erhitzt, bis sich die Fettsäure als eine klare Schicht abgeschieden hat und die untenstehende wasserige Lösung fast ganz durchsichtig geworden ist. Alsdann wird heiß durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes angefeuchtetes Doppelfilter 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 benutzte Becherglas gebracht, der Trichter, falls er Fettsäure zeigt, getrocknet, mit ein paar Kubikzentimetern Petroläther in dasselbe Glas abgespült und unter zeitweiligem Einblasen von Luft bei 100° bis zur Konstanz getrocknet. Das Mehrgewicht des Becherglases = Filter + Fettsäurehydrat.

Anstatt mit gewogenem Filter zu wagen, lost man die auf dem Filter gesammelte Fettsäure in Petroläther. Man benetzt das Filter erst mit einigen Kubikzentimetern Alkohol und lost dann die Fettsäure mit Petroläther, bis im Filtrat keine Fettsäuren mehr nachweisbar sind. Dieses geschieht am besten durch Verdunsten von etwa 10 Tropfen des Filtrates auf einem Uhrgläse. Schließlich verdampft man das Lösungsmittel, trocknet unter zeitweiligem Einblasen von Luft bei 100° und wagt das Fett.

β) 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. Man zersetzt die Seife in einer tarierten Porzellanschale, verschmilzt mit dem Wachs, gießt die wasserige Lösung ab, befreit den Wachs-kuchen mit Fließpapier vorsichtig von den Wassertröpfchen, trocknet im Exsikkator (oder Trockenschrank), wägt und berechnet den Fettgehalt aus der Gewichtszunahme des Wachses. Vorsichtshalber schmilzt man den Wachs-kuchen mehrmals mit frischem Wasser bis zur neutralen Reaktion um und trocknet dann den Wachs-kuchen unter geringem Alkoholzusatz die erste Std. bei 70°, die zweite bei 100°.

γ) Volumetrische Methode. Man gibt 10 g Seife (bzw. Rotöl, s. d.) in einen BUCHNERSchen Fettbestimmungskolben (s. Abb. 8, S. 172), lost mit wenig Wasser, zersetzt mit 10%ig. Schwefelsäure und erhitzt auf dem Wasserbade, bis die Fettsäure sich als klares Öl auf der Oberfläche abgeschieden hat. Nun füllt man mit heißem Wasser auf und drängt die Fettschicht in den graduieren Hals des BUCHNERSchen Kolbens. Dann liest man das Vol. der Fettsäure direkt ab. Die Chem. Fabrik Pyrgos G. m. b. H., Radebeul-Dresden, bringt eine geeignete, als „Sapometer“ bezeichnete Apparatur für diese Bestimmung heraus. S. a. u. Türkischrotöl.

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 Fettsäuren der Leimfette 250.

Beispiel:

Gegeben:

$$V. Z. Gs. = 210.$$

Berechnet:

$$\frac{(250-210) \times 100}{250-200} = 80\% \text{ Fettsäuren der Kernfette,}$$

$$\frac{(210-200) \times 100}{250-200} = 20\% \text{ Fettsäuren der Leimfette.}$$

Qualitativer Nachweis der Harzsauren*. Eine Probe der Gesamtfettsäuren wird im Reagenzglas 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 konz. Schwefelsäure und 35,7 ccm Wasser) versetzt. Bei Gegenwart von Harzsauren 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 Harzsauren mitbestimmend. Auch der Geruch kann schon Harzsauren verraten.

Nach der von MICHEL² verbesserten LIEBERMANN-STORCHSchen Reaktion löst man die Probe in 3 ccm Chloroform, setzt 5 ccm Schwefelsäure (1,53) zu, schüttelt einige Sek., tropft nach Schichtentrennung Essigsäureanhydrid zu und schwenkt um. Harze liefern schöne violette Farbung.

c) Unverseiftes Neutralfett und Unverseifbares*. Man löst 20 g gut zerkleinerter Seife in einer Mischung von 80 ccm Alkohol und 70 ccm Wasser, dem vorher 1 g Natriumbikarbonat in der Kälte zugesetzt worden ist. Nach dem Abkühlen der Seifenlösung auf etwa 20° schüttelt man 3mal mit je 70 ccm Petroläther (S.P. 30—50°) aus. Die vereinigten petrolätherischen Lösungen werden zur Abscheidung etwa aufgenommener Seife einige Zeit stehengelassen. Bei erheblicher Seifenabscheidung wird die Lösung in einen anderen Scheidetrichter filtriert, der vorher mit je 15 ccm $\frac{1}{10}$ n-Sodalösung und Alkohol beschickt worden ist. Die petrolätherische Lösung wird mit der Sodalösung durchgeschüttelt und 3mal mit je 30 ccm 50%ig. Alkohol nachgewaschen, im Scheidetrichter getrennt und vom Petroläther durch Abdunsten befreit (= Unverseiftes Neutralfett + Unverseifbares). Die Weiterverarbeitung erfolgt wie beim Unverseifbaren, S. 139, beschrieben, indem zur Bestimmung

¹ Unter „Leimfetten“ werden Kokos-, Palmkern-, Babassufett u. dgl. verstanden; sie sind wohlgemerkt von Leimsiederfetten zu unterscheiden. „Kernfette“ sind die stearin- und palmitinsäurereicheren Fette, wie Talg, Palmfett, Erdnußöl, Olivenöl usw. Die festgestellten Prozentmengen können bei Kernfetten mit dem Faktor 1,046, bei Leimfetten mit dem Faktor 1,058 auf Neutralfett umgerechnet werden.

² MICHEL: Chemiker-Ztg. 1930, S. 182.

des Unverseifbaren der Petrolätherextrakt mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge verseift und wie oben behandelt wird.

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 Fettsäuren^{1*}. Bei negativem Ausfall der Prüfung auf freies Alkali (s. Basen c) wird auf freie Fettsäuren geprüft, indem 10 g Seife in 60% ig. Alkohol gelöst und mit alkoholischer $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge titriert (Phenolphthalein) werden.

Gegeben:

e = Einwaage,

a = verbr. Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n-Lauge.

Berechnet:

$$\text{Freie Fettsäure} = \frac{2,82 \times a}{e} \%, \text{ ber. als Ölsäure.}$$

Basenbestandteile.

a) Gesamtalkali*. Das Gesamtalkali, d. i. die Summe des an Fett- und Harzsäuren, Naphthen-Karbonsäuren, evtl. auch an Kohlen-, Kiesel- und Borsäure gebundenen sowie des freien Alkalis, wird im Anschluß an die Gesamtfettsäurebestimmung ermittelt, indem das erhaltene Sauerwasser zurücktitriert wird (Methylorange). Man gibt also einen gemessenen Überschuß $\frac{1}{2}$ n-Mineralsäure zu der Seifenlösung, trennt das Sauerwasser ab, verjagt daraus den Äther und titriert mit $\frac{1}{2}$ n-Alkalilauge gegen Methylorange zurück. Oder man trennt das Sauerwasser durch Filtration von der Fettsäure und titriert das Filtrat mit $\frac{1}{2}$ n-Alkalilauge zurück.

Gegeben:

e = Einwaage an Seife,

a = $\frac{1}{2}$ n-Säure, vorgelegt,

b = $\frac{1}{2}$ n-Lauge, zurücktitriert.

Berechnet:

$$\% \text{ Gesamtalkali bei Natronseifen} = \frac{1,55 \times (a - b)}{e}, \text{ ber. als Na}_2\text{O},$$

$$\% \text{ Gesamtalkali bei Kaliseifen} = \frac{2,35 \times (a - b)}{e}, \text{ ber. als K}_2\text{O}.$$

b) Gebundenes Alkali*. Als gebundenes Alkali wird das an die Gesamtfettsäuren der Seife gebundene Alkali bezeichnet. Man berechnet es aus der Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren².

Gegeben:

e = Einwaage,

a = verbr. ccm $\frac{1}{2}$ n-KOH, zur Verseifung der Gesamtfettsäuren.

¹ S. „Säurezahl“ unter Fetten und Ölen, S. 140.

² 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.

Berechnet:

$$\% \text{ Gebundenes Alkali} = \frac{1,1 \times a}{e}, \text{ ber. als (Na-1),}$$

$$\text{entspr. } \frac{1,55 \times a}{e}, \text{ ber. als Na}_2\text{O oder } \frac{2a}{e}, \text{ ber. als NaOH.}$$

bzw.

$$\% \text{ Gebundenes Alkali} = \frac{1,905 \times a}{e}, \text{ ber. als (K-1),}$$

$$\text{entspr. } \frac{2,35 \times a}{e}, \text{ ber. als K}_2\text{O.}$$

Aus den Mengen des als Alkalimetallrest (Na—1) = (Na—H) bzw. (K—1) = (K—H) berechneten gebundenen Alkalis und der Gesamtfettsauren ergibt sich als Summe der Gehalt an Reinseife¹.

c) Freies Alkali. Als freies Alkali gelten vorwiegend Kalium- und Natriumhydroxyd.

Qualitative Prüfung. Eine erbsengroße Probe Seife wird in der 10—15fachen Menge neutralisierten Alkohols gelöst; nach dem Erkalten zeigt Rotfärbung durch Phenolphthalein freies Alkali, Farblosigkeit dagegen Neutralität oder einen Säuregehalt der Seife an. Der Nachweis der Alkalität durch Betupfen einer Schnittfläche der Seife mit Phenolphthaleinlösung ist nur für den negativen Ausfall der Probe zuverlässig. Frische Schnittflächen der Seife, mit wässriger Quecksilberchloridlösung betupft, ergeben bei Gegenwart freien Alkalis gelbe bis braungelbe Färbung. In der Praxis wird auch die sog. Schmeckprobe ausgeführt, indem eine frische Schnittfläche 5—10 Sek. an die Zungenspitze angelegt wird und aus der Scharfe der Seife der Alkaligehalt geschätzt wird.

Quantitative Bestimmung. α) Titration der alkoholischen Lösung*.

Bei harten Seifen werden 5—10 g Seife in genügender Menge (50—150 ccm) neutralisierten Alkohols gelöst und nach einigem Erkalten (ohne daß hierbei Ausscheiden von Seife oder Gelatinieren stattfindet) und Zusatz von 3—4 Tropfen Phenolphthaleinlösung mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure titriert.

Stark wasserhaltige Seifen werden wie Schmierseife (s. u.) behandelt.

Gegeben:

e = Einwaage,

a = Verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure.

¹ Enthält die Seife erhebliche Mengen unverseiftes Neutralfett und freie Fettsauren, die beide in die Gesamtfettsäuremenge übergehen, so müssen sie quantitativ bestimmt (s. c und d) und bei der Berechnung des gebundenen Alkalis berücksichtigt werden.

Gegeben:

p = % freie Fettsauren (in der Seife, ber. als Ölsäure),

q = % unverseiftes Fett (in der Seife),

e = Einwaage an Seife (zur Bestimmung der Gesamtfettsauren, freien Fettsauren und des unverseiften Neutralfettes).

Berechnet:

Korrektionswert, der von der Laugenmenge a (s. o. unter b) abzuziehen ist: $(0,0709p + 0,0679q) \cdot e$.

Berechnet:

$$\% \text{ Freies Alkali bei Natronseifen} = \frac{0,4 \times a}{e}, \text{ ber. als NaOH,}$$

$$\% \text{ Freies Alkali bei Kaliseifen} = \frac{0,56 \times a}{e}, \text{ ber. als KOH.}$$

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 geschuttet. Diese Lösung bleibt mindestens $\frac{1}{2}$ Std. unter dichtem Verschuß stehen. Zur Titration dient $\frac{1}{10}$ n-alkoholische Salzsäure¹.

β) Chlorbariummethode. Bei geringem Alkaligehalt genauer als die vorbeschriebene konventionelle Methode. Die ursprüngliche Ausführungsform von HEERMANN² soll nach ISMAILSKI³ wegen der teilweisen Hydrolyse der Barytseife zu hohe Zahlen geben, während die Arbeitsweisen von DAVIDSOHN und WEBER⁴ und von BOSSHARD und HUGGENBERG⁵ (Lösen der Seife in 60%ig. bzw. 50%ig. Alkohol statt in Wasser) zu niedrige Zahlen liefern sollen; außerdem sind die Alkoholverfahren für den taglichen Fabrikgebrauch wegen des Alkohols zu teuer. Da also absolut genaue und übereinstimmende Werte nicht erhältlich sind, schlägt ISMAILSKI vor, bei dem HEERMANNschen Verfahren durch eine konventionell genau festgelegte Arbeitsweise die Fehlerquellen des Verfahrens nach Möglichkeit zu verringern und vor allem zu erreichen, daß verschiedene Analytiker stets zu übereinstimmenden Ergebnissen gelangen.

Nach den Vorschlägen von ISMAILSKI soll die ursprüngliche Arbeitsweise von HEERMANN wie folgt konventionell durchgeführt werden. Man schneidet a g (= Einwaage, etwa 10 g) aus der Mitte der Probe in mehreren, etwa 4 mm dicken Riegelchen unmittelbar vor der Untersuchung heraus, wagt genau ab und bringt die Einwaage in einen etwa 400 ccm fassenden Kolben (dessen Glas an kochendes Wasser kein Alkali abgeben darf) mit dicht schließendem Kautschukstopfen. Nun löst man die abgewogene Seife in der 20fachen Einwaage (also in etwa 200 ccm) kochenden dest. Wassers und fällt mit der doppelten Einwaage (also mit etwa 20 ccm) einer Chlorbariumlösung (30:100), die gegen Phenolphthalein genau neutralisiert ist. Während der Fällung versetzt man den Kolben (diesen am Halse fassend) in drehende Bewegung, um das Anbacken der Barytseife an den Kolbenboden zu verhüten (Gefahr

¹ 10 g Salzsäure (spez. Gew. 1,19) werden mit 1000 ccm Alkohol gemischt und mit $\frac{1}{10}$ n-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.

² HEERMANN: Chemiker-Ztg. 1904, S. 53; Z. angew. Chem. 1914, S. 135.

³ ISMAILSKI: Z. angew. Chem. 1918, S. 159, 449; Z. dtsh. Öl- u. Fettind. 1926, S. 562.

⁴ DAVIDSOHN u. WEBER: Seifensied.-Ztg. 1907, S. 61.

⁵ BOSSHARD u. HUGGENBERG: Z. angew. Chem. 1914, S. 11, 456.

des Springens des Glases beim Kochen) und kocht dann kurze Zeit, bis sich der Niederschlag zusammengeballt hat. Meist bildet sich ein Klumpen; nur wenn die Seife viel Soda oder Wasserglas enthält, bildet sich ein pulveriger Niederschlag. Während des Lösens der Seife und des Fallens mit Chlorbarium bedeckt man den Kolben lose mit dem Kautschukstopfen oder verwendet einen Stopfen mit einem Kapillarrohr, um die Kohlensäure der Außenluft möglichst fernzuhalten. Nach beendeter Fällung schließt man den Kolben dicht und kühlt ihn unter fließendem Wasser ab, wobei zum Druckausgleich sekundenweise gelüftet wird. Nach der Abkühlung filtriert man durch ein mit aufgekochtem und wieder ab-

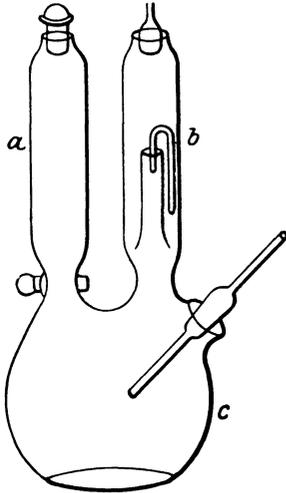


Abb 5. GEISSLERScher Apparat.

gekühltem dest. Wasser ausgewaschenes Rapidfilter (schnell filtrierendes Filter) in einen Erlenmeyerkolben, indem man den Barytseifen-niederschlag nach Möglichkeit im Kolben zurückläßt, wäscht Niederschlag und Filter mit der 10fachen Einwaage (etwa 100 ccm) kalten dest. Wassers in drei Portionen nach und titriert Filtrat und Waschwasser mit $\frac{1}{10}$ n-Säure gegen Phenolphthalein. Je 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure entspricht = 0,004 g NaOH. Schließlich berechnet man das gefundene Alkali in Prozenten von der Einwaage. ISMAILSKI nennt die so ermittelte Zahl „Alkalizahl“, die sich aber mit dem üblichen Begriff des „freien Alkalis“ deckt.

Nach diesem Verfahren erhält man bei den feinen neutralen bzw. fast neutralen Textilkerseifen 0,01—0,02—0,04% freies Alkali (bzw. die „Alkalizahl“ 0,01—0,04). Seifen unter 0,02% freies Alkali kann man als „praktisch neutral“ bezeichnen. Größere Seifen (Marmorseife, Eschweigerseife, Halbkernseifen, gefüllte Seifen usw.) enthalten meist 0,4—0,7% freies Alkali.

γ) Kochsalzmethode. Etwa 10 g Seife werden in 100—150 ccm frisch ausgekochtem dest. Wasser gelöst und mit 50 g reinem Kochsalz 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 = 0,0031 g Na_2O als Hydrat + Karbonat. Für die Bestimmung des Ätzalkalis allein werden weitere 100 ccm mit etwa 15—20 ccm einer 10%ig. 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 Titrations entspricht dem Sodagehalt. Das Kochsalz ist durch einen blinden Versuch alkalimetrisch zu prüfen und Alkali- oder Saureverbrauch als Korrektur anzubringen.

d) Kohlensaures Alkali* (Natrium- und Kaliumkarbonat, evtl. auch Alkaliperkarbonat oder -bikarbonat).

Man bestimmt die Kohlensäure direkt im GEISSLERSchen Apparat (s. Abb. 5) und rechnet den gefundenen Wert auf Kalium- oder Natriumkarbonat um (s. a. u. Freies Alkali, Kochsalzmethode).

3—5 g Seife (harte Seife geraspelt) werden in den großen Behälter *c* des Apparates eingewogen. Aus dem mit dem Hahn versehenen Turm *a* laßt man Salzsäure (spez. Gew. 1,142) auf die Seife fließen; man schließt sofort den Hahn. Die Kohlensäure entweicht durch den zweiten Turm *b*, in dem sich konz. Schwefelsäure befindet. Wenn die Kohlensäureentwicklung beendet ist, stellt man den Apparat etwa $\frac{1}{2}$ Std. in ein Wasserbad (50—60°), laßt dann erkalten und wägt. Bei ganz genauen Analysen führt man vor dem Wägen 5 Min. lang einen trockenen, kohlenensäurefreien Luftstrom vorsichtig durch den Apparat hindurch.

Gegeben:

e = Einwaage an Seife,
a = Gewichtsabnahme (CO₂).

Berechnet:

$$\% \text{ Karbonatgehalt} = \frac{241 \times a}{e}, \text{ ber. als Na}_2\text{CO}_3,$$

$$\text{bzw.} \quad = \frac{314 \times a}{e}, \text{ ber. als K}_2\text{CO}_3.$$

e) Kalium- und Natriumgehalt im gebundenen Alkali.

α)* Perchloratmethode. Man erwärmt 5 g Seife allmählich bis auf 105°, trocknet bei dieser Temperatur zu Ende und extrahiert die getrocknete Seife mit absolutem Alkohol, wobei die Kali- und Natronseifen in Lösung gehen, während die anorganischen Salze (Kochsalz usw.) ungelöst bleiben. Nach dem Vertreiben des Alkohols aus dem Extrakt wird die Gesamtfettsäure mit verdünnter Salzsäure abgeschieden, das Sauerwasser in eine möglichst dunkelblau glasierte Porzellanschale filtriert und das Filtrat siedend heiß mit 2 ccm salzsaurer Bariumchloridlösung (10 g BaCl₂, 5 ccm konz. HCl, 100 ccm H₂O) versetzt. Falls eine Trübung entsteht, muß nochmals filtriert werden. Das Filtrat wird mit 25 ccm Perchlorsäure vom spez. Gew. 1,125 (entsprechend etwa 20% HClO₄), die weder durch Chlorbarium noch durch Alkohol getrübt werden darf, 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 (im Gegensatz zum Natriumperchlorat in Alkohol unlöslichen) Kaliumperchlorat stehende Flüssigkeit wird nach kurzem Absetzenlassen durch ein bei 105° getrocknetes, gewogenes Filter (Filtertiegel od. dgl.) filtriert, der Rückstand zweimal mit Alkohol, der 0,1—0,2% Perchlorsäure enthält, verrieben, nochmals filtriert und mit möglichst wenig Alkohol gewaschen. Man trocknet dann Filter und Niederschlag bei 70—80° und wägt nach dem Erkalten das Kaliumperchlorat. Der Niederschlag kann auch mit heißem Wasser aus dem Filter gewaschen und in einer Porzellanschale eingedampft und gewogen werden.

Gegeben:

e = Einwaage,
a = Kaliumperchlorat.

Berechnet:

$$\% \text{ Kalium} = \frac{34a}{e}, \text{ ber. als K}_2\text{O},$$

$$\text{oder} \quad = \frac{40,5a}{e}, \text{ ber. als KOH.}$$

Berechnung des Natriumgehaltes:

Gegeben:

b = % Kalium, ber. als K₂O,
c = % Kalium, ber. als KOH,
d = % gebundenes Alkali, ber. als Na₂O,
f = % gebundenes Alkali, ber. als NaOH.

Berechnet:

$$\% \text{ Natrium} = d - 0,658 b, \text{ ber. als Na}_2\text{O}$$

$$\text{oder} = f - 0,713 c, \text{ ber. als NaOH.}$$

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.

β) Nach WINKEL und MASS¹ läßt sich das Kalium bequemer als schwerlösliches Kaliumsalz des Hexanitrodiphenylamins (Dipikrylamins) bestimmen.

γ) Viel einfacher als die Perchloratmethode und für die meisten Fälle ausreichend ist die Weinsteinmethode in der Ausführungsform von DAUBNER². Das Verfahren beruht auf der fast völligen Unlöslichkeit des Weinsteines in 50%ig. Methylalkohol, im Gegensatz zu der Löslichkeit des Natriumsalzes in dem Lösungsmittel. Man arbeitet nach DAUBNER wie folgt. Metalle außer Natrium und Kalium dürfen nicht zugegen sein; Ammoniums Salze sind vorher abzuräumen. Es ist gleichgültig, ob Chloride, Sulfate oder Nitrats vorliegen. Man löst das Kaliumsalz in wenig Wasser (auf 1 mg Kalium etwa 0,2 ccm Wasser, bei reichlich vorhandenem Natrium mehr), setzt das gleiche Vol. an 100%ig. Methylalkohol und etwas Methyloange als Indikator zu und gibt unter ständigem Ruhren das Fallungsreagens (s. w. u.) portionenweise zu, wobei sich anfangs der Indikator rot färbt und sich Weinstein in feinkristalliner Form ausscheidet. Wenn keine weitere Ausscheidung mehr stattfindet, läßt man 1—2 Std. stehen, filtriert über kleinem Papierfilter, wäscht mit 90—100%ig. Methylalkohol gut neutral aus und titriert Filterinhalt nebst Filter nach Auflösung in 70—80° heißem Wasser mit $\frac{1}{2}$ n- bis $\frac{1}{5}$ n-Natronlauge gegen Phenolphthalein.

1 ccm n-Natronlauge = 0,18816 g Weinstein = 0,07455 g KCl usw.

Herstellung des Fallungsreagens. Man löst 20 g Weinsäure und 5 g Natriumazetat in 500 ccm Wasser und füllt mit 100%ig. Methylalkohol auf 1 l auf. Dieses Reagens scheidet bei Temperaturen über 10° C kein Natriumbitartrat aus. Es dient auch zum qualitativen Nachweis von Kaliumsalzen.

Der Natriumgehalt wird in der Regel, falls überhaupt erforderlich, als Differenz bestimmt.

f) Ammoniak (Ammoniums Salze)*.

10 g Substanz werden in 200 ccm-Meßkolben in Wasser gelöst, durch 10%ig. Schwefelsäure zersetzt und mit 1 g gegluhter 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 40%ig. Natronlauge in eine Vorlage mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure überdestilliert. Wenn das Ammoniak völlig übergetrieben ist, wird die Schwefelsäure zurücktitriert (Methyloange).

1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure entspricht 0,0017 g NH₃.

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.

Wassergehalt^{3*}.

10—20 g Seife (möglichst so, daß 3—5 ccm Wasser erhalten werden) lockert man durch Vermischen mit gegluhtem Sand oder Bimssteinpulver und destilliert flott bei 140—150° aus einem Rundkolben mit 50—100 ccm getrocknetem Xylol. Die Xylolwasserdämpfe gehen in einen graduierten, sorgfältig mit Dichromatschwefelsäure gereinigten Destillieraufsatz über (s. Abb. 6), wobei sich das Wasser absetzt und das Xylol kontinuierlich destilliert. Nach klarer Schichtentrennung kann man die Wassermenge ablesen und auf Prozent umrechnen. Ein Alkoholgehalt der Seife macht die Bestimmung ungenau.

¹ WINKEL u. MASS: Angew. Chem. 1936, S. 827.

² DAUBNER: Angew. Chem. 1936, S. 830.

³ Vgl. a. S. 136 Wasserbestimmung in Fetten und Ölen.

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 ausgegluhtem 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 annähernden 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 Ätzalkalgehalt werden zweckmäßig im Erlenmeyer mit vorgelegtem Natronkalkrohr getrocknet, um die atmosphärische Kohlensäure abzuschließen.

Alkoholunlösliche (anorganische und nichtflüchtige organische) Nebenbestandteile*.

Qualitativer Nachweis. 1—2 g Seife werden mit etwa 50 ccm absolutem Alkohol unter Rückfluß und wiederholtem Schütteln gekocht. Nach volliger Auflösung der Seife bleiben Kochsalz, Karbonate, Glaubersalz, Wasserglas, Sand, Talkum, Stärke, Dextrin, Eiweißkörper u. dgl. als Rückstand; geringe Mengen eines solchen Rückstandes sind nicht als Fullstoffe anzusehen, sondern können 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 mit absolutem Alkohol gekocht. Evtl. 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 od. dgl. zu benutzen. Filterhulsen 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 bis 105° nichtflüchtige organische, alkoholunlösliche Nebenbestandteile). Durch Veraschen erhält man dann die Menge der anorganischen Nebenbestandteile. Die Differenz beider Werte ergibt die Menge der organischen nichtflüchtigen, alkoholunlöslichen Nebenbestandteile.

Sollen die anorganischen Nebenbestandteile direkt in der Seife bestimmt werden, so verfährt man nach folgender Vorschrift.

Anorganische Nebenbestandteile*.

Die anorganischen Nebenbestandteile können außer nach obiger Vorschrift auch durch direkte Aschenbestimmung in der Seife ermittelt werden:

Etwa 5 g Seife werden wie folgt vorsichtig verascht: 3—5 g Seife werden im Platin-, Nickel- oder Porzellantiegel allmählich abgeschwält, bis ein kohliges Rückstand bleibt, dann wird völlig verascht und gewogen. Schwer verbrennliche Kohle verascht sich leicht nach Befeuchten mit Wasserstoffsperoxyd oder durch kurzes Gluhen 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 kohligen 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 freien und gebundenen Alkalis vermindert und stellt annähernd die Gesamtmenge der anorganischen Nebenbestandteile (Fullstoffe) dar.

Es ist zu berücksichtigen, daß kristallwasserhaltige anorganische Salze (Glaubersalz, auch Wasserglas u. dgl.) in der Asche völlig wasserfrei erscheinen, bei der

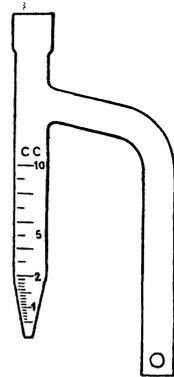


Abb 6
Destillieraufsatz
für die Wasser-
bestimmung

Wasserbestimmung aber unter Umständen nicht ihr ganzes Wasser abgeben. Die experimentell ermittelten Prozentgehalte Reinseife, Asche (evtl. auch organische Füllmittel) sowie Wassergehalt können sich daher bei Anwesenheit von Wasserglas u. dgl. nicht unbedingt zu 100 ergänzen, wie häufig angegeben wird.

Trennung der wasserunlöslichen und wasserlöslichen anorganischen Nebenbestandteile*.

Die nach vorstehendem Verfahren 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. o.) mit Wasser zu kochen 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, Carbonate, Sulfate, Silikate, Borax, Natriumphosphat, Sauerstoffmittel u. a.) benutzt werden; gewöhnlich jedoch wird die Bestimmung an besonderen Einwaagen der Seife selbst vorgenommen.

Chloride* (vornehmlich Natrium- und Kaliumchlorid).

Das salpetersaure Sauerwasser¹ oder die in Salpetersäure gelöste Asche² wird nach einer der bekanntesten anorganischen Bestimmungsmethoden des Chlors behandelt (s. d.).

Gegeben:

e = Einwaage,

a = verbr. cem $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung.

Berechnet:

$$\% \text{ Chlorid} = \frac{0,585 a}{e}, \text{ ber. als NaCl,}$$

$$\text{bzw.} = \frac{0,745 a}{e}, \text{ ber. als KCl.}$$

Wasserglas*.

Qualitativer Nachweis. Eine Probe Seife wird in gerade ausreichender Menge Wasser gelöst und evtl. heiß filtriert. Das Filtrat wird nach und nach mit 25%ig. Salzsäure versetzt und ausgeathert. Bei Anwesenheit von Wasserglas scheiden sich charakteristische Flocken frisch gefallter 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 versetzt und ausgeathert. Das abgezogene Sauerwasser wird eingedampft, der Rückstand bei 120° vorsichtig getrocknet, nochmals mit Salzsäure aufgenommen, wieder eingedampft, darauf mit heißem Wasser aufgenommen und durch ein aschefreies Filter filtriert. Die Asche stellt die abgeschiedene Kieselsäure (als SiO₂) dar.

¹ Die Seife wird wie bei der Abscheidung der Gesamtfettsäuren zersetzt, jedoch mit verdünnter Salpetersäure.

² Vgl. „Anorganische Nebenbestandteile“.

Gefunden:

e = Einwaage,
 a = Aschenmenge (SiO_2).

Berechnet:

$$\% \text{ Trockenes Natronwasserglas } (\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9) = \frac{125,7 a}{e},$$

$$\% \text{ Trockenes Kaliwasserglas } (\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9) = \frac{139 a}{e},$$

$$\% \text{ Normalwasserglas}^1 = \frac{392 a}{e}.$$

Borate* (meist als Borax oder Natriumperborat).

Qualitativer Nachweis. Die Asche von etwa 5 g Seife wird in verdünnter Salzsäure gelöst; mit der Salzsäurelösung wird ein Streifen Kurkumpapier befeuchtet und bei 60—70° getrocknet. Waren Borate zugegen, so färbt sich das gelbe Papier rotlich oder orangefarben und beim Betupfen mit 0,2%ig. Natriumkarbonatlösung blau. Rotbraune, rotviolette bis bläuliche Färbungen nach dem Betupfen lassen Zweifel zu; dann ist die folgende Flammenprobe ausschlaggebend: Eine Probe der Asche wird mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure und etwas Alkohol versetzt. Der Alkohol wird angezündet und brennt mit grüner Flamme ab, wenn Borsäure zugegen und durch Schwefelsäure frei gemacht worden ist.

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 zum Verjagen der Kohlensäure kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler gekocht werden. Nach dem Neutralisieren mit $\frac{1}{2}$ n-Kali- oder Natronlauge (Methylorange) und Zusatz von 20 ccm neutralisiertem Glycerin wird die Lösung mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge bis zur Rotfärbung titriert (Phenolphthalein). Entfarbt sich die überneutralisierte Lösung auf Zusatz weiterer 10 ccm Glycerin, so wird sie nochmals mit der Lauge titriert usw., bis ein scharfer Umschlag in Rot und nach Glycerinzusatz keine Entfärbung mehr eintritt.

In gleicher Weise ist ein Blindversuch auszuführen.

Gegeben:

e = Einwaage Seife,
 a = Verbrauch an ccm $\frac{1}{10}$ n-Lauge (vom ersten Glycerinzusatz an gerechnet).

Berechnet:

$$\% \text{ Borsäure} = \frac{0,35 \times a}{e}, \text{ ber. als } \text{B}_2\text{O}_3.$$

Sulfate*.

Diese werden im salz- oder salpetersauren Sauerwasser der Seife oder in einem Teil des Auszuges der wasserlöslichen anorganischen Bestandteile in üblicher Weise mit Chlorbarium bestimmt.

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 Eisessig zersetzt. Das quantitativ von den Fettsäuren abgetrennte Sauerwasser einschließlich Waschwasser wird im 250 ccm-Meßkolben schwach alkalisch gemacht und mit 10%ig. basischer Bleiazetatlösung² versetzt, bis nichts mehr

¹ Flüssiges Wasserglas vom spez. Gew. 1,346 („38° Bé“ mit 7,7% Na_2O und 25,5% SiO_2).

² 10%ig. Bleiazetatlösung wird 1 St. mit überschüssiger Bleiglatte gekocht und heiß filtriert.

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 die gesondert bestimmte Menge in folgender Weise berücksichtigt:

0,01084 g Rohrzucker (d. i. 0,01142 g Invertzucker) entsprechen 1 ccm HEHNERscher Bichromatlösung bzw. 152,1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung. Die errechnete, auf die Oxydation des Rohrzuckers entfallende Bichromatmenge wird von dem Gesamtverbrauch an Bichromatlösung abgezogen. Der Rest entspricht dem Glycerin-gehalt 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 und der 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 oder seiner abgekühlten wässrigen Aufkochung mit Jodlösung.

Quantitative Bestimmung. 5–10 g Seife werden mit 60–80 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ n-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 6%ig. 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 oder 60 ccm Alkohol unter Umrühren versetzt. Die abgesetzte Stärke wird durch ein getrocknetes, tariertes Filter filtriert und mit 50%ig. 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. Evtl. (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) Rohrzucker (Saccharose).

5–10 g Seife werden mit Salzsäure zersetzt; das abgetrennte Sauerwasser einschließlich Waschwasser wird 15 Min. gekocht und nach dem Abkühlen neutralisiert. Der gebildete Invertzucker wird nach den bekannten Methoden der Fachliteratur durch Reduktion von Kupferlösung bestimmt (s. u. FEHLINGSche Lösung, S. 15).

Leichtflüchtige organische Nebenbestandteile*.

Diese Stoffe lassen sich leicht mit Wasserdampf in folgender Weise abtreiben:

Mindestens 30–40 g Seife werden möglichst in 150 ccm Wasser gelöst, mit geringem Überschuß verdünnter Schwefelsäure zersetzt und nach Zusatz von Bimsstein destilliert (evtl. auch durch regelrechte Wasserdampfdestillation). Das Destillat wird in einer graduierten Vorlage, wenn möglich im graduierten Scheidetrichter, aufgefangen, dessen Hals und Hahnende verjüngt und graduiert sind. Aus dem Vol. der wasserunlöslichen Schichten und ihren spez. Gew. läßt sich die Gesamtmenge der mit Wasserdampf flüchtigen, wasserunlöslichen organischen Bestandteile feststellen. Die Natur dieser Stoffe ergibt sich durch weitere Untersuchung (s. u. organische Lösungsmittel).

Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, Titer, Fließ- und Tropfpunkt, Trübungspunkt, Spinntemperatur*.

Schmelzpunkt (Schm.P.)*. Bei Fett- und Fettsäuregemischen kann nicht von einem scharfen Schmelzpunkt gesprochen werden; der sog. Schmelzpunkt, wie er praktisch bestimmt wird, kennzeichnet hier vielmehr 1. das Flüssigwerden (Fließen) und 2. das vollige Klarwerden. Für viele technische Zwecke genügt die annähernde Bestimmung des erstgenannten Punktes, des Flüssigwerdens, in Form einer Schmelzpunktbestimmung im Glasröhrchen, des sog. „Steigschmelzpunktes“. Bei genaueren Untersuchungen sind dagegen beide Punkte (Flüssigwerden und Klarwerden) im U-Röhrchen von bestimmten Ausmaßen mit möglichster Genauigkeit bis auf Zehntelgrade zu bestimmen. Die so ermittelten Schmelzpunkte werden als Fließschmelzpunkt und Klarschmelzpunkt bezeichnet.

Vor der Bestimmung des Schmelzpunktes sind die Fette bei maßgebenden Prüfungen 24 Std. (sonst unter Angabe 1 Std.) in Eis oder in einem kühlen Raum unter 10° erstarren zu lassen. Bei Fettsäuren genügt eine Erstarrungszeit von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Std. Falls ein Fett oder eine Fettsäure nicht wasserfrei ist und nicht völlig klar schmilzt, muß es vorher mit entwässertem Natriumsulfat oder wenig geglühter Kieselgur geschmolzen, durchgerührt und filtriert werden.

a) Steigschmelzpunkt. Man verwendet dünnwandige, beiderseits offene Glasröhrchen von 50—80 mm Länge und 1,0—1,2 mm gleichmäßiger lichter Weite. Das eine Ende des Röhrchens beschickt man mit einem Fettsäulchen von etwa 1 cm Länge, befestigt das Röhrchen mit einem Gummiring so am Thermometer, daß das Fettsäulchen sich in der Höhe der Quecksilberkugel befindet, taucht das Thermometer mit dem Röhrchen so tief in das zur Erwärmung bestimmte Wasserbad od. dgl., daß das untere, mit dem Fettsäulchen beschickte Ende des Röhrchens sich 4 cm unter der Wasseroberfläche befindet und erwärmt unter Rühren das Heizbad (Becherglas, weites Probierrohr mit Rührer od. dgl.) langsam und stetig. Als Steigschmelzpunkt wird diejenige Temperatur bezeichnet, bei der das Fettsäulchen vom Wasser in die Höhe geschoben wird.

b) Fließschmelzpunkt und Klarschmelzpunkt. Man verwendet U-förmige Glasröhrchen von 1,4—1,5 mm lichter Weite und 0,15 bis 0,20 mm Wandstärke, mit einem Abstand der beiden Schenkel von etwa 5 mm und den Schenkellängen von etwa 60 und 80 mm. Den längeren Schenkel des Röhrchens beschickt man, etwa 1 cm oberhalb seiner Biegung, mit einem etwa 1 cm langen Fettsäulchen. Man sticht zur Einfüllung fester Fette das Röhrchen an verschiedenen Stellen des Fettes ein und schiebt es dann mit einem Metallstift an die vorgeschriebene Stelle. Nun befestigt man das Röhrchen mit einem Gummiring so an das Thermometer, daß der U-Bogen mit dem unteren Ende der Quecksilberkugel abschneidet, bringt in ein Heizbad, das ein allmahliches und gleichmäßiges Erwärmen gewährleistet (z. B. zwei ineinandergestellte Bechergläser mit Wasser od. a.), erwärmt langsam und beobachtet bei guter Beleuchtung gegen dunkeln Hintergrund mit der Lupe. Als Fließschmelzpunkt wird diejenige Temperatur angesehen, bei der man die Abwärts-

bewegung des Fettsaulchens mit bloßem Auge wahrnehmen kann. Als Klarschmelzpunkt gilt die Temperatur, bei der das stark beleuchtete Fett keine Trübung mehr erkennen läßt.

Erstarrungspunkt (Erst.P.)*. Man filtriert das Fett oder die Fettsäuren durch ein trockenes doppeltes Filter in ein sog. SHUKOFF-Kölbchen, bis dieses fast vollgefüllt ist. Das Kölbchen ist ein WEINHOLD-Gefaß mit Vakuummantel, gewöhnlich auch als DEWAR-Gefaß bezeichnet (s. Abb. 7). Mit einem festschließenden Kork wird das Thermometer (zweckmäßig ein ANSCHÜTZ-Thermometer mit einem Skalenbereich von 10—60°, in $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{10}^\circ$ geteilt) so befestigt, daß die Kugel in die Mitte des Gefäßes kommt. Man läßt das geschmolzene Fett auf etwa 5° über dem erwarteten Erstarrungspunkt 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.

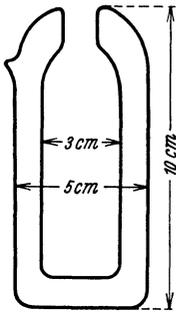


Abb. 7.
SHUKOFF-Kölbchen.

Titer*. Unter dem „Titer“ einer Fettsäure versteht man den nach SHUKOFF bestimmten Erstarrungspunkt der abgeschiedenen, wasserunlöslichen Fettsäuren. Die Prüfung selbst bezeichnet man gewöhnlich als „Titertest“. Die Fettsäuren aus Seifen werden in üblicher Weise frei gemacht. Fette müssen vorher verseift werden, indem man 50—100 g Fett durch einstündiges Kochen mit etwa 40—80 ccm 50%ig. Kalilauge unter Zusatz von 25 ccm Alkohol in einer Porzellanschale verseift.

Nach dem 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 wässrige Schicht mit einem Heber ab, wäscht die Fettsäuren mit heißem Wasser mineralsäurefrei, filtriert sie am besten gleich in den SHUKOFF-Kolben, den man in einen erwärmten Trockenschrank stellt, und prüft sie auf den Erstarrungspunkt wie oben beschrieben. Es ist wesentlich, daß die Fette vollständig verseift und wasserfrei sind.

Fließpunkt und Tropfpunkt*. Der Fließpunkt eines Fettes ist die Temperatur, bei der eine an der Quecksilberkugel des Thermometers befestigte, bestimmte Substanzmenge eine deutliche Kuppe am unteren Ende des Aufnahmegläschens bildet. Der Tropfpunkt ist die Temperatur, bei der der erste Tropfen des schmelzenden Fettes von dem Aufnahmegläschen abfällt, und liegt in der Regel durchschnittlich 1° höher als der Schmelzpunkt. Für maßgebende Bestimmungen ist der Tropfpunktapparat nach UBBELOHDE zu verwenden. (Naheres s. Deutsche Einheitsmethoden Wizöff.)

Trübungspunkt (Trübungstemperatur) (Tr.P.)*. Unter Trübungspunkt versteht man die Temperatur, bei der sich unter konventionellen Bedingungen bei Abkühlung einer Seifenlösung die erste Trübung (Wolken, Schleier) der Seifenlösung zeigt. Aus diesem Punkt soll auf die Eignung einer Seife für textiltechnische Zwecke (insbesondere

auf die Möglichkeit der Ausscheidung von Seifenpartikelchen im Textilgut) geschlossen werden. Man löst so viel Seife in z. B. 1 l zuvor ausgekochtem und kohlenstoffsaurem dest. Wasser, daß eine Seifenlösung mit etwa 0,5% Fettsäure entsteht (also z. B. 8—8,5 g Marseillerseife mit einem Fettsäuregehalt von 60—62% zu 1 l) und erhitzt auf 100°. Nun läßt man die Seifenlösung mit auf dem Boden des Kolbens ruhendem Thermometer auf einer eisernen Platte ruhig erkalten und beobachtet die Flüssigkeitsschicht um die Quecksilberkugel herum. Das erste deutliche Auftreten einer Trübung am Boden des Kolbens, in der Umgebung der Thermometerkugel, wird als Trübungspunkt bezeichnet. Dieser wird in Intervallen von 1—2° angegeben, z. B. Trübungspunkt 32—33° oder 32—34°.

Spinntemperatur (Sp.T.). Unter Spinntemperatur versteht man die Temperatur, bei der eine erkaltende Seifenlösung unter konventionellen Bedingungen zahflüssig und fadenziehend wird, d. h. zu „spinnen“ beginnt. Es wird damit die Feststellung bezweckt, ob Seifenlösungen (besonders solche von Walkseifen) noch bei gewünscht hoher Temperatur zahflüssig bleiben, bzw. spinnen. Man löst ohne Überhitzung 10 g Seife in 100 ccm dest. Wasser, läßt in kaltem Wasserbade allmählich abkühlen und beobachtet, bei welcher Temperatur mit dem Thermometer Seifenfäden herausgezogen werden können. Die Ergebnisse werden in Intervallen von 1—2° angegeben, z. B. Spinntemperatur 40—41° oder 40—42°.

Waschwirkung der Seife.

Die praktische Eignung einer Seife für bestimmte Zwecke ist aus der chemischen Zusammensetzung nur zum Teil zu erkennen. Man greift in der Praxis deshalb vielfach zu den sog. technischen Versuchen, die den jeweiligen Betriebsverhältnissen möglichst angepaßt sind. Insbesondere gilt dies für die Waschwirkung der Seife oder der Waschmittel, nachdem hier auch die physikalischen Prüfungen (Oberflächenspannung, Viskosität, Schaumvermögen¹ u. dgl. m.) zu keinem allgemeingültigen Ergebnis geführt haben. Die Schwierigkeit derartiger technischer Versuche, speziell der technischen Waschversuche, liegt darin, daß es kaum möglich ist, sämtliche Arbeitsbedingungen der Praxis laboratoriumsmaäßig nachzubilden bzw. zu berücksichtigen.

Praktische Waschversuche. Bei der Schwierigkeit, aus den analytischen Befunden heraus den praktischen Nutzungs- bzw. Washwert von Waschmitteln abzuleiten, hat man sich seit langem bemüht, diesen Washwert durch empirische Waschversuche zu ermitteln oder zu kontrollieren. Dabei hat HEERMANN mit seiner künstlichen Indigo-Kolloid-Anschmutzung erstmalig den Gedanken der „künstlichen Anschmutzung“ planmäßig durchgeführt und angewandt². Inzwischen sind zahlreiche andere Vorschläge gemacht worden, die aber sämtlich nicht restlos

¹ Einfache Methode für Bestimmung des Schaumvermögens. *Melliand Textilber.* 1937, S. 812.

² HEERMANN: Schema zur Bestimmung der Wasch- und Reinigungswirkung, von Waschmitteln. *Mitt. Staatl. Mater.* 1921, S. 65; *Melliand Textilber.* 1921, S. 37, 61.

befriedigten. In neuerer Zeit hat der Verein Deutscher Ingenieure (VDI) im Verein mit dem Staatlichen Materialprüfungsamt ein neues Anschmutzungsmittel in Vorschlag gebracht, das heute als Normverfahren angesehen werden kann¹.

Stoff und Stoffstreifen. Man bereitet sich Stoffstreifen von $10,5 \times 14,8$ cm (DIN A 6) aus gleichmäßigem, gebleichtem Baumwollgewebe (Leinwandbindung, Gewicht nach dem Entschlichten = 150 g je Quadratmeter, Fadendichte der Kette = 358 Fd/10 cm), das vorher mit Diastafor od. dgl. entschlichtet und getrocknet worden ist.

Künstliche Anschmutzung. Als Grundstoff der künstlichen Anschmutzung dient die unter dem Namen „Pelikan Perlusche“ der Firma Günther Wagner, Hannover, bekannte Zeichentusche in 1%ig. wässriger Lösung. Die Versuchsstreifen (s. o.) werden in dieser Lösung wie folgt getränkt. Man bedient sich zweier Gummwalzen von einer Wringmaschine, von denen die untere mit Verbandgaze in einer Stärke von rund 5 mm gleichmäßig umwickelt ist und in die Anschmutzungsflüssigkeit eintaucht. Bei der Umdrehung der Walze saugt sich der Gazebelag voll Flüssigkeit und gibt gleichzeitig einen Teil an den zwischen den zwei Walzen durchlaufenden Stoffstreifen ab. Die obere Gummwalze drückt den Stoffstreifen gleichmäßig aus. Jeder Streifen wird so 3mal durch die Walzen geschickt und dann zum Trocknen an Holzklammern aufgehängt. Schließlich können die Streifen noch mit einer weiteren Zwischentrocknung in eine Lösung getaucht werden, die je 20 g helles Mineralöl und Pflanzenöl im Liter Benzin enthält (fetthaltige Anschmutzung).

Waschprozeß. Die angeschmutzten und wiedergetrockneten Stoffstreifen (s. o.) werden, ohne vorgeätzt zu werden, in der 40fachen Flottenmenge (vom Stoffgewicht) in der Weise gewaschen, daß die Streifen zunächst 10 Min. in der Lösung der zu prüfenden Waschmittel bei Zimmerwärme eingeweicht, dann während der nächsten 15 Min. allmählich zum Kochen erhitzt und 15 Min. lang unter häufigerem Umrühren und unter Ersatz des verdampfenden Wassers weiter gekocht werden. Schließlich werden die Streifen 10mal mit der Hand gut ausgedrückt (wobei nach jedesmaligem Ausdrücken wieder ein Eintauchen in die Waschlauge erfolgt), 2mal im heißen und 1mal in kaltem dest. Wasser gespült und zum Trocknen aufgehängt. Die sich dabei ergebende Reinheit der Streifen wird dann nach dem Weißgehalt wie folgt bewertet.

Die Reinigungs- oder Waschwirkung (W) wird durch Messung des Weißgehaltes von mindestens 5—10 Versuchsstreifen vor und nach dem Waschen mit Hilfe des PULFRICH-Photometers von ZEISS ermittelt. Beträgt der Weißgehalt vor dem Waschen = A , derjenige nach dem Waschen = E , so beträgt die Waschwirkung $W = E - A$. Beispiel: Weißgehalt vor dem Waschen = 20%, Weißgehalt nach dem Waschen = 60%, Reinigungs- oder Waschwirkung demnach = 40%. Die Waschwirkung entspricht also der Weißgehaltszunahme durch das Waschen.

¹ Reichskuratorium für Wirtschaftlichkeit, RKW-Veröffentlichung Nr. 96. Leistungsprüfung von Waschmaschinen, Waschverfahren und Waschmitteln Berlin NW 7: Vertrieb VDI-Verlag 1934.

Reinigungsmaß oder Reinheitsgrad (R). Die Weißgehaltszunahme W kann man aber zur Beurteilung der Güte eines Waschmittels bzw. Waschganges in Beziehung bringen zur Weißgehaltszunahme bis zur vollkommenen Reinigung (d. h. bis zum Weißgehalt der Neuware, wie er vor der Anschmutzung bestand), wobei die vollkommene Reinigung mit der Zahl 1,00 ausgedrückt werden soll und nicht mit der Zahl 100 (um Verwechslungen mit dem Wert W zu vermeiden). Betragt der Weißgehalt der Neuware (vor der Anschmutzung) $=N$, derjenige vor dem Waschen $=A$ und nach dem Waschen $=E$, so betragt der Reinheitsgrad $R = \frac{E-A}{N-A}$. Beispiel: Weißgehalt der Neuware vor der Anschmutzung $=66\%$, Weißgehalt nach der Anschmutzung vor dem Waschen $=20\%$, Weißgehalt nach dem Waschen $=60\%$. Der Reinheitsgrad R ist dann $\frac{60-20}{66-20} = 0,87$.

Die Werte für R sollen wie folgt bewertet werden: Über 0,85 = sehr gut, 0,80—0,85 = gut, 0,75—0,80 = genügend, 0,70—0,75 = mäßig, 0,65 bis 0,70 = ungenügend, 0,60—0,65 = schlecht, unter 0,60 = sehr schlecht.

Wie bei allen derartigen Versuchen ist möglichst weitgehende Übereinstimmung aller Arbeits- und Versuchsbedingungen und volle Gleichmäßigkeit aller Hilfsstoffe (Stoff, Trankung, Waschbehandlung usw.) erforderlich. Der VDI hat noch bestimmte Vorsichtsmaßregeln aufgestellt. Die Versuchsstreifen sollen 3 Tage bis 8 Wochen nach ihrer erfolgten Anschmutzung verwendet werden (nicht vor 3 Tagen und nicht nach 2 Monaten). Die Streifen sind in durchsichtigen Papierbeuteln aufzubewahren. Das Trocknen erfolgt an Holzklammern. Für jeden Waschversuch sind mindestens 10 Stoffstreifen zu verwenden, und alle sind auf Weißgehalt zu untersuchen; aus den Werten ist das Mittel zu ziehen. Die zu waschenden Streifen sind gleichmäßig auf die mitgewaschene Fullwasche (Fullgut) zu verteilen. Als Fullgut kann leicht angeschmutzte Wasche (z. B. Handtücher, nicht aber fetthaltige Küchenwasche od. dgl.) verwendet werden. Jeder Versuch ist 3—4mal unter gleichen Bedingungen auszuführen.

Seifenpulver.

Seifenpulver werden im allgemeinen wie die Seifen untersucht; im besonderen ist bei ihnen häufig die Prüfung auf aktiven Sauerstoff und Sodagehalt nötig.

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 Reagenzglas) mit peroxydfreiem Äther, tropft wenig verdünnte Kaliumbichromatlösung hinzu und rührt die beiden oberen Schichten vorsichtig durch. Bei Gegenwart sauerstoffentwickelnder Substanzen wird der Äther durch Überchromsäure blau gefärbt.

Persulfate geben die vorstehende Reaktion nicht; sie werden im filtrierten Sauerwasser einer mit Salzsäure zersetzten Pulverprobe durch Jodzink-Starke-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 des aktiven Sauerstoffs*.

a) Bei persulfatfreien Seifenpulvern: 0,2 g Substanz werden in wässriger Lösung mit 10 cm 20%ig. Schwefelsäure und 5 cm Tetrachlorkohlenstoff vorsichtig im Scheidetrichter umgeschwenkt. Das Sauerwasser wird nach dem Ablassen des Tetra (unten!) nochmals mit Tetra umgeschwenkt, abgetrennt und in einen

Jodzählkolben gespült, worin es nach Zusatz von 2 g Jodkalium $\frac{1}{2}$ Std. unter Verschuß stehen bleibt. Das freigewordene Jod wird mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung in bekannter Weise zurückeritriert.

1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung entspricht 0,8 mg akt. Sauerstoff (O) oder 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 die Fettsäuren abgeschieden. Die ganze Flüssigkeit wird in einen Jodzählkolben übergeführt, mit etwa 10 ccm Chloroform, dann mit Wasser nachgespült und durchgeschüttelt; sollte das Sauerwasser durch suspendierte Fettsäuren getrübt sein, so wird der Kolbeninhalt mit reiner Kieselerde geschüttelt. Unter Umschwenken wird nun so lange mit $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung titriert, bis die wässrige Flüssigkeit dauernd rosafarben bleibt. Mit 10 ccm Ferroammoniumsulfatlösung wird ein Blindversuch angestellt.

Gegeben:

e = Einwaage,

a = verbr. ccm $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung beim Hauptversuch,

b = verbr. ccm $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung beim Blindversuch.

Berechnet:

$$\% \text{ akt. Sauerstoff (O)} = \frac{0,08 \cdot (a-b)}{e}$$

$$\% \text{ Persulfat } (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) = \frac{1,195 \cdot (a-b)}{e}$$

Annähernde Sodabestimmung in Seifenpulver*. 2–4 g Seifenpulver werden in wässriger Lösung mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure titriert (Methylorange), wobei sich Soda, Seife und Wasserglas umsetzen. Unter Annahme eines mittleren Molekulargewichtes der Fettsäuren von 300 entspricht:

$$\begin{array}{ll} 1\% \text{ Fettsäuren} & 0,18\% \text{ Na}_2\text{CO}_3, \\ 1\% \text{ Wasserglas (Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9) & 0,35\% \text{ Na}_2\text{CO}_3. \end{array}$$

Gegeben:

e = Einwaage,

a = verbr. ccm $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure,

b % = Fettsäuregehalt, ber. als Na_2CO_3 ,

c % = Wasserglasgehalt, ber. als Na_2CO_3 .

Berechnet:

$$\% \text{ Soda} = \frac{2,65 a}{e} - (b + c), \text{ ber. als } \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

Bei Gegenwart von Perborat ist zu berücksichtigen, daß 1 % aktiver Sauerstoff empirisch 3,59 % Natriumkarbonat entspricht (theoretisch 3,31 %).

Türkischrotöl* (sowie rotölartige sulfonierte Öle).

Die Deutschen Einheitsmethoden Wizöff¹ für Türkischrotöle (auch schlechtweg „Rotöle“ genannt) gelten nur für solche sulfonierte Öle, deren organisch gebundene Schwefelsäure durch Kochen mit Salzsäure leicht und vollständig abspaltbar ist. Der Fettsäuregehalt und Sulfonierungsgrad (an Fettsäure gebundene Schwefelsäure) sind die wichtigsten Bewertungsfaktoren für sulfonierte Öle.

Qualitative Prüfung auf Sulfonierung*. Man löst 2 g der Probe in etwa 20 ccm absolutem Alkohol (wenn darn unlöslich, so in Alkohol-Äthermischung), filtriert von den ausgefallenen anorganischen Salzen ab, verdampft das Filtrat zur Trockne, kocht den Rückstand mit der doppelten Menge konz. Salzsäure 1,19,

¹ Untersuchung von Türkischrotölen und türkischrotölartigen Produkten. Nachtrag zu den „Einheitlichen Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie“ der „Wizöff“. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft 1932.

bis das Fett klar abgeschieden ist (s. w. u. Fettsäurebestimmung), filtriert durch angefeuchtetes Filter vom Fett ab und prüft das saure Filtrat in bekannter Weise mit Chlorbarium auf Schwefelsäuregehalt. Ist Schwefelsäure nachgewiesen, so kann ein sulfoniertes Produkt oder eine Mischung mit solchem vorliegen. Es können aber auch organische Sulfate ein sulfoniertes Produkt vortauschen.

1. Wasserbestimmung*. Der Wassergehalt wird in üblicher Weise nach dem Destillationsverfahren bestimmt (s. u. Seifen S. 160). In nicht neutralisierten, d. h. noch mineral-sauren sulfonierten Produkten kann der Wassergehalt nach diesem Verfahren aber nicht bestimmt werden.

2. Fettsäurebestimmung*. a) Ätherextraktmethode* (genaues Verfahren). Nach diesem exakten Verfahren bestimmt man die in freier, veresterter oder verseifeter Form vorhandenen Fettsäuren (abzüglich der unverseifbaren organischen Substanzen). S. a. w. u. Gesamtfettbestimmung unter 2b.

Man wagt im Mittel 6—8 g der Probe (bei „50% handelsüblichem Öl“ 8 g, bei „100% handelsüblichem Öl“ 4—5 g der Probe) in einen mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehenen Extraktionskolben ein, löst in 25 ccm Wasser und kocht mit 50 ccm Salzsäure 1,19 über kleiner Flamme auf einem Drahtnetz unter aufgesetztem Rückflußkühler und unter Zugabe von Siedesteinchen bis das Fett völlig klar abgeschieden ist, mindestens aber 1 Std. Nach dem Abkühlen überführt man den Kolbeninhalt mit wenig Wasser und Äther quantitativ in einen Scheidetrichter, zieht das klare Sauerwasser nach Trennung beider Schichten in einen zweiten Scheidetrichter ab, schüttelt 2mal mit je 25 ccm Äther aus, vereinigt die ätherischen Auszüge und wäscht sie mehrmals mit je 20 ccm sulfatfreier (!) 10%ig. Kochsalzlösung, bis sie gegen Methylorange mineral-säurefrei sind. Die vereinigten Säure- und Waschwässer dienen zur Bestimmung der Gesamtschwefelsäure (s. w. u. 3a). Treten bei dieser Behandlung Emulsionen auf, oder scheiden sich beim Ansäuern der Waschwässer mit Salzsäure wieder fettartige Anteile ab, so enthält das zu untersuchende Produkt noch Sulfonsäuren. In solchen Fällen muß nach anderen Vorschriften verfahren werden.

Man führt nun die ätherische Lösung quantitativ in einen Extraktionskolben über, destilliert die Hauptmenge Äther auf dem Wasserbade ab und kocht den Rückstand $\frac{1}{2}$ Std. mit 50 ccm alkoholischer n-Kalilauge (Siedesteinchen, Rückflußkühler). Falls nur auf dem Wasserbade verseift werden soll, so muß der Kolben tief genug in das stark kochende Wasser getaucht werden. Von der erhaltenen alkoholischen Seifenlösung destilliert man die Hauptmenge Alkohol (etwa 30 ccm) ab, spült den Rückstand mit 50 ccm Wasser in einen Scheidetrichter und äthert in bekannter Weise zur Entfernung der unverseifbaren organischen Bestandteile aus, das erstemal mit 50, dann zweimal mit je 25 ccm Äther. Mit dreimal je 20 ccm Wasser wäscht man wieder aus den vereinigten ätherischen Auszügen die mitgelösten geringen Seifenmengen heraus und bringt die Waschwässer zur Hauptseifenmenge. Wenn sich die Schichten beim Ausäthern und Nachwaschen nicht glatt absetzen, so laßt man einige Kubikzentimeter Alkohol an der Wandung des Scheidetrichters herabfließen.

Nun dampft man die Seifenlösung zur Vertreibung des Alkohols ein, löst den Rückstand in Wasser, erwärmt unter häufigerem Umschwenken mit 65 ccm n-Salzsäure etwa 10 Min. auf 50° C (nicht länger und nicht

starker erwärmen), spült das Zersetzungsgemisch mit den abgeschiedenen Fettsäuren nach dem Erkalten mit etwa 50 ccm Äther quantitativ in einen Scheidetrichter über und extrahiert das abgezogene Säurewasser noch zweimal mit je 25 ccm Äther. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mehrmals mit je 20 ccm sulfatfreier 10%ig. Kochsalzlösung gegen Methylorange mineralsäurefrei gewaschen und unter Nachspülen mit Äther in einen Erlenmeyerkolben mit etwa 5 g entwässertem Natriumsulfat gegossen. Nach etwa 1 Std. ist die öfter umzuschwenkende Ätherschicht entwässert und wird durch ein trockenes Filter in einen weithalsigen, gewogenen Kolben filtriert. Kolben und Filter werden mit ebenso getrocknetem Äther fettfrei gewaschen. Aus der ätherischen Fettlösung destilliert man den Äther auf dem Wasserbade ab, zuletzt unter Mitverwendung von Handblasebalg oder Föhn, trocknet den Rückstand 1 Std. im Trockenschrank bei etwa 100—105°, läßt erkalten und wägt. Von einem wiederholten Trocknen bis zur Gewichtskonstanz ist abzusehen. Die so ermittelte Fettsäuremenge wird auf Prozentgehalt umgerechnet.

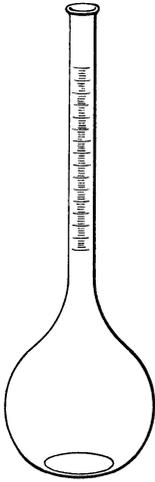


Abb. 8
BUCHNERScher Fettsäurebestimmungskolben

b) Gesamtfett volumetrisch* (abgekürztes, technisches Verfahren). Auf einfache, aber für die Praxis meist hinreichend genaue Weise kann man in Ermangelung besonderer chemischer Einrichtungen und zwecks Zeitersparnis den Gesamtfettgehalt (einschließlich der unverseifbaren Substanzen) eines Rotöls nach folgendem Verfahren volumetrisch bestimmen (s. a. u. Seife „Sapometer“).

Man wägt in einem 100 ccm-Becherglas genau 10 g hochprozentiges oder genau 20 g niedrigprozentiges Rotöl ab, erwärmt mit 25 ccm Wasser bis zur erfolgten Lösung, führt unter ausreichendem Nachwaschen quantitativ in einen BUCHNERSchen Fettsäurebestimmungskolben über, versetzt mit 50 ccm Salzsäure 1,19 und kocht über kleiner Flamme so lange (mindestens aber 1 Std.), bis sich das Fett klar abgeschieden hat (s. Abb. 8). Durch Auffüllen mit konz. etwa 100° heißer Kochsalzlösung wird die Fettschicht in den graduierten Hals des BUCHNERSchen Kolbens gedrängt. Dann wird der Kolben bis zum Hals in ein lebhaft siedendes Wasserbad gestellt. Zuerst nach 15, darauf nach weiteren je 10 Min. wird das Vol. der Fettschicht abgelesen, bis zwei aufeinanderfolgende Ablesungen übereinstimmen. Bei genauen Untersuchungen wird das spez. Gew. des abgeschiedenen Fettes im Pyknometer bei 99° bestimmt; für die meisten Fälle der Praxis genügt die Annahme des mittleren spez. Gew. von 0,9, besonders wenn es sich um Vergleichsversuche analoger Rotöle handelt.

Berechnung.

Gegeben: e = Einwaage,
 a = ccm Gesamtfett,
 d = spez. Gew. des Gesamtfettes.

Berechnet: % Gesamtfett = $\frac{100 \times a \times d}{e}$.

Beispiel. Eingewogen: 20 g Rotöl, gefunden: 8 ccm Gesamtfett, spez. Gew. angenommen zu 0,9. Dann enthält das Öl $= 5 \times 8 \times 0,9 = 36\%$ Gesamtfett.

3. Schwefelsäurebestimmung*. Der Schwefelsäuregehalt wird stets in „% SO_3 “ berechnet, bezogen auf das untersuchte Produkt. Gewichtsanalytisch bestimmt wird der Gehalt a) als Gesamtschwefelsäure, b) als anorganisch gebundene Schwefelsäure; die c) organisch gebundene Schwefelsäure ergibt sich als Differenz $a - b$.

a) Gesamtschwefelsäure* (gewichtsanalytisch). Die Gesamtmenge oder ein aliquoter Teil der vereinigten Säure- und Waschwässer von der Fettsäurebestimmung (s. u. 2) wird wegen Methylorange mit Ammoniak neutralisiert, mit 1 ccm konz. Salzsäure 1,19 wieder schwach angesäuert und mit Wasser auf rund 400 ccm Gesamtvolumen verdünnt. Durch Fallen mit Bariumchloridlösung in der Siedehitze wird die Schwefelsäure in bekannter Weise bestimmt.

Nach GERBER und SPORLEDER¹ versagt das Wizoff-Verfahren bei hochsulfonierten Produkten. Sie bestimmen in diesen Fällen die Gesamtschwefelsäure, indem sie 3–4 g Substanz mit der gleichen Menge Bariumkarbonat (oder 1 T. Bariumkarbonat + 1 T. Bariumsuperoxyd) im Quarz-, Platin- oder Nickeltiegel mischen, dann veraschen und bis zur Entfernung des Kohlenstoffes in der Kachel glühen. Nach dem Erkalten stellt man den Tiegel in ein Becherglas, füllt bis über den Tiegelrand Wasser und 5 ccm Bromwasser (zur Oxydation etwa gebildeten Bariumsulfides) ein, gibt 15–20 ccm 30%ig. Salzsäure hinzu, kocht etwa 10 Min., läßt absetzen und filtriert das Bariumsulfat ab.

b) Anorganisch gebundene Schwefelsäure* (gewichtsanalytisch). Man mischt in einem Scheidetrichter 10 ccm gesättigte, sulfatfreie Kochsalzlösung, 10 ccm Äther und 15 ccm Amylalkohol, versetzt mit 5–7 g der zu untersuchenden Probe (deren Menge durch Zuruckwägen genau ermittelt wird) und schüttelt vorsichtig durch. Dann zieht man die klar abgesetzte Kochsalzlösung von der atherischen Schicht (die man noch dreimal mit je 10–20 ccm gesättigter Kochsalzlösung auswascht) ab, bringt die vereinigten Salzlösungen auf 250 ccm und sauert mit 1 ccm Salzsäure 1,19 an. In dieser Lösung wird die Schwefelsäure nach 3a bestimmt.

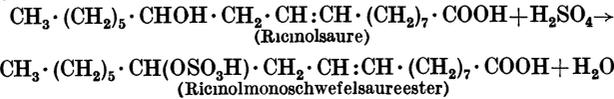
Zur Prüfung auf anorganisch gebundene Schwefelsäure übergießen GERBER und SPORLEDER¹ einige Kubikzentimeter der Probe im Reagensglas mit Butanol (nicht Äthylalkohol, wie andererseits empfohlen). Erhalt man eine klare Lösung ohne jegliche Trübung, so ist anorganische Schwefelsäure nicht vorhanden. Zur quantitativen Bestimmung löst man 10 g Substanz in 100 g Butanol, läßt den Niederschlag absetzen, filtriert ihn ab, wäscht ihn gut mit Butanol, löst ihn in Wasser und bestimmt die Schwefelsäure als Bariumsulfat (s. S. 42).

c) Organisch gebundene Schwefelsäure*. Der Gehalt an organisch gebundener Schwefelsäure berechnet sich als Differenz von Gesamtschwefelsäure (a) und anorganisch gebundener Schwefelsäure (b). $a - b =$ organisch gebundene Schwefelsäure.

d) Berechnung des Sulfonierungsgrades* Aus dem ermittelten Gehalt an organisch gebundener Schwefelsäure (c) läßt sich der Sulfonierungsgrad berechnen, allerdings unter der willkürlichen Annahme,

¹ GERBER u. SPORLEDER: Melliand Textilber. 1939, S. 212.

daß die gesamte organisch gebundene Schwefelsäure (berechnet als SO_3) in Form von Ricinol-Mono-Schwefelsäureester vorliegt, gemäß der Gleichung:



Berechnung. Nach der vorstehenden Gleichung sind 80 g SO_3 äquivalent 298 g Ricinolsäure.

Gegeben: a = % organisch gebundene SO_3 (nach 3 c),
 b = % Fettsäuren in der Probe (nach 2).

$$\text{Berechnet: Sulfonierungsgrad} = \frac{298 \times 100 \times a}{80 \times b} = \frac{373 \times a}{b}$$

(berechnet als Ricinolmonoschwefelsäureester).

Auf das Öl selbst bezogen, ist der Gehalt an sulfonierten Bestandteilen = $3,73 \times a$ % (berechnet als Ricinolmonoschwefelsäureester).

4. Titrimetrisch (gegen Methylorange) **bestimmbares Alkali***. Man löst 5—10 g der Probe in einem 500 ccm-Erlenmeyerkolben in 50 ccm Wasser, versetzt (falls zum Lösen Erwärmung nötig war, so nach dem Abkühlen) mit 50 ccm konz. Kochsalzlösung, 50 ccm Äther und einigen Tropfen Methylorange und titriert mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure bis zum Farbumschlag des Methylorange in der sich bildenden wasserigen Schicht.

Berechnung und Auswertung.

Gegeben: e = Einwaage,
 a = verbr. ccm $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure.

$$\text{Berechnet: } A = \frac{28,055 \times a}{e}.$$

Der Wert A ist das Äquivalent des gegen Methylorange titrierbaren Alkalis, ausgedrückt in mg KOH/1 g Probe. $\frac{A}{10}$ entspricht dann dem prozentualen Alkaligehalt (berechnet als KOH).

5. Azidität und Alkalität*. Türkischrotolprodukte reagieren im allgemeinen gegen Phenolphthalein sauer, gegen Methylorange alkalisch. Der Ätzkaliverbrauch in wässriger Lösung gegen Phenolphthalein gilt als „Azidität“ und kann wie folgt berechnet werden:

1. Als Neutralisationszahl in mg KOH/1 g eingewogene Substanz.
2. In mg KOH/1 g Fettsäure (in der Rotölindustrie vielfach üblich).

Bei alkalisch reagierenden Rotölprodukten ergibt die Titration mit Salz- oder Schwefelsäure gegen Phenolphthalein die „Alkalität“, die wie die Azidität berechnet wird. Enthalten die Rotöle Ammoniak, so erzielt man nur Annäherungswerte.

a) **Bestimmung der Azidität***. Man löst 5 g der Probe in 95 ccm Wasser und titriert mit $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge gegen Phenolphthalein bis zur Rosafärbung.

Berechnung.

Gegeben: e = Einwaage,
 a = verbr. ccm $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge,
 f = % Fettsäure in der Probe.

Berechnet: 1. Azidität (mg KOH/1 g Probe) = $\frac{28,055 \times a}{e}$

2. Azidität (mg KOH/1 g Fettsäure bei $f\%$ Fettsäuregehalt) = $\frac{2805,5 \times a}{e \times f}$

b) Bestimmung der Alkalität*. Man löst 5 g der Probe in 95 ccm Wasser und titriert mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure oder Schwefelsäure gegen Phenolphthalein auf Farblos.

Berechnung.

Gegeben: e = Einwaage,

a = verbr. ccm $\frac{1}{2}$ n-Säure,

f = % Fettsäure in der Probe.

Berechnet: 1. Alkalität (mg KOH/1 g Substanz) = $\frac{28,055 \times a}{e}$

2. Alkalität (mg KOH/1 g Fettsäure bei $f\%$ Fettsäuregehalt der Probe) = $\frac{2805,5 \times a}{e \times f}$.

6. Neutralfett und unverseifbare, organische Substanz*. Das Neutralfett (die Fettsäureglyceride) wird nicht direkt bestimmt, sondern man berechnet den Gehalt an Neutralfett aus den abgeschiedenen und bestimmten Fettsäuren. In dem gleichen Untersuchungsgang werden die unverseifbaren, mit Wasserdampf nicht flüchtigen organischen Substanzen abgeschieden. Die mit Wasserdampf flüchtigen, unverseifbaren organischen Substanzen gelten als Lösungsmittel.

a) Abscheidung der fettartigen Bestandteile*. Man lost 30 g der Probe in 50 ccm Wasser, mischt mit 20 ccm Ammoniak 0,91 und 30 ccm Glycerin und schüttelt dreimal mit je 100 ccm Äther aus. Die vereinigten ätherischen Auszüge können nun, soweit in der Probe ursprünglich vorhanden: Das Neutralfett, die nicht verseifbaren organischen Substanzen, die Lösungsmittel und geringe Mengen mitgelöster Seifen. Letztere entfernt man durch dreimaliges Waschen der Ätherauszüge mit je 20 ccm Wasser, destilliert darauf den Äther ab und kocht den Rückstand 1 Std. unter Rückfluß mit 25 ccm alkoholischer n-Kalilauge. Aus der so gebildeten Seifenlösung verjagt man die Hauptmenge Alkohol (etwa 15 ccm) durch Eindampfen (wobei auch ein Teil der flüchtigen Lösungsmittel entfernt werden kann), nimmt den Rückstand mit 20 ccm Wasser auf, spült mit weiteren 30—40 ccm Wasser und einigen Kubikzentimetern Äther quantitativ in einen Scheidetrichter und schüttelt die so verdünnte Lösung dreimal mit je 50 ccm Äther aus. Geringe Mengen mitgelöster Seifen entfernt man aus den ätherischen Auszügen wieder durch dreimaliges Waschen mit je 20 ccm Wasser.

b) Bestimmung des Neutralfettes*. Die Seifenlösung (vereinigt mit den Waschwässern) enthält nun das Neutralfett als Seife, die durch kurzes Erwärmen mit 65 ccm $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure auf 50° zersetzt wird. Wie bei der Fettsäurebestimmung (s. u. 2) werden die Fettsäuren schließlich abgeschieden und gewogen.

Berechnung.

Gegeben: e = Einwaage,

a = Fettsäuren,

f = Faktor zur Umrechnung der Fettsäuren in Neutralfett.

Berechnet: % Neutralfett = $\frac{100 \times a \times f}{e}$.

Für die Umrechnung von Ricinolsäure auf Triricinolein ist $f=1,0425$; für die Umrechnung von Ölsäure in Triolein ist $f=1,045$.

c) Bestimmung der unverseifbaren, organischen Substanzen*. Diese sind mit den Lösungsmitteln im ätherischen Auszug enthalten. Die Lösungsmittel werden nach dem Abdestillieren des Äthers mit Wasserdampf verjagt. Als Rückstand bleiben dann die nicht mit Wasserdampf flüchtigen, unverseifbaren organischen Substanzen, die zusammen mit dem Kondenswasser quantitativ (Nachspülen mit Äther) in einen Scheidetrichter übergeführt und dreimal mit je 50 ccm Äther extrahiert werden. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden sinn gemäß nach der unter Fettsäurebestimmung (s. u. 2) gegebenen Vorschrift weiterbehandelt. Der in Prozenten der untersuchten Probe berechnete Ätherextrakt stellt die unverseifbaren, mit Wasserdampf nicht flüchtigen organischen Substanzen dar, die durch Ermittlung von Kennzahlen noch näher charakterisiert werden können.

7. Bestimmung der Lösungsmittel*. Als Lösungsmittel gelten die mit Wasserdampf flüchtigen, unverseifbaren organischen Substanzen. Je nach vorhandener Menge werden die Ergebnisse durch die Gegenwart von Alkohol etwas beeinflusst.

Man wägt 25 g der Probe in einem Becherglase ab, lost in kaltem Wasser und füllt in einen langhalsigen Rundkolben von etwa 500 ccm Inhalt um. Zum Lösen und Nachspülen sollen etwa 100 ccm Wasser ausreichen. Durch Zusatz von wässriger Chlorkalziumlösung (je nach Fettgehalt 2—4 g CaCl_2) setzt man die Alkaliseifen in nichtschaumende Kalkseifen um, destilliert dann so lange mit Wasserdampf, bis keine oligen Tropfen mehr im Kühler zu beobachten sind, stellt nun das Kühlwasser ab und setzt die Destillation fort, bis unten aus dem Kühlrohr Dampf austritt. Das Destillat wird in einer besonderen Vorlage aufgefangen und mit Kochsalz versetzt. Besonders zweckmäßig als Vorlage sind oben und unten lang ausgezogene graduierte Scheidetrichter, in denen zugleich die Vol. der über oder unter dem Wasser sich sammelnden Lösungsmittel gemessen werden können.

Berechnung.

Gegeben: e = Einwaage,

a = ccm wasserunlösliches Destillat,

s = spez. Gew. des Destillates bei 20°.

Berechnet: % Lösungsmittel = $\frac{100 \times a \times s}{e}$.

Werden gleichzeitig Lösungsmittel gefunden, die zum Teil leichter, zum Teil schwerer als Wasser sind, so werden die Prozentmengen getrennt berechnet und angegeben. Bei wasserlöslichen Lösungsmitteln (z. B. Hexalin) muß das klare Destillationswasser (nach Abtrennung der bereits abgesetzten Schichten) mit Äther extrahiert werden. Der athe-

rische Auszug wird durch einstündiges Stehenlassen über 2—3 g entwässertem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Natriumsulfat und Filter werden mit absolutem Äther nachgewaschen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand $\frac{1}{2}$ Std. bei etwa 60° getrocknet und gewogen. Die gefundene Extraktmenge wird zu den übrigen Lösungsmitteln addiert, falls nicht die getrennte Angabe der Lösungsmittel erwünscht ist. Bei anderen wasserlöslichen Lösungsmitteln, z. B. Azeton, Pyridin u. a. m., ist sinngemäß zu verfahren. Die Identifizierung der Lösungsmittel (s. a. S. 122 ff.) geschieht nach Geruch, spez. Gew., Siedekurve usw.

Schnellmethode zur Bestimmung von Fettalkoholsulfonaten in verdünnten Gebrauchslösungen.

Auf exakte Weise bestimmt man die Fettalkoholsulfonate, indem man die Esterbindung durch Kochen mit Salzsäure aufspaltet, den freien Fettalkohol mit Äther extrahiert und gewichtsanalytisch bestimmt (s. u. Türkischrotölen S. 173). Durch die weniger genaue volumetrische Methode, etwa mit dem „Sapometer“¹, kann das Verfahren abgekürzt werden. Bei verdünnten Arbeitsbadern mit etwa 0,5—1 g Handelsprodukt im Liter kommt noch der Zeitaufwand für das Einengen erheblicher Flottenmengen hinzu. Für den Praktiker im Betriebe sind diese Verfahren oft zu zeitraubend und dadurch unbrauchbar, zumal wenn es sich nur darum handelt, den annähernden Gehalt an Fettalkoholsulfonat zu ermitteln. Für derartige Fälle empfehlen KLING und PUSCHEL² eine Betriebsschnellmethode.

Das Verfahren besteht darin, daß man die Fettalkoholsulfonate aus ihren Lösungen mit Benzidinchlorhydrat fällt, in heißem Alkohol löst, dadurch gleichzeitig von dem in Alkohol unlöslichen Benzidinsulfat (das aus den gewöhnlichen Sulfaten der Betriebslösungen entsteht) trennt und die alkoholische Lösung des Benzidinalkylsulfates direkt mit Lauge titriert. Die Genauigkeit des Verfahrens, das in etwa $\frac{1}{2}$ Std. durchführbar ist, beträgt normalerweise $\pm 2\%$, bei sehr geringen Konzentrationen von 0,1—0,2 g/l etwa $\pm 5\%$, was für die technische Betriebskontrolle im allgemeinen genügt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Seifen, Rotölen usw. ist das Verfahren mit Vorsicht anzuwenden.

Erforderliche $\frac{1}{20}$ n-Benzidinlösung. Man löst 6,43 g reines Benzidinchlorhydrat in dest. Wasser, erwärmt, filtriert nötigenfalls und füllt mit dest. Wasser auf 1 l auf. Die Lösung reagiert sauer.

Ausführung des Verfahrens. Man bringt 20 ccm obiger Benzidinlösung in einen 250 ccm-Kolben, setzt 25 ccm (bei Konzentrationen von weniger als 0,5 g/l besser 50—100 ccm) der zu untersuchenden, klaren, evtl. schwach erwärmten, neutralen oder schwach sauren Gebrauchslösung (alkalische Lösungen sind deshalb vorher mit Salzsäure neutral bis schwach sauer zu machen) unter ständigem Umschütteln hinzu, schwenkt so lange um, bis sich der Niederschlag gut zusammengeballt hat, und läßt 5—10 Min. stehen. Dann filtriert man durch ein qualitatives Filter (quantitative Filter sind wegen ihres höheren Sauregehaltes weniger geeignet), spült den Kolben dreimal mit je 10—20 ccm dest. Wasser nach und gießt jedesmal über das Filter. Geringe im Kolben haftende Niederschlagsreste können vernachlässigt werden. Man wäscht noch das Filter samt Niederschlag dreimal mit möglichst wenig dest. Wasser nach und läßt das Wasser jedesmal gut ablaufen. Das im Trichterhals verbliebene Waschwasser entfernt man durch Abschwenken. Nun hängt man den Trichter in einen 50 ccm-Meßzylinder ein und wäscht den Niederschlag mit 40—60 ccm kochendem Alkohol. Die alkoholische Lösung gießt man in den Kolben zurück, setzt 3—4 Tropfen Indikatorlösung (am besten Bromkresolpurpur, Umschlagsgebiet pH 5,2—6,8, 0,04%g. Lösung in Alkohol) zu und erwärmt auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden. Dann titriert man die noch heiße alkoholische Lösung direkt mit $\frac{1}{10}$ n-Kali- oder Natronlauge (möglichst aus einer Mikroburette), bis die Farbe von Gelb nach Blau eben umgeschlagen ist. Es ist

¹ Herstellerin: Chem. Fabrik Pyrgos, Dresden-Radebeul.

² KLING u. PUSCHEL: Melliand Textilber. 1934, S. 21. Mit nach Privatmitteilung von Herrn Dr. KLING inzwischen getroffenen geringen Verbesserungen.

darauf zu achten, daß die alkoholische Lösung nicht zu sehr mit Wasser verdünnt wird.

Filterkorrektur. Da die Filter stets etwas saurehaltig sind, bestimmt man für jedes Filterpackchen die Azidität der Filter durch einen Blindversuch, indem man 50 ccm heißen neutralen Alkohol durch ein Filter laufen läßt, das Filtrat auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge gegen Bromkresolpurpur auf Blau titriert. Den titrierten Wert (es können 0,03—0,04 ccm sein) bringt man von dem Haupttitrationswert in Abzug.

Berechnung. Der Gehalt an Fettalkoholsulfonat in der untersuchten Gebrauchslosung beträgt dann:

$$\frac{\text{verbr. ccm } \frac{1}{10} \text{ n-KOH} \times \text{Faktor } \alpha}{\text{ccm angewandte Fettalkoholsulfonatlosung}} = \text{g Produkt/l.}$$

Der in der Gleichung eingesetzte Faktor α wechselt mit der Art des Produktes (verschiedene Homologe mit verschiedenem Molekulargewicht, anorganische Salze aus der Fabrikation u. dgl.), und man bestimmt ihn durch einen Sonderversuch empirisch, indem man sich eine Lösung von 1 g des betreffenden Handelsproduktes im Liter herstellt und 25 ccm dieser Lösung, wie oben beschrieben, analysiert. Dann errechnet sich der Faktor α nach der Gleichung:

$$\alpha = \frac{25}{\text{verbr. ccm } \frac{1}{10} \text{ n-KOH.}}$$

KLING und PUSCHEL fanden z. B. für einige Produkte der BOHME-Fettechemie-Ges. folgende Faktoren. Für Gardinol CA Plv.: $\alpha = 107,0$, für Gardinol WA konz. Plv.: $\alpha = 74,4$, für Gardinol WA hochkonz. Plv.: $\alpha = 38,0$ für Brillant-Avirol L 142 konz.: $\alpha = 54,0$, für Brillant-Avirol L 168 konz.: $\alpha = 130,0$.

Textilveredlungsmittel.

Im Laufe der letzten Jahrzehnte ist erst unter dem Sammelnamen der „Netzmittel“, dann der „Textilhilfsmittel“ eine große Anzahl von Produkten auf den Markt gekommen. Da diese Produkte den verschiedensten Zwecken der Textilveredlung dienen, können sie heute am besten als „Textilveredlungsmittel“ zusammengefaßt werden. Sie dienen u. a. zum Waschen und Walken, zum Netzen, zum Lösen von Farbstoffen, zum Egalisieren, zum Emulgieren, zum Schmalzen, zum Schlichten und Entschlichten, zum Appretieren, Imprägnieren usw. Sie haben dabei in erster Linie die Aufgabe, die Veredlungsvorgänge zu erleichtern und zu verbessern, Störungen und Schwierigkeiten zu vermeiden oder zu beheben und auch dem Material größere Schonung angedeihen zu lassen. Während die älteren Textilveredlungsmittel meist auf Basis von Seifen oder Ölsulfonaten aufgebaut waren, benötigen die modernen Produkte zu ihrer Herstellung trotz höherer Wirksamkeit meist nur geringere Mengen an Fettrohstoffen. Sie sind also als fettsparend zu bezeichnen, soweit sie nicht überhaupt fettfrei sind. Weiterhin zeichnen sich die modernen Produkte dadurch aus, daß sie neben hohem Netzvermögen und hoher Waschkraft auch eine hohe Beständigkeit gegen Säuren, Alkalien, Hartebildner und Salze aller Art besitzen. Aus diesen Gesichtspunkten ergibt sich auch im allgemeinen die Untersuchung der Erzeugnisse. Eine ganz allgemein anwendbare Untersuchungsmethode läßt sich dagegen nicht angeben, schon deswegen, weil es sich hier um die verschiedensten Verwendungszwecke und Kombinationen von Grundstoffen handelt.

In den Fällen, wo es sich um Seifen oder Ölsulfonate handelt, wird man Fettgehalt, Fettsäuregehalt, Schwefelsäuregehalt u. dgl. nach den

unter Seifen bzw. Türkischrotolen gegebenen Verfahren bestimmen können, unter besonderer Berücksichtigung der zugesetzten Lösungsmittel und etwaiger besonderer Zusätze. Weiterhin wird man, je nach Bedarf und Verwendungszweck, ziemlich allgemein prüfen können auf: 1. Netzfähigkeit, 2. Beständigkeit gegen Kalk- und Magnesiumsalze, 3. Beständigkeit gegen Säuren, 4. Beständigkeit gegen Bittersalzlösungen, 5. Beständigkeit gegen konz. Alkali (bei Merzerisierungsmitteln). Dann wird man aber auch vor allem durch technische Betriebsversuche festzustellen haben, welches von den Konkurrenzprodukten praktisch zu den besseren Ergebnissen führt.

1. Netzfähigkeit.

Es sind zahlreiche Spielarten des Prüfverfahrens in Vorschlag gebracht worden, ohne daß man sich bisher auf ein bestimmtes hat einigen können. Wenn nicht eine bestimmte Prüfmethode durch besondere Verhältnisse (z. B. Verwendungsart) gegeben ist, so kann man z. B. nach KRAIS in einfacher Weise prüfen, indem man kleine, ringförmig zusammengelegte Garnstrangchen auf die zu prüfenden Lösungen auflegt und die „Netzzeiten“ bis zum Untersinken der Strangchen mit der Stoppuhr genau bestimmt.

Nach LANDOLT¹ erhält man nach dieser „Auflegemethode“ keine so gleichmäßigen Ergebnisse wie nach der ursprünglich von RISTENPART und PETZOLD² empfohlenen „Untertauchmethode“. Diese bediente sich eines 15 cm langen Baumwollfadens, welcher am unteren Ende beschwert und in die Netzflüssigkeit getaucht wird. Nach der Ausführung von LANDOLT werden stets in gleicher Größe ausgestanzte Wollfilzstückchen mit Hilfe eines gebogenen Drahtes, an dem ein Seidenfaden mit leichter Angel befestigt ist (und der seinerseits das Wollfilzstückchen hält), in bestimmter Höhe unter das Flüssigkeitsniveau untergetaucht. Der Wollschnittel stellt sich anfangs infolge Auftriebes genau senkrecht, und der Moment des Untersinkens ist genau markiert. Die Zeit des Untersinkens wird genau vermerkt und das Mittel aus 5 Einzelversuchen genommen. Die Zahlen geben dann an, wieviel Mal schneller die betreffende Flüssigkeit netzt als Wasser von gleicher Temperatur.

Die Verhältnisse im Innern der Lösung erfaßt besser die offizielle amerikanische Methode von DRAVES³.

Für bestimmte Zwecke wird man auch Abwandlungen der Versuchstemperatur und der Konzentration der Lösungen vornehmen und ein Diagramm herstellen, aus dem die Abhängigkeit der Netzfähigkeit von Temperatur und Konzentration ersichtlich wird. Neben allen diesen Versuchen werden auch Betriebsversuche die Brauchbarkeit des Mittels für bestimmte Zwecke und im Vergleich zu den Konkurrenzserzeugnissen erweisen.

¹ LANDOLT: Melhand Textilber. 1928, S. 762.

² RISTENPART u. PETZOLD: Z. ges. Textilind. 1926, S. 176.

³ DRAVES: American Dyestuff Reporter 1939, S. 425.

2. Kalk- und Magnesiabeständigkeit.

Man stellt die zu untersuchenden Proben nach HERBIG und SEYFERTH¹ auf gleichen Fettgehalt (z. B. 30%) ein und bereitet sich hiervon je 500 ccm von 1, 5, 10—50%ig. Lösungen in dest. Wasser, die man gegen Phenolphthalein genau neutralisiert. Alsdann titriert man in Bechergläsern von gleichen Dimensionen mit Wasser von etwa 1000° d. Harte (z. B. mit 20 g Chlorkalzium im Liter) bis zum Verschwinden einer Schriftprobe, die sich auf der Rückseite des Becherglases befindet. Die Titrationen sind bei 20, 50 und 90° C auszuführen. Der Verbrauch an Kalklösung steht im direkten Verhältnis zur Kalkbeständigkeit. Entsprechend kann auf Magnesiabeständigkeit durch Titration mit Chlormagnesiumlösung geprüft werden.

3. Säurebeständigkeit.

Man neutralisiert evtl. die 5%ig. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (sowie evtl. bei 30, 50, 70 und 90°) tropfenweise mit n-Schwefelsäure gegen Methylorange bis zum Neutralpunkt (schwache Rosafärbung) und titriert dann tropfenweise mit n-Schwefelsäure bis zur ersten schwachen Opaleszenz (Trübung). Nun wird langsam weiter n-Schwefelsäure zutropfen gelassen und dabei beobachtet, ob die erste Trübung beim Rühren oder Erwärmen wieder verschwindet oder nicht, und so weiter titriert, bis die Lösung endgültig trotz Ruhrens und Erwarmens getrubt bleibt. 1 g Monopoleiseife, in 20 ccm Wasser gelöst, verbraucht auf diese Weise z. B. bis zur endgültigen Trübung 6 bis 8 ccm n-Schwefelsäure. Um einen bestimmten stets gleichbleibenden Trübungsgrad als „beginnende Trübung“ festzulegen, legt HERBIG bei der Titration in der Kalte unter das Becherglas ein Linienblatt mit 0,25 mm starker Liniatur und titriert, bis die Linienzüge gerade verschwunden sind. Der Saureverbrauch bis zur endgültigen Trübung steht im direkten Verhältnis zur Säurebeständigkeit.

4. Bittersalzbeständigkeit.

Man löst 1—2 g der Probe in 20 ccm dest. Wasser und schüttelt die Lösung mit 80 ccm 20%ig. warmer Magnesiumsulfatlösung durch, wobei sich eine möglichst vollkommene Emulsion bilden soll, die erst nach möglichst langer Zeit eine ölige Schicht abscheiden darf. Gelindes Schütteln soll die Abscheidung wieder in die ursprüngliche Emulsion überführen. Die Haltbarkeit der Emulsion ohne Abscheidung deutlicher Schichten gilt als Maßstab für die Bittersalzbeständigkeit der Probe.

5. Alkalibeständigkeit.

Diese ist ein Maßstab für die Verwendungsfähigkeit für Merzerisierlaugen. Manche Stoffe liefern mit starken Laugen von 25—36° Bé Ausscheidungen, andere mit nur schwächeren Laugen von 3—15° Bé. Man unterscheidet also auch noch die Laugenbeständigkeit gegen starke und gegen schwächere Laugen.

¹ HERBIG u. SEYFERTH: *Melliand Textilber.* 1927, S. 624.

Hauptgruppen der Textilveredlungsmittel.

Es soll versucht werden, die Veredlungsmittel in chemische Hauptgruppen aufzuteilen, wobei als Beispiel jeweils einige Produkte jeder Gruppe genannt werden, die als älteste bzw. wichtigste Vertreter bekannt sind und mit denen sich für den Fachmann eine feste Vorstellung über Art und Wirkungsweise verbindet¹.

1. Seifen mit oder ohne Fettlösungsmittel. Die Seifen sind gut schaumende, in neutralem und schwach alkalischem Bade wirksame Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel für alle Textilfasern. Ihre spezifischen Wirkungen sind: Filz- und Walkwirkung sowie Entbastungsvermögen. Nachteilig ist ihre Empfindlichkeit gegen die Hartbildner des Wassers, gegen Säuren, Salze, starke Alkalien sowie mitunter auch die schwach alkalische Reaktion (etwa $p_H = 9$) ihrer wasserigen Lösungen und die verhältnismaßig schwere Löslichkeit in warmem und kaltem Wasser (und die damit verbundene erschwerte Ausspulbarkeit aus dem Textilgut). In neuerer Zeit sind der Seife nahestehende Produkte entwickelt worden, die die Reinigungs-, Egalisier- und Walkwirkung der Seife in erhöhtem Ausmaße bei wesentlich besserer Beständigkeit besitzen. Sie werden als Medialane (I.G.) besonders für Walkzwecke empfohlen, sind aber auch als Weichmacher, Egalisierungsmittel, Netzmittel in der Wollkuppenfarberei usw. in Verwendung. Zur Erhöhung des Emulgier- und Lösevermögens der Seifen, Medialane usw. gegenüber ölhaltigen Materialien hat man Seifen geschaffen, denen ein spezifischer Fettlöser zugesetzt ist. Die wichtigsten Fettlöser dieser Art sind u. a.: Trichloräthylen, Perchloräthylen (statt des früher viel gebrauchten Tetrachlorkohlenstoffs), Terpentinol, Methylhexalin, Hexalin, Tetralin, Xylol, Terpeneol, Pine Oil; während Benzin, Spiritus, Äther, Chloroform usw. so gut wie keine Verwendung mehr finden. Methylhexalin mit Seife ist ein vorzüglicher Emulgator. Für Beuchmittel verwendet man naturgemäß die hochsiedenden Körper (s. u. Lösungsmittel S. 122ff.), für Wollwaschmittel die niedriger siedenden usw.

2. Öl- und Fettsulfonate. Das gewöhnliche Türkischrotöl besitzt im Gegensatz zu Seife keine ausgesprochene Reinigungswirkung und steht der Seife auch in bezug auf Emulgierungswirkung nach. Dagegen ist seine Beständigkeit gegen Hartbildner des Wassers etwas besser, aber noch nicht ausreichend. Desgleichen ist seine Netzfähigkeit und Eignung für die Appretur (daher auch als „Appreturöl“ bezeichnet) besser als bei Seife. Die Rotöle sind auch nur in neutraler und alkalischer Flotte verwendbar. Höhere Kalk- und Salzbeständigkeit besaßen erst die höher sulfonierten und kondensierten Produkte vom Typus der Monopulseife und des Monopolbrillantöles (Stockhausen) und des Avirol KM (Böhme, Fettchemie). Eine erhebliche Steigerung dieser Eigenschaften erreichte das diesen Produkten folgende Avirol KM extra (Böhme, Fettchemie), das neben sehr guter Kalk- und Säurebeständigkeit auch ein besseres Netzvermögen besitzt. Die Schwestermarke Appret-Avirol E (Böhme, Fettchemie) wies zum ersten Male

¹ Näheres s. HETZER: Textilhilfsmittel-Tabellen; CHWALA: Textilhilfsmittel, ihre Chemie, Kolloidchemie und Anwendung.

eine gut brauchbare Bittersalzbeständigkeit auf und ermöglichte eine einwandfreie Beschwerungsappretur mit beliebigen Salzmengen. Eine weitere Verbesserung insbesondere der Saurebeständigkeit und Verwendbarkeit in sauren Farbbädern brachte dann das Prästabitol (Stockhausen) infolge einer noch weiter gehenden Sulfonierung des Ausgangsoles. Zur Steigerung der Avivagewirkung ging man vom Rizinusöl auf andere Öle über, was zu Erzeugnissen führte wie Brillant-Avirol SM 100, Monopolbrillantol SO 100, Triumphavivage, Viskosil u. a. m., die speziell für die Kunstseidenavivage Verwendung fanden. Durch Veresterung des Rizinolschwefelsäureesters mit geeigneten Alkoholen entstand das Avirol AH extra (Böhme, Fettchemie) mit ausgezeichnete Netzkraft und guter Kalk- und Saurebeständigkeit. Ein ähnliches Produkt, das außer Kalk- und Saurebeständigkeit auch bezüglich Alkalibeständigkeit weitgehend verbessert wurde und besonders in der Färberei und Druckerei sich vorzüglich bewahrt hat, ist Humectol CX (I G.). Auch Tran und Talge wurden sulfoniert (Tallosan). Die Kombination der Ölsulfonate mit Fettlosern ergibt eine große Anzahl untereinander ähnlicher Produkte, von denen eines der ersten das Tetrapol (Stockhausen) war.

3. Alkylierte Naphthalinsulfosäuren. Als erste Vertreter dieser Klasse kamen die Nekale (I G.) auf den Markt; ihnen folgten die Leonile der gleichen Firma, dann das Oranit (Chem. Fabrik Oranienburg) und das Neomerpin (Pott & Co.) In neuerer Zeit sind die Nekale weitgehend verbessert worden. Sie sind als Rapidnetzer unter der Bezeichnung „Nekal BX extra“ stark in Aufnahme gekommen. Diese ganz hervorragenden Netzmittel lassen sich in kalten bis kochenden Bädern, in harten und weichen Wassern, in neutralen, sauren und alkalischen Flotten anwenden. Sie sind fettfrei, können jedoch auch mit Seife, Ölsulfonaten und Fettlosern wirksam kombiniert werden. Eine ausgesprochene Reinigungswirkung besitzen sie nicht, dafür aber in Verbindung mit Kolloiden vorzügliche emulgierende Wirkung (Fett-, Öl-emulsionen, Schmalzen).

4. Fettsäurekondensationsprodukte und Fetteiweißkondensate. Durch diese „synthetischen Waschmittel“ wird der Seife (s. a. w. unter 5) auf dem Gebiete der Reinigung, des Waschens und Emulgierens ernsthafte Konkurrenz bereitet. Diese Produkte der I. G., die unter dem Namen der Igepone in den Handel kommen, sind kalkbestandige und waschkraftige Seifenersatzmittel. Es handelt sich hier um zwei verschiedene Typen: a) Igepon A, AP, AP extra und AP hochkonz. mit sehr gutem Waschvermögen, vorzüglicher Kalkbeständigkeit und beschränkter Saure- und Alkalibeständigkeit und b) Igepon T, TS, T Plv. hochkonz. mit ganz vorzüglicher Beständigkeit in alkalischen, sauren und metallsalzhaltigen Flotten, einem hervorragenden Kalkseifendispersiervermögen, wobei die Waschwirkung auf Wolle gegenüber den Igepon A-Marken etwas zurücksteht. Seifenlösung reagiert schwach alkalisch (p_H etwa 9), Igeponlösung neutral. Die Igepone entfalten also in neutraler Lösung eine gute Wasch- und Reinigungswirkung, so daß man vollkommen neutral und selbst sauer waschen und reinigen kann. Für faser- und farbenempfindliche Materialien (z. B. Wolle, Bunteffekte) ist

dies gegenüber der Seifenwäsche ein großer Fortschritt. Die Igepone behalten auch in sehr hartem Wasser sowie in sauren und alkalischen Flotten und in Salzlosungen ihre Löslichkeit und Wirkung. Sie sind also hochbeständig und können mit Vorteil unter genannten Bedingungen zum Netzen, Reinigen, Emulgieren, Farben, Spülen, Seifen usw. Verwendung finden. Die Igepone lösen sich in lauwarmem und kaltem Wasser besser als die Seifen und können deshalb auch besser herausgespült werden. In neutraler, schwach saurer und alkalischer Flotte haben die Igepone keine zusätzliche Filzwirkung, in stark saurer Lösung findet dagegen eine Begünstigung der Filzwirkung statt. Die Igepone eignen sich weiterhin zur Herstellung von Emulsionen aller Art, zum Anteigen, Dispergieren und Lösen von Farbstoffen, zum Egalisieren und Durchfarben, für die Schlichterei und Appretur. Auch zum Entschlichten und Degummieren leinolgeschlichteter Kunstseiden lassen sich diese Produkte verwenden.

5. Fettalkoholsulfonate und andere Fettalkoholprodukte. Diese hochbeständigen Netz-, Wasch-, Emulgier- und Avivagemittel kamen noch vor den Igeponen auf den Markt und stimmen bei wesentlich geringerem Kalkseifendispergiervermögen mit den Igeponen in ihren Eigenschaften weitgehend überein, so daß das über Igeponen oben Gesagte im wesentlichen auch für diese Erzeugnisse gilt. Mit den Brillant-Avivol-Marken L 142, L 168 und L 144 brachte die Bohme Fettchemie erstmalig Fettalkoholsulfonate auf den Markt, und zwar zunächst als Kunstseide-Avivagemittel. Es zeigte sich aber bald, daß Fettalkoholsulfonate auch eine vorzügliche Reinigungswirkung aufweisen. Die weitere Entwicklung fuhrte daher zum Gebrauch der Fettalkoholsulfonate als Waschmittel von universeller Anwendbarkeit nahezu für alle Textilveredlungsprozesse. Der typische Vertreter dieser Gruppe ist Gardinol, das in verschiedenen Marken CA, WA, OTS und in verschiedenen Formen als Paste, Pulver und Nadeln im Handel ist. Eine Kombination von Gardinol mit Fettlosern stellt Lanaclarin dar. Als weitere Fettalkoholsulfonate des Handels wären zu erwähnen z. B. CFD 31 (Zschimmer & Schwarz), Sapidan (A. Th. Bohme). Ausgesprochene Netzmittel auf ähnlicher Basis sind Florinat und Arosin (Bohme Fettchemie). Andere Firmen brachten ähnliche Produkte heraus, z. B. die Cyclanone (I.G.). Mit Cyclanon WN dopp. konz. konnte eine Wirkungssteigerung insofern erreicht werden, als dieses Produkt der Seife auch bezüglich schmutzlösender bzw. dispergierender Wirkung überlegen ist.

6. Sonstige Veredlungshilfsmittel für Spezialzwecke. Außer den unter 1—5 genannten Hauptgruppen der Netz-, Egalisier-, Reinigungsmittel usw. ist im Laufe der Zeit auch eine große Reihe sonstiger, verschieden zusammengesetzter Hilfsmittel für Spezialzwecke geschaffen worden, von denen ein Teil in die vorbesprochenen Gruppen gehört, die hier aber nach dem Verwendungszweck eingeordnet sein mögen. Sie sind teils auf Fettbasis, teils auf Kunstharzbasis, Zellulosebasis oder sonstwie synthetisch hergestellt und dienen oft verschiedenen Zwecken, ohne daß diese alle mitaufgezählt werden. Auch kann hier nicht auf Vollständigkeit Anspruch erhoben werden.

a) Dispergier- und Farblosemittel. Als solche dienen mit Vorliebe Alkohole, Glykolderivate, Pyridinbasen, auch in Verbindung mit Seifen, Ölsulfonaten, Fettalkoholsulfonaten, Fettsaurekondensationsprodukten, Oxathylierungsprodukten, alkylierten Naphthalinsulfosauren und Fettlösungsmitteln.

Hierher gehören z. B.: Acetin, Eulysin, Eunaphthol, Fibrit, Glyecin, Hystabol, Newalol, Oxycarnit, Palatinechtsalz, Peregol, Tetracarnit usw. in verschiedenen Marken.

b) Schmalzmittel und Emulgatoren. Mit dem Aufkommen der Zellwolle sind die Verhältnisse beim Schmalzen komplizierter und die Anforderungen an das Schmalzmittel höher geworden. An Stelle der früheren Oleine (s. d.) u. a. Öle werden heute immer kompliziertere Gemische verwendet, welche auf die jeweils vorliegende Faserart bzw. Fasermischung abgestimmt sein sollen. Da gleichzeitig auch wieder Mineralöle größere Bedeutung gewonnen haben, muß auch die Auswaschbarkeit der Schmalzen besonders berücksichtigt werden. Für die Selbstherstellung solcher Kombinationen werden daher heute mit Vorliebe moderne, hochbeständige Emulgatoren verwendet, welche ein Fixieren der Schmalze auf der Faser auch bei Gegenwart von Mineralölen verhindern und ein leichtes Wiederauswaschen sichern. An bekannten und gebrauchsfertigen Schmalzen sind u. a. zu nennen: Cuspifan (Stockhausen), Duron-Schmalze (Hansa-Werke), Olinor (Böhme, Fettchemie), Servital (I.G.), Stenolatschmalze (Bohme, Fettchemie). Als Emulgatoren dienen u. a. Emulphor (I.G.), Nekal AEM (I.G.), Stenolat (Böhme, Fettchemie).

c) Neuartige Appretur- und Schlichtemittel. Neben Starke, Fetten, Pflanzenschleimen usw. (s. Kapitel über Appreturmassen) sowie hieraus hergestellten Präparaten, wie Amylose (I.G.) u. a. kennt man heute auch besondere wasserlösliche Zellulosepräparate, die der Faser Glatte, Griff und einen gewissen Stand verleihen, ohne die Ware sehr zu fullen. Ein Verderben der Appreturflotte durch Schimmelpilze ist bei diesen Produkten ausgeschlossen. Als solche Produkte sind zu nennen: Azolon (I.G.), Cellappret (I.G.), Colloresin V extra (I.G.), Hortol (Böhme, Fettchemie), Tylose (I.G.) usw. in verschiedenen Marken. Daneben haben neuerdings auch Produkte auf Kunstharzbasis u. a. Eingang in die Appretur gefunden, wie z. B. Appretan (I.G.), Plextol (Röhm & Haas). Mit diesen gelingt sogar die Herstellung waschbestandiger Appretur. Auch der synthetisch hergestellte Plexileim (Rohm & Haas) gehört zu den interessanten neuartigen Appreturmitteln. Die genannten Produkte haben sich zum Teil auch als Schlichtemittel gut bewährt. Schlichten auf Leimbasis sind z. B. Blufajo (John) und Silkovan (Röhm & Haas).

d) Walkmittel. Neben den bisher üblichen Seifen, Seifenlösungsmitteln und seifenähnlich wirkenden Stoffen wie Medialan, Igepal usw. haben in letzter Zeit auch Spezialprodukte auf Fettalkoholsulfonatbasis eine gewisse Bedeutung erlangt, wie Gerbo (Böhme, Fettchemie) und Agressol (A. Th. Böhme), welche eine Aktivierung der vorhandenen Schmalzfette bewirken und so auf jeden Fall eine Walke im Fett gestatten. Infolge der Saurebeständigkeit dieser Produkte ist es auch möglich, je nach Wunsch neutral oder sogar sauer zu arbeiten, wodurch eine bessere Schonung des Materials erreicht werden kann.

e) Merzerisier-Hilfsmittel. Diese müssen in den entsprechenden Laugenkonzentrationen genügend löslich sein. Die bisher erwähnten Grundstoffe scheiden meist aus, da sie ausgesalzen werden. Sehr geeignet sind aber vor allem Kresole verschiedener Beschaffenheit, ferner Spiritus, Azeton und einige Sulfofettsäuren. Bei Kombinationen müssen die Komponenten für einen bestimmten Konzentrationsbereich abgestimmt sein, so daß man Produkte für Laugen bis zu 25° Bé, bis 30° Bé und bis 36° Bé unterscheidet. Größere Schwierigkeiten bietet die Herstellung von Netzmitteln für die Konzentrationen von 3—15° Bé, wie sie für das Kreppen und Laugen verwendet werden. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören z. B.: Floranit, Inferol, Leophen u. a. m.

f) Faserschutz- und Egalisiermittel. Eiweißabbauprodukte üben gegenüber Wolle bei der Behandlung mit Alkalien und Säuren einen besonderen Faserschutz aus und werden als Faserschutz-, aber zugleich auch als Egalisier-, Walk- und Waschmittel bzw. -Zusätze empfohlen. Ältere Produkte dieser Art sind z. B. Egalisal (Chem. Fabrik Grunau), Feltron (I.G.), Nutrilan (Grunau), Protectol (I.G.), denen sich in neuerer Zeit anschließen Lamepon (Grunau), Modinal (Böhme, Fettchemie), Titon SF (Rohm & Haas) u. a.

g) Entbastungs- und Kalkseifenlösungsmittel. Hierher gehören u. a. bestimmte Alkalimetaphosphat-Präparate (s. a. u. Wasser), welche die Eigenschaft haben, das Wasser zu enthärten, gebildete Kalkseifen zu lösen und dadurch

den Arbeitsvorgang zu erleichtern. Es bilden sich dabei aus Kalkseife und Metaphosphat durch Basenaustausch Alkaliseife und komplexe wasserlösliche Natrium-Kalk-Metaphosphate. Zu solchen Präparaten gehört z. B. das Calgon (Benckiser, Ludwigshafen a. Rh.). Ein ähnlich wirkendes Produkt ist das Trilon in verschiedenen Marken, das aber kein Phosphatprodukt ist, sondern komplizierte organische Karbonsäuren darstellt. Diese Produkte beeinträchtigen auch als Zusatz zu Seifen- und Spulbadern die Walk-, Entbastungs- und Entschlichtungswirkung der Seife nicht und sind daher insbesondere für Wollerzeugnisse geeignet. Auch der Eisen-gehalt des Wassers wird unschädlich gemacht. — Andere Präparate wirken unmittelbar als Ersatz für Seife zum Entbasten von Naturseide, z. B. das Deggma S (Röhm & Haas). Diese Produkte sind besonders als Seifensparer zu begrüßen.

h) Imprägnierungsmittel. Die älteren Verfahren zum Wasserdichtmachen mit Hilfe von Tonerdesalzlösungen mit oder ohne Seifenlösungen sind heute vielfach durch neuzeitliche Hilfsmittel verdrängt worden, die sich durch Einfachheit und gute Wirksamkeit auszeichnen. Diese sind meist auf Basis von fein emulgiertem Paraffin aufgebaut, vielfach auch in Verbindung mit Tonerdesalzen. Solche Stoffe sind z. B.: Impragnol, Paraffion, Paralin, Persistol, Praedigen, Ramasit, Trocklin u. a. m. Die unter dem Namen der Persistole (I.G.) in den letzten Jahren herausgekommenen Marken sind vor allem für Zellwoll- und Mischgespinstausrüstung empfohlen und sind sog. Hydrophobierungsmittel, mit denen sich auch wasch-, wetter- und benzinechter Regenschutz erzielen läßt.

i) Mattierungsmittel. Dies sind meist Pigmente, die entweder durch doppelte Umsetzung (s. Kapitel über Mattierung von Kunstseide) auf der Faser erzeugt werden oder aber als fertige Pigmente mit Hilfe von Dispersionsmitteln, wie Seifen od. dgl. auf die Faser aufgetragen werden. Hierher gehören: Dullit, Este-Mattierung, Mattierung Z. & S., Radium-Mattine u. a. m. Auch für waschbeständige Mattierungseffekte sind in letzter Zeit Sonderprodukte herausgekommen, so z. B. Dullit W extra.

k) Schiebefestmittel. Für leicht eingestellte Gewebe aus Kunstseide u. a. ist mitunter eine Festigung der Bindung von Kette und Schuß erwünscht. Man erreicht sie mit sog. Schiebefestmitteln, die meist auf Harzbasis aufgebaut sind. Mit derartigen Präparaten behandelte Taft-, Futter- und Krawattenstoffe lassen sich leichter und sicherer verarbeiten und erhalten auch einen volleren Griff und eine höhere Tragfestigkeit. Spezialprodukte dieser Art sind z. B.: Flexin (Bohme, Fettchemie) und Immofil (Röhm & Haas).

l) Avivage- und Weichmachmittel. Den für bestimmte Zwecke unerwünschten etwas harten und strohigen Griff einer Ware vermeidet man im allgemeinen schon durch die meisten Fette, Fettpräparate, Netzmittel usw. Es sind hierfür aber auch wieder Spezialprodukte auf den Markt gekommen, wie Brillant-Avirol L 168, L 142, Olgon (Rohm & Haas), Produkt 1485, Setilon (Bohme, Fettchemie), Soromin (I.G.), Stockotal (Stockhausen), Tallosan (Stockhausen).

m) Mottenechtmittel. Zum dauernden Schutz gegen Mottenfraß sind die äußerst wertvollen Eulan-Marken (I.G.) geschaffen worden.

Stärke.

Die in der heimischen Textilindustrie meist angewandten Stärkearten sind: 1. die Kartoffelstärke, 2. die Maisstärke, 3. die Weizenstärke, 4. die Reisstärke.

In den jeweiligen Heimatländern bzw. ihren Mutterländern finden auch zahlreiche andere Stärkearten Verwendung, von denen nur genannt seien: 5. Tapioka (oder Maniokstärke, gewonnen aus den Wurzelknollen der Maniokpflanze, heimisch in Brasilien) und 6. der Sago (gewonnen aus dem Mark zahlreicher Palmen, heimisch in Indien).

Mikroskopie der Stärke. Das wichtigste Mittel, eine Stärkeart zu erkennen, ist das Mikroskop. Auch ist es auf mikroskopischem Wege möglich, das annähernde Verhältnis der Bestandteile einer Mischung festzulegen. Man verfährt dabei empirisch, indem man Mischungen der

jeweils vorliegenden Starkearten in bekannten Verhältnissen herstellt (z. B. 5, 10, 20, 30% Maisstarke usw.) und dann diese bekannten Mischungen mit den zu prüfenden Mustern mikroskopisch vergleicht. Etwa 0,1 g der Original- und der bekannten Mischung wird ausgewogen, in einem Achatmorser mit wenig Wasser zerrieben, mit Methylenblau leicht angefarbt, in einem kleinen graduierten Zylinder zu 10 ccm mit Wasser aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Dann bringt man einen Tropfen der Suspension auf ein Objektglas, versieht mit einem Deckglas und zählt die verschiedenen Starkekörner und -arten in einer Reihe von Feldern (z. B. in 10 Feldern) mit Hilfe eines Okular-Netzmikrometers aus, bis sich eine Mischung findet, die die gleiche Zahl von Starkekörnern (z. B. 20% Maisstarke od dgl.) besitzt wie die zu prüfende

Kartoffelstärke (s. Abb 9). Man findet alle Übergänge von kleinen zu großen Körnern. Die großen, ausgewachsenen Körner bilden eiförmige bis unregelmäßig abgerundete dreiseitige Gebilde. Der Kern liegt fast immer am schmalen Ende. Der Durchmesser der großen Körner beträgt 60—100 Mikromillimeter (μ), zumeist 70 μ ; die kleinen Körner sind kugelig oder elliptisch. Die Körner sind fast durchweg einfach, Zwillings- und Drillingskörper sind selten. Die großen Körner sind vollkommen ausgebildet und zeigen reiche und deutliche Schichtung, die kleinen Körner weniger, oder sind ganz ungeschichtet. Die Verkleisterungstemperatur liegt bei 58,7—62,5° C. Kartoffelstärke erscheint im Handel als feinkorniges Pulver, auch in unregelmäßigen Brocken, seltener als Stäbchen und Stengel; die Farbe ist reinweiß bis schwachgelblich. Aus Kartoffelstärke hergestellter Kleister hat im allgemeinen geringere Klebkraft und Haltbarkeit als Kleister aus Weizenstärke, hat ferner einen unangenehmen Nebengeruch. Der Kleister liefert einen vollen, harten Griff.

Maisstärke (s. Abb 10). Für Amerika die wichtigste Starkeart (wird dort auch als „Perlsago“ gehandelt, „Maizena“ und „Mondamin“ sind Maisprodukte, meist für Nahrungsmittelzwecke). Die Angaben in der Literatur über die Dimensionen der Maisstarkekörner stimmen nicht völlig miteinander überein, da die verschiedenen Sorten von Mais Verschiedenheiten aufweisen. Im allgemeinen haben die Körner Durchmesser von 10—30 μ ; die häufigste Größe bewegt sich zwischen 15 und 20 μ . Es sind durchgangig einfache Körner von polyedrischem oder rundlichem Umriß. Im frischen Gewebe sind alle Körnerchen mit einem großen rundlichen Kern versehen, der im trockenen Korne durch eine luftgefüllte Höhle ersetzt wird, von der radiale Risse auslaufen. Schichten hat WIESNER nie wahrgenommen. Behandelt man mit Chromsäure, so heben sich vom Umfang jedes Kornes eine, seltener zwei bis drei Schichten ab, während die ungeschichtet bleibende Innensubstanz eine radiale Streifung annimmt. Die Maisstärke kommt als ziemlich reinweißes Pulver oder in Form von Brocken in den Handel. Im Gegensatz zu Kartoffelstärke und Weizenstärke gibt die Maisstärke einen dünnen, papiernen Griff, ähnlich der Reisstärke. Die Maisstärke hat eine Verkleisterungstemperatur von 55—62,5° C.

Weizenstärke (s. Abb. 11). Ist der Roggen- und Gerstenstärke sehr ähnlich und von diesen mikroskopisch schwer unterscheidbar; dafür

unter den ubrigen Starkesorten leicht erkennbar. Im wesentlichen besteht die Weizenstarke aus zwei Gruppen von Gebilden: 1. großen Körnern, 2. kleinen Körnern. Übergänge fehlen fast ganz. 1. Die großen Körner sind meist genau linsenförmig. Der Kern ist durch eine kleine luftgefüllte und im Mikroskop schwarz erscheinende Hohlung (seltener durch Spalten) ersetzt. Schichten sind meist nicht wahrzunehmen, seltener durch Spalten) ersetzt. Schichten sind meist nicht wahrzunehmen,



Abb 9.
Kartoffelstarke bei 300facher Vergrößerung

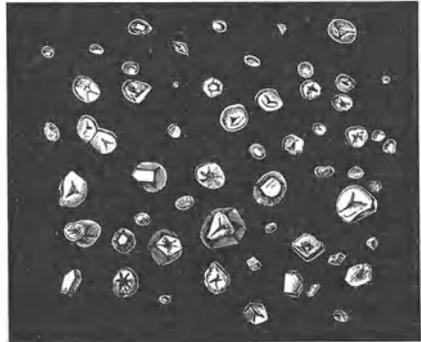


Abb 10
Maisstarke bei 300facher Vergrößerung

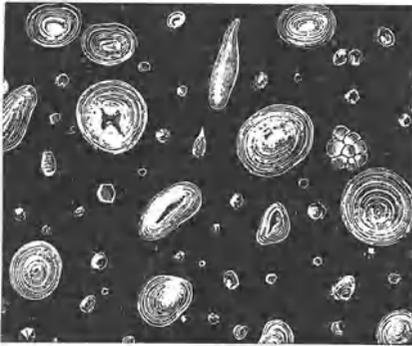


Abb 11
Weizenstarke bei 300facher Vergrößerung

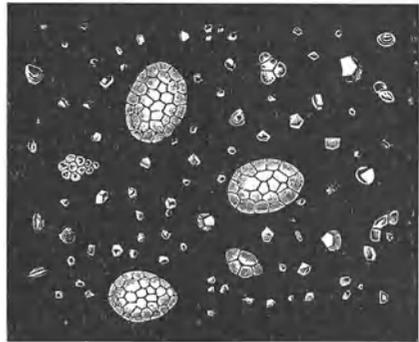


Abb 12.
Reisstarke bei 300facher Vergrößerung.

seltener nur undeutlich. Verdünnte Chromsäure mit geringem Schwefelsäurezusatz zerlegt die Körner in zahlreiche scharf hervortretende Schichten, die reichlich von radialen Streifen durchsetzt erscheinen. Die Durchmesser der großen Körner zeigen am häufigsten Werte von 25—30 μ , bei Höchstwerten von 45—50 μ . 2. Die kleinen Starkekörner des Weizens sind einfache Körner; ihre Form ist häufig kugelig, manchmal tritt polyedrische Abplattung auf, manchmal zeigen sie unregelmäßige, selbst zugespitzte Formen. Schichtung ist nicht zu erkennen, auch nicht bei Anwendung von Chromsäure. Die Durchmesser schwanken zwischen 2—8 μ und betragen meist 6—7 μ . 3. Außer diesen zwei Hauptformen trifft man in Weizenstarke bisweilen zusammengesetzte Körner, Zwillings-,

Drillingskörner usw. Die Weizenstärke erscheint im Handel entweder als feines Pulver oder in unförmlichen Brocken, seltener in Stängelchen. Sie gibt guten, haltbaren, stark klebenden und genügend steifenden, etwas geschmeidigeren Appret als Kartoffelstärke. Die Verkleisterungstemperatur liegt bei 65—67,5° C.

Reisstärke (s. Abb. 12). Ist der Haferstärke, die jedoch nur selten hergestellt wird, am ähnlichsten. Die Stärke führenden Gewebe des Reiskornes bilden zusammengesetzte, aus 2—100 Teilkörnern bestehende und einfache Stärkekörner. Erstere sind eiförmig, vom Durchmesser 18—36 μ (meist 22 μ). Die Teilkörner sind polyedrisch, meist 5—6eckig, seltener 3—4eckig. An Stelle des Kernes ist eine rundliche oder polyedrische, manchmal sternförmige Höhlung vorhanden. In der Reisstärke des Handels sind diese Körnerkonglomerate nicht mehr zu finden und in Einzelkörner zerfallen. Diese Einzel- oder Teilkörner haben einen Durchmesser von 3—7 μ , im Mittel 5 μ . Die Reisstärke wird in England in ungeheuren Mengen erzeugt. Die Rohstärke wird häufig durch Chlorparaparat gebleicht und durch eine Spur von Ultramarin geblaut. Die ordinären Sorten sind leicht gelblich, die feinsten blendend weiß. Letztere übertreffen an Feinheit und Weiße die beste Weizenstärke; sie ist deshalb für die Appretur feinsten Gewebe geeignet. Ordinare Reisstärke kommt in Form groblichen Pulvers, feine in unregelmäßigen Brocken in den Handel. Appreturtechnisch steht die Reisstärke zwischen der Mais- und der Weizenstärke, naher zur ersteren. Bei der Kartoffelstärke sind die Stärkekörner mit dem freien Auge, bei Weizenstärke mit einer scharfen Lupe, bei Reisstärke nur mit Hilfe des Mikroskopes erkennbar. Die Verkleisterungstemperatur der Reisstärke liegt bei 58,7—61,2° C.

Sagostärke ist die in dem Mark verschiedener (in Indien in großem Maßstabe in Kultur genommener) Palmenarten enthaltene Stärke, besonders in Metroxylon Rumphii. Früher wurde sie ziemlich roh, als eine Art Mehl, heute wird sie nach rationellen Verfahren großtechnisch in sehr verschiedenen Reinheitsgraden hergestellt. Sie erscheint im Handel in weißen und braunlichen Körnern. Die Stärkekörner von Metroxylon Rumphii sind meist zusammengesetzt, selten treten Einzelkörner von eirunder bis ovaler Form mit exzentrischem Kern auf. Die kleinen Körner haben einen Durchmesser von 18 μ und darüber, die großen von 55—65—70 μ . Im fertigen Sago sind zusammengesetzte Körner sparlich vorhanden. Die unreinen Sorten enthalten auch noch Fremdbestandteile, wie Parenchym, Steinzellen, kristallführende Zellen usw. Der Sago wird besonders in England und seinen Dominions im großen Maßstabe als billige Starkesorte für die Garnschlichterei verwendet.

Tapioka oder Maniokstärke. Sie wird aus den Wurzelknollen der Maniokpflanze (*Manihot utilisima* und Varietäten) gewonnen. Die Stärkekörnchen sind fast durchweg Zwillingkörner, auch aus 3—8 kreisrund erscheinenden Teilkörnern bestehend und mit einem (von großer, schwach lichtbrechender Zone umschlossenen) Kern, der meist zentral liegt und punkt- oder sternförmig ist, versehen. Schichtung ist gewöhnlich unsichtbar. Die Länge der Teilkörner beträgt 7—35, meist etwa 20 μ . Wird in England, Holland und den Kolonien zum Garnschlichten verwendet.

Verkleisterungstemperatur. Diese wird bisweilen zur Kennzeichnung einer Starkeart bestimmt; die Ausführungsarten sind sehr verschieden. Man verrührt z. B. etwas Stärke mit kaltem Wasser zu einem gleichmäßigen Stärkebrei, verdünnt mit Wasser, bringt in weithalsiges Reagenrohr und erhitzt in warmem bis kochendem Wasserbade, indem der Inhalt des Rohres dauernd mit einem genauen Thermometer gerührt

Morphologische und sonstige Eigenschaften der wichtigsten Starkesorten.

	Kartoffelstarke	Maisstarke	Weizenstarke	Reisstarke
Form der Körner	Eiförmige bis unregelmäßig abgerundete und dreiseitige Körner; kleine Körner kugelig	Polyedrische oder rundliche Körner	Große Körner: linsenförmig; kleine Körner: kugelig, manchmal polyedrisch abgeplattet, bis zugespitzt	Konglomerate: eiförmig; Teilkörner: polyedrisch, meist 5—6eckig, bis 3—4eckig
Dimensionen bzw. Durchmesser	Alle Übergänge von großen zu kleinen Körnern vorhanden; große Körner: 60 bis 100 μ , meist 70 μ Durchmesser	Große Schwankungen von 10—30 μ , meist 15—20 μ Durchmesser	Übergänge fehlen; große Körner meist 25 bis 30 μ , kleine meist 6—7 μ	Konglomerate der Körner im Zellgewebe: 18 bis 36 μ (meist 22 μ); Teilkörner in Handelsware: 3—7 μ (meist 5 μ)
Struktur bzw. Schichtung	Deutliche Schichtung; kleine Körner wenig oder gar nicht	Keine Schichtung	Meist keine Schichten wahrnehmbar	Keine Schichtung
Kern, Hohlen, Risse	Kern fast immer deutlich am schmalen Ende sichtbar	Im frischen Zellgewebe: großer, rundlicher Kern. Trocken: luftgefüllte Höhle mit radialen Rissen	Große Körner: statt des Kernes kleine, luftgefüllte, schwarz erscheinende Höhlen oder Spalten	Statt des Kernes: rundliche polyedrische, manchmal sternförmige Höhlung
Besondere Kennzeichen (Zwillinge, Konglomerate)	Fast durchweg einfache Körner. Zwillings- und Drillingskörner selten	Einfache Körner. Chromsaure-Reaktion	Meist einfache Körner; selten auch zusammengesetzte Zwillings- und Drillingskörner. Chromsaure-Reaktion	Im Zellgewebe zusammengesetzte Körner mit 2—100 Teilkörnern. In der Handelsstarke nur Einzelkörner
Verkleisterungstemperatur (nach LIPPMANN)	58,7—62,5°	55—62,5°	65—67,5°	58,7—61,2°

wird. Man notiert nun 1. die Temperatur, bei der sich die erste Gelatinierung (Durchsichtigwerden) kenntlich macht (= Beginn der Verkleisterung) und setzt die Erwärmung fort, bis 2. die ganze Masse gelatinisiert oder verkleistert ist (= Ende der Verkleisterung). Beide Temperaturen werden als Beginn und Ende der Verkleisterung angegeben, z. B. Verkleisterungstemperatur: 58,7—62,5° C. Nach LIPPMANN betragen die Verkleisterungstemperaturen der wichtigsten Stärkesorten:

Verkleisterungstemperaturen der wichtigsten Stärkesorten nach LIPPMANN.
 Kartoffelstarke 58,7—62,5° C Weizenstarke 65 —67,5° C
 Maisstarke 55 —62,5° C Reisstarke 58,7—61,2° C

Viskositätsprüfung. Bei den Viskositätsprüfungen der Starkesorten sucht man den Schwierigkeiten zu entgehen, die durch die Kleisterlösungen von unhomogener Gelatinierung und überhaupt durch unechte Lösungen bedingt werden, indem man sich eine weniger dickflüssige, alkalische Lösung herstellt. Ermen verrührt erst 3,5 g einer Starke gut mit Wasser, bringt den homogenen Brei in einen 250 ccm-Kolben und gibt bis zu etwa 230 ccm dest. Wasser zu. Dann setzt er 15 ccm einer 10%ig. Ätznatronlösung zu, schüttelt gut einige Zeit bis zur volligen Lösung der Stärke, füllt mit kaltem Wasser auf 250 ccm auf und schüttelt wieder um. Die Lösung bleibt nun 12 Std. stehen und wird dann nach einem der vielen üblichen Verfahren viskosimetrisch bestimmt (s. S. 17).

Oder man zerdrückt erst mit wenig Wasser und verkleistert dann genau 1,5 g lufttrockene Starke mit insgesamt 248 g Wasser auf dem kochenden Wasserbade, kocht über direkter Flamme genau 2 $\frac{1}{2}$ Min. und stellt auf der Waage genau auf 250 g ein. Bei Dextrinen und dünnflüssigen löslichen Starcken stellt DURST¹ in gleicher Weise 5%ig. Lösungen her. Die Viskosität der so hergestellten Starkelösung wird mit dem OSTWALD-DESAGASchen Viskosimeter (s. S. 17) bei 20° C oder einer anderen bestimmten Temperatur gegen Wasser von gleicher Temperatur bestimmt. Nach DURST findet man so z. B. bei Kartoffelmehl die Viskosität 7,38 bei 20°. Durch Aufschließen mit 1% Aktivin läßt sich die Viskosität auf 3,1 und mit 3% Aktivin auf 2,08 verringern, während hochviskose lösliche Starke des Handels eine Viskosität von 2,91 hat. Die Viskosität ist also ein Maß dafür, wie weit die Starke abgebaut ist, und man hat es in der Hand, den Abbau innerhalb bestimmter Grenzen zu regulieren.

Wassergehalt. Der Wassergehalt der Starke kann bei längerem Lagern an feuchter Luft bis zu 35% steigen und beträgt normalerweise bei Kartoffelstarke 16—18%, bei Weizenstarke 14—16%. Als zulässig wird im allgemeinen ein Wassergehalt von 20% bzw. 18% angenommen. Außer den verschiedenen Spindelungs- und pyknometrischen Verfahren² kommt vor allem die direkte Trocknung zur Anwendung. Etwa 10 g Starke werden zuerst 1 Std. bei 40—50°, dann etwa 4 Std. bis zum konstanten Gewicht bei 120° getrocknet, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen. Genauere Ergebnisse werden beim Trocknen im Vakuum bis 120° erzielt.

Aschengehalt. Reine Starke enthält etwa 0,2—0,3% Asche und soll nicht mehr als 0,5—1% enthalten. Verunreinigungen durch Sand, Gips, Kreide, Schwespat, Ton u. a. m. werden in der Asche qualitativ und quantitativ nachgewiesen. Zu demselben Resultat gelangt man durch Verzuckerung der Starke mit Diastasepräparaten (s. d.), wobei die mineralischen, wasserunlöslichen Fremdkörper ungelöst zurückbleiben und durch Filtration getrennt werden können. Durch kraftiges Schütteln von 4—5 g feingepulverter Starke mit Chloroform schwimmt die spezifisch leichtere Starke obenauf, während die meisten Fremdkörper als

¹ DURST: Mschr. Textilind. 1933, S. 236.

² Eine Zusammenstellung dieser Verfahren gibt z. B. KRIZKOVSKY: Melhand Textilber. 1928, S. 594, 766.

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 sog. Stippen, welche von Kohlenstaub, Ruß, Staub, Kartoffelschalenresten, Pilzmyzel, abgestorbenen Algen, Holzteilchen, Faden von Sackleinwand u. a. herühren. Diese bleiben nach Auflösung der Stärke durch Diastase 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 Saure besonders hierfür konstruierte Mehlprüfer.

Sauregehalt. Man bringt auf eine glattgestrichene Stärkeprobe 1—3 Tropfen (auf Bordeauxweinfarbe) verdünnte Lackmus- (oder Azolitmin-) Lösung. Wird die Stärke zartblau oder dunkelviolet, so ist sie saurefrei; wird sie weinrot, so ist sie sauer; wird sie ziegelrot, so ist sie stark sauer (Schwefelsaure, Garungsmilchsaure).

Zur Bestimmung des Sauregehaltes 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 Starkemilch, auf Filtrierpapier aufgetragen, durch Lackmuslösung nicht mehr rot gefärbt wird oder mit dem Universalindikator von MERCK den Neutralpunkt anzeigt. 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. Auch wird Phenolphthalein als Indikator empfohlen; als Umschlag wird hier zartestes Rosa angenommen. 100 g hochfeine Stärke sollen nicht mehr als 6,0 ccm, Superiorstärke bis zu 8,0 ccm und Primastärke bis 12,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge verbrauchen. Bei der Berechnung der Saure wird diese als Schwefelsaure berechnet.

Alkaligehalt. Häufig ist Stärke alkalihaltig. Man schlammte eine größere Probe der fein zerriebenen Stärke in dest. Wasser auf und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure gegen Methylorange oder MERCKs Universalindikatorpapier.

Säuerungversuch. 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.

Kaltwasserlösliches. Es kann bestehen aus: Dextrin, Dextrose, löslicher Stärke, Salzen u dgl. Von Wichtigkeit ist, festzustellen, ob sich der erhaltene Wasserextrakt beim Trocknen braunt oder nicht. Produkte, die eine Braunung geben, verursachen oft eine nachträgliche Verfärbung appetitierter Baumwollwaren.

Ausführung. Man digeriert eine abgewogene Menge Stärke mehrere Std. mit viel kaltem Wasser, dann sammelt man den ungelosten Teil auf einem Filter, trocknet und wägt. Der Gewichtsverlust gibt dann die Menge des Gesamtkaltwasserlöslichen an. In der Lösung kann dann die Menge der reduzierenden Nichtstärken (also der sehr weit abgebauten Dextrine, Maltose, Glukose) durch Reduktion mit FEHLINGScher Lösung oder jodometrisch (s. w. u.) bestimmt und

deren Menge von dem Gesamt-Kaltwasserlöslichen abgezogen werden. Man erhält so den Gehalt an kaltwasserlöslichen Starke. Native Starke besitzt keine kaltwasserlöslichen Anteile. Diese werden vielmehr durch Abbau der Starke erzeugt, und zwar nimmt mit steigendem Abbaugrade die Menge der kaltwasserlöslichen Anteile zu. Lösliche Starke mittleren Abbaugrades enthält etwa 8—10% Kaltwasserlösliches; weit abgebaute Starke bis 20—25%. Dextrine enthalten 30 bis 90% Kaltwasserlösliches, darunter auch erhebliche Mengen reduzierender Substanz. Zwischen löslicher Starke und Dextrin macht das Deutsche Arzneibuch folgenden Unterschied: Lösliche Starke soll frei sein von reduzierenden Substanzen, die Lösungen sollen dünnflüssig sein, beim Erkalten keine Gallerten bilden und mit Jod reinblaue Färbung liefern. Dextrine enthalten reduzierende Substanzen und liefern mit Jod violette bis braune Färbung.

Reduzierende Substanzen. Jodometrische Bestimmung. Man arbeitet nach AUERBACH und BODLÄNDER¹, indem man 1 g Stärke (bzw. lösliche Stärke od. dgl.) mit wenig lauwarmem Wasser gut zerdrückt, in einer Schüttelflasche schüttelt, dann 10 ccm Pufferlösung (106 g Soda wasserfrei + 84 g Natriumbikarbonat zu 1 l mit Wasser gelöst) und 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung (DE HAËNSche Fixanal-Jodlösung ist hier wegen des Sauergehaltes unbrauchbar) zusetzt, 2 Std. im Dunkeln stehen läßt, mit 12,5 ccm 25%ig. Schwefelsäure ansäuert und mit $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{50}$ n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Man berechnet die reduzierenden Substanzen allgemein auf Traubenzucker wasserfrei. Es entsprechen dann 253,84 mg Jod = 180,1 mg Traubenzucker oder je 1 ccm verbrauchte $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung = 0,009 g Traubenzucker. Bei löslichen Starke findet man so etwa 10—30 mg, bei Dextrinen bis zu 70 mg reduzierende Substanz (auf Traubenzucker berechnet) auf 1 g Substanz.

Über die Ausführungsart mit FEHLINGScher Lösung s. w. u. unter „Stärkegehalt“ und S. 15.

Schweflige Säure. Man unterwirft eine größere Menge der Probe der Wasserdampfdestillation und leitet das Destillat in überschüssiges Wasserstoffsperoxyd. Die übergelassene schweflige Säure wird dabei zu Schwefelsäure oxydiert und diese als Bariumsulfat (s. u. Schwefelsäure) bestimmt.

Blaumittel. Diese werden der Stärke bisweilen als Schönungsmittel zugesetzt, um reinweiße Stärke vorzutauschen. SMALTE (s. d.) findet man mikroskopisch in der Asche als kleine blaue Partikelchen. Mit Ultramarin geschönte Ware wird beim Ansäuern entfärbt, und Teerfarbstoffe können durch Wasser oder Alkohol ausgezogen, durch Eindampfen konzentriert und auf Wolle ausgefärbt werden.

Stärkegehalt. Der Gehalt an reiner Stärke kann a) durch Differenz oder b) direkt bestimmt werden.

a) In Textilbetrieben kommt meist nur die Differenzbestimmung zur Ausführung. Darnach rechnet man die Differenz zwischen 100 und der Summe aus Feuchtigkeit, Asche und wasserlöslicher Substanz als Stärke. Diese schließt zwar unter Umständen etwas Zellulose ein; aber der Fehler, der dadurch begangen wird, ist nur sehr klein.

b) Eine direkte Bestimmung des Stärkegehaltes von Handelsstarke kann hier nur in ihren Grundlinien erwähnt werden. Die genaueste Bestimmung wird mit Hilfe des Polarisationsapparates erhalten, nachdem man die Stärke in geeigneter Weise der Inversion unterworfen hat.

¹ Siehe HALLER: Melliand Textilber. 1928, S. 309.

Weiterhin kann man den Starkeinhalt einer Stärkesorte durch Diastase bzw. amylolytische Fermente und hinterher durch Inversion mit verdünnter Salzsäure (s. u. Diastase) in Traubenzucker (Dextrose) überführen und den Traubenzucker durch Reduktion mit FEHLINGScher Lösung, entweder gewichtsanalytisch oder maßanalytisch bestimmen. Aus diesem Wert wird dann der Starkewert berechnet. Da die Stärke unter Umständen etwas Zucker und Pentosane enthält (die als Stärke zur Berechnung kommen wurden), werden diese Stoffe vor der Untersuchung, d. h. vor der Verzuckerung durch Extraktion mit 70%ig. Alkohol entfernt.

Die Umrechnungswerte sind etwa folgende: 90 Gew.-T. Stärke liefern rund 100 Gew.-T. Traubenzucker. 50 ccm FEHLINGSche Lösung entsprechen = 0,237 g Traubenzucker oder = 0,214 g Stärke. (1 Gew.-T. Kupferoxydul entspricht = 0,43 Gew.-T. Stärke.)

Es sei hier nur folgende Ausführungsart erwähnt.

3 g der Probe werden mit 70%ig. Alkohol ausgezogen, wieder getrocknet, mit wenig Wasser angerührt und mit etwa 200 ccm Wasser zu einem homogenen Kleister verkocht. Man läßt auf 38° C abkühlen, versetzt mit etwa 0,1 g eines guten Diastasepräparates (s. u. Diastase) und erhält das Bad während 1 Std. bei 37—38° C. Zur vollkommenen Umwandlung der Stärke in Dextrose (Traubenzucker) versetzt man nun mit 15 ccm einer 25%ig. Salzsäure und erhitzt die Lösung 2 Std. auf dem kochenden Wasserbade. Nun ist die gesamte Stärkemenge in Traubenzucker verwandelt. Man verdünnt die Lösung auf 500 ccm, neutralisiert beinahe und bestimmt in 25 ccm dieser Lösung (entsprechend 0,15 g Stärke) den Traubenzucker, indem man zunächst vorsichtig mit Alkali neutralisiert, dann 50 ccm FEHLINGSche Lösung zusetzt, zum Kochen erhitzt, 4 Min. kocht und absetzen läßt. Wenn die überstehende Lösung blau oder blaugrün ist, so deutet es darauf, daß genügend FEHLINGSche Lösung zugesetzt war; andernfalls war zu wenig FEHLINGSche Lösung zugesetzt worden, und es muß noch ein neuer gemessener Teil (z. B. 10 oder 20 ccm) der Kupferlösung zugegeben und erneut gekocht werden. Das abgeschiedene Kupferoxydul sammelt man schließlich durch Filtration durch ein mit Asbestfilter versehenes, gewogenes Röhrchen (oder einen Goochtiegel), wäscht mit 300 ccm heißem Wasser und dann mit 20 ccm Alkohol, trocknet bei 120° C und erhitzt zum schwachen Glühen. Dann leitet man unter gelindem Erwärmen einen Wasserstoffstrom durch, läßt im Wasserstoff erkalten und wagt als metallisches Kupfer. Man kann das Kupfer auch nach erfolgter Oxydation als Kupferoxyd zur Wägung bringen oder am einfachsten maßanalytisch bestimmen (s. u. FEHLINGScher Lösung, S. 15).

Technische Versuche. Die üblichen Stärkeprüfungen erfüllen ihren Zweck mitunter nur teilweise. Wichtig für den Praktiker wird oft ein technischer Appretur- oder Druckversuch sein. Es werden beispielsweise mit empfindlichen Farbstoffen (Benzopurpurin, Türkischrot, Blauholzscharz u. a.) vorgefarbte oder auch gebleichte Stoffe (bei Weizenstärke) mit der fraglichen Stärke auf einer Klotzmaschine, Riegelappreturmaschine od. 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 vermittelte Typestarke hergestellten Muster zu vergleichen.

Zu speziellen technischen Versuchen gehören noch folgende.

Die Waschung und das Absetzen. Die Stärke wird mit der zehnfachen Menge Wasser aufgerührt und 1 Std. stengelassen. Dabei setzt sich die Stärke größtenteils ab, während die leichteren Stärkekörnchen in der Schwebel bleiben. Bei schlecht gewaschener Stärke ist die überstehende Flüssigkeit trübe und gelblich. Das Absetzen prüft man dabei durch Aufdrucken mit einem Glasstab. Eine

gute Starke setzt sich hart ab und hat möglichst wenig frei schwebende leichte Teilchen.

Verkleistern. Die Starke wird durch ein Sieb aus Seidengaze Nr. 14 durchgewaschen und der verbleibende Rest getrocknet und gewogen. Er soll möglichst gering sein und ruht daher, daß die Trocknungstemperatur in der Starkefabrik überschritten worden ist, wodurch Kleisterklumpchen 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 mit einem durch 4 Min. langes Kochen von 3 g Starke und 50 ccm Wasser hergestellten Kleister gleichmäßig steift, die Fadenstücke nach dem Trocknen vertikal hangend 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 den Klemmpunkt hinausragenden Anteil der 50 cm langen Faden. Je länger dieser Teil ist, desto größer ist das Steifungsvermögen.

Lösliche Stärke. Unter den verschiedensten Namen kommt eine Reihe löslicher Starkesorten 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 Starke unter reiner Blaufärbung. Die Untersuchung erfolgt wie bei Starke, insbesondere auf Kaltwasserlösliches, reduzierbare Substanzen usw. (s. u. Starke¹). 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 kernigen, 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—1%, mittelfeiner 1—2% und grober Mehle 2—3%. Kreide, Marmorpulver, Gips u. a. werden wie bei Starke nachgewiesen. Feinstes Weizenmehl hat 10% Kleber, etwa 70% Starke, 0,5% Asche, groberes 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 kernig-feinpulveriges Produkt ergeben. Der Griff darf nicht schlupfrig 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 Klumpchen und hat einen ublen süßlich-bitterlichen, kratzenden Geschmack. Gutes Mehl schmeckt nach frischem Kleister. Die mikroskopische Untersuchung läßt zellige Organe, die Form und Größe der Starke- 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—220° entsteht aus Stärke das Handelsdextrin (Säuredextrin, Röstdextrin), das je nach der Darstellung und

¹ Siehe DURST: Lösliche Stärken und ihre Bewertung. Mschr. Textilind. 1933, S. 193, 213, 236.

der Höhe der angewandten Temperatur stark wechselnde Zusammensetzung und Eigenschaften hat und ein weißes, gelbes bis braunes Pulver bildet, welches unter Namen wie **Dextrin** (aus Kartoffelmehl), gebrannte Stärke (aus Weizenstärke), britisches Gummi (aus Maisstärke hergestellt), kunstliches Gummi, Starkegummi, Rostgummi, Dampf gummi, Gommeline, gomme d'Alsace, Leio-gomme (aus Kartoffelmehl) u. a. in den Handel gelangt. Vermittels verdünnter Salpetersäure hergestelltes weißes Dextrin wird auch Kristallgummi, das mit Malzauszug bereitete Dextrin in Lösung Dextrin-sirup oder Gummisirup genannt. Die zahlreichen Phantasienamen bieten jedoch keine Gewähr für Herkunft und Art der Herstellung.

Dextrin. Gutes Dextrin darf nicht hygroskopisch sein, sondern soll trocken, geruchlos, schwach fade schmeckend, leicht zerreiblich, in einem gleichen Vol. Wasser löslich und in Alkohol unloslich sein. Es muß mit Wasser eine möglichst farblose, klare Lösung (nicht mehr als 0,15% „Schmutz“) geben, welche sich mit Jodlösung rotlich bis braun, aber nicht blau färben (Stärke), durch Kalkwasser nicht getrübt (Oxalsäure), durch Gerbsäure und Barytwasser nicht gefällt (lösliches Starkemehl) und mit Bleiessig keinen Niederschlag geben (Gummi arabicum, Pflanzenschleim) darf. Im übrigen wird der Hauptwert gelegt auf geringen Aschen- und Sandgehalt, geringe Stippenzahl, geringen Säure- und Zuckergehalt (Dextrose u. dgl.).

Der Wassergehalt wird durch Trocknen von 3—4 g bei 110° bis zum konstanten Gewicht bestimmt. Der normale Feuchtigkeitsgehalt beträgt etwa 10—12%.

Der Aschengehalt, durch Veraschen einer Probe ermittelt, beträgt bei reinem Dextrin etwa 0,25—0,5%.

Der Säuregehalt wird durch Titration der wasserigen Lösung mit $\frac{1}{10}$ n-Alkali (Phenolphthalein) bestimmt. Je nach Qualität (Prima, Superior regulare Ware und Superior Markenware) sollen 25 g Dextrin nicht mehr als 20 bzw. 15 bzw. 12,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lauge verbrauchen.

Wasserlösliches, Wasserunlösliches, Unlöslich-Mineralisches. Etwa 5 g der Probe werden genau abgewogen, mit wenig kaltem Wasser angeteigt, in einen 250 ccm-Kolben gespült, mit kaltem Wasser auf 250 ccm aufgefüllt und unter zeitweisem Umschütteln 3—4 Std. verschlossen stehengelassen. Etwa unloslich gebliebene Anteile filtriert man durch einen gewogenen Goochtiigel, wäscht mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol nach, trocknet bei gelinder Temperatur und wägt (= Unlösliches). Nun verascht man den Inhalt und erhält so die unlöslichen Mineralbestandteile (= Unlöslich-Mineralisches). Die Differenz zwischen diesen beiden Wägungen ergibt die unlosliche Stärke (einschließlich etwaiger sonstiger Verunreinigungen, wie unloslicher organischer Stoffe). — In dem wasserlöslichen Anteil kann das Dextrin z. B. auch noch direkt bestimmt werden, indem ein aliquoter Teil, etwa 50 ccm des Filtrates zur Sirupdicke auf dem Wasserbade eingedampft und dann mit dem zehnfachen Vol. 96%ig. Alkohols (unter stetigem Rühren während des Einlaufenlassens) versetzt wird. Das Dextrin wird hierbei quantitativ gefällt, auf dem Filter gesammelt, mit 90%ig. Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen.

Dextrin und Dextrose. Bestimmung mit Hilfe der FEHLINGSchen Lösung. Man löst 1 g der Probe in 10 ccm kaltem Wasser (heißes Wasser führt Dextrin bereits zum Teil in reduzierende Stoffe über) und verwendet einen aliquoten Teil der Lösung zuerst zur Bestimmung der Dextrose (+ etwaiger Maltose usw.) mit Hilfe der FEHLINGSchen Lösung (a = Dextrose, bzw. Traubenzucker), indem man erst die 10 ccm auf 100 ccm verdünnt und von dieser Lösung 10 ccm verwendet (entsprechend 0,1 g der Originalprobe). Eine weitere Portion der Lösung wird in reduzierende Zucker invertiert, indem man 10 ccm zu 50 ccm verdünnt, 1,5 ccm konz. Schwefelsäure zusetzt, 3 Std. auf kochendem Wasserbade beläßt, dann erkalten läßt, leicht alkalisch macht und auf 100 ccm auffllt. Diese invertierte Lösung wird nun mit FEHLINGScher Lösung auf reduzierende Zucker untersucht und so (b) die Summe von Dextrin + Dextrose bestimmt. Der für Dextrose allein ermittelte Wert (a) wird von (b) in Abzug gebracht und so der Dextringehalt ermittelt: $b - a =$ Dextrin. (Näheres über FEHLINGSche Lösung usw. s. S. 15). Dextrose, die immer in technischen Dextrinen in Mengen von 4—5% der Trockensubstanz enthalten ist, und sonstige optisch-aktive Stoffe können auch mit Hilfe des Polarisationsapparates bestimmt werden.

BABINGTON, TINGLE und WATSON¹ führen folgende Einzeluntersuchungen aus: a Aschenbestimmung, b Feuchtigkeitsgehalt, c Dextringehalt, d unlösliche Starke, e reduzierende Zucker (Dextrose, Maltose u. dgl.), f Gesamtstarke ist dann $= 100 - (a + b + c)$, g losliche Starke ist $= f - d$, h nicht reduzierender Dextringummi $= c - e$.

Glukose.

Glukose oder Glykose, 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 lost sich bei 15° in 10 T. Schwefelsäure ohne Farbung auf, Rohrzucker braunt die Lösung. Der Traubenzucker soll sich in 20 T. siedendem 90%ig. Alkohol ohne Rückstand auflösen (Dextrin bleibt ungelöst). Die wasserige Lösung wird durch Jod nicht gefärbt, Dextrin wird rot gefärbt. Der Gehalt an Traubenzucker oder Invertzucker wird aus dem spez. Gew. der wasserigen Lösungen, durch Polarisation oder mit FEHLINGScher Lösung bestimmt (s. u. FEHLINGScher Lösung S. 15 und u. Starke S. 192).

Pflanzengummi und Pflanzenschleime.

Die eigentlichen pflanzlichen Gummiarten (arabisches Gummi, Senegalgummi, Tragantgummi u. a. m.) bilden mit Wasser schleimige, kolloidale Lösungen von klebenden Eigenschaften und enthalten im wesentlichen Arabin, Zerasin und Bassorin. Man rechnet aber in weiterem Sinne zu den Gummiarten vielfach auch noch verschiedene Pflanzen-

¹ BABINGTON, TINGLE u. WATSON: J. Soc. chem. Ind. 1918, T 257.

schleime, die nicht die genannten Bestandteile enthalten und nur wenig klebend wirken, wie irisches Moos usw. Diese Pflanzenschleime unterscheiden sich vom wahren Gummi auch noch dadurch, daß sie mit Wasser keine klaren Lösungen (wie Arabingummi), sondern unfiltrierbare Suspensionen liefern.

Arabin, der Hauptbestandteil der Gummiarten, besteht aus Arabinsäure mit Kalzium und Magnesium. Es ist in kaltem Wasser mit schwach-saurer Reaktion löslich und optisch aktiv. Zerasin und Bassorin sind in Wasser nicht klar löslich; aber Zerasin geht bei längerem Kochen mit Wasser in Arabin über. Zerasin und Bassorin werden auch mit oxydierenden Substanzen (z. B. mit Wasserstoffsuperoxyd) in sodaalkalischer Lösung wasserlöslich gemacht. Durch Hydrolyse mit Säure geht Bassorin ferner in pektinähnliche Stoffe über. Nach der Zusammensetzung kann man also dreierlei Klassen von Gummiarten bilden:

1. Vorzugsweise arabinsäurehaltige Gummis: Akazien-Gummiarten, Arabisches Gummi, Senegalgummi, Indisches Gummi.

2. Vorzugsweise zerasinhaltige Gummis: Kirschgummi, Pflaumengummi, Mandelgummi, Pfirsichgummi u. a. m.

3. Vorzugsweise bassorinhaltige Gummis: Vor allem Tragantgummi.

Gummi arabicum, arabisches Gummi. Unregelmäßige, glänzende und spröde Stücke von blaßgelber bis brauner Farbe und vom spez. Gew. 1,3 bis 1,4. Innen meist von Rissen durchzogen, leicht pulverbar, nicht hygroskopisch. Wasser löst zu fast klarer, klebender, dickschleimiger, etwas fadenziehender, schwach opalisierender (aber nicht zäher oder gallertartiger) Lösung von schwach saurer Reaktion und fadem, schleimigen Geschmack. Löslich auch in Glycerin, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Der Hauptbestandteil ist Arabinsäure oder Arabin. Linksdrehend; falls Rechtsdrehung vorliegt, ist meist Dextrin (mit Dextrose verunreinigt) zugegen. Reduziert nicht FEHLINGSche Lösung.

Reaktionen und Erkennung des Gummi arabicum. Durch 2 Vol. Alkohol wird Gummi arabicum aus seinen Lösungen ausgeschieden; beim Ansäuern wird die Arabinsäure quantitativ gefällt. Aus dem zur Fällung eines Gummis benötigten Volumen Alkohol und aus der Art der Fällung kann man gewisse Anhaltspunkte für die Art des Gummis herleiten. TROTMAN gibt folgende Charakteristika:

Vol. Gummilösung	Vol. Alkohol	Gefälltes Gummi	Art der Fällung
1	2	Gummi arabicum	weiß, flockig
1	2	Gummitragant	gelatinös
1	2 ¹ / ₂	Indisches Gummi	fadenziehend, teigartig
1	3	Dextrin	klebrig, zah
1	4	Agar-Agar	feiner Niederschlag

MILLONS Reagens liefert mit arabischem Gummi gelatinösen Niederschlag, der im Überschuß des Reagens löslich ist. Eine kalt gesättigte Boraxlösung oder Lösung von basisch-essigsäurem Blei gibt farblosen, gelatinösen Niederschlag. Natronlauge gibt Trübung. Eine 30%ig. Lösung

von Gummi arabicum, mit NESSLERS Reagens geschüttelt, gibt eine trube, graue Emulsion, die allmählich pulverige Erscheinung annimmt (bei Siedehitze ausgeführt, tritt sofort pulveriger Niederschlag ein). Natronlauge, bei Gegenwart von Kupfervitriol, gibt blauen Niederschlag und farblose überstehende Flüssigkeit. Neutrale Lösung von Eisenchlorid fällt das Gummi arabicum quantitativ. Das Gummi arabicum enthält Oxydasen, die typische Reaktionen liefern: 1. Wenn man einen Tropfen von 3%iger Wasserstoffsperoxydlosung zu einer Mischung gleicher Vol 30%ig. Gummi arabicum und Guajak tinktur zusetzt, so entsteht Blaufärbung. 2. Mischt man die Gummilösung mit gleichem Vol. Pyramidonlösung (Dimethylaminophenyldimethylpyrazolon) und gibt zwölf Tropfen Wasserstoffsperoxydlosung zu, so bildet sich innerhalb 5 bis 10 Min. eine blauviolette Färbung (nach TROTMAN).

Systematische Analyse. Diese umfaßt die Bestimmung von Feuchtigkeit, Asche, Wasserlöslichem und Azidität. Die Feuchtigkeit beträgt im Mittel etwa 15%; der Aschengehalt darf 3% nicht übersteigen (die Asche besteht vorzugsweise aus Kalium- und Kalziumsalzen). Die Azidität wird durch die Anzahl Milligramm Ätznatron ausgedrückt, die zur Neutralisation von 1 g Gummi erforderlich ist. Man titriert die wässrige klare Lösung mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge gegen Phenolphthalein. Auch ist versucht worden, die Verseifungszahl des Gummis zu bestimmen, indem man nach der Neutralisation der Gummilösung einen gemessenen Überschuß von $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge zusetzt, 1 Std am Rückflußkühler kocht und das unverbrauchte Alkali zurücktitriert. Zur Bestimmung der flüchtigen Säure unterwirft man die Gummilösung einer Wasserdampfdestillation unter Zusatz von Phosphorsäure. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagiert. Dabei soll 1 g Gummi nicht mehr als 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge zur Neutralisation erfordern. Tragantgummi (s. d.) erfordert bis zu 3 ccm, indisches Gummi 10—20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge.

Wasserlöslichkeit. Trennung von Arabin, Zerasin und Bassorin. Man weicht 40 g der Probe 24 Std. in 500 ccm Wasser von 20—22° C, verdünnt dann mit weiteren 500 ccm Wasser, mischt gut durch und läßt einige Zeit stehen. Die klare Lösung enthält nun das Arabin und wird abdekantiert. Im ungelösten Teil wird das Zerasin mit 10%iger kochender Sodalösung gelöst. Man filtriert die Zerasinlösung ab, säuert schwach mit Phosphorsäure an und fällt mit gleichem Vol. 98%ig. Alkohol, wobei etwa vorhandenes Zerasin als weißer Niederschlag ausfällt. Der in Sodalösung ungelöst gebliebene Teil besteht aus Bassorin.

Trennung von Dextrin und Gummi arabicum. 1. Qualitativ. 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. Quantitativ. a) Man fällt das Gummi aus der wässrigen Lösung mit basisch essigsaurem Blei (Dextrin bleibt dabei in Lösung), filtriert ab, fällt das überschüssige Blei im Filtrat mit Schwefelwasserstoff wieder aus, filtriert vom Schwefelblei ab, dampft das dextrinhaltige Filtrat bis auf ein kleines Vol. ein und fällt

das Dextrin mit einem Überschuß von Alkohol. b) Man löst 1 g der getrockneten Probe in 10 ccm Wasser, setzt 30 ccm absoluten Alkohol, 4 Tropfen konz. Eisenchloridlösung (26% Eisenchlorid), ein paar Deziagramm Schlammkreide zu, rührt gut um, laßt einige Zeit stehen und filtriert das quantitativ gefallte Gummi arabicum ab. Im Filtrat befindet sich das Dextrin, das durch großen Alkoholüberschuß gefällt wird. Das gefallte Gummi wäscht man zur Reindarstellung auf dem Filter mit absolutem Alkohol, löst wieder in verdünnter Salzsäure und fällt mit einem Überschuß von Alkohol.

Technische Prüfung. 100 g Gummi arabicum, zu 1 l in Wasser gelöst, sollen eine Lösung von etwa 5° Bé liefern. Das Gummi soll für Druckzwecke völlig sandfrei sein, darf zarte Farben nicht trüben und soll sich mit den üblichen Druckbeizen vertragen. Die Gummilösung darf nicht zu schnell sauer werden. Der Sauerungsversuch wird ähnlich wie mit Stärke ausgeführt (s. d.). Bisweilen wird auch auf Viskosität der Lösungen (s. u. Stärke), Klebkraft (s. u. Leim) und auf Schäumen der Lösung (s. u. Leim) geprüft.

Senegalgummi. Im Gegensatz zum arabischen Gummi bildet es meist größere, runde Stücke, zeigt seltener Risse, die dann aber bis ins Innere gehen und hat im Inneren oft tranenartige, große Lufthohlen. Es ist von geringerem Glanz als Gummi arabicum, weiß bis rotlich gefärbt und unterscheidet sich von Gummi arabicum noch dadurch, daß es durch salpetersaures Quecksilberoxydul nur schwach getrübt und durch Borax sehr stark verdickt wird. Ferner noch dadurch, daß es im Wasser schwerer löslich ist, mehr schleimige und gallertartige Lösungen von geringerer Bindekraft liefert und mit einer Reihe von chemischen Präparaten leichter gerinnt.

Tragant, Tragantgummi, Gummitragant. Der Tragant ist das Erzeugnis verschiedener Astragalusarten (*Astragalus gummifer* u. a.) und kommt in Form von unregelmäßigen Brocken, blattartigen Gebilden und Körnern in den Handel. Als beste Sorte gilt der Tragant von Smyrna oder der syrische Tragant. Gute Ware ist farblos bis hellblond; geringere Sorten sind braun bis dunkel. Der Tragant soll geruch- und geschmacklos, durchscheinend, hornartig, zäh und sehr schwer pulverbar (im Gegensatz zu Gummi arabicum) sein. Infolge seines hohen Bassorin-gehaltes (s. o.) enthält er nur wenig wasserlösliche Anteile (Arabin). Der Hauptteil quillt zu einem nicht klebrigen, aber leimend wirkenden Schleim auf. Die unlöslichen Anteile können durch alkalisches Verkochen, besonders unter Zusatz von oxydierenden Stoffen (z. B. Wasserstoffsuperoxyd) löslich gemacht werden. Vor dem Gebrauch wird der Tragant mehrere Tage, selbst Wochen, kalt in Wasser geweicht und dann meist stark verkocht. In diesem verkochten Zustande soll sich der Tragant möglichst lange halten, ohne sauer zu werden.

Chemische Zusammensetzung und Eigenschaften des Tragants. TROTSMAN gibt von drei unverfälschten Handelsproben folgende Zusammensetzung an, aus der der schwankende Charakter hervorgeht:

	Probe I %	Probe II. %	Probe III. %
Feuchtigkeit	13,95	17,70	23,72
Asche	1,93	3,37	5,85
Lösliches Arabin	20,00	12,50	14,08
Unlösliches Bassorin . .	64,12	66,43	56,35

Gummitragant liefert bei der Destillation mit Phosphorsäure pro 1 g trockene Probe etwa 3 ccm $\frac{1}{10}$ n flüchtige Säure. Man destilliert so lange, bis das Destillat neutral ist und ersetzt, wenn nötig, den Wassergehalt durch Wasserzusatzen. Andere Gummis und Dextrine heißen folgende Werte finden:

Handelsware	1 g liefert bei der Destillation an $\frac{1}{10}$ n-Saure
Tragantgummi	3 ccm
Gummi arabicum	weniger als 1 ccm
Indisches Gummi	10—20 ccm
Dextrin	weniger als 1 ccm

Die sog. „Verseifungszahl“ (s. u. Gummi arabicum) des Tragants beträgt 100 bis 180, die für Tragant als charakteristisch zu bezeichnen ist. Beim Erhitzen des Tragants mit Natronlauge tritt Braunung ein. Oxydasen sind im Tragant nicht enthalten. Er nimmt beim Quellen das 50fache Eigengewicht an Wasser auf. Durch 2 Vol. Alkohol wird er aus seinen Lösungen in Form von gallertartigen Klümpchen gefällt, die inmitten der Lösung schweben, während Gummi arabicum als flockiger Niederschlag zu Boden sinkt. Mit normalem und basischem Bleiazetat, Ammonsulfat und Ammonoxalat gibt er Niederschläge, nicht aber mit Eisenchlorid oder Borax. Verfälschungen mit Gummi arabicum, Kirschgummi, indischem Gummi u. dgl. sind selten.

Reinheitsprüfung. 1 g der Probe, in 50 ccm Wasser geweicht, soll eine feste und homogene Schleimmasse ergeben, frei von Zelltrümmern. Indisches Gummi verrät sich durch suspendierte rötliche Partikelchen. Der Schleim (1:50), mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt (also 1:100), und durch ein Papierfilter filtriert, darf kein Filtrat ergeben, das mit Jod Starkreaktion liefert. Wird 1 g Borax dem 2%ig. Schleim zugesetzt, so soll die Mischung klar bleiben und darf sich innerhalb 24 Std. nicht verflüssigen. Wenn man 1 g Tragant mit 20 ccm Wasser bis zur vollständigen Gelatinierung erhitzt, dann 5 ccm Salzsäure zusetzt und nochmals erhitzt, so darf keine Färbung eintreten. Rosafärbung deutet auf Indisch-Gummi. Die flüchtige Säure (s. o.) soll nicht mehr betragen als 3 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure pro 1 g Tragant; die Verseifungszahl soll nicht geringer sein als 100. Die wässrige Lösung soll annähernd neutral reagieren. Wenn man 1 g der Probe mit 1 ccm Glycerin übergießt, 48 ccm Wasser zusetzt, mischt und gelieren läßt, so soll sich eine zähe, viskose Masse bilden, deren Tropfen mindestens 10 Sek. erfordern, um vom Glasstab abzutropfen. Die Viskosität bestimmt man, indem man 1 g Tragant mit 2 ccm Alkohol in einem 100 ccm-Kolben behandelt, dann mit Wasser zu 100 ccm auffüllt, unter häufigem Schütteln 24 Std. stehen läßt und nun die Viskosität bestimmt. — Gute Ware soll in 2 Min. nicht mehr als 30 Tropfen ergeben. Enthält der Tragant mehr als 10% Gummi arabicum, so fällt man das Gummi im Filtrat mit 2 Vol. Alkohol, wobei die Art der Fällung für Gummi kennzeichnend ist (s. o.). Bei einem Gummigehalt von 5—10% benutzt man die Guajakreaktion: 20 g Tragant weicht man 24 Std. in 100 ccm Wasser und versetzt den Schleim mit 5 Tropfen alkoholischer Guajak tinktur. Bei 5% Gummi tritt in 10 Min. Blaufärbung ein; bei geringeren Mengen nach längerer Wartezeit, bis nach einigen Std. Reiner Tragant bleibt ungefärbt. Nach PAYEN erkennt man Gummi auch, wenn man dem kalten Tragantschleim (1:30) ein gleiches Vol. wässriger Guajaklösung (1:100) und einen Tropfen Wasserstoff-superoxyd zugibt und umschüttelt. Gummi gibt sich durch sofortige Blaufärbung zu erkennen.

Tragasol. Tragasol ist ein dem Tragant ähnelndes Erzeugnis, das aus der Frucht des Johannisbrotbaumes gewonnen und für Schlichtezwecke empfohlen wird.

Agar-Agar. Agar-Agar, auch einfach Agar und Agger genannt, wird aus ostasiatischem Seetang hergestellt und kommt als Pulver oder in Form von flachen Streifen in den Handel. Es quillt mit Wasser stark auf und löst sich bei 85° C, bzw. bildet bei dieser Temperatur eine seimige Masse, die zu einer Gallerte vom Schmelzpunkt 85° C erstarrt. Die Gelierfähigkeit des Agars ist so stark, daß bereits 0,5%ig. Lösungen beim Erstarren eine Gallerte liefern, die in ihrer Festigkeit derjenigen einer 3—4%ig. Leimlösung aus französischem Knochenleim gleicht.

Agar enthält etwa 90% wasserlöslicher, bzw. schleimliefernder Anteile, die bei der Säurehydrolyse Arabinose, Galaktose und Methylpentosen bilden. Die wirksame Substanz des Agars soll das Kalziumsalz eines Schwefelsäureesters von einer Tangaure sein.

Nachweis von Agar. Der exakte Nachweis von Agar ist sehr schwierig. Eine Trennung von Gelatine ist vermittels Gerbsäure möglich, die mit Gelatine ein unlösliches Tannat liefert, während Agar nicht gefällt wird. Gelatine löst sich ferner bei 50° C, Agar erst bei 85° oder darüber. Ferner wird Agar erst durch das vierfache Vol. Alkohol gefällt und setzt sich als fein verteilter Niederschlag sehr langsam ab. — TROTMAN empfiehlt zum Nachweis von Agar auch noch die Bestimmung von veresterter Schwefelsäure, die für Agar und Carrageenmoos charakteristisch ist. Man bestimmt erst in einem aliquoten Teil einer Lösung oder des Auszuges die freien Sulfate (a); dann wird ein aliquoter anderer Teil mit dem gleichen Vol. konz. Salzsäure 6 Std. kochend verseift und darauf die Gesamtschwefelsäure (b) wieder in üblicher Weise als Bariumsulfat bestimmt. Die Differenz zwischen beiden Bestimmungen (b—a) gibt die Esterschwefelsäure an. Der Gehalt an solcher in Agar ist aber nicht angegeben.

Carrageenmoos, Irisches Moos, Irländisches Moos. Das Moos bilden verschiedene, getrocknete irlandische Rotalgen (insbesondere Arten der Gattung *Gracilaria*, *Eucheuma*, *Gelidium* u. a. m.), dem Agar ähnlich. Der Geruch erinnert an Seetang. Das trockene Moos enthält etwa 60% wasserlöslicher Bestandteile (Kohlehydrate, stickstoffhaltige Substanz und Pektin). Die schleimige wässrige Lösung hat emulgierende, aber keine klebenden Eigenschaften. Alkohol und Bleiazetat geben mit der Lösung Fällungen. Charakteristisch für dieses Moos ist, wie bei Agar, ein Gehalt an Schwefelsäureester einer Tängsäure, deren Kalkverbindung im Moos vorliegt.

Man bereitet sich den Schleim, indem man 10 kg Trockenware in 150 l heißem Wasser stark quellen läßt, dann meist unter Zusatz von etwas Alkali (Soda oder Ätznatron) kräftig kocht, bis keine weitere Lösung stattfindet und dann durch Muschelstoffsäure filtriert. Den Rückstand kocht man noch einmal mit Wasser, filtriert wieder, vereinigt die Filtrate und verdünnt auf etwa 350 l.

Die Carrageen geben eine weiche und doch kraftige und voluminöse Appretur ohne klebende Eigenschaften, wie sie für einige Spezial-Baumwollgewebe verlangt wird.

Verhalten und Untersuchung wie bei Agar-Agar.

Isländisches Moos. Das Moos bildet die getrocknete islandische Flechte *Cetraria islandica*. Sie enthält verschiedene gallertbildende Flechtensäuren (Lichenin und Isolichenin). Das getrocknete Moos enthält etwa 11% Feuchtigkeit und 1,5 bis 3% Asche. Mit schwach alkalischem Wasser gekocht, enthält das Moos etwa 60% wasserlöslicher bzw. schleimliefernder Bestandteile, die beim Erkalten eine Gallerte geben. Der unlösliche Teil wird mit Säuren zu Dextrose, Galaktose und etwas Mannose hydrolysiert. Das Lichenin wird durch Jod ähnlich wie Stärke angeblaut und liefert bei der Hydrolyse Dextrose und ein anderes Kohlehydrat, $C_6H_{10}O_5$, das mit Barythydrat eine kristallinische Verbindung liefert.

Von anderen unwichtigen Pflanzenschleimen seien erwähnt: Salep (Orient, 48% Schleim, 27% Stärke), Leinsamen, Flohsamen, Funori (japanische Seealge) u. a. m.

Leim und Gelatine.

Leim und Gelatine werden beide aus den gleichen tierischen Rohstoffen, nämlich Knochen und Haut, hergestellt. Das Ossein der Knochen und die Kollagene der Bindegewebe, Knorpel und Haut, sind die leimgebenden Substanzen, die beim Erhitzen mit Wasser Glutin bilden, durch das der Leim und die Gelatine charakterisiert sind. Bei weiterem Kochen in Wasser wird das Glutin allmählich, schneller in saurer und alkalischer Lösung, in verschiedene Abbauprodukte, wie Gelatose oder Glutose, Peptone und schließlich in Amidosäuren hydrolysiert. Der Wert des Leims und der Gelatine hängt also vom Gehalt an Glutin und von möglichstem Fehlen der Gelatose, Peptone usw. ab, die zum Teil konträre Wirkung ausüben: Gelatose gelatiniert nicht mehr, Peptone sind Faulniserreger und ein Nährboden für Mikroorganismen aller Art. Diese Stoffe sind also teils nutzlos, teils schädlich.

Leim und Gelatine unterscheiden sich im übrigen wesentlich nur durch die hellere Farbe (die durch Bleichen erzeugt wird) und durch Geruchlosigkeit der Gelatine. In technischer Beziehung ist ein guter Leim unter Umständen viel wertvoller als eine mindere Gelatine. TROTMAN gibt folgende Beispiele hierfür:

	Gute Gelatine %	Mindere Gelatine %	Guter Leim %	Minderer Leim %
Wassergehalt	14	14	14,23	16,25
Wasserlosliche Bestandteile	1,58	1,75	1,33	2,75
Glutin	80	75	78,08	64,35
Peptone u. dgl.	0,5	4,5	1,95	11,1
Nicht-Glutine	3,92	4,75	4,41	5,55

Die mindere Gelatine ist viel heller in Farbe als der gute Leim, enthält aber viel mehr Abbauprodukte des Glutins.

Die Reaktionen des Glutins ähneln sehr denen anderer Proteine (Eiweiße): Es gibt die gleiche Reaktion mit MILLONS Reagens und die gleiche Biuretreaktion; es wird ebenso aus seinen Lösungen durch Gerbsäure, Phosphormolybdansäure u. a. gefällt und bildet unlosliche Verbindungen mit Formaldehyd. Ferner bildet das Glutin (wie auch die Eiweiße) mit überschüssiger Pikrinsäure eine unlosliche Verbindung und wird durch Chlor, Brom, Ammonium-, Zink- und Magnesiumsulfat gefällt. Es unterscheidet sich dagegen von anderen Proteinen dadurch, daß es durch Lösungen von Quecksilbernitrat, Kupfersulfat oder Ferrozyankalium nicht gefällt wird.

Durch die erwähnten Reaktionen können Glutin und Leim oder Gelatine nachgewiesen werden. Wenn noch andere Proteine zugegen sind, so entfernt man diese zunächst, indem man die Lösungen mit etwas Quecksilbernitratlösung ausfällt. Solche Lösung wird zweckmäßig hergestellt, indem man 1 g Quecksilber in 2 g konz. Salpetersäure löst und diese Auflösung mit dem vierfachen Vol. Wasser verdünnt. Die ausgefallten Proteine filtriert man ab und setzt zu dem klaren Filtrat tropfenweise von einer kaltgesättigten Pikrinsäurelösung zu. Bei Gegenwart von Glutin (Leim, Gelatine) bildet sich erst vorübergehend ein Niederschlag, der bei Überschuß von Pikrinsäure bestehen bleibt.

Die analytische Bewertung von Leim und Gelatine für die praktische Eignung ist je nach Verwendungszweck verschieden schwierig und setzt besondere Erfahrungen voraus. Im laufenden Betriebe werden bei Nachbestellungen vielfach nur bestimmte Kennzahlen (Säuregehalt, Asche, Viskosität u. dgl.) unter stets gleichen Bedingungen kontrolliert.

Chemische Prüfung.

Diese umfaßt die Bestimmung des Feuchtigkeits-, Aschen-, Säure-, Fett-, Stickstoffgehaltes, der schwefligen Säure u. dgl.

Feuchtigkeit. Man trocknet 3—5 g der geraspelten Probe vor, pulvert dann und trocknet bei 100° bis zum konstanten Gewicht. Genauer ist es, wenn man eine Lösung eindampft und bei 110° bis zum konstanten Gewicht trocknet.

Asche. Man verascht im Tiegel über freier Flamme bis zur vollständigen Verbrennung der Kohle. Die Asche vom Knochenleim schmilzt unter dem Bunsenbrenner; ihre wasserige Lösung ist neutral und enthält Phosphorsaure und Chloride. Die Asche von Lederleim schmilzt nicht unter dem Bunsenbrenner, ihre wasserige Lösung ist alkalisch (weil atzkalkhaltig), aber meist frei von Phosphorsaure und Chloriden

Säuregehalt. Man bestimmt den Säuregehalt annähernd, indem man eine gewogene Probe 12 Std in kaltem Wasser einweicht, die Gallerte vorsichtig im Wasserbade schmilzt und die Lösung gegen Phenolphthalein mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge titriert. Genauere Ergebnisse erhält man, wenn man eine 10%ige Leimlösung (2 g Leim in 18 ccm Wasser gelöst) längere Zeit kraftig mit 40 g 99%ig. Alkohol ausschüttelt und einen möglichst großen aliquoten Teil des Auszuges mit alkoholischer Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. Die Saure wird meist auf Schwefelsäure berechnet.

Fettgehalt. a) Neutralfett. Man extrahiert etwa 5 g der fein gepulverten Probe im Soxhlet 12 Std mit Petroläther, trocknet das Leimpulver, pulvert es noch einmal sehr fein und extrahiert noch einmal 12 Std mit Petroläther. Die Auszüge werden vereinigt, der Petroläther wird verdampft, der Rückstand getrocknet und gewogen. b) Gesamtfett. Man löst den Leim in Wasser und behandelt die Lösung zur Zersetzung etwa vorhandener Seifen auf dem Wasserbade mit Salzsäure. Dann trocknet man auf dem Sandbade, pulvert fein den Rückstand und extrahiert wie oben im Soxhlet

Stickstoffgehalt. Wenn man aus dem unmittelbaren Stickstoffgehalt des Leimes auf den Glutidgehalt schließen wurde, so konnte unter Umständen ein grober Fehler begangen werden, falls außer Glutin der Leim auch noch andere stickstoffhaltige Abbauprodukte enthalten wurde, z. B. Peptone. Nur wenn andere stickstoffhaltige Fremdkörper fehlen, kann eine direkte Verrechnung des Stickstoffgehaltes auf den Glutidgehalt stattfinden, und zwar auf Grund des konstanten Stickstoffgehaltes des Glutins, der 18% beträgt. Man brauchte also nur den Stickstoffgehalt mit dem Faktor 5,56 zu multiplizieren, um den entsprechenden Glutidgehalt zu erhalten: Stickstoffgehalt \times 5,56 = Glutidgehalt. Da aber fast alle Leime und Gelatinen Pepton enthalten (s. z. B. Tabelle S. 202), schlägt man nach TROTMAN folgenden Umweg ein:

a) Man bestimmt zunächst den Stickstoffgehalt der Probe im Originalzustande und ermittelt auf solche Weise: Glutin + stickstoffhaltige Abbauprodukte des Glutins (Gelatose, Pepton usw.)

b) Man befreit den Leim von den Abbauprodukten wie Gelatose und Pepton und bestimmt dann den Stickstoff. Man erhält so den Gehalt an reinem Glutin. $b = \text{Glutin}$, $a - b = \text{Peptone u. dgl.}$

Ausführung. In etwa 1 g Leim oder Gelatine bestimmt man nach dem KJELDAHL-Verfahren (s. u. Seidenschwerung) den Stickstoffgehalt (a). Eine zweite Probe Leim wird abgewogen und in kaltem Wasser aufgeweicht. Man löst die Gallerte und fällt das Glutin quantitativ mit Zinksulfatlosung. Nun filtriert man durch einen Goochtiegel, wäscht mit kalter, gesättigter Zinksulfatlosung aus, bringt den Tiegelinhalt in den KJELDAHL-Apparat und bestimmt nochmals den Stickstoffgehalt (b).

Der nun gefundene Stickstoffgehalt, mit 5,56 multipliziert, ergibt den Glutidgehalt. Der bei der ersten Bestimmung ermittelte Stickstoffgehalt, mit 5,56 multipliziert, ergibt den Glutidgehalt + Peptongehalt. Die Differenz beider Bestimmungen ($a-b$) gibt den Peptongehalt an.

Schweflige Säure. a) Freie Säure: Man treibt die freie schweflige Säure aus einer Leimlösung (30 g Leim + 70 ccm Wasser) mit Wasserdampf in eine Vorlage mit Wasserstoffsuperoxyd und bestimmt im Destillat die Schwefelsäure (s. a. u. Stärke). b) Gebundene Säure: Man macht die Säure mit Phosphorsäure frei und destilliert wie vorher in eine Vorlage usw.

Physikalisch-technische Prüfung.

Diese umfaßt u. a. das Quellungsvermögen, die Viskosität, den Schmelzpunkt der Leimgallerten, die Gallertfestigkeit (Konsistenz der Leimgallerten), das Schäumen u. a. m. Außerdem können praktische Versuche im Betriebe ausgeführt werden, z. B. Appreturversuche mit empfindlichen Farbungen, Steifungsversuche (s. u. Stärke), Festigkeitsversuche geleimter Papiere, Klebkraftversuche mit verleimten Ahornblöcken oder Pappen usw.

Quellungsvermögen. Man wägt eine Platte Leim oder etwa 5 g Gelatine genau ab, legt sie 24—48 Std. in Wasser von Zimmertemperatur, nimmt sie alsdann heraus, trocknet sie vorsichtig mit Filterpapier ab und wägt die erhaltene Gallerte wieder zurück. Diese Prüfung erlaubt ein ungefähres Urteil über den Glutidgehalt. Je mehr Wasser der Leim bindet, um so gehaltreicher an Glutin ist er. Ordinarer Leim bindet 2 bis 3 Teile, bessere Hautleime binden 3—4 Teile, Gelatine 6—8 Teile Wasser. Die Leimgallerte soll nach 48 Std. klar, von gutem Zusammenhalt, ohne Änderung ihrer ursprünglichen Form und möglichst geruchlos sein. Das Wasser soll möglichst unifarbt bleiben. Gute Vergleichsergebnisse werden nur bei Einhaltung einer bestimmten gleichbleibenden Temperatur des Wassers erhalten. Immerhin dürfen die Ergebnisse dieser Prüfung nicht überschätzt werden. Nach KISSLING, STADLINGER u. a. bilden sie kein ausreichendes Kennzeichen für die Güte eines Leimes.

Viskosität. Obwohl die Viskosität einer Leimlösung nach KISSLING in keiner Beziehung zur Klebkraft und Gelatinierbarkeit eines Leimes steht, wird sie häufig zur Gütebeurteilung des Leimes bestimmt. Festgelegte Normen für die Ausführungsart bestehen z. Z. nicht, so daß die Arbeitsbedingungen sehr schwanken und dann die Ergebnisse nicht miteinander vergleichbar sind. So verwendet man z. B. 12,5%ig. Leimlösung bei 30° (TROTMAN), 15%ig. Lösung bei 35° (FELS), 17³/₄%ig. Lösung bei 40° (STADLINGER) usw. Auch die angewandten Viskosimeter sind von verschiedener Konstruktion; man kann sehr gut das OSTWALD-DESAGA-Viskosimeter verwenden (s. u. Viskosität, S. 18). STADLINGER fand bei 10 Hautleimen Viskositäten von 2—12,6 E° (= Englergrade, wobei die Viskosität des Wassers bei 20° C = 1 gesetzt wird), FELS fand Werte von 1,4—3,7 E°.

Gallertfestigkeit (Konsistenz der Leimgallerten). Man führt den „Finger-Test“ nach TROTMAN wie folgt aus. 5 g Gelatine oder 10 g Leim weicht man über Nacht in Wasser ein, löst die Gallerte zu 100 ccm mit

sichtige, blattrige Masse oder Schuppen, die in Wasser klarloslich sind und in der Hitze und auf Zusatz von Säuren sowie Ton-, Zink- und Bleisalzen koagulieren bzw. gerinnen. Die Handelsware kann durch wasserunlösliche Bestandteile und koagulierte Eiweiß verunreinigt oder durch Zusatz von nicht hitze-koagulierbaren Stoffen, wie Gummi, Dextrin, Kasein, Leim u. a. verfälscht sein. Man prüft auf Wasserunlösliches, Aschengehalt und Gerinnung

Wasserunlösliches. Man weicht über Nacht 3—5 g der zerkleinerten Probe in Wasser von 30° ein, rührt gut durch, dekantiert und filtriert durch ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter (oder durch einen Goochtiegel). Dann wird gut mit lauwarmem Wasser nachgewaschen und der Rückstand bei 110° getrocknet und gewogen.

Asche. Der Aschengehalt soll nicht wesentlich höher als 5% sein.

Gerinnungsprobe. Die Lösung von 1 g Albumin in 40 T Wasser soll sich beim Erwärmen bei 50° trüben und bei 75° gerinnen. Der Trockenrückstand im Filtrat gibt über nicht hitze-koagulierbare Zusätze Aufschluß.

Blutalbumin (Bluteiweiß). Gehört ebenfalls zu den Proteinen. Je nach Reinheit, dem vorgenommenen Schonungsprozeß, der etwaigen Bleichung usw. stellt es hellgelbe bis dunkler gefärbte Blattchen dar. Die Handelsware kann durch Salze des Blutserums, durch Blutfarbstoff, Unlösliches, Eisen usw. verunreinigt sein. Die Grundreaktionen (Gerinnen der Lösungen beim Erhitzen, Fallen durch Säuren und Salze) sowie die Prüfungen sind die gleichen wie beim Eialbumin; nur ist Blutalbumin noch hitzeempfindlicher als Eialbumin; enthält deshalb oft einen großen Prozentsatz Wasserunlösliches. Unterscheidung vom Eialbumin: Man versetzt die wässrige Lösung mit Äther und schüttelt kräftig. Eialbumin wird gefällt, Blutalbumin nicht. Der Eisengehalt ist zu kontrollieren, ein solcher von 0,15% gilt schon als hoch.

Kasein (Kasestoff, Laktarin). Gehört zur Gruppe der zusammengesetzten Eiweißstoffe oder Proteide und kommt, an Kalzium und Alkali gebunden, in der Milch vor. Die gewöhnliche Handelsware stellt ein gelbliches, krumliges oder grießartiges Pulver dar, das in Wasser unloslich ist, sich aber bei Gegenwart von atzenden Alkalien, Erdalkalien, kohlen-sauren Alkalien, ferner in starker Salzsäure und besonders in Boraxlösung zu einer gut klebenden, dicken Flüssigkeit löst. In Seifenlösung quillt es nur auf. Es ist, wie alle Eiweißstoffe, stickstoffhaltig (15%) und enthält etwas Phosphor (0,8%). Mit Albumin hat es die Eigenschaft gemein, daß es durch Dampfen koaguliert, aber nicht so fest fixiert wird. Mitunter kommt Kasein-Natrium als Kasein in den Handel. Dieses wird an seiner Wasserlöslichkeit und der Ausfallbarkeit des Kaseins aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure sowie an seinem hohen Aschengehalt erkannt.

Reaktionen. 100 g reines Kasein binden 2,8 g Ätznatron und gehen dabei als Kaseinnatrium in Lösung. Aus seinen Lösungen läßt sich das Kasein durch Formaldehyd, Säuren, Alkohol, Gerbsäure, Quecksilber-, Kupfersalze usw. wieder ausfallen. Mit MILLONs Reagens gibt es (wie alle Eiweißstoffe) Rotfärbung, mit Kupfersalzlösung und Natronlauge die Biuretreaktion (s. d.).

Systematische Analyse. Außer auf Geruch, Farbe und Haltbarkeit kann sich die Prüfung erstrecken auf Aschengehalt, Sauregehalt, Fettgehalt, Boraxlöslichkeit, reduzierende Zucker. Die Prüfung auf Feuchtigkeitsgehalt und Wasserlöslichkeit (s. u. Albumin) geschieht in üblicher Weise.

Asche und Wassergehalt. Der Aschengehalt des chemisch reinen, trockenen Kaseins beträgt 0,5—1%, der technischen Ware meist 3—3,5%. Im Handel finden sich aber auch Kaseine mit einem Aschengehalt bis zu 6% (Kasein-Natrium s. o.). Der Wassergehalt soll 12% nicht überschreiten.

Sauregehalt. Die Saure wird auf Milchsäure verrechnet, aber nach sehr verschiedenen Verfahren bestimmt. 1. „Abwaschbare Saure“ (HOPFNER und JAUDAS). Man zieht gut gemahlenes Kasein mit neutralem Alkohol aus und titriert den Auszug mit $\frac{1}{10}$ n-Alkali gegen Phenolphthalein. 2. Man schüttelt nach LUNGE 10 g Kasein mit 100 ccm dest. Wasser gut durch, filtriert und titriert 50 ccm des Filtrats mit $\frac{1}{10}$ n-Alkali. 3. Man versetzt 1 g Kasein mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lauge, bringt durch Schütteln in 15—25 Min. zur Lösung, läßt 1 Std. stehen und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Säure gegen Phenolphthalein zurück. Da auch reinstes trockenes Kasein eine bestimmte Menge Lauge verbraucht, wird vom Ergebnis ein fester „Abzugswert“ in Abzug gebracht, und zwar zieht man nach TROTMAN auf je 1 g Kasein 9 ccm $\frac{1}{10}$ n-Alkali ab. Beispiel: 1 g trockenes Kasein, in 25 ccm $\frac{1}{10}$ n-Alkali gelöst, verbrauchte beim Zurücktitrieren 15 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure. Unter Berücksichtigung des Abzugswertes von 9 ccm $\frac{1}{10}$ n-Alkali verbrauchte 1 g Kasein also: $25 - 15 - 9 = 1$ ccm $\frac{1}{10}$ n-Alkali. 1 g Kasein enthielt also 0,009 g Milchsäure, d. h. das Kasein enthielt 0,9% Milchsäure. Verfahren 2 und 3 decken sich ziemlich.

Fettgehalt. Man lost 5 g Kasein in etwa 10 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm Wasser auf dem kochenden Wasserbade, wobei sich das Fett auf der Oberfläche ausscheidet, bringt nach dem Erkalten in einen Scheidetrichter, schüttelt dreimal mit Petroläther aus, vereinigt die Auszüge, verdampft den Petroläther, trocknet und wägt das zurückgebliebene Fett¹.

Analysenbeispiele. MARCUSSON und PICARD fanden in vier Handelsproben folgende Werte: Milchsäure: 1,6; 1,7; 2,2; 3,9%. Gesamtfett: 2,3; 2,8; 4,8; 5,3% (nach besonderem Verfahren ermittelt). Asche: 3,1; 3,5; 3,6; 3,6%. Wasser: 8,8; 9,1; 9,2; 10,0%. Stickstoff: 12,5; 12,5; 12,7; 12,9%.

Boraxlöslichkeit. Man wägt eine Probe des fein gesiebten Kaseins ab, übergießt in einem 250 ccm-Becherglas mit 100 ccm einer 0,2 molaren Boraxlösung (76,29 g kristallisierter Borax im Liter), rührt die ersten 5 Min. kräftig, dann eine weitere halbe Std. alle 5 Min. gut durch und vergleicht Löslichkeit, Rückstand, Viskosität der Lösung u. dgl. mit einer bekannten Typware.

Reduzierende Zuckerarten. Man schüttelt eine gewogene Menge der Probe in einer Glasstopselflasche mit 50%ig. Alkohol erschöpfend aus, filtriert und bestimmt in einem aliquoten Teil des Filtrats die reduzierenden Zucker mit FEHLINGScher Lösung (s. S. 15 und 192).

Ferment- oder Enzympräparate.

Der Wert der Ferment- oder Enzympräparate hängt in erster Linie von ihrer fermentativen Wirksamkeit ab; da aber der Verwendungszweck sehr verschieden sein kann, so wird man durch eine bestimmte Prüfung nicht immer die jeweilige Verwendungsmöglichkeit oder den Verwendungswert voll erfassen. Gerade bei den so empfindlichen Stoffen, wie es die Fermente oder Enzyme sind, spielen zahlreiche Begleitumstände (Temperatur, Betriebswasser, pH-Wert, Verunreinigungen durch Enzymgifte, bestimmte Zusätze, Art der Schichten usw.) oft eine ausschlaggebende Rolle. Die übliche Untersuchung kann also nur eine allgemeine sein, indem man die Fermentpräparate in einige Hauptgruppen teilt

¹ S. a. ULEX: Chemiker-Ztg. 1930, S. 421.

und jede Gruppe nach einem festgelegten Schema untersucht. So kann man die Fermentpräparate einteilen in a) Stärke spaltende oder abbauende (die sog. diastatischen oder amylolytischen Fermente) und in b) Eiweiß abbauende (die sog. tryptischen Fermente).

Jedes Ferment hat seine besonderen Eigentümlichkeiten in bezug auf optimale Temperatur, optimalen p_H -Wert, Stärke-Abbauvermögen in bezug auf Verzuckerungs- und Verflüssigungsvermögen usw. OHLSSON unterscheidet die Diastasen z. B. in vorwiegend „dextrinogene“ (d. i. verflüssigende, Dextrin bildende) und in „saccharogene“ (d. i. Maltose, Zucker bildende).

Die diastatischen Fermente (Diastasen, Amylasen) kann man in folgende Gruppen teilen: 1. Pflanzliche Diastasen oder Amylasen, auch schlechtweg „Diastasen“ genannt, sind diastatische Malzprodukte wie Diastafor u. a. Das Reaktions-Optimum liegt bei diesen bei 5—5,4 p_H und 60—65° C. 2. Tierische Diastasen, allgemein auch als „Pankreas-Amylasen“ bekannt, mit den Standard-Produkten Degomma, Novo-Fermasol, Vivalal u. a. Bei diesen liegt das Wirkungs-Optimum bei 6,8—7—7,2 p_H und 40—60° C. Diese Diastasen nähern sich in ihren saccharogenen Eigenschaften den vorbenannten Malz-Diastasen, in ihren dextrinogenen Eigenschaften mehr den Bakterien-Diastasen (s. w. u.). 3. Bakterien-Diastasen mit den Standard-Produkten Biolase und Rapidase. Hier liegen die Optima wieder bei 7 p_H und 75—80° C. Sie zeichnen sich durch besondere Hitzebeständigkeit (bis 90° C) und Alkalifestigkeit aus und sind schwach zuckerbildend (saccharogen), dagegen stark verflüssigend (dextrinogen). 4. Schimmelpilz-Diastasen, z. B. Taka-Diastase, sind erst in der Entwicklung begriffen.

Eine besondere Stellung unter den tierischen Fermenten nehmen weiter als tryptische Fermente (die in der Textilindustrie eine Rolle spielen) ein: Burnus und Enzymolin¹, welche für die Waschereinigung hergestellt werden. Sie bezwecken eine künstliche Verdauung gewisser Schmutzsubstrate (Eiweiß, Blut, Eiter u. a. m.) in der Einweichlauge unter volliger Schonung von Faser und Färbung, und zwar ist Burnus für die Haushaltwasche, Enzymolin für die Fabrikwasche bestimmt.

Bestimmung der enzymatischen Wirkung.

I. Diastasepräparate. Da, wie oben bereits bemerkt, die Enzyme sowohl graduell als auch generell verschieden wirken, so würden sie erst dann in ihrer Gesamtwirkung erschöpfend charakterisiert sein, wenn sie nach den verschiedenen Richtungen hin untersucht würden, wenn also z. B. das Verzuckerungs-, das Verflüssigungsvermögen usw. gesondert ermittelt werden würden. Mangels konventioneller, genau festgelegter Arbeitsverfahren ist dies heute aber noch nicht möglich. In der Praxis begnügt man sich deshalb damit, ein Produkt nach der einen oder anderen Methode zu prüfen. Meist angewandt ist das kolorimetrische Jodverfahren. Immer sind aber bei Vergleichsversuchen die gleichen Arbeitsbedingungen, vor allem Temperatur und p_H -Wert ein-

¹ Herstellerin: Burnus G.m.b.H., Darmstadt.

zuhalten, und zwar halt man hier immer bestimmte festgelegte Bedingungen ein oder wechselt sie je nach den optimalen Arbeitsverfahren des jeweiligen Präparates. Nach KEHREN¹ sollte man z. B. Malzpräparate bei 60—65° C, Pankreas-Amylasen bei 50° C und Bakterien-Diastasen (Biolase u. a.) bei 75° C prüfen. Ferner empfiehlt KEHREN zur Beurteilung der Produkte eine technische Vergleichentschlichtung von besonders geschichteten Stoffen (Standardproben) mit den zu vergleichenden Fermentprodukten.

a) Kolorimetrische Jodmethode. Diese besteht darin, daß man bestimmte Mengen Starke mit dem jeweiligen Ferment abbaut und den Abbau kolorimetrisch mittels der Jodstarke-Reaktion von Tiefblau über Violett bis nach Gelb verfolgt. Dabei kann man entweder a) die Zeit messen, innerhalb welcher eine bestimmte Starkemenge von einer bestimmten Fermentmenge verzuckert wird, oder aber b) man kann die Starkemenge messen, die von einer Einheitsmenge des Ferments verzuckert wird. Im Falle a) wird angenommen, daß das Wirkungsvermögen umgekehrt proportional der Zeit ist. Man arbeitet beispielsweise nach Methode a) wie folgt.

Ausführung: Erforderliche Lösungen. 1. 2%ig. Kleister von Arrowrootstarke (weniger gut Kartoffelstarke). Man bringt 20 g Starke in einen Liter-Maßkolben, setzt 750 ccm dest. Wasser (bei Betriebsversuchen auch 750 ccm Betriebswasser) zu, verteilt den Inhalt gleichmäßig durch Umschwenken des Kolbens, setzt ihn dann in ein siedendes Wasserbad bis zum sichtbaren Glasigwerden, d. h. bis zur Verkleisterung und beläßt den Kolben noch 30 Min. im kochenden Bade. Dann kühlt man auf Zimmertemperatur ab und füllt auf 1000 ccm auf. 2. 2%ig. Lösungen der zu vergleichenden Entschlichtungsmittel, auf 50—55° C eingestellt. 3. Lösung, bestehend aus gleichen Teilen $\frac{1}{100}$ n-Jodlösung und 0,5%ig. Salzsäure.

Ausführung der Verzuckerung. Für jedes zu untersuchende Präparat werden je 100 ccm des obigen Starkekleisters $\frac{1}{2}$ Std. im Wasserbade von 50—55° vorgewärmt. Bei Präparaten, zu deren Verwendung ein Kochsalzzusatz vorgeschrieben ist, fugt man dem Kleister noch 0,2 bis 0,3 g Kochsalz zu. Dann gibt man zum Kleister je 5 ccm der obigen 2%ig. Enzymlösungen und notiert sofort die Zeit des Reaktionsbeginns. Gleich darauf und weiter alle 1—2 Min. entnimmt man mit einer Pipette je 1 ccm des Reaktionsgemisches in eine Reihe bereitgestellter Reagensgläser, die vorher mit 15 ccm Leitungswasser und 2 ccm Jod-Salzsäure (s. o.) beschickt worden sind.

Die ersten Proben werden beim Jodzusatz reine Blaufärbung ergeben. Mit zunehmendem Stärkeabbau tritt Violett-, Rot-, Braun- und schließlich nach vollendetem Stärkeabbau Gelbfärbung ein. Nun berechnet man bei jeder Probe die Zeit, die das betreffende Produkt zum Abbau der gesamten Starke gebraucht hat. Diese Zeit ist ein für die praktischen Verhältnisse genügend genaues Maß für die Wirksamkeit der untersuchten Produkte, wenn man beachtet, daß das stärkere Produkt kürzere Zeit und das schwächere längere Zeit zum Abbau der gesamten Starke

¹ KEHREN: Melliand Textilber. 1935, S. 875.

gebraucht hat. Mit anderen Worten: Die Zeit ist umgekehrt proportional der Wirksamkeit, d. h. wenn ein Präparat zum Abbau der Stärke 10 Min. und das andere 20 Min. gebraucht hat, so ist das erstere doppelt so stark wie das zweite.

b) Viskosimetrische Methode. An Stelle des Dextrinierungsvermögens kann auch das Verflüssigungsvermögen viskosimetrisch bestimmt werden. HALLER, LIEPATOFF¹ u. a. bestimmen nach der Verflüssigung der Stärke die Viskosität der erhaltenen Lösung. Nach HALLER schwemmt man z. B. 8 g Kartoffelstärke in 100 ccm Wasser auf, gibt unter jedesmaligem Durchschütteln je 20 ccm (= je 1,6 g Stärke) der Aufschwemmung in 5 Reagensgläser, verkleistert die Stärke, versetzt die Reagensgläser mit arithmetrisch steigenden Mengen des gelösten Aufschlußmittels (auch Aktivin, Perborat u. a.), bringt mit Wasser auf gleiches Vol. und bestimmt die Lösungen nach dem Aufschließen bei der jeweils optimalen Temperatur viskosimetrisch bei 70° C, indem das Viskosimeter in 70° warmes Wasser gebracht wird. Die Durchlaufzeiten der aufgeschlossenen Stärke, dividiert durch den Wasserwert des Viskosimeters, ergeben die als Vergleichswert zu benutzende Viskositätszahl.

Nach LIEPATOFF verzuckert man 600 ccm eines 3%ig. Starkekleisters bei 37¹/₂° mit dem zu prüfenden Präparat und entnimmt in gewissen Zeitabständen 50 ccm der Lösung, die man nach Aufhebung der Diastasewirkung durch geringen Zusatz von etwas Essigsäure viskosimetrisch prüft und so den Verlauf der Verflüssigung verfolgt.

II. Trypsinpräparate (wie Burnus, Enzymolin u. a.). Die Bestimmung der tryptischen bzw. Eiweiß abbauenden Wirksamkeit kann unter Verwendung von Kasein oder Gelatine als Eiweißsubstrat erfolgen. Als geeignetste Methode sei hier die Kaseinmethode nach LÖHLEIN-VOLHARD wiedergegeben.

Das Verfahren beruht darauf, daß man alkalische Kaseinlösung durch die Trypsin verdauen läßt, das unverdaut gebliebene Kasein durch Zugabe von Salzsäure und Natriumsulfat ausfällt, abfiltriert und im Filtrate die Salzsäure und Kaseinabbauprodukte zurücktitriert. Je mehr Kasein verdaut worden ist, um so mehr Säure und Abbauprodukte findet man im Filtrat. Der Alkaliverbrauch bei der Rücktitration ist also ein direkter Maßstab für die fermentative Wirksamkeit des Ansatzes

Ausführung. Man wagt für den Hauptversuch in eine 100 ccm-Pulverflasche die zur Verdauung von etwa 0,5 g Kasein erforderliche Menge des Fermentpräparates (z. B. 0,1 g Burnus oder Enzymolin²) ein, setzt 10 ccm Wasser zu und löst in etwa 15 Min. unter öfterem Umschütteln im Thermostaten bei etwa 20—25° auf. Ist der Enzymgehalt des Präparates völlig unbekannt, so setzt man mehrere Parallelversuche mit verschiedenen Einwaagen an. Alsdann gibt man 20 ccm nachfolgend beschriebener 5%ig. Kaseinlösung hinzu und läßt genau 1 Std. verdauen. Das Wirkungsoptimum liegt bei p_H 8,3—8,5. Dann unterbricht man die Verdauung durch Zugabe von 10 ccm n-Salzsäure, fällt das unverdaut gebliebene Kasein durch Zusatz von 10 ccm 20%iger Natriumsulfatlösung, und filtriert ab, wobei das Filtrat den p_H-Wert von 2,9 bis 3,0 zeigen soll, was sehr wichtig ist, um gleichmäßige Ergebnisse zu erzielen. Dann titriert man in 10 ccm des Filtrates die Salzsäure nach

¹ HALLER u. HOHMANN: Melhand Textilber. 1926, S. 239. — LIEPATOFF: Melhand Textilber. 1927, S. 541.

² Man verwendet besser 10 ccm einer Lösung 2:200.

Zugabe von 1 Tropfen 1%ig. Naphtholphthaleinlösung mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge zurück. Der Umschlag ist nicht deutlich, und man nimmt die erste hellgrüne Verfärbung der vorher farblosen Lösung als Ende der Reaktion an. Von diesem Ergebnis des Hauptversuches zieht man das Ergebnis des noch auszuführenden Blindversuches ab, indem man 20 ccm der Kaseinlösung ebenso behandelt, nur ohne Verdauungszeit und ohne Anwarmung.

Herstellung der 5%ig. Kaseinlösung. Man verrührt 50 g reines Kasein nach HAMMARSTEN in einem großen Erlenmeyerkolben mit Wasser zu einem homogenen Brei, löst mit genau 50 ccm n-Natronlauge unter langsamer Erwarmung auf 60°, wobei der Kolben so lange auf dem Wasserbade bleiben soll, bis der Schaum größtenteils verschwunden ist, und füllt auf 1 l auf. Die so hergestellte Kaseinlösung soll einen p_H -Wert von 8,4 haben (Nachprüfen mit Kresolrot im Hellige-Komparator). Nach Zugabe einiger Tropfen Toluol halt sich die Kaseinlösung längere Zeit.

Berechnung. Die Differenz an verbrauchter Natronlauge beim Haupt- und Blindversuch entspricht dem verdauten Anteil des Kaseins. Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen entspricht eine Differenz von 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge (bei der Rücktitration von 10 ccm des Filtrates) einem Kaseinabbau von etwa 30%, d. h. 0,30 g Kasein sind durch Fermentwirkung unfallbar geworden. Die Einwaage von Fermentpräparat ist so zu wählen, daß höchstens 50% des Kaseins abgebaut werden. Bei mehr als 60% besteht zwischen Fermentstärke und Titrationsergebnis nicht mehr direkte Proportionalität.

Appreturmassen.

Allgemeines. Die Untersuchung der Appretur-, Schlichte- und Druckmassen erfordert Übung, Ausdauer und sorgfältiges Arbeiten und ist meist mit Schwierigkeiten verbunden. Oft ist es sogar unmöglich, den Appreturansatz mit voller Sicherheit zu ermitteln, weil die einzelnen Bestandteile beim Ansatz und der Herstellung gegenseitig reagieren und sich umsetzen können (Starkeabbau, Verzuckerung, Abspaltung von Fettsäuren aus Seifen, Verseifung von Fetten u. dgl.), und weil es für manche organische Appreturmittel (Pflanzenschleime, Gummarten) keine absolut exakten Reaktionen gibt. Die von MASSOT, HERBIG, SCHMIDT u. a. angegebenen Reaktionen und Trennungsv erfahren sind mit einem gewissen Vorbehalt aufzunehmen (Provenienz, natürliche und künstliche Verunreinigungen usw.) und möglichst auch noch durch Blindreaktionen zu kontrollieren. Hat man ausreichende Mengen Substanz zur Verfügung und werden die Reaktionen von einem mit der Appreturtechnik Vertrauten sorgfältig ausgeführt, so kann man die Zusammensetzung des Apprets wenigstens in den wesentlichsten Punkten ermitteln. Man beschränkt sich dabei meist auf die wichtigsten Substanzen wie Stärke, Dextrin, Leim, Gummarten, Pflanzenschleime, Glukose, Eiweißkörper, Fette und Harze. Die anorganischen Bestandteile werden nach üblichen Verfahren in besonderen Anteilen bestimmt, wobei immer zu berücksichtigen ist, daß sie unter Umständen bei der systematischen Untersuchung der organischen Stoffe storende Fällungen erzeugen können, z. B. Sulfate, Phosphate, Wasserglas mit Bleisäure, Barythydrat, Tanninlösung, sowie Salzfallungen mit Alkohol usw.

Verhältnismäßig einfach ist die systematische Untersuchung, nach der in bekannter Weise Trockensubstanz, wasserlösliche und wasserunlösliche Anteile, mineralische Bestandteile und ihre Art, Fett- und Seifengehalt usw. bestimmt werden. Doch ist diese Untersuchung dem Praktiker nur als Ergänzungsuntersuchung von Nutzen, da es ihm vor allem auf die Art der organischen Stoffe ankommt. Diese sind gesondert durch Grund- und Gruppenreaktionen zu ermitteln und voneinander zu trennen. Nachstehend wird von dem

Nachweis und der Bestimmung der anorganischen Stoffe sowie von der speziellen Bestimmung der Fette, Öle, Seifen, Wachse usw. abgesehen (s. u. Fetten und Ölen) und das Hauptgewicht auf die Grund- und Gruppenreaktionen sowie die Trennung der wichtigsten organischen Appreturmittel gelegt, wobei auf Einzelheiten nicht eingegangen werden kann. Dieserhalb sei auf die spezielle Anleitung von MASSOR¹ verwiesen, die heute noch als maßgebend gelten kann. Über Mikroreaktionen von einigen für die Appretur dienenden Hilfsstoffen s. u. Appretur auf der Faser (s. S. 290 ff).

Vorprüfungen. Man gluht die Probe auf dem Platinblech oder im Porzellantiegel. Die Asche enthält die meisten anorganischen Bestandteile (s. a. w. u.); die organische Substanz verkohlt und verbrennt allmählich, vielfach unter Entwicklung charakteristisch riechender Dämpfe: Geruch nach brennendem Fett und Akrolein, nach verbrannten Haaren oder Federn (Eiweißkörper, Leim, Gelatine), Karamelgeruch (zuckerartige Stoffe) u. dgl. m. Es folgt die Prüfung der wasserigen Lösung auf alkalische oder saure Reaktion, auf Fällung mit Alkohol und Salzsäurelöslichkeit der Alkoholfällung, Prüfung mit Jodlösung, Fällung mit Bleiessig, Prüfung mit FEHLINGScher Lösung, Prüfung mit Ferrozyankaliumlösung und Essigsäure, Prüfung mit Tanninlösung, Biuretreaktion, Prüfung gegen MILLONs Reagens, Fällung mit Barytwasser, Prüfung auf Pflanzenschleime, auf anorganische Salze. Bei der Aschenbestimmung ist zu beachten, daß Sulfate durch die organischen Stoffe reduziert werden und daß infolgedessen beim Ansauern der Asche meist Schwefelwasserstoff auftritt; ferner, daß Chlormagnesium beim Gluhen meist sein Chlor als Salzsäure verliert. Wiederholtes Befeuchten der schwer verbrennlichen Asche mit konz. Wasserstoffsperoxyd oder Ammonnitrat ist zu empfehlen.

Grund- und Gruppenreaktionen organischer Appreturmittel. 1. Stark verdünnte Jodlösung reagiert (alkalische Lösungen sind vorher mit Schwefelsäure zu neutralisieren) mit Stärke (reinblau, heiß verschwindend), Dextrin (wein-, purpurrot, violett, braun, heiß verschwindend), Tragant (bisweilen ganz schwach blau), Pflanzenschleime (bisweilen bei Islandmoos schwach blau). Über Differenzierung von Stärke und Dextrin s. a. u. Appretur auf der Faser.

2. Das 6—8—10fache Vol. 96%ig. Alkohols fällt Stärke (loser, weißer Niederschlag), Dextrin, Gummiarten (aus konz. Lösungen, besonders auf Zusatz von wenig Salzsäure, weiße, flockige Fällung), Pflanzenschleime (flockige oder gallertartige Fällung), Tragant (beim Eingießen in Alkohol fadenartige bis flockige Fällung), Leim (aus konz. Lösung zahe, klebrige Fällung, Salzsäure wirkt lösend), Eiweiß (Koagulation), Glukose (nur aus konz. Lösung).

3. FEHLINGSche Lösung wird reduziert (Abscheidung von rotem Kupferoxydul beim Kochen) durch Glukose, Dextrin (nur aus konz. Lösung), Pflanzenschleime (nur nach längerem Kochen, Tragant nicht immer). Kupferazetat + Essigsäure wird nur durch Glukose reduziert.

4. Tanninlösung fällt Leim (in verdünnter Salzsäure teilweise löslich, beim Erwärmen zäher werdend), Dextrin (nur aus konz. Lösung, durch Salzsäure deutlicher werdend), Stärke (milchige Trübung bis Fällung), Pflanzenschleime (durch Salzsäure deutlicher werdend), Eiweißkörper.

5. Bleiessig (basisches Bleiazetat) fällt Stärke (aus konz. Lösung Trübung), Gummi arabicum (gallertartig), Pflanzenschleime (ähnlich wie Gummi arabicum), Leim (nur aus konz. Lösung), Eiweißkörper.

¹ MASSOR: Anleitung zur qualitativen Appretur- und Schlichte-Analyse. 1911. — Später hat ein amerikanischer Ausschuß die wichtigsten Reaktionen von Gummis, Schleimen, Leim, Eiweißstoffen, Stärke und Dextrin zusammengestellt (s. Amer. Dyestuff Rep. 1931, S. 690 und Textile Forsch. 1932, S. 143).

6. Barytwasser fällt Tragant, Pflanzenschleime, Stärke, Leim, Eiweißkörper. Beim Kochen mit konz. Tragantpräparaten entsteht Gelbfärbung, die beim Erkalten wieder verschwindet.

7. 5%ig. Kupfersulfatlösung und Natronlauge. a) Kupferoxydul wird abgeschieden durch Glukose, Dextrin (aus konz. Lösung allmählich oder erst nach längerem Stehen), Tragant (selten). b) Blauer, flockig-klumpiger Niederschlag entsteht mit Stärke, Gummi arabicum, Tragant, Pflanzenschleimen.

8. Biurettreaktion (Violettärbung) liefern Leim, Eiweißkörper. Man gibt 1—2 Tropfen Kupfersulfatlösung (oder FEHLINGSche Lösung) zur wässrigen Leimlösung zu und macht mit Natronlauge bis zur schwachen Blaufärbung alkalisch; sofort oder nach einiger Zeit, evtl. bei gelindem Erwärmen tritt Violettärbung auf. Eiweiß (das auch die Reaktion liefert) kann vorher durch Aufkochen mit etwas Essigsäure oder Salpetersäure (Koagulation) und Filtration entfernt werden; im alkalisch gemachten Filtrat wird dann Leim gesondert in gleicher Weise nachgewiesen. Stärke und Stärkepräparate liefern nicht die Biurettreaktion.

9. MILLONs Reagens (man löst 1 ccm Hg in 9 ccm 94%ig. HNO₃ und verdünnt mit 10 ccm H₂O) färbt festes Eiweiß (Eialbumin) beim Erwärmen rosa bis rot und gibt mit Eiweiß- und Kaseinlösungen Fällungen, die sich beim Erwärmen rosa färben.

10. Quecksilberchlorid fällt Eiweißkörper (Leim?).

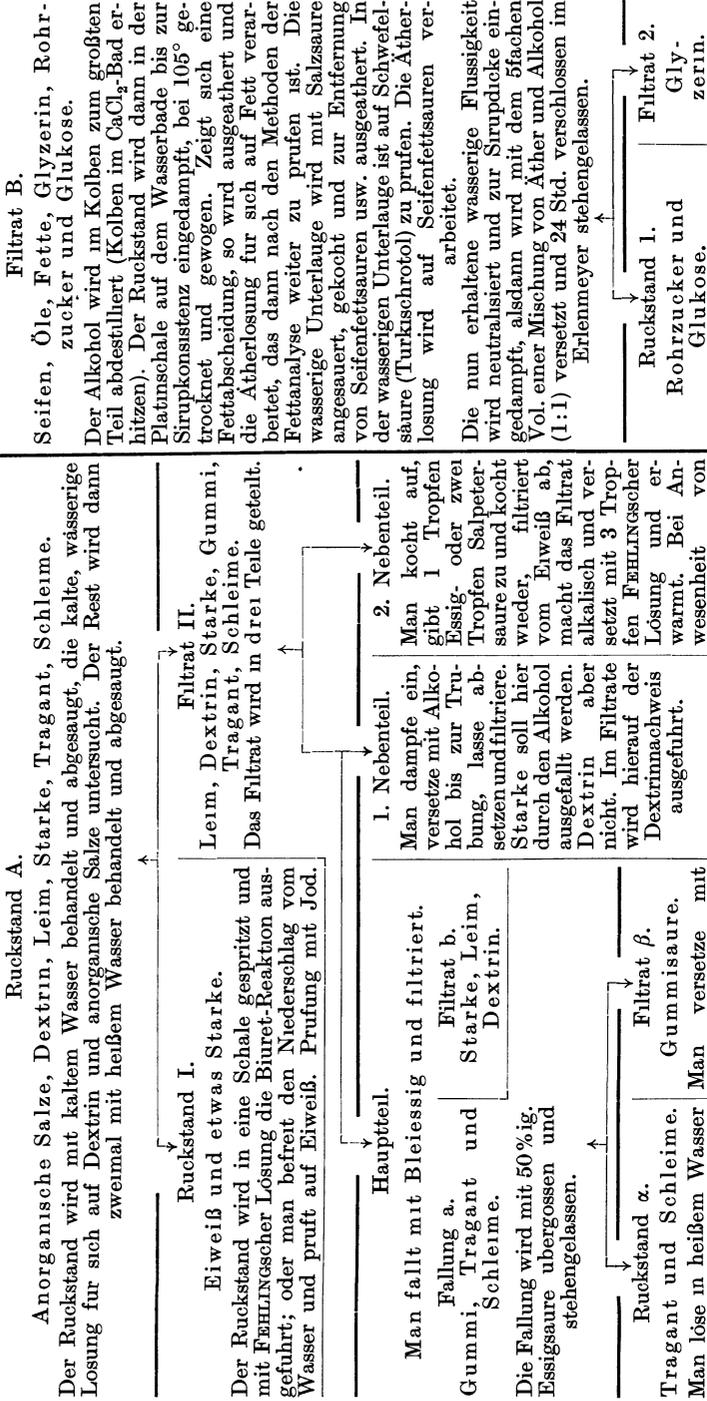
11. Ammoniummolybdatlösung liefert folgende charakteristische Reaktionen. a) Mit Gummi arabicum entsteht in der Kälte ganz geringe Trübung, beim Erhitzen starker und schwach blaugrün werdend. Mineralsauren stören, organische Säuren nicht. b) Tragantlösung liefert nur beim Erhitzen schwache Trübung. Säuren stören. c) Leimlösung liefert in der Kalte intensive weiße Fällung, beim Erhitzen verschwindend. Säuren stören. Intensivere Fällung entsteht mit SCHMIDTs Reagens (3 g Ammoniummolybdat + 25 ccm verdünnte Salpetersäure spez. Gew. 1,2 in 250 ccm Wasser). d) Pflanzenschleime reagieren in der Kalte nicht oder nur schwach opaleszierend. e) Dextrin und Stärke reagieren nicht. f) Glukose gibt nach längerem Erhitzen klare grüne Lösung.

12. NESSLERs Reagens (nach E. SCHMIDT¹). a) Gummi arabicum: kalt schwachgelb, beim Erhitzen allmählich unter Trübung schmutzig olive mit fein verteiltem Niederschlag, der nur in Salpetersäure nach längerem Kochen löslich ist. b) Tragant: kalt schwachgelb, beim Erhitzen schwache flockige Fällung oder Trübung. c) Leim: Kalt ohne Reaktion, in der Hitze schwarzer (in Schwefel- und Essigsäure teilweise löslicher) Niederschlag und grüne Flüssigkeit. Reaktion schneller und intensiver als bei Gummi arabicum. d) Glukose: Kalt ohne Reaktion, beim Erhitzen orangeroter Niederschlag; bei weiterem Erhitzen schwarz werdend. Säuren stören. e) Dextrin: Kalt ohne Reaktion, beim Erhitzen roter Niederschlag, der sich schnell wieder löst. Lösung bleibt gelblich und trube. Nach einiger Zeit entsteht geringer schwarzer Niederschlag. Säuren stören. f) Lösliche Stärke: Kalt ohne Reaktion, heiß Trübung. Auf Zusatz von Weinsäure verschwindet Trübung teilweise

¹ SCHMIDT, E.: Chemiker-Ztg. 1912, S. 313.

Systematischer Trennungsgang organischer Appreturmittel in wässriger Lösung (nach HERBIG).

Man neutralisire bei saurer oder alkalischer Reaktion der Appreturmasse und falle 50 g der normal dicken Appreturmasse (sonst einengen oder etwas mit heißem Wasser verdünnen) mit 500 cem absolutem Alkohol in dünnem Strahl unter lebhaftem Rühren, lasse verschlossen 24 Std. stehen, sauge auf dem BUCHNER-Trichter ab (Filtrat B) und wage die lufttrockene Masse (Rückstand A).



<p>Nachweis mit SCHIFFSchem Reagens od. dgl.</p>	<p>Man löse in wenig Wasser, verdünne, mache mit Natronlauge alkalisch, gebe einige Tropfen FEHLINGSche Lösung zu, bis die Lösung dauernd blau bleibt, und erwärme. Traubenzucker bildet einen Niederschlag von Kupferoxydul. Man filtriert, das Filtrat wird mit verdünnter H_2SO_4 10 Min. lang gekocht, dann neutralisiert, mit emigen Tropfen FEHLINGScher Lösung versetzt, bis die Lösung dauernd blau bleibt, und wieder gekocht; Bildung von Kupferoxydul zeigt Rohrzucker an.</p>
<p>Leim oder Gelatine zeigt sich eine violette Färbung. Bestätige die Reaktion durch Zugabe der früher erwähnten Tanninlösungen zu der neutralisierten wässrigen Lösung des zweiten Nebenteils. Eine auftretende Trübung zeigt gerbsauren Leim an. Starke, Schleime, geben auch diese Fällung mit Tannin.</p>	<p>FEHLINGScher Lösung, bis sich das $PbSO_4$ löst, versetze mit Lauge, bis die Sulfatabscheidung verschwinden ist, schüttle kraftig und lasse bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Ist Gummi (mit reiner Gummilösung) enthalten, steht eine weiße flockige Fällung, die sich absetzt) vorhanden, so bilden sich an der Oberfläche weiße, zähe Flocken. Dextrin, Leim, Schleime, Tragant zeigen diese Reaktion nicht.</p>

und filtriere vom unlöslichen Bleiniederschlag ab, versetze mit der 6—8fachen Menge Alkohol und vergleiche mit selbsthergestellter Schleimlösung die Art der Flockenbildung. Oder: Man gebe zu der wässrigen Lösung eine 5%ig. Tanninlösung im Überschuß. Entsteht eine Trübung: Isländisches Moos. Entsteht keine Trübung: Tragant, Agar-Agar, Leinsamen und Flohsamen. Setze verdünnte HCl zur Tanninlösung zu. Entsteht eine Trübung: Agar-Agar. Entsteht keine Trübung: Tragant, Flohsamen.

und Lösung wird schmutzig grün, allmählich mit schwach gelbgrünem Niederschlag, in Säuren unlöslich.

13. Verdünnte Schwefelsäure liefert nach 10 Min. langem Kochen FEHLINGSche Lösung reduzierende Zuckerarten mit Rohrzucker, Dextrin, Gummi arabicum, Pflanzenschleimen.

14. Säuren fallen aus neutralen und alkalischen Lösungen: a) Fettsäuren aus Seifenlösungen, Turckischrotöl u. dgl. Beim Erhitzen an der Oberfläche Öltröpfchen, die mit Äther ausziehbar sind. Harzige, klumpige Partikelchen deuten auf Harzseifen. b) Eiweißlösungen (z. B. Kasein in Alkali): Fällungen, die nicht zu Öltröpfchen schmelzbar und nicht mit Äther ausziehbar sind.

Systematischer Trennungsgang nach HERBIG¹. Erforderliche Reagenzien. FEHLINGSche Lösung (s. S. 15), Reagens nach ADAMKIEWICZ (1 Vol. konzentrierte Schwefelsäure + 2 Vol. Eisessig), MILLONs Reagens, Kupferazetatlösung (10g Kupfersulfat + 3g 50%ig. Essigsäure in 150 ccm Wasser), Bleiessig (basisch essigsäures Blei), SCHIFFs Reagens (Fuchsin-schweflige Saure s. S. 303), Tanninlösung (5:100), Ferrozyankaliumlösung (10:1000), Sodalösung (100:1000), Natronlauge (100:1000), Jodlösung (1:100), Alaunlösung (10:100), Chlorammoniumlösung (10:100).

Blindreaktionen sind zweckmäßig vergleichsweise

¹ HERBIG: Melliand Textilber. 1928, S. 59.

auszuführen, z. B. mit 1. Glycerin (s. Appretur auf der Faser); 2. Glukose gegen FEHLINGSche Losung; 3. Stärke und Dextrin gegen Jod (s. Appretur auf der Faser); 4. Leim und Eiweißkörper gegen Tanninlösung (Leimfällung löst sich in verdünnter Salzsäure teilweise wieder, Eiweißfällung nicht); 5. Eiweiß gegen Ferrozyankaliumlösung (mit Essigsäure reichlich angesäuerte Losung wird mit 5—6 Tropfen Ferrozyankaliumlösung versetzt, wobei starker, in Salpetersäure unloslicher Niederschlag entsteht); 6. Eiweiß gegen Reagens von MILLON (beim Kochen rosa bis rot) und ADAMKIEWICZ (beim Erwärmen rotviolett); Bluteiweiß reagiert nicht mit Reagens von ADAMKIEWICZ; 7. Leim und Eiweiß (Biuretreaktion). Beide geben die Biuretreaktion. Leim neben Eiweiß weist man nach, indem man das Eiweiß durch Koagulation und Filtration entfernt und die Reaktion mit dem Filtrat wiederholt. Ausführung: Man macht schwach alkalisch und gibt tropfenweise FEHLINGSche Losung zu bis eben schwach blau. Sofort, nach einigem Stehen oder nach gelindem Erwärmen, tritt schwach rotviolette Färbung auf.

Teerfarbstoffe.

Die Hauptuntersuchungen sind:

1. Probefärbung (Typkonformität in bezug auf Farbgehalt und Farbton).

2. Sonstige Prüfungen auf Einheitlichkeit des Farbstoffs; Fremd-, Füll- oder Verschnittstoffe, Löslichkeitsverhältnisse, Egalisierungsvermögen, Erschöpfung der Bader (Ausziehen), Echtheitseigenschaften, Preiswürdigkeit u. a. m.

3. Sonderprüfungen in bezug auf Eignung für bestimmte Zwecke (z. B. für die Apparatefärberei u. dgl.), Verhalten bei höheren Temperaturen (Bugeln, Kalandern), Verhalten bei künstlicher Beleuchtung, Verhalten gegen hartes Wasser, Verhalten gegen Schwefelverbindungen, Verhalten gegen Metalle (Kupfer u. a.), Verhalten in bezug auf Verharzung und Verteuerung bei längerem Kochen, Zusammensetzung von Mischfarbstoffen, Kolorimetrie, spektroskopisches Verhalten u. a. m.

4. Chemische und farberische Gruppenzugehörigkeit.

Probefärbung¹. Jeder Farbstoff ist nach bestimmten für ihn herausgegebenen Färbeverfahren auszufärben. Diese Vorschriften werden von den Farbenfabriken ausgearbeitet und herausgegeben. Eine Probefärbung, die nach willkürlich abgeänderten Verfahren hergestellt worden ist, ist nicht maßgebend. Die Probefärbung ist die Hauptprüfung, weil sie die wichtigsten Eigenschaften eines Farbstoffes ermittelt, nämlich den Gehalt an nutzbarem Farbstoff und den Farbton. Neben diesen Hauptfeststellungen können bei der Probefärbung weitere Beobachtungen gemacht werden, z. B. betreffend die Art des Aufziehens des Farbstoffes, das Egalisierungsvermögen, die Erschöpfung des Farbades (Ausziehen) usw. Die hergestellten Probefärbungen können u. U. weiter für Echtheitsprüfungen u. dgl. verwendet werden.

¹ Vgl. a. ZUHLKE: Praktischer Leitfaden zum Färben von Textilfasern in Laboratorien und RUGGLI: Praktikum der Färberei und Farbstoffanalyse.

Die herzustellende Probefärbung dient zum Vergleich mit einer Gegenfärbung, und zwar mit einer Typfärbung, d. h. einer unter gleichen Arbeitsbedingungen auf gleichem Material hergestellten Ausfärbung mit einer maßgebenden Typ- oder Stammprobe. Da die Probefärbung zum Vergleich dient, nennt man sie auch Vergleichsfärbung. Die Typfärbung braucht nicht jedesmal besonders hergestellt zu werden, vielmehr bedient man sich in der Praxis zweckmäßigerweise vorrätig gehaltener Typfärbungen auf entsprechendem Material. Der Vergleich der Probe- und Typfärbung geschieht in der Regel durch makroskopisch koloristische Abmusterung und nur seltener mit Hilfe von optischen Instrumenten. Durch das koloristische Abmusterung wird 1. die Tiefe der Ausfärbung (entsprechend dem Farbgehalt), 2. der Farbton ermittelt und somit die Übereinstimmung von Probe und Typ d. h. die Typkonformität oder Nichtkonformität der Probe in bezug auf Farbgehalt und Farbton festgestellt.

Stimmen Probe- und Typfärbung im Farbton nicht ausreichend miteinander überein, so ist die koloristische Abschätzung der Farbtiefe schwieriger und weniger genau; andernfalls können von einem koloristisch geschulten Auge Unterschiede von 3—5% Farbgehalt noch erkannt werden. Wird bei den Probefärbungen ferner eine Abweichung in der Farbtiefe festgestellt, so sind weitere Färbungen herzustellen; am besten wird gleich eine Skala von Ausfärbungen mit der Probe hergestellt, bis eine Stufe der Skala mit der Typfärbung übereinstimmt. Braucht man z. B. 14 ccm der Probelösung und 10 ccm der Typlösung gleicher Konzentration (z. B. 1:1000) zur Herstellung gleich tiefer Färbungen, so steht die Farbstarke vom Typ zu derjenigen der Probe im Verhältnis von 14:10, da die Farbstarke und dementsprechend die Farbtiefe der Färbungen im umgekehrten Verhältnis zu den verbrauchten Farbstoffmengen steht.

Unter „Prozentigkeit“ der Ausfärbung versteht man die auf 100 g Fasermaterial (Farbgut) angewandten Gramm Farbstoff; die „Konzentration“ des Farbadetes wird durch die Anzahl Gramm Farbstoff im Liter Farbad zum Ausdruck gebracht, und „Flottenverhältnis“ heißt das Verhältnis des Fasermaterials zur Flottenmenge oder Badmenge. Bei 5 g Fasermaterial in 100 ccm Flotte ist das Flottenverhältnis also = 1:20. Man spricht dann auch von der 20fachen Flottenmenge.

Außer gleichprozentualen oder gleich tiefen Probefärbungen führt man bisweilen auch sog. „preisgleiche Färbungen“ oder „Preisfärbungen“ aus, das sind Ausfärbungen, bei denen Farbstoffmengen von gleichem Geldaufwand angewandt werden. Diese Preisfärbungen sind zur Zeitersparnis dort zu empfehlen, wo Konkurrenzfarbstoffe oder Farbstoffmarken von verschiedenem Preis (aber sonst qualitativ gleicher Art) miteinander schnell verglichen werden sollen.

Voraussetzung für alle Vergleichsfärbungen ist, daß das gleiche Fasermaterial unter genau gleichen Arbeitsbedingungen (Flottenmenge, Farbezusätze, Temperatur, Farbedauer, etwaige Vorbeizung usw.) gefärbt wird. Das Farbgut soll ferner in sich gleichmäßig (homogen) und in gleicher Weise vorbereitet sein, z. B. abgekocht, entfettet, gebleicht,

entbastet, gebeizt usw. sein. Appretierte und geblaute Stoffe sind ungeeignet. Die jeweils für einen Farbstoff geeigneten Farbmethoden werden von den Farbenfabriken angegeben; nötigenfalls werden sie auch den im Betrieb üblichen Methoden angepaßt.

Das Abmustern der Vergleichsfärbungen geschieht nach dem Trocknen; es erfordert ein gutes und geschultes Auge und große Übung, da möglichst kleine 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 möglichst 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 aus-hilfsweise einer geeigneten Tageslichtlampe.

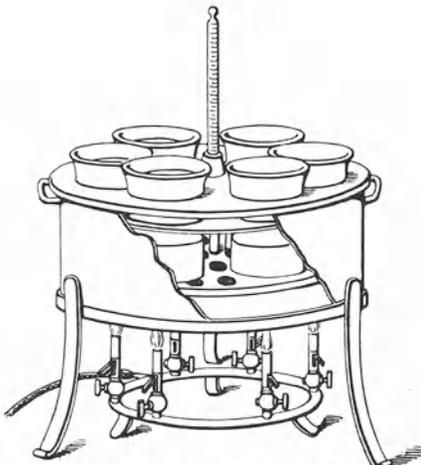


Abb. 13. Einfaches Färbedigestorium.

Ausführung und Apparatur. Einzelne Ausfärbungen können auf jedem Wasserbade, z. B. in Hartglas- oder Porzellanbechern, ausgeführt werden. Den auf einem Glasstab ruhenden, gut genetzten Strang taucht man mit dem einen Ende in das fertig bereitete Farbe-

bad, netzt ihn gut durch und hebt ihn dann mit einem zweiten Glasstab, sonst 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 mit großer werdenden Pausen. Küpen-, Schwefelfarbstoffe u. dgl. färbt man zweckmäßig unter der Flotte. Man legt den um den Glasstab locker herumgeschlungenen Strang samt einem Glasstabende ganz unter die Flotte oder verwendet mit Vorteil U-förmig gebogene Glasstäbe, so daß sich der ganze Strang unter der Flotte befindet. An Stelle von Stranggarn können auch Gewebe, Gewirke und lose Materialien ausgefärbt werden; diese werden in das Farbbad eingelegt und unter lebhaftem Rühren gefärbt. Ein Farbereilaboratorium, das regelmäßig Probefärbungen ausführt, wird sich zweckmäßig besonderer Erhitzungsbäder oder Digestorien bedienen. Diese können in Größe, Form und Gesamtanlage sehr ver-

schieden sein. Abb. 13 zeigt z. B. einen einfachen Kasten aus Eisenblech oder Gußeisen. Derselbe ist zur Aufnahme von sechs Farbebechern bestimmt, die gleichmäßig untereinander erhitzt werden können. Der Kasten wird von unten mittels Gas oder durch Wasserdampf geheizt. Soll die Temperatur in den Becherglasern bis zum Sieden gesteigert werden, so wird der Kasten mit hoher siedenden Flüssigkeiten (Salpeter-, Chlorkalziumlösung u. a.) gefüllt, derart, daß der Siedepunkt der Lösungen etwa 110—115° beträgt. Auch wird Glyzerin zu diesem Zweck verwendet, das aber bei längerem Erhitzen sehr lastige Dämpfe

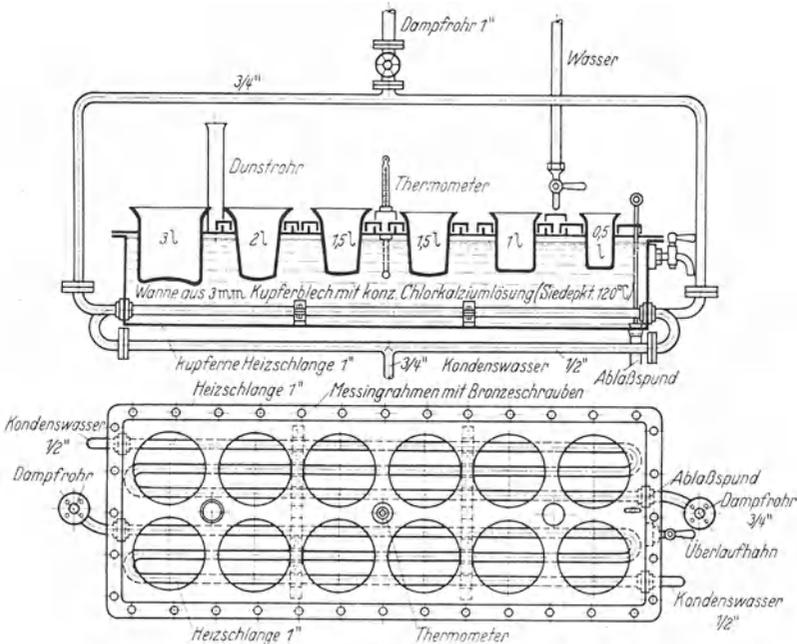


Abb. 14 und 15. Vollkommenerer Färbepapparat.

verbreitet und eine Ventilation erforderlich macht. Abb. 14 und 15 zeigen einen vollkommeneren Färbepapparat für 12 Farbebecher bis zu 3 l Inhalt, wobei kleinere Farbebecher durch Anwendung entsprechender Ringe mitverwendet werden können. Außer Hartglas- und Porzellan- kochbechern werden auch verzinn- te oder emaillierte sowie kupferne Geschirre verwendet. Für besondere Zwecke bedient man sich auch ver- zinnter, sog. Duplexkessel in Großen bis zu 10 l.

Nimmt man 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. a., so wird man zweckmäßig einen Versuchsfärbepapparat, bei Stranggarn wieder kleine Wannen aus Holz oder Kupfer brauchen, um Probestoffen von 1—5 kg 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.

¹ Näheres s. bei ERBAN: Laboratoriumsbuch für Tinktorialchemiker.

Als Versuchsmaterial verwendet man beispielsweise Baumwolle in Strangform (sog. Fitzenhaspelung), gut ausgekocht und gewaschen, und zwar für helle bzw. lichte Farbungen gebleichte Ware. Bei Beizenfarbstoffen verwendet man entsprechend vorgebeizte Baumwolle oder sog. Alizarin- oder Garanzinestreifen (mit verschiedenen Beizen bedruckter Kattun). Wolle wird als Garn (Zephyrgarn od. a.) 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 Farbeguts¹.

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 Farbungen zu vermeiden. Schwer egalisierende Farbstoffe werden unter besonderen Vorsichtsmaßregeln ausgefärbt. Man beginnt z. B. mit dem Färben in der Kalte und erwärmt langsam, setzt die Farbstofflösung portionenweise zu oder färbt unter Zusatz von Ammonazetat u. a. Das Egalisierungsvermögen kann ermittelt werden, indem man unter ungünstigen Verhältnissen ausfärbt, z. B. das Färben gleich bei Siedetemperatur beginnt, egalisierend wirkende Zusätze wegläßt u. ä.

Für die Vergleichsfärbungen stellt man meist hellere Nuancen her, da das Bad in verdünnten Bädern besser auszieht und die lichten Farbtöne besser vergleichbar sind. Es empfiehlt sich, daneben auch noch eine dunklere Farbung 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 (Ausziehvermögen), 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 Nuance zeigen als die Hauptfärbungen (s. a. w. u.).

Ausführungsbeispiele. Gleich prozentuale und gleich tiefe Ausfärbungen. 5 Strangchen 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 0,1%igen Lösung) unter den erforderlichen Zusätzen in 5 Farbebechern gefärbt, indem man die vorher gut genetzten Strangchen 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 Farbung mit 1 $\frac{1}{2}$ % des Farbmusters etwas tiefere Farbungen ergeben hat als die mit 1% des Typfarbstoffes, so folgt der ersten, groberen Orientierung eine feinere Einstellung mit kleineren Abstufungen möglichst nahe der abgeschätzten Farbstarke. Man färbt

¹ Näheres über die Technik der Ausführung s. ZUHLKE: Praktischer Leitfaden zum Färben von Textilfasern in Laboratorien. Ebenso die Farbevorschriften der Farbenfabriken.

dann z. B. neue Baumwollstrangchen der gleichen Sorte mit 1,35, 1,40 und 1,45% des Farbmusters und vergleicht diese mit der zuerst hergestellten 1%ig. Typfarbung. Genügen auch diese Ausfärbungen noch nicht, so werden weitere Ausfärbungen mit noch engeren Intervallen hergestellt, bis die 1%ig. Typfarbung genau erreicht ist. Aus der endgültigen Ausfärbung (z. B. 1,4% des Farbmusters = 1% des Typs) ergibt sich unmittelbar das Starkeverhältnis zwischen den 2 Vergleichsfarbstoffen (Farbgehalt vom Typ: Farbgehalt des Musters = 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 wagt z. B. 1 g eines Farbstoffes vom Verkaufspreis 6 RM. und andererseits 0,89 g eines solchen von 6,75 RM. (6:6,75) ab, löst jeden für sich in 1 l Wasser und färbt gleiche Mengen Fasermaterial mit gleichen Vol. Farbstofflösung aus. Die dunklere Färbung entspricht dem preiswerteren Farbstoff.

Einheitlichkeit. a) Durch Betrachtung eines Farbstoffgemisches mit Hilfe der Lupe oder des Mikroskopes können gröbere Mischungen leicht erkannt werden.

b) Blasprobe. Man bläst den feingepulverten Farbstoff auf mit Wasser, Alkohol, Essigsäure u. a. m. befeuchtetes Filtrierpapier oder auf konz. Schwefelsäure bzw. die vorbenannten Flüssigkeiten (heißes Wasser, Alkohol, Essigsäure u. a. m.) vorsichtig auf. Bei Mischfarbstoffen beobachtet man in der Regel das Auslaufen der in Lösung gehenden Komponenten in Form von verschiedenfarbigen Streifen, Fäden, Kreisen oder Stippen. Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß auch manche einheitlichen Farbstoffe Mischungen vortauschen können, indem sie bei verschiedenen Konzentrationen verschieden gefärbt erscheinen (z. B. einen braunroten Rand neben einer grünen Innenzone aufweisen).

c) Fraktioniertes Lösen. Als organische Lösungsmittel (s. a. u. organischen Lösungsmitteln, S. 122) kommen u. a. in Betracht: Äthyl-, Methyl-, Amyl-Alkohol, Äther, Benzol, Benzin, Chloroform, besonders auch Gemische derselben, auch angesäuert und alkalisch gemacht. Als praktisch wichtig werden 96%ig. Alkohol, eine Alkohol-Chloroformmischung (3:2) sowie mit Schwefelsäure angesäuertes Alkohol angegeben.

Beispiele. Cochenille-Scharlach G ist in Alkohol leicht löslich, Orange G sehr schwer löslich. Karboxylierte Saurefarbstoffe sind in Äther löslich; sulfonierte Saurefarbstoffe nicht. Man kann demnach karboxylierte Farbstoffe aus einer angesäuerten Lösung mit Äther ausschütteln, während die sulfonierten Farbstoffe nicht in den Äther gehen, sondern in der wässrigen Lösung zurückbleiben. Manche Sulfofarbstoffe sind wieder in Amylalkohol löslich. CAIN und THORPE¹ klassifizieren die Saurefarbstoffe in bezug auf Ätherlöslichkeit in 4 Gruppen: 1. Aus neutraler Lösung in Äther löslich, 2. in Gegenwart von 1% Essigsäure in Äther löslich, 3. in Gegenwart von Salz- oder Schwefelsäure in Äther löslich, 4. auch in Gegenwart von starker Säure in Äther unlöslich. Basische Farbstoffe hydrolysieren zum Teil in wässriger, zum Teil in schwach ammoniakalischer, zum Teil in stark atzalkalischer Lösung. Man kann also durch fraktionierte Lösung der frei wendenden Base in Äther eine Trennung verschiedener Farbstoffe vornehmen, indem man 1. die wässrige, 2. die schwach ammoniakalische, 3. die stark atzalkalische Lösung mit Äther extrahiert und so unter günstigen Umständen eine Trennung verschiedener Farbstoffindividuen erreicht.

¹ CAIN u. THORPE: Synthetic Dystuffs, S. 378.

d) Fraktioniertes Farben. Man stellt auf einem Färbebade eine Skala von z. B. sechs Bruchfärbungen her, indem man jede Teil- oder Bruchfärbung schnell abbricht, um ausreichenden Farbstoff für die nächsten Stufen im Bade zu belassen. Auf solche Weise werden sechs Probestrangchen od. dgl. auf einem und demselben Bade hintereinander ausgefarbt, und zwar derart, daß jedes Muster etwa gleich viel Farbstoff aufnimmt, d. h. daß die Probchen möglichst gleich tief gefarbt erscheinen. Bei Farbstoffgemischen wird sich sehr oft eine Skala von verschiedenen Farbtonen ergeben, da die Farbstoffe meist verschiedenes Ausziehvermögen besitzen. Bei Farbstoffen von gleichem oder sehr ähnlichem Farbton versagt diese Prüfung meist. Gewisse Farbstoffe können auch unter verschiedenen Badverhältnissen fraktioniert gefarbt werden. So ziehen z. B. manche Saurefarbstoffe aus neutralem Bade, andere aus schwach essigsauerm Bade, wieder andere erst aus salz- oder schwefelsauerm Bade aus. Erstere werden also aus neutralem Bade auf Wolle aufgefärbt; dann sauert man das bereits gebrauchte Bad mit 1—2% Essigsäure vom Gewicht der Wolle an und färbt eine frische Wollprobe aus. Schließlich sauert man das schon zweimal gebrauchte Bad mit Schwefelsäure an und färbt mit einer frischen Wollprobe die dritte Gruppe von Farbstoffen aus.

e) Fraktionierte Adsorption. Manche Farbstoffe werden aus ihren wasserigen Lösungen durch Kaolinpulver vollständig adsorbiert, andere weniger oder gar nicht. Man übergießt eine mit wenig Wasser angeriebene Kaolinpaste aus 5 g Kaolinpulver mit 10 ccm einer Farbstofflösung von 1:1000. Nach dem Umrühren läßt man noch 5 Min. stehen und filtriert mit Hilfe einer Saugpumpe durch einen Goochtiiegel. In solcher Weise kann man auf Grund verschiedener Adsorptionsfähigkeit des Kaolins nach CHAPMAN und SIEBOLD¹ drei Klassen von Farbstoffen unterscheiden: 1. Vollständig durch Kaolin adsorbierbare, 2. unvollkommen adsorbierbare, 3. gar nicht adsorbierbare Farbstoffe. Manche gut alkohollöslichen Farbstoffe, die von Kaolin adsorbiert sind, werden durch Behandlung mit Alkohol vom Kaolin nicht wieder abgezogen.

f) Fraktionierte Sublimation. Manche Farbstoffe können durch vorsichtiges Erhitzen auf 200—300° übersublimiert und als solche identifiziert werden (z. B. Indigo). Farbstoffe mit Sulfogruppen und mit Metallen, Tannin, Katanol verlackte Farbstoffe sublimieren dagegen meist nicht.

g) Kapillarisation. Man hängt in die mit Wasser, Alkohol, Essigsäure u. dgl. hergestellten Farbstofflösungen Streifen von feinem Filtrierpapier mit dem unteren Ende etwa 5—10 mm tief ein und befestigt die oberen Enden der Streifen in möglichst senkrechter Richtung. Oder man läßt mehrere Tropfen einer ziemlich konz. Farbstofflösung auf feines trockenes Filtrierpapier auffallen und beobachtet das Verlaufen der Farblösung. Durch das verschiedene Kapillarisationsvermögen der Farbstoffe gelingt es oft, bei Gemischen die schneller fortlaufenden von den langsamer fortlaufenden oder aufsteigenden Farbstoffen in den entsprechend gefärbten Zonen zu erkennen, so daß man leicht verschieden

¹ CHAPMAN u. SIEBOLD: Analyst 1912, S. 339.

gefarbte Zonen (oben und unten, am Rande und im Inneren) feststellen kann. Beispiel: Pikrinsaure-Indigokarmin-Mischung liefert schnell drei Zonen: Oben eine gelbe, in der Mitte eine grüne und unten eine grunblaue bis blaue.

Fremdstoffe (indifferente Zusätze, Verdunnungs-, Verschnitt-, Füllmittel). Die Teerfarbstoffe werden von den Fabriken durch bestimmte Zusätze, wie Dextrin, Kochsalz, Glaubersalz, Karbonate, Phosphate, Schwefelnatrium u. dgl. auf die erforderliche Marken- oder Typstärke gebracht, d. h. auf „Typ eingestellt“. Diese Zusätze sind für den Verbraucher der Farbstoffe in der Regel ohne Bedeutung, da der Verbraucher nur Anspruch auf eine bestimmte Typstärke hat. Nur in besonderen Fällen wird also die Bestimmung von Zusätzen bzw. Zusatzstoffen in Betracht kommen. Vorkommendenfalls wird man am einfachsten die Fremdstoffe durch Herauslösen des Farbstoffes mit geeigneten organischen Lösungsmitteln isolieren und den Rückstand dann der Untersuchung unterziehen. Die meisten anorganischen Salze (Kochsalz, Glaubersalz usw.) sind beispielsweise in Alkohol unloslich, während sehr viele Farbstoffe darin löslich sind. Außer Alkohol kommen noch Äther, Pyridin, Anilin und andere farbstofflösende Lösungsmittel in Betracht. Weiterhin sind die anorganischen Salze in der Asche des Farbstoffes nachweisbar. Man verascht eine Probe Farbstoff und untersucht die Asche. Da einige mineralische Stoffe beim Veraschen flüchtig sind, kann man auch den Farbstoff in einem KJELDAHL-Kolben mit Schwefelsäure zerstören und den anorganischen Rückstand untersuchen. Es ist hierbei jedoch zu berücksichtigen, daß zahlreiche Farbstoffe Natriumsalze von Sulfosäuren darstellen oder sonst Metall als konstituierendes Bestandteil enthalten, so daß auch bei reinem Farbstoff erhebliche Mengen Sulfat od. a. in der Asche oder im KJELDAHL-Rückstand gefunden wird. Dextrin macht sich schon beim Lösen des Farbstoffes in heißem Wasser durch seinen Geruch bemerkbar. Da Dextrin außerdem in Alkohol unloslich ist, bleibt es beim Lösen eines alkohollöslichen Farbstoffes in diesem Lösungsmittel unloslich zurück oder wird beim Versetzen der wässrigen Farbstofflösung mit dem 10fachen Vol. Alkohol ausgefällt. Unter Umständen kann man auch substantive Farbstoffe durch einen Kochsalzüberschuß ausfallen und das Filtrat auf Fremdstoffe (außer auf Kochsalz) untersuchen.

Kolorimetrie. Die Kolorimetrie der Farbstoffe wird eigentlich nur als unwichtige Nebenprüfung vorgenommen, z. B. bei der Prüfung auf vollkommene Typkonformität, beim Vergleich von Farbstoffresten oder -spuren u. dgl. m. Farberisch ist sie also recht nichtssagend, zumal sie leicht zu falschen Schlußfolgerungen führen kann, da kolorimetrisch sich gleich verhaltende Farbstoffe farberisch grundverschieden sein können. Man führt die kolorimetrische Prüfung in zwei oder mehreren ganz gleichen und sich in gleicher Lage zur Lichtquelle (Fenster od. ä.) befindlichen Kolorimeterzylindern aus, am besten in besonderen Kolorimetern, indem man die Farbtiefen zweier oder verschiedener Farblösungen gegeneinander vergleicht. Hierbei verdünnt man 1. entweder die stärkere Lösung, bis die Farbtiefen bei gleichem Vol. gleich sind, oder 2. man verändert das Vol., die Schicht der Lösung, durch welche

man hindurchblickt, bis gleiche Farbtiefe bei verschiedenem Volumen erreicht ist. Schließlich wird der Farbgehalt in den verglichenen Losungen festgestellt und hieraus das Verhältnis der Farbstoffstarken zueinander berechnet. Eine größere Rolle als in der Farbstoffuntersuchung spielt die Kolorimetrie in der sonstigen Untersuchungstechnik, z. B. in der Bestimmung von Spuren Eisen, Kupfer, Mangan, Ammoniak usw. (s. d.).

Bestimmung der Gruppenzugehörigkeit.

I. Untersuchungsgang nach TROTMAN. Wasserunlösliches. Die meisten Schwefel-, Küpen- und Beizenfarbstoffe sind wasserunlöslich. Erstere können durch Natriumsulfid, Küpenfarbstoffe als Sulfonester und Beizenfarbstoffe als Bisulfitverbindung in löslicher Form vorliegen. Man zerreibt etwa 1 g der Probe mit wenig kaltem Wasser zu einer Paste, setzt kochendes Wasser zu und kocht einige Min. Dann läßt man absetzen, dekantiert die klare überstehende Losung durch einen Goochtiiegel, kocht den Rückstand wiederholt mit frischem Wasser und dekantiert, bis dieses unifarbt bleibt. Der Filterinhalt wird weiter mit kochendem Wasser gewaschen, bis das abfließende Wasser farblos ist. Dann kann der Tiegelinhalt getrocknet und gewogen oder im feuchten Zustande weiter untersucht werden.

Schwefelfarbstoffe. Bei der Reduktion aller Schwefelfarbstoffe z. B. mit Zinnsalz und Salzsäure entsteht Schwefelwasserstoff. Man erhitzt eine Probe Farbstoff oder etwas vom wasserunlöslichen Anteil in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit etwas Zinnchlorur und verdünnter Salzsäure bei mit frisch befeuchtetem Bleiazetatpapier bedecktem Kolbenhals. Man kann noch sicherer einen weithalsigen Trichter auf den Erlenmeyerkolben aufsetzen und in die obere Trichteröffnung Watte locker einführen, die frisch mit Bleiazetatlösung getränkt ist. Auf diese Weise müssen alle entweichenden Gase den Weg durch die Watte nehmen. Sind Schwefelfarbstoffe zugegen, so färbt sich das Bleipapier oder die Bleiwatte braunlich bis schwarz.

Küpenfarbstoffe. Diese bilden bei der Reduktion keinen Schwefelwasserstoff, wohl aber bei bestimmten Reduktionsmitteln (wie Hydro-sulfit) Leukoverbindungen, die in Natronhydrat löslich sind. Man versetzt eine Probe des Farbstoffes oder des wasserunlöslichen Anteils mit Ätznatron, setzt eine Messerspitze voll Natriumhydrosulfit zu und läßt stehen. Wenn Lösung eingetreten ist, so liegt ein Küpenfarbstoff vor. Indigo und die indigoiden Farbstoffe liefern eine fast farblose oder gelbe Leukoverbindung (Kupe), während Anthrachinonküpenfarbstoffe oft farbige Leukoverbindungen liefern. Man tropft ein paar Tropfen der Losung auf Fließpapier und setzt die Tropfflecke der Luft aus. Tritt deutliche Rückbildung des Farbstoffes ein, so liegt ein indigoider Küpenfarbstoff vor. Findet keine Farbstoffrückbildung statt, so bringt man etwas verdünnte Kaliumpersulfatlösung auf die Tropfflecke. Dadurch werden die Leukobasen der Anthrachinonderivate reoxydiert. Manche Küpenfarbstoffe lassen sich ferner bei vorsichtigem Erhitzen in einem trockenen Reagensglas sublimieren (z. B. Indigo); auch sind die indigoiden Küpenfarbstoffe in Pyridin und Anilin löslich. GREEN führt die Probe folgendermaßen aus: Man kocht eine Probe

des Farbstoffes oder des wasserunlöslichen Anteils 2 Min. mit frisch destilliertem Anilin. Wenn der Auszug gefärbt erscheint, wird er (bzw. das Filtrat) im Reagensrohr vorsichtig zur Trockne verdampft. Der Trockenrückstand wird vorsichtig in der Bunsenflamme erhitzt, wobei indigoide Farbstoffe farbige Dämpfe entwickeln.

Beizenfarbstoffe. Man beschickt zwei Farbebecher mit etwas Farbstoff (bzw. dem wasserunlöslichen Anteil der Probe) und bringt in den einen eine Probe ungebeizter Wolle, in den anderen Becher eine Probe tonerde- oder chromgebeizter Wolle, und färbt bis kochend aus. Liegt ein Beizenfarbstoff vor, so ist die ungebeizte Wollprobe mehr oder weniger angeschmutzt (seifenunecht), während die gebeizte Wolle echt angefarbt ist (seifenecht).

Wasserlösliches. Das bei der Bestimmung des Wasserunlöslichen erhaltene Filtrat (s. o.) kann seinerseits enthalten: Basische Farbstoffe, Säurefarbstoffe und substantive Farbstoffe (Salzfarbstoffe).

Basische Farbstoffe. Den wasserlöslichen Anteil prüft man erst auf basische Farbstoffe, indem man die Lösung mit Tanninreagens behandelt. Dies ist eine Lösung von 5 g Tannin und 5 g Natriumazetat in 100 ccm Wasser. Durch dieses Tanninreagens werden alle basischen Farbstoffe in Abwesenheit von starken Säuren als unlösliche Tannate gefällt (daher heißen die basischen Farbstoffe auch „Tanninfarbstoffe“). Man kann die Reaktion auch in der Weise ausführen, daß man die Farbstofflösung in einem Schütteltrichter mit Natronlauge zersetzt, die frei gewordene Farbstoffbase mit Äther ausschüttelt, den Äther verdunstet läßt, den Rückstand in verdünnter Essigsäure lost und nun mit der so gereinigten Farbstofflösung die Tanninreaktion ausführt.

Alle basischen Farbstoffe färben tanningebeizte Baumwolle an. Die Tanninbeizung wird in der Weise vorgenommen, daß man gebleichtes Baumwollgarn 1 Std. in einer warmen Tanninlösung trankt, dann ausdrückt und ohne zu waschen in eine verdünnte Lösung von Brechweinstein einlegt. Nach kurzer Zeit wird gründlich mit kaltem Wasser gespült und die so vorgebeizte Baumwolle in die schwach mit Essigsäure angesäuerte Farbstofflösung gebracht und von kalt bis heiß ausgefarbt. Ungebeizte Baumwolle wird von basischen Farbstoffen nur angeschmutzt, tannierte stark angefarbt.

Ist das Vorhandensein eines basischen Farbstoffes nachgewiesen, so ist auch auf basischen Beizenfarbstoff zu prüfen. Man erhitzt zu diesem Zweck die Farbstofflösung mit Chromfluoridreagens. Dies ist eine Lösung von 10 g Chromfluorid + 5 g Natriumazetat in 100 ccm Wasser. Basische Farbstoffe geben damit keine Fällung, wohl aber die basischen Beizenfarbstoffe.

Säurefarbstoffe. Liegt ein basischer Farbstoff vor, so ist normalerweise die Anwesenheit von Säure- oder substantiven Farbstoffen ausgeschlossen. Andernfalls kann man auf Säurefarbstoffe wie folgt prüfen. Man bringt je ein Strängchen 1. ungebeizter, 2. chromgebeizter Wolle und 3. merzerisierter Baumwolle in das mit etwas Essig- oder Schwefelsäure und Glaubersalz beschickte kochende Farbad. Wird die Wolle angefarbt, und die merzerisierte Baumwolle bleibt ungefarbt,

so liegt wahrscheinlich ein Saurefarbstoff vor. Ist die gebeizte Wolle tiefer oder andersfarbig gefärbt als die ungebeizte, so liegt ein saurer Beizenfarbstoff vor. Dies wird noch dadurch bestätigt, daß beim Kochen der gefärbten Proben mit 1%ig. Ammoniaklösung der Saurefarbstoff größtenteils abgezogen wird, während die gebeizte Probe verhältnismäßig echt gefärbt ist. Der saure Beizenfarbstoff gibt auch mit Chromfluoridreagens (s. o.) beim Kochen einen Niederschlag.

Substantive Farbstoffe (Salzfarbstoffe). Diese ziehen im allgemeinen auch in sauren Bädern auf Wolle, werden aber durch Saure von Baumwolle ferngehalten. Deshalb können sie auch im vorigen Versuch (Saurefarbstoffe) auf Wolle aufgezogen sein, dürfen dann aber die merzerisierte Baumwolle nicht gefärbt haben. Man prüft auf substantive Farbstoffe gesondert, indem man Baumwolle in neutralem oder schwach alkalischem Bade unter Zusatz von Koch- oder Glaubersalz ausfärbt. Man kocht kleine Proben Baumwollstoff oder merzerisierte Baumwolle in der salzhaltigen Farbstofflösung und spült gründlich. Substantive Farbstoffe ziehen auf die Baumwolle, die kraftig gefärbt erscheint. Zuletzt kocht man die angefarbten Baumwollproben in verdünnter Seifenlösung zusammen mit ungefarbter merzerisierter Baumwolle. Substantive Farbstoffe sind ziemlich seifenecht und bluten nur in geringem Maße auf mitgekochte weiße Faser.

II. Untersuchungsgang nach GREEN. GREEN unterscheidet die wichtigsten Farbstoffgruppen nach ihrem Verhalten bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure und der etwaigen Reoxydation. Bei der Behandlung eines Farbstoffs mit Zink und Essigsäure können zunächst folgende Fälle eintreten: 1. Der Farbstoff bleibt unverändert (keine Reduktion), 2. der Farbstoff wird verändert (aber nicht zerstört oder entfärbt), 3. der Farbstoff wird entfärbt (zerstört oder in eine Leukoverbindung übergeführt). Wenn der Farbstoff verändert oder entfärbt ist, kann die ursprüngliche Farbe durch Rückoxydation wiederhergestellt werden, wenn bei der Reduktion Leukoverbindungen entstanden. Eine Azo-, Nitro- oder Nitrosoverbindung wird dagegen bei der Reduktion in Verbindungen übergeführt (Amine usw.), die sich nicht wieder zum Farbstoff rückoxydieren können; die Farbstoffe werden zerstört.

Auf diesem Wege entwickelte GREEN das früher von ROTA und dann von WEINGÄRTNER empfohlene System der Gruppeneinteilung, nachdem besonders die Farbstoffe bereits vorher nach zum Teil beschriebenen Verfahren (s. u. TROMMANS Analysengang) in eine der folgenden vier Hauptgruppen eingereiht worden sind.

1. Wasserunlösliche Farbstoffe (Schwefel-, Beizen-, Küpen-, Spirit-, Pigmentfarbstoffe).

2. Basische Farbstoffe und basische Beizenfarbstoffe, die durch Tanninreagens gefällt werden.

3. Säurefarbstoffe und saure Beizenfarbstoffe, die durch Tanninreagens nicht gefällt werden, und keine Affinität zu ungebeizter Baumwolle haben.

4. Substantive Farbstoffe (Salz-, Direktfarbstoffe), die durch Tanninreagens nicht gefällt werden, aber ungebeizte Baumwolle anfärben.

Die nun folgende, maßgebende Zink-Essigsäure-Reduktion wird sehr sorgfältig, wie folgt, ausgeführt. Man bringt etwas Farblösung in ein Reagenzrohr, fügt eine kleine Messerspitze voll Zinkstaub hinzu, schüttelt durch und gibt nun Tropfen für Tropfen von einer 5%ig. Essigsäure zu, bis entweder Entfärbung eingetreten ist oder keine sichtbare Reduktion mehr stattfindet. Nun gießt man etwas von der überstehenden klaren (zinkstaubfreien) Flüssigkeit auf Filterpapier und setzt dieses der Luft aus. Wenn in 2 Min. keine Farbstoffrückbildung eingetreten ist, betupft man die Tropfflecke mit einer verdünnten sauren Kaliumpermanganatlösung (1 g Kaliumpermanganat + 2 g Schwefelsäure im Liter). Vorsichtiges Anwärmen über der Bunsenflamme beschleunigt die etwaige Oxydation. Manche Farbstoffe bilden sich nicht im sauren Medium zurück; man halt in solchen Fällen das chameleonbetupfte saure Papier über einer geöffneten Flasche mit starkem Ammoniak.

Dabei werden folgende fünf Gruppen ermittelt:

a) Die Farbe kehrt an der Luft wieder: Azine, Oxazine, Thiazine, Pyrone (violette und blaue), Akridin-, Stilbenfarbstoffe, Indigoide.

b) Die Farbe kehrt nur bei Betupfung mit oxydierenden Mitteln wieder (Persulfat, saure Chameleonlösung, 1%ig. Chromsäurelösung, 3%ig. Wasserstoffsperoxyd u. a. m.): Triphenylmethan-, Pyronfarbstoffe, Anthrachinonküpenfarbstoffe.

c) Die Farbe kehrt auch mit Hilfe von Oxydationsmitteln nicht wieder zurück: Azo-, Nitro-, Nitrosfarbstoffe.

d) Es findet bei der Reduktion überhaupt kein nennenswerter Farbumschlag statt: Chinolin-, Thiazolfarbstoffe.

e) Es findet bei der Reduktion keine Entfärbung, wohl aber ein erheblicher Farbumschlag statt: Anthrachinonfarbstoffe.

Dieses Verfahren reicht in den meisten Fällen aus, einen Farbstoff deutlich zu charakterisieren. In besonderen Fällen bedient man sich zusätzlich noch der Einzelreaktionen, die in besonderen Tabellen¹ zu finden sind. Aber angesichts des stets wechselnden Bildes auf dem Farbstoffmarkte, nicht zum geringsten auch in bezug auf die Bezeichnung der Farbstoffmarken, wird es nicht immer möglich sein, einen bestimmten Farbstoff mit Sicherheit zu identifizieren. Die Tabellen haben also nur relativen Wert. Der Praktiker wird in der Regel mit dem ungefähren Anhalt über die Gruppenzugehörigkeit und Echtheit eines Farbstoffes auskommen können.

III. Untersuchungsang nach GANSWINDT. Man arbeitet rein färberisch, ohne Mitverwendung chemischer Reaktionen und stellt folgende fünf Färbeversuche mit dem Farbstoff an:

a) Man geht mit chromgebeizter Wolle in das Färbebad ein, hantiert $\frac{1}{2}$ Std. und treibt langsam zum Kochen.

b) Man beschickt das Bad mit 10% Glaubersalz und 4% Schwefelsäure vom Gewicht der Wolle, geht mit ungebeizter Wolle in das Färbebad ein und erhitzt langsam.

¹ Siehe z. B. SCHULTZ, G. u. JULIUS, P.: Tabellarische Übersicht der künstlichen organischen Farbstoffe. — GREENSche Tabellen bei RUGGLI: Praktikum der Färberei und Farbstoffanalyse. — S. a. Farbstoffe auf der Faser w. u.

c) Man beschickt das Bad nur mit 10% Glaubersalz vom Gewicht der Wolle und behandelt darin ungebeizte Wolle bis kochend.

d) Man beschickt das Bad mit 30—50% Kochsalz vom Gewicht der Baumwolle, geht mit ungebeizter Baumwolle in das Bad ein und behandelt von kalt bis heiß.

e) Man geht in das neutrale oder schwach essigsaurer Bad mit Baumwolle ein, die mit Tannin und Brechweinstein gebeizt ist (s. S. 133 u. 400), und behandelt von kalt bis warm.

Hierbei werden die Beobachtungen, wie folgt, ausgewertet:

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 bei b und c außerdem ungefärbt, so liegt bestimmt ein Beizenfarbstoff vor. Ist aber die Wolle bei b gefärbt und bei c ungefärbt geblieben, so kann es sich um einen Beizenfarbstoff handeln, der sich auch nach der Einbad-Farbemethode 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 vor (Kontrolle mit Tanninreagens), 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 Kom-

plexe allmählich ineinander übergehen können. Die Aufschlüsse, die durch die Färbeversuche erhalten werden, sind daher in der Hauptsache nur allgemeine Orientierungen.

Naturfarbstoffe.

Indigo.

Der in den Indigoferarten, im Waid und anderen Pflanzen enthaltene, bei der Vergarung gewonnene Naturfarbstoff kommt in verschiedenen Formen, vor allem in Brockenform mit 30—60% Farbstoffgehalt in den Handel. Weit wichtiger ist heute der reine synthetische Indigo in seinen verschiedenen, den Erfordernissen der Praxis angepaßten Formen (Teig 20%, Pulver, Indigweiß, Indigokupe).

Die gebräuchlichsten Untersuchungsmethoden sind die Chamaleonmethode und die Hydrosulfitmethode. 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 bei richtiger Ausführung genaue Werte ergibt.

1. Kaliumpermanganatmethode. Das Verfahren beruht auf der quantitativen Oxydation des Indigos durch Chamaleon zu Isatin nach der Gleichung:



Theoretisch verbrauchen also 65,5 g Indigotin = 31,6 g KMnO_4 oder 1 ccm n-Permanganatlosung = 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, -leim 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 Chamaleonverbrauch ist untunlich. Man verwendet vielmehr zur Vergleichstitration ein Indigotin von bekanntem Gehalt, z. B. einen raffinierten Indigo rein, der bei ganz genauen Untersuchungen auf 100%ig. Indigotin eingestellt sein kann.

100ig. Indigotin und Gebrauchstyp. Indigo rein wird mit Hydrosulfit und Natronlauge 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—99,5%ig. Indigotin), der für die meisten Untersuchungen bereits ausreicht. Für die noch weitere Reinigung (auf 100%) trägt man von diesem allmählich 2 g in 25 g reines sublimiertes Phthalsäureanhydrid, das auf dem Sandbade ungefähr bis zum Siedepunkt (270°) erhitzt ist, ein und läßt nach erfolgter Lösung langsam erkalten, wobei das Indigotin in prachtig 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 gehartetem Filter abgesaugt, mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei 100—105° getrocknet. Dieses so erhaltene Indigotin setzt man als 100%ig. Urtyp und stellt auf ihn den obenerwähnten Gebrauchstyp, gegen den die untersuchenden Proben Indigo verglichen werden, ein für allemal 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 während 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. 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 schmutzig grün).

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 99,54%ig.

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 95,32%ig.

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 60,2%ig.

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.

2. Hydrosulfitmethode. Diese Methode wird von den Verunreinigungen des Indigos am wenigsten beeinflusst; sie ist in 5—6 Std. durchführbar und beansprucht die geringsten Mengen Versuchsmaterial (etwa 0,1—0,2 g). Sie beruht auf der quantitativen Reduktion und der damit verbundenen 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, um von Differenzen im Hydrosulfitgehalt unabhängig zu sein.

Indigolösungen. 1,000 g Indigo wird, wie bei der Chamaleonmethode, mit 6 cem Schwefelsauremonohydrat bei 40—50° gelöst und auf 1 l aufgefüllt. Der Titerwert der zu untersuchenden Probe wird auch hier gegen den Urtyp bzw. den Gebrauchstyp verglichen.

Natriumhydrosulfitlösung. Als Titrierflüssigkeit wird frisch bereitete, höchstens 1% Alkali enthaltende Natriumhydrosulfitlösung verwendet. Praktisch empfehlenswert ist eine Hydrosulfitlösung, von welcher etwa 40 cem = 0,1 g Indigotin bzw. 100 cem einer 0,1%ig. Indigolösung reduzieren. Man verwendet entweder das technische Natriumhydrosulfit (Hydrosulfit konz. Pulver der I.G.) oder das reinere, 90%ig. Natriumhydrosulfit (Blankit der I.G., s. u. Natriumhydrosulfit S. 61) und löst von diesem etwa 2 g auf 1 l in mit 10 cem Natronlauge 40° Bé alkalisch gemachtem, frisch ausgekochtem dest. Wasser.

Ausführung der Titration. Um brauchbare Resultate zu erhalten, muß die Titration unter Luftabschluß (sowohl des Hydrosulfits als auch der zu titrierenden Indigolösung) vorgenommen werden. Man bedient sich am besten einer Apparatur, deren Schema in der Abb. 16 wiedergegeben ist. In den Erlenmeyerkolben *B* mißt man genau 100 cem einer wie oben durch Sulfierung hergestellten Indigolösung, die 0,1 g der zu prüfenden Probe enthalten soll, und schließt ihn mittels des Stopfens *b* an die Apparatur an. Die, wie oben beschrieben, in Flasche *A* angesetzte Hydrosulfitlösung wird ebenfalls, wie aus Abb. 16 zu ersehen ist, angeschlossen. Nun füllt man die an Gas (Stickstoff oder Leuchtgas, welches letzteres bei der Ableitung verbrannt wird, s. Abb. 16) angeschlossene Bürette mit Hydrosulfitlösung und titriert unter stetem Umschwenken des Kolbens bis die blaue Farbe der Indigolösung in Gelb umschlägt. Aus 2—3 gut übereinstimmenden Titrationen wird das Mittel genommen. In dieser Weise wird sowohl der bekannte Indigotyp wie auch die Probe titriert und der Wert der letzteren aus der Proportion der Hydrosulfitverbrauchszahlen errechnet. Der Luftabschluß der Hydrosulfitlösung in Flasche und Bürette kann unter Umständen auch durch Übersichtung mit Benzol oder Ligroin erfolgen.

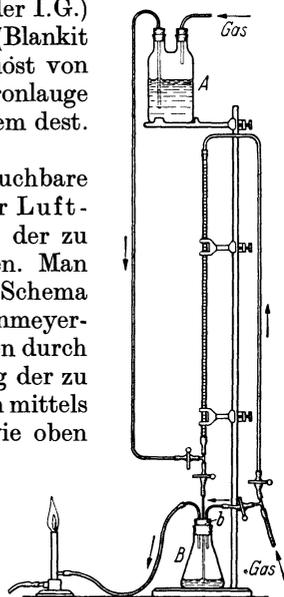


Abb. 16.
Indigo-Bestimmungsapparat.

Berechnungsbeispiele.

100 cem Urtyp-Indigolösung (0,1 g Indigotin) verbrauchten 8,4 cem Hydrosulfitlösung.

100 cem Gebrauchstyp-Indigolösung (0,1 g Gebrauchstyp) verbrauchten 8,35 cem 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 99,4%ig.

100 cem Indigolösung eines zu untersuchenden Indigos (0,1 g Probe) verbrauchten 8,0 cem Hydrosulfitlösung. 0,1 g der Probe enthält 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 cem Hydrosulfitlösung = 100 cem der reinen 0,1%ig. Indigolösung und b cem Hydrosulfitlösung = 100 cem einer anderen 0,1%ig. Indigo-

probe 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 = $\frac{100 \times b}{a}$ %ig.

Zur Herstellung einer solchen Indigolösung (0,1 g in 100 ccm) wägt man von obigem 99,4%ig. Gebrauchstyp 10,06 g ab, löst sie in Schwefelsäure, 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. In Burettten verbliebene Reste Hydrosulfitlösung sollen nicht 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.

3. Kúpenmethode. Weniger genau und für analytische Laboratorien kaum in Betracht kommend ist die sog. Kúpenmethode. Sie besteht darin, daß man eine größere Menge (etwa 15 g) fein gepulverten Rohindigo auf 1 kg verkúpt, 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 gehartetem Filter sammelt, in eine Schale abspritzt, mit verdünnter Salzsäure (30:1000) kocht, durch ein gewogenes Filter filtriert, nachwäscht, trocknet und wägt.

4. Extraktionsmethoden. 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. 328).

Farbekúpen. Für die einfache und bequeme Fabrikkontrolle des Gesamtreduktionswertes (Leukoverbindung + Hydrosulfit) von Farbekúpen stellt die Chemische Fabrik Pyrgos G. m. b. H., Radebeul-Dresden, einen „Kúpometer“ genannten Apparat her. Der Gesamtreduktionswert wird in g/l Hydrosulfit, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, ausgedrückt und ist ein Maßstab für die reduzierenden Eigenschaften einer Kúpe, also dafür, wie eine Kúpe bezüglich ihres Hydrosulfitgehaltes „steht“, und wie infolgedessen die Kúpe noch zu verbessern ist, wenn man sie auf ihren Anfangswert bringen will.

Das Kúpometer (s. Abb. 17) besteht aus zwei Hauptteilen: Dem Kólbchen und dem Aufsatz. Die Skala des Aufsatzes ist mit Teilstrichen von 0—10 versehen und gibt direkt die g/l Hydrosulfit an. Nähere Gebrauchsanweisung wird jedem Kúpometer beigelegt.

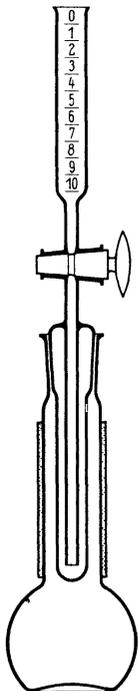


Abb 17
Kúpometer von
Pyrgos (Radebeul-
Dresden)

Blauholzextrakt.

Der Farbstoff des Blauholzes (Campecheholzes) ist im Holz ursprünglich als glykosidisch gebundenes Hamatoxylin vorhanden, das bei der Extraktion des Holzes und der weiteren Verarbeitung des Extraktes mehr oder weniger zu dem eigentlichen Farbstoff, dem Hamatein, oxydiert wird. Farberisch unterscheiden sich Hamatoxylin und Hamatein dadurch, daß das erstere überhaupt nicht direkt färbt, sondern nur mit

oxydierenden Beizen (z. B. chromsaurehaltigen) Farblacke bildet, wobei die oxydierende Beize in erster Phase das Hamatein bildet, während das Hamatein unmittelbar mit nichtoxydierenden Beizen Farblacke liefert (z. B. mit Cr_2O_3 , Al_2O_3 u. a. m.).

Die fruheren Blockextrakte sind heute vom Markt fast verschwunden und hauptsachlich durch kristallahnliche Fabrikate, die sog. Hamateinkristalle, ersetzt worden. Ihre Fabrikation hat heute einen hohen Grad der Vollkommenheit erreicht. Nebenbei kommen in geringerem Grade auch noch die flussigen Extrakte in den Handel. Aber die fruheren Verschnitte und Verfalschungen der flussigen Extrakte mit Glukose, Melasse, Gerbstoffen u. a. m. sind kaum noch anzutreffen. Somit erubrigt sich auch die Untersuchung der Extrakte auf derartige Fremdkorper. Auch die Untersuchung auf Aschengehalt hat heute keine Bedeutung mehr. Da man aber gelernt hat, den Oxydationsgrad der Extrakte genau zu regeln, und dieser fur bestimmte Verwendungszwecke entscheidend ist, kommt neben der Bestimmung des Gesamtfarbstoffgehaltes vor allem auch derjenigen des Oxydationsgrades erhohte Bedeutung zu.

Die Haupttypen der Handelsmarken, die in Schuppenform als „Hamatein“ oder „Hamatin“ auf den Markt kommen, werden deshalb auch in erster Linie nach ihrem Oxydationsgrad unterschieden. Sie kommen unter verschiedenen Bezeichnungen in den Handel und sind im wesentlichen folgende: 1. Hamatein nichtoxydiert (etwa zu 20—25% oxydiert), 2. Hamatein mitteloxydiert (etwa zu 50% oxydiert), 3. Hamatein hochoxydiert (etwa zu 70—80% oxydiert) und 4. Hamatein hochstoxydiert (etwa zu 80—85% oxydiert). Außerdem werden besondere Marken für Sonderzwecke, z. B. für die Seidenschwerung auf Zinnbeize u. a. m. geliefert. Die Überwachung des Oxydationsgrades der Blauholzextrakte gehort heute zu den wichtigen Obliegenheiten des Farbereichemikers.

Die umstandlichen und weniger genauen alteren Untersuchungsmethoden von v. COCHENHAUSEN¹ sowie ZUBELEN¹ können heute zugunsten des eleganten, genauen und einfacheren Nitritverfahrens von ZSCHOKKE-HEERMANN² fallengelassen werden. Nach dem letzteren werden sowohl Gesamtfarbstoff als auch das Hamatein gesondert bestimmt, so daß der Oxydationsgrad direkt in Prozent angegeben werden kann. Blauhölzer (im Block und im gaspeltten Zustande) werden sinngemäß nach den gleichen Verfahren untersucht, indem das Holz erschöpfend mit Wasser ausgezogen wird und die Auszuge untersucht werden.

I. Nitritverfahren. (Bestimmung von Gesamtfarbstoff, Hamatein und Oxydationsgrad.) Das Verfahren beruht darauf, daß man durch Zusatz von Natriumnitrit zum Farbebade das in dem Extrakt enthaltene Hamatoxylin während des Farbprozesses quantitativ zu Hamatein oxydiert. Dadurch ist man imstande: a) durch eine Probefärbung ohne Nitritzusatz das Hamatein allein auf nichtoxydierende Beize und b) durch eine zweite Probefärbung mit Nitritzusatz das Farbstoff-

¹ COCHENHAUSEN, v.: Leipzig. Mschr. Textilind. 1890, Hefte 10/11; Z. angew. Chem. 1904, S. 874. — ZUBELEN: Bull. Soc. Ind. Mulh. 1898, S. 257.

² HEERMANN: Chemiker-Ztg. 1932, S. 821.

Total, Hamatein + Hämatoxylin, quantitativ auf die gleiche nichtoxydierende Beize aufzufärben. Durch Herstellung einer Skala von Ausfärbungen und Vergleich derselben gegen Ausfärbungen von Typmarken bekannter Wertigkeit (oder in bestimmten Fällen auch von reinem, kristallisiertem, farblosem Hämatoxylin) wird dann in üblicher Weise (s. Teerfarbstoffprüfung) der Oxydationsgrad, als der prozentuale Anteil an Hamatein und Hämatoxylin ermittelt.

Wegen der leichten Autoxydation des Hämatoxylins, der Empfindlichkeit gegen oxydierende Stoffe sowie der Gefahr der Überoxydation des Hamateins durch Nitrit sind strenge Vorsichtsmaßregeln erforderlich. Die Extrakte sind in heißem, frisch ausgekochtem dest. Wasser zu lösen, da nicht nur der Sauerstoff, sondern auch die Kalksalze des Wassers das Hämatoxylin verändern. Die Extraktlösungen sind stets frisch zu bereiten und zu verwenden; Lösungen vom vorigen Tage sind, besonders bei nichtoxydierten Extrakten, unverwendbar. Der Nitritzusatz ist genau zu dosieren, da sonst leicht Überoxydation stattfindet. Die Wolle darf keine Spur von Chromsäure bzw. Chromat mehr enthalten, sondern nur Chromoxyd, da auch Spuren von Chromsäure schädlich wirken. Die Ausfärbungen sind bis zur Erschöpfung des Bades fortzusetzen. Bei der Bestimmung des Hamateins allein sind die Farbebäder mit frisch ausgekochtem und wieder abgekühltem dest. Wasser anzusetzen.

Vorbeizung der Wolle. Für alle Versuche wird nur eine Art Vorbeizung verwendet. Man kocht am besten entfettetes lockeres Wollgewebe (Wollkrepp oder Wolletamine; Flanell und Wollgarn sind weniger geeignet) mit 2% Kaliumbichromat und 5% Weinstein bis zur völligen Reduktion der Chromsäure 1—1½ Std., nach ZSCHOKKES Erfahrungen sogar mindestens 2 Std., wenn größere Wollmengen, etwa 500 g, auf einmal angesotten werden. So vorgebeizte Wolle darf durch chemisch reines, farbloses Hämatoxylin gar nicht angefärbt werden. Zuletzt spült man gut, trocknet an der Luft und schneidet das Gewebe in Stücke von je 4,0 g.

Erforderliche Lösungen. Die Extrakte (Proben, Typmarken und reines Hämatoxylin) werden immer in frisch ausgekochtem dest. Wasser 1:1000 gelöst. Natriumnitritlösung: 1:1000. Essigsäurelösung: 1:100.

Nichtoxydierte und hochoxydierte Extrakte werden in bezug auf den Nitritzusatz etwas verschieden voneinander untersucht. Ist der Oxydationsgrad ganz unbekannt, so muß dieser durch Vorversuche annähernd ermittelt werden.

1. Prüfung der nichtoxydierten Extrakte. a) Hamateinausfärbung. Je ein Abschnitt von 4 g des vorgebeizten Wollgewebes wird mit 20 ccm der Extraktlösungen 1:1000, Probe und Typ, unter Zusatz von 2,5 ccm Essigsäure 1:100 in 400 ccm ausgekochtem dest. Wasser in einem Porzellanbecher bis zur Erschöpfung des Bades von kalt bis kochend 1—1½ Std. ausgefärbt, gespült und getrocknet. Diese Probefärbungen ergeben das in 20 ccm Extraktlösung enthaltene Hamatein. Das Hämatoxylin bleibt im Bade zurück.

b) Ausfärbung von Hamatein + Hämatoxylin. Je ein Abschnitt von 4 g des vorgebeizten Wollgewebes wird mit 20 ccm der Extraktlösungen 1:1000, Probe und Typ, unter Zusatz von 2,5 ccm Essigsäure 1:100 und von 5 ccm Nitritlösung 1:1000 in 400 ccm frisch ausgekochtem dest. Wasser wie bei a von kalt bis kochend ausgefärbt.

Das Nitrit oxydiert das Hamatoxylin des Färbekades sukzessive zu Hamatein, und die Probefärbungen ergeben die Summe von Hamatein und Hamatoxylin in 20 ccm Extraktlösung. Als Vergleichsbasis kann hier statt einer Typmarke von bekannter Wertigkeit auch reines, kristallisiertes, farbloses Hamatoxylin zur Anwendung kommen.

c) Bestimmung des Oxydationsgrades. Aus den Färbungen a und b kann der Oxydationsgrad bereits annähernd abgeschätzt werden. Zur genauen Bestimmung desselben werden mit dem Probeextrakt noch folgende Ausfärbungen auf je 4 g des Wollgewebes in je 400 ccm Wasser hergestellt. 1. Mit 4 ccm Extraktlösung, 2,5 ccm Essigsäure und 1 ccm Nitritlösung. 2. Mit 5 ccm Extraktlösung, 2,5 ccm Essigsäure und 1,25 ccm Nitritlösung. 3. Mit 6 ccm Extraktlösung, 2,5 ccm Essigsäure und 1,5 ccm Nitritlösung. Diese drei Ausfärbungen ergeben das Farbstoff-Total in 4 bzw. 5 bzw. 6 ccm der Probeextraktlösung.

Entspricht von diesen drei Ausfärbungen die erste (mit 4 ccm Extraktlösung) Probefärbung der unter a vorbeschriebenen Färbung mit 20 ccm, so sind in dem fraglichen Extrakt 20% des Farbstoffes als Hamatein vorhanden (Oxydation 20%); entspricht die zweite Ausfärbung (5 ccm) der Probefärbung a, so enthält der Extrakt 25% als Hamatein (Oxydation 25%) und entspricht die dritte Färbung (6 ccm) der Probefärbung a, so enthält der Extrakt 30% als Hamatein (Oxydation 30%) usw. Kleinere Unterschiede werden abgeschätzt; nötigenfalls werden Zwischenfärbungen mit z. B. 4,5, 5,5, 6,5, 7 ccm usw. hergestellt. Die nichtoxydierten Extrakte des Handels haben meist einen Oxydationsgrad von 24—30%.

2. Prüfung hochoxydierter Extrakte. a) Hamateinausfärbung. Man färbt wie bei 1a Abschnitte von 4 g Wollgewebe mit 20 ccm Extrakt (Probe und Typ) unter Zusatz von 2,5 ccm Essigsäure in 400 ccm Wasser. Die Probefärbungen ergeben das in 20 ccm Lösung enthaltene Hamatein.

b) Ausfärbung von Hamatein + Hamatoxylin. Man färbt wie bei 1b Abschnitte von 4 g Wollgewebe mit 20 ccm Extraktlösung (Probe und Typ, bzw. reines Hamatoxylin) unter Zusatz von 2,5 ccm Essigsäure, jedoch nur von 1,25 ccm Nitritlösung in 400 ccm Wasser usw. Die Färbungen ergeben wieder das Farbstoff-Total in 20 ccm Lösung.

c) Bestimmung des Oxydationsgrades. Der annähernde Oxydationsgrad ist aus den Färbungen a und b ersichtlich. Zur genauen Bestimmung führt man mit dem Probeextrakt noch folgende Färbungen mit je 4 g Wollgewebe in 400 ccm Wasser aus. 1. Mit 15 ccm Extraktlösung, 2,5 ccm Essigsäure und 0,95 ccm Nitritlösung. 2. Mit 16 ccm Lösung, 2,5 ccm Essigsäure und 1,0 ccm Nitritlösung. 3. Mit 17 ccm Lösung, 2,5 ccm Essigsäure und 1,05 ccm Nitritlösung. Entspricht die erste dieser Färbungen (15 ccm) der obigen Ausfärbung 2a, so ist der Oxydationsgrad = 75%; entspricht die zweite Färbung (16 ccm) der Ausfärbung 2a, so ist der Oxydationsgrad = 80% und entspricht die dritte Färbung (17 ccm) der Färbung 2a, so ist der Oxydationsgrad = 85% usw. Nach Bedarf können naturgemäß auch Färbungen mit 14, 18 ccm usw. Extraktlösung ausgeführt werden, wobei aber der Nitrit-

zusatz sinngemäß zu dosieren ist. Der Oxydationsgrad guter hochoxydierter Extrakte beträgt meist 70—80%, nach manchen Angaben bis zu 88—95%. Doch enthalten die so hochoxydierten Fabrikate leicht Überoxydationsprodukte, durch welche die Blume der Färbung leidet. Man prüft deshalb die Ausfärbungen gleichzeitig immer auf „Blume“. Auch bei den nichtoxydierten Extrakten wird auf Blume geachtet, die vielfach mit der Provenienz des Holzes zusammenhängt.

II. Ältere Verfahren. 1. Die umständlicheren und weniger genauen älteren Verfahren der Bestimmung des Oxydationsgrades von Blauholzextrakten bestehen im wesentlichen darin, daß man die Extrakte einerseits auf oxydierende, andererseits auf nichtoxydierende Beizen färbt. Man bringt auf diese Weise im ersten Falle den Gesamtfarbstoff (Hamatein + Hamatoxylin), im zweiten nur den Hamateingehalt auf die Faser. Aus den Probefärbungen wird dann der Gehalt an Hamatein bzw. Hamatoxylin abgeschätzt, wobei Färbungen von Typmarken bekannter Wertigkeit oder von reinem Hamatoxylin, bzw. Skalen von Färbungen zu Hilfe genommen werden.

Beispiel. Zur Ermittlung des Farbstoff-Totals benutzt man z. B. eine oxydierende oder gemischte Beize, indem man Wolle mit 2% Kaliumbichromat, 0,5% Kupfersulfat und 2% Schwefelsäure bis zum vollständigen Ausziehen des Chroms kochend beizt, spült und die so vorgebeizte Wolle mit der Typmarke (bzw. reinem Hamatoxylin) und ansteigenden Mengen des Probeextraktes kochend ausfärbt (= Hamatein + Hamatoxylin). Auf der anderen Seite verwendet man eine nichtoxydierende Beize, indem man Wolle (wie beim Nitritverfahren, s. o.) mit 2% Kaliumbichromat und 5% Weinstein beizt und die vorgebeizte Wolle wieder mit der Typmarke und mit ansteigenden Mengen des Probeextraktes ausfärbt (= Hamatein). Statt die Typmarke jedesmal mitzufärben, kann man sich mit Vorteil feststehender Färbungen und Skalen von Färbungen bedienen. Durch den Vergleich der Färbungen untereinander bzw. Herstellung neuer Zwischenfärbungen wird der Hamatein- und Hamatoxylingehalt der Probe abgeschätzt.

2. Ferner benutzte man früher (in Frankreich heute noch benutzt) die sog. Garanzinestreifen, das sind mit verschiedenen oxydierenden und nichtoxydierenden Beizen (Eisenoxyd, Tonerde und Mischungen derselben) bedruckte Baumwollstreifen, die den Gesamtfarbstoff auf den verschiedenen Beizenstreifen fixieren. Dies Verfahren ist aber nur für Orientierungszwecke, nicht aber für genaue Bestimmungen geeignet, da die Abschätzung der Gesamtfarbstoffmenge und der einzelnen Anteile bei gleichzeitiger, aber verschiedener Färbung der einzelnen Beizenstreifen unsicher ist.

Rothholzextrakt. Beim Rothholz 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 Rothholzextrakte des Handels haben meist keine systematische Oxydation durchgemacht und enthalten hauptsächlich Brasilin. Dadurch erklärt sich die Erscheinung, daß beim Färben auf nichtoxydierende Beizen um so höhere Farbwerte erhalten werden, je länger gefärbt bzw. gekocht wird, da sich hierbei fortlaufend 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 2% Bichromat, 0,5% Kupfervitriol und 2% Schwefelsäure vorgebeizte Wolle gefärbt werden. Verwendet wird hierzu das fast reine Brasilin des Handels, das unter Zusatz von etwas schwefliger Säure umkristallisiert worden ist. Bei festen Extrakten verwendet man bei der 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 2% Bichromat und 5% 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.

Gelbholzextrakt. Gelbholz enthält als Farbstoff Morin oder Morinsäure. Außerdem enthält das Holz gerbsäureartige Stoffe, von denen das Maklurin

oder die Moringersäure 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 konz. 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 gehaufte Granulationen und nur wenige, schlecht ausgebildete, tafelförmige Kristalle, Gelbholz dagegen wohlausgebildete, rhomboedrische Prismen und Nadeln, die bisweilen zu Rosetten vereinigt sind.

Sandelholz. Der Farbstoff 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 fein gemahlene Holz dem Farbbade direkt zu. Da Santalin zum Färben keiner Oxydation bedarf, führt man Probefärbungen zweckmäßig auf nichtoxydierende Beizen, z. B. auf mit 2% Bichromat + 5% Weinstein, oder (um den Farbton der Färbung nicht durch die Eigenfarbe des Chromoxydes zu beeinflussen) am besten auf mit 2% Zinnsalz + 2% Oxalsäure vorgebeizte 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 2 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 schone, gelbe bis orangegelbe, mit Chromoxyd braungelbe, mit Eisenoxyd schwarzlichgelbe 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—10% 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. Der Farbstoff der Orseilleflechte ist der unoxydierte Farbstoff Orzin, aus dem durch Oxydation Orzein entsteht, das Wolle und Seide ohne Vorbeize rotviolett färbt. Außer Orzein enthalten die Orseilleflechten noch verschiedene Flechtensäuren. Da Orzein nicht rein im Handel vorkommt, können keine genauen Vergleichsskalen hergestellt werden. Man verwendet deshalb für Vergleichsfärbungen eine Typmarke bekannter Wertigkeit. Der Extrakt des Handels ist bisweilen mit Anilinfarbstoffen, z. B. mit Fuchsin, geschönt. Zur Auffindung der Zusatzfarbstoffe bedient man sich mit Erfolg der Kapillaranalyse (s. u. Kapillarisation S. 222) oder des systematischen Untersuchungsganges nach HEERMANN¹.

Cochenille. Der Farbstoffträger ist die Cochenillelaus, die neben den Extrakten in getrocknetem und gepreßtem Zustande in den Handel kommt. Der

¹ HEERMANN: Mitt. Mat.-Prof.-Amt. 1910, Heft 1.

Farbstoff der Cochenille heißt Karminsäure, die mit Zinn einen schönen und feurigen, roten Lack bildet. Vergleichsfärbungen werden zweckmäßig auf mit 2% Zinnsalz + 2% Weinstein vorgebeizte Wolle ausgeführt.

Kurkumawurzel. Die Kurkumawurzel kommt meist als solche gepulvert oder als Mehl in den Handel und enthält den Farbstoff Kurkumin, der Wolle und Baumwolle substantiv anfarbt. Vergleichsskalen können mit reinem Kurkumin auf Wolle oder Baumwolle substantiv unter geringem Alaunzusatz gefärbt werden. Ähnlich wie bei Sandelholz wird die gemahlene Wurzel dem Farbebad 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 lebhaftes, gelbes Farblacke.

Orléan. Enthält den Farbstoff Bixin, der auf mit Alaun vorgebeizte Wolle gefärbt wird.

Safflor. Enthält den Farbstoff Karthamin; färbt in schwach saurem Bade Baumwolle feurig rot.

Wau oder Waude mit dem Farbstoff Luteolin liefert auf Zinnbeize rein-gelbe, auf Chrombeize braunlichgelbe und auf Eisenbeize olivbraunliche Färbungen.

Fisettholz mit dem Farbstoff Fisetin oder Fustin liefert auf Tonbeize eine gelbliche, auf Zinnoxidulbeize eine orangefarbene, auf Chrombeize eine rötlich-braune und auf Eisenbeize eine olivschwarze Färbung.

Textilchemische Untersuchungen.

Chemische und färberische Unterscheidung der Gespinnstfasern.

Allgemeines.

Die in der Textilindustrie verwendeten Faserstoffe kann man in folgende Hauptgruppen teilen: Gruppe I. Tierische oder animalische Faserstoffe: a) Tierhaare und Wollen, b) tierische Sekrete (Naturseiden). Gruppe II. Pflanzliche oder vegetabilische Fasern: a) einzellige Fasern (Baumwolle, Kapok), b) mehrzellige Fasern (Flachs, Jute, Hanf, Ramie u. a. m.). Gruppe III. Künstliche Fasern: Alle Abarten von Kunstseide bzw. Kunstspinnfasern. Gruppe IV. Anorganische Fasern: Asbest, Glas- und Metallfäden. Die letzteren sind keine „Fasern“ im engeren Sinne mehr.

Chemische Charakterisierung der Fasern. Die tierischen Fasern (Wollen und Seiden) bestehen aus Proteinen oder Eiweißstoffen; die pflanzlichen Fasern sind Zellulosestoffe oder -abkömmlinge der Zellulose; die künstlichen Fasern waren bis vor kurzem gleichfalls Zellulosederivate (regenerierte Zellulose, veresterte Zellulose) u. a. Neuerdings gibt es auch Kunstspinnfasern tierischen Ursprungs (z. B. die Kaseinkunstfaser) und rein synthetische Kunstspinnfasern (z. B. Nylon).

Die Wolle besteht aus Keratin, einem schwefelhaltigen Protein. Die Schuppenschicht der Wolle ist Keratin A, die Faserschicht Keratin C. Beim Abbau der Wolle entstehen Aminosäuren und schwefelhaltige Produkte (Cystin). Rohwolle enthält noch als Begleitkörper (aber nicht als konstituierenden Bestandteil) Wollschweiß (Lanolin). Gegen verdünnte Säuren (pH 4—7) ist Wolle widerstandsfähig. Alkalien greifen die Wolle leicht an und lösen sie schließlich. Wegen des amphoteren Charakters der Wolle vermag diese Säuren und Alkalien, auch Metallsalze, zu adsorbieren.

Die Naturseiden (edle und wilde Seiden) bestehen aus dem Grundstoffe Fibroin und der Basthülle aus Serizin. Sie sind schwefelfrei, saurewiderstandsfähig und etwas alkalifester als Wolle. Auch die Seiden haben amphoteren Charakter: Sie werden durch saure wie auch durch basische Farbstoffe angefarbt und adsorbieren wegen ihres sauren Charakters Metallsalze (Seidenerschwerung). Abbauprodukte der Seide sind u. a.: Tyrosin, Alanin, Aminobuttersäure u. a. m.

Die Baumwolle und die übrigen Pflanzenfasern, bestehen bis auf die natürlichen Begleitkörper (Fette, Wachse, Pektine, Gerbstoffe, Lignin u. a.) aus Zellulose, die durch Säuren in Hydrozellulose übergeht und bei weiterem Abbau Traubenzucker bildet. Oxydationsmittel und Alkalien bei Luftzutritt bilden Oxyzellulose. Stärkere Alkalien bewirken Quellung und Schrumpfung; bei gleichzeitiger Spannung findet deutliche Glanzhöhung statt (Merzerisation). Kupferoxydammoniak verursacht Quellung und Lösung. Durch verdünnte Säuren wird die Zellulose aus ihren Lösungen wieder gefällt (regenerierte Zellulose).

Viskose- und Kupferkunstfasern sind durch besonderen Glanz charakterisiert. Sie bilden die sog. „regenerierten Zellulosen“ und sind aus „nativer Zellulose“ hervorgegangen (Baumwolle, Zellstoff, Holz).

Die Azetatkunstfaser ist Zelluloseessigester und weicht im chemischen und färberischen Verhalten von den anderen Zellulosekunstfasern erheblich ab: Sie wird z. B. durch Alkalien verseift, ist in Azeton und Eisessig löslich, läßt sich nur mit bestimmten Farbstoffen färben usw. Die Nitratseide ist vor der Nitrierung gleichfalls ein Zelluloseester (Salpetersäureester), der in Äther-Alkohol löslich ist (Kollodium). Nach der Denitrierung bildet die fertige Nitratseide (Nitrokunst-

spinnfaser) auch regenerierte Zellulose, die den vorgenannten Viskose- und Kupferkunstspinnfasern sehr ähnlich ist.

Neuerdings sind noch neuartige Kunstspinnfasern hinzugekommen, so z. B. die Kaseinkunstfaser und die rein synthetischen Kunstfasern (z. B. Nylon), die sich chemisch und technologisch wesentlich von den bisherigen Kunstspinnfasern unterscheiden.

Die anorganischen Fasern (Asbest, Glas, Metallfaden), die im engeren Sinne keine eigentlichen Fasern mehr sind, sind chemisch durch ihre Grundbestandteile charakterisiert.

Spezial-Reagenzien und -Reaktionen in der Faseranalyse.

Der Wert vieler nachstehend angeführten Reaktionen und Reagenzien, vor allem der Anfarbereaktionen, darf nicht unterschätzt werden, weil ihnen nicht die Bedeutung exakter chemisch-analytischer Reaktionen zukommt. Insbesondere hat der Wert vieler Reaktionen durch den Ausbau der Kunstspinnfasern mit ihren zahlreichen Spezialfertigungen erheblich nachgelassen. Da nun aber einmal in der Fachliteratur dauernd mit diesen Reaktionen operiert wird, war es nicht zu umgehen, die wichtigsten Reaktionen hier anzuführen. Was im besonderen die Anfarbereaktionen betrifft (die oft von sehr zweifelhaftem Wert sind), so erscheint es zwecklos, sie hier luckenlos zu geben, da sie sich vielfach widersprechen. Man sollte sich im Gegenteil auf einige wenige brauchbare Farbstoffvertreter beschränken.

Um nun bei den an sich schon oft unsicheren Reaktionen möglichst sicher zu gehen, wird vor allem bei den Anfarbereaktionen dringend empfohlen, zugleich Vergleichsversuche mit bekannten Standardmustern auszuführen. Jedes Laboratorium sollte sich deshalb eine möglichst umfassende Sammlung von genau definierten Textilfasern schaffen¹.

1. 80% ig. Schwefelsäure. Dient zur Trennung von Baumwolle und Wolle, bzw. tierischen und pflanzlichen Fasern. Bei Anwendung starkerer Säure (90—100%) ist Vorsicht am Platze, da geschadigte Tierhaare und Wollen (speziell Kunstwollen) deutliche Loslichkeit zeigen können (s. S. 267).

2. 5% ig. Natronlauge. Dient zur Trennung von Baumwolle und Wolle bzw. tierischen und pflanzlichen Fasern (s. S. 267).

3. Eisessig bzw. Azeton. Dienen zum Nachweis bzw. zur Bestimmung von Azetat-Seide und -Zellwolle in Mischgeweben. Sie lösen sich als einzige Fasern darin auf. Verseifte Azetatseide ist in Azeton nicht mehr löslich.

4. Salpetersäure. Verdünnte heiße Salpetersäure färbt tierische Haare und Seide gelb an (Xanthoproteinreaktion). Gebleichte pflanzliche Fasern bleiben ungefärbt.

5. Jodlösung. Man löst z. B. 4 g Jod mit 6 g Jodkalium in 100 ccm Wasser. Die Jodlösung dient u. a. zur Unterscheidung von tierischen und pflanzlichen Fasern, zur Unterscheidung von merzerisierter und nicht

¹ Eine gute Zusammenstellung von Faserreaktionen und -reagenzien findet sich z. B. bei ZIERSCH u. SCHMITZ: Betriebsverfahren zur qualitativen Faseranalyse. Melliand Textilber. 1938, S. 257. Auch zu finden bei: HERZOG, A. u. KOCH, P. A.: Fehler in Textilien, ihre Erkennung und Untersuchung. Heidelberg: Melliand Textilberichte 1938; s. a. P. A. KOCH: Melliand Textilber. 1939, S. 177.

merzerisierter Baumwolle (s. u. merzerisierter Baumwolle S. 249), von Baumwolle und Zellwolle¹ u. a. m. Außerdem zum Nachweis von Stärke in der Faser. Stärke wird von Jodlösung in der Kälte blau bis blauschwarz gefärbt (s. u. Stärke), während Dextrin andere Tönungen annimmt. Eiweißstoffe werden gelb bis gelbbraun gefärbt.

6. Chlorzinkjodlösung. Man verwendet verschiedene Chlorzinkjodlösungen. a) Nach v. HÖHNEL löst man 1 g Jod und 5 g Jodkalium in wenigen Kubikzentimetern Wasser und setzt eine Lösung von 30 g Chlorzink in wenig Wasser zu, so daß die Lösung insgesamt nicht mehr als 14 g Wasser enthält. b) Nach H. LANGE² löst man 1 g Jod und 5 g Jodkalium in etwa 18 ccm Wasser und setzt eine Lösung von 30 g Chlorzink in 12 ccm Wasser zu. c) Nach HERZBERG löst man einerseits 20 g Chlorzink in 10 ccm Wasser, andererseits 2,1 g Jodkalium und 0,1 g Jod in 5 ccm Wasser, vermischt beide Lösungen, läßt absetzen, filtriert und gibt noch ein Blättchen Jod und evtl. etwas Glycerin zu. Die Lösungen sollen vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Man betupft die Proben mit den Reagenzien oder legt sie einige Min. in die Reagenzien ein. S. a. u. merzerisierter Baumwolle S. 249.

7. Jodschwefelsäure. Man löst nach v. HÖHNEL a) einerseits 1 g Jodkalium in 100 ccm Wasser und setzt Jod im Überschuß zu, so daß noch etwas Jod ungelöst am Boden bleibt. Diese Lösung ist nicht unbeschränkt haltbar und muß von Zeit zu Zeit erneuert werden. Andererseits b) setzt man zu 2 Vol. reinsten Glycerins + 1 Vol. dest. Wasser unter Abkühlung 3 Vol. konz. Schwefelsäure zu. Die beiden Lösungen werden hintereinander so verwendet, daß man die Faser erst auf dem Objektträger mit einigen Tropfen der Jodlösung betupft, nach kurzer Zeit den Überschuß durch Fließpapier vorsichtig entfernt und 1 bis 2 Tropfen der Schwefelsäure-Glycerinlösung zusetzt und Farbe sowie Quellung der Faser beobachtet. Reine Zellulose wird blau, verholzte Membranen werden gelb angefarbt.

8. Phlorogluzin-Salzsäure. Man löst 2 g Phlorogluzin in 100 ccm Alkohol und versetzt mit 100 ccm rauchender Salzsäure. Das Reagens wird in der Kälte angewandt. Es färbt ligninhaltige Fasern, je nach dem Gehalt an Holzsubstanzen, zartrosa, kraftig rot bis rotviolett.

9. Diphenylaminschwefelsäure. Eine Lösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure. Die Probe wird in das Reagens eingelegt. Nach wenigen Sek. färbt sich nitrathaltige Faser (Nitrokunstseide, s. d.) intensiv blau.

10. Jodazid. Man löst 2 g Natriumazid (Chemische Fabrik E. Merck, Darmstadt) in 100 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung. Dient zum Schwefelnachweis in Kunstseide. S. u. Schwefel in Viskosekunstseiden.

11. Nitroprussidnatrium. Man löst 0,4 g Nitroprussidnatrium in 100 ccm Wasser. Verdünnte Lösungen von Schwefelalkalien liefern mit dem Reagens purpurrote Färbung. Die Empfindlichkeit der Reaktion wird in ätzalkalischer Lösung wesentlich erhöht.

12. Anilinsulfat. Man löst 10 g Anilinsulfat in 100 ccm Wasser. Das Reagens dient zum Nachweis von verholzter Faser. Legt man die

¹ SCHULZE, K.: Melliand Textilber. 1937, S. 486.

² LANGE, H.: Farb.-Ztg. 1903, S. 68.

Faser 20 Min. bei Wasserbadtemperatur ein, so wird Jute braun, Leinen und gebleichter Hanf verändern sich kaum.

13. Methylenblau. 0,1%ig. wasserige Lösung von Methylenblau. Man legt die zu prüfende Faser 20 Min. in die kalte Lösung ein (oder wenige Min. in die 60—100° warme Lösung) und wäscht dann so lange mit heißem Wasser, bis die Faser keinen Farbstoff an das Wasser abgibt. Es empfiehlt sich bei diesen Versuchen stets ein Standardmuster in gleicher Weise mitzubehandeln und stets bei möglichst gleichen Bedingungen zu arbeiten. Dient zu Farbeversuchen, z. B. bei der Prüfung auf Oxyzellulose (s. d.).

14. Rosolsäure. Man lost 1 g Rosolsäure (Korallin) in 100 ccm Alkohol. Zur Unterscheidung von Baumwolle und Leinen in Mischgeweben behandelt man die Faserprobe erst mit dem Rosolsäurereagens und anschließend mit konz. Sodalösung, wobei Baumwolle ungefarbt bleibt, während Leinen, Hanf, Jute rosa gefärbt werden.

15. Kupferoxydammoniak (Kuoxam, SCHWITZERS Reagens). Das Reagens wird in der Faseranalyse vielfach zur Beobachtung von Lösungen und Quellungserscheinungen angewandt. Man löst etwa 50 g kristallisiertes Kupfersulfat in etwa 300 ccm dest. Wasser auf dem Wasserbade und versetzt die Lösung nach dem Erkalten tropfenweise mit so viel konz. Ammoniak, bis gerade alles Kupferhydroxyd ausgefallen ist und der nächste Tropfen bereits den Beginn einer Wiederauflösung der Fällung durch Bildung einer blauen Lösung anzeigt. Der Niederschlag wird abgesaugt, möglichst rein gewaschen und noch feucht mit möglichst wenig 25%ig. Ammoniak bis zur vollkommenen Lösung versetzt. Dieses Lösen wird zweckmäßig in einem großen Erlennmeyerkolben unter Kühlung und Schütteln vorgenommen. Die so erhaltene Kupferoxydammoniaklösung enthält bis etwa 20 g Kupfer im Liter. Sie soll an einem kühlen und dunkeln Ort aufbewahrt werden; ist aber selbst unter diesen günstigen Verhältnissen nicht lange haltbar und muß häufiger frisch hergestellt werden.

Haltbarere und wirksamere Kuoxamlösungen bereitet man sich, indem man Kupferspane der gleichzeitigen Einwirkung von Luft und Ammoniak unterwirft. Man saugt einen von Kohlensäure befreiten Luftstrom möglichst unter Eiskühlung langsam durch eine mit Kupferspanen und 25%ig. Ammoniak gefüllte Flasche. Um einer Verarmung der Lösung an Ammoniak vorzubeugen, leitet man zweckmäßig mit dem Luftstrom noch gasförmiges Ammoniak ein. Je länger man den Luftstrom hindurchstreichen läßt, desto mehr reichert sich die Lösung an Kupfer an. Nach 20—30 Min. fand SAKOSTSCHIKOFF¹ in der Lösung einen Kupfergehalt von 0,6—0,7%, nach 2 Std. von etwa 3% und nach 3—4 Std. von etwa 4—5%. Je nach Verwendungszweck sind Kupferoxydammoniaklösungen verschiedener Konzentration anzuwenden. So äußert z. B. Kuoxamlösung mit geringerem Kupfergehalt als 0,4% keine merkliche Wirkung auf die Baumwollfaser, Lösungen mit einem Kupfergehalt von etwa 0,6% erzeugen Quellungen der Baumwollfaser, Lösungen mit einem Kupfergehalt von etwa 1,5% bewirken verhältnismäßig langsame Lösung und solche mit etwa 3% Kupfer und 16,5% Ammoniak schnelle und vollige Lösung der Zellulosefasern. Letztere sind also für das Herauslösen von Baumwolle u. dgl. am geeignetsten. Betragt der Kupfergehalt mehr als 3%, so wird die Lösung durch Zugabe von Wasser bzw. Ammoniak für Lösezwecke am besten auf etwa 3% Kupfer und 16,5% Ammoniak eingestellt. Zur besseren Haltbarkeit der Lösung kann man ihr noch einige Gramm Kupferoxydul zusetzen und die Lösung dunkel und kühl aufbewahren.

¹ SAKOSTSCHIKOFF: Melliand Textilber. 1929, S. 947; 1930, S. 32.

16. Nickeloxydammoniak. Man bereitet sich die Losung ähnlich wie die vorgeschriebene Kupferlosung, indem man 5 g krist. Nickelsulfat in 100 ccm Wasser lost, mit möglichst wenig Ammoniak fällt, das Nickelhydroxyd abfiltriert, wäscht und noch feucht in einer Mischung von 25 ccm konz. Ammoniak und 25 ccm Wasser lost. Das Reagens dient zur Trennung von edler Seide, die sich im Reagens löst, und anderen Fasern (z. B. Baumwolle). Tussahseide löst sich nur partiell und quillt stark, Kunstseiden quellen.

17. Kupferglyzerin-Natron. Man löst 10 g kristallisiertes Kupfersulfat in 100 ccm Wasser und setzt 5 g reines Glycerin zu. Alsdann versetzt man unter stetigem Rühren und langsam mit so viel konz. Natronlauge, bis der ursprünglich auftretende Niederschlag von Kupferhydroxyd eben wieder gelöst ist. Die Losung zersetzt sich in der Hitze und ist kalt zu bereiten und zu verwenden. Sie dient zur Trennung von Naturseiden-Fibroin (Seidenleim bzw. -Sericin bleibt ungelöst) und Baumwolle u. dgl. 100 ccm der Lösung lösen bei kraftigem Schütteln etwa 1—1,5 g Seidenfibroin in 3—5 Min.

18. MILLONS Reagens (Mercurinitratlösung). Man löst 1 T. Quecksilber in 1 T. rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 (oder 1 Vol. Quecksilber in 9 Vol. rauchender Salpetersäure) und versetzt mit 2 Vol. Wasser. Die Losung ist leicht zersetzlich, deshalb häufig frisch zu bereiten. Eiweiß- und Kaseinfasern färben sich beim Erwärmen in diesem Reagens, je nach Zusammensetzung, rosa bis rot und rotbraun. Auch 5%ig. Kaseinkunstseidenzusatz liefert noch schwache Rosafärbung.

19. Alkalische Bleilösung. Man löst 2 g Bleiazetat in 50 ccm Wasser und versetzt mit einer Losung von 2 g Ätznatron in 30 ccm Wasser. Beim Erwärmen in diesem Reagens färben sich schwefelhaltige Fasern (Wolle, Tierhaare, Kaseinkunstseide) je nach Schwefelgehalt hellbraun, dunkelbraun bis schwarz.

20. Alkalische Blei-Fuchsinlösung nach DREAPER. Die vorstehende alkalische Bleilösung (19) kocht man auf, läßt auf 60° abkühlen, setzt 0,3 g Fuchsin (in 5 ccm Alkohol gelöst) zu und füllt auf 100 ccm auf. Statt Fuchsin kann auch Pikrinsäure genommen werden. Dient zur Unterscheidung von schwefelhaltigen und schwefelfreien Fasern. Man erhitzt die nötigenfalls entfarbte Probe 2 Min. bis nahe zum Sieden mit diesem DREAPERSchen Reagens (bei Verwendung von Pikrinsäure wird nach dem Abspülen der alkalischen Losung noch mit etwas Essigsäure oder Ameisensäure auf 70° erhitzt) und spült gut. Nach dem Trocknen der Probe erscheint die Seide rot (bei Fuchsin) bzw. gelb (bei Pikrinsäure), die Wolle schwarz bis dunkelbraun, die Pflanzenfasern und Kunstseiden bleiben ungefarbt.

21. Ätzalkalische Silberlösung nach RHODES bzw. GÖTZE. Man lost 1 g Silbernitrat in 10 ccm Wasser und setzt eine Auflösung von 4 g Natriumthiosulfat in 100 ccm Wasser zu, bis sich der anfangs gebildete Niederschlag eben wieder gelöst hat. Dann gibt man noch 4 g Ätznatron, in 100 ccm Wasser gelöst, hinzu, kocht auf, filtriert und hebt das Filtrat im Dunkeln auf. Das Reagens dient zum Nachweis von Schwefel in der Faser (Wolle, Tierhaare, Viskosekunstseide), indem

man die Probe mit dem Reagens erwärmt. Der jeweilige Schwefelgehalt zeigt sich durch braunliche, braune bis schwarze Färbung (Bildung von Schwefelsilber). Die ammoniakalische Silberlösung gibt geringen Schwefelgehalt nicht so gut an, z. B. wird in entschwefelter Viskosekunstseide selten Schwefel auf diese Weise nachgewiesen.

22. Rutheniumrot (Ruthenium-Ammoniumoxychlorid). Man verwendet die wässrige neutrale Lösung von 0,01 g Rutheniumrot in 10 ccm Wasser. Das recht teure Reagens färbt verholzte Membranen, Harze, Pektine, chlorierte Wolle deutlich bis stark rot an.

23. Jute-Reagens nach CROSS-BEVAN. Legt man Jute in eine Mischung gleicher Teile $\frac{1}{10}$ n-Ferrizyankaliumlösung und $\frac{1}{10}$ n-Ferri-chloridlösung ein, so färbt sich die Jute tiefdunkelblau. Nach HALLER¹ ist die Reaktion nicht für Jute spezifisch, vielmehr liefern auch einige Baumwollsorten, z. B. die Khaki-Baumwolle auf Malta, die gleiche Reaktion.

24. Kupferprobe nach A. HERZOG. Die Probe beruht auf der größeren Affinität des Leinens zu Kupfersalzen als der Baumwolle. Man legt eine appreturfreie bzw. vorgereinigte Faserprobe 10 Min. in 10%ig. Kupfersulfatlösung, wässert gut oder befreit unter dem Strahl der Wasserleitung die Probe vom überschüssigen Kupfersalz und legt die Probe dann in eine 10%ig. Ferrozcyankaliumlösung. Die Baumwolle bleibt fast ungefärbt, während sich die Leinenfaser kupferrot färbt.

25. Pikrokarmen S nach WAGNER². 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 Ammoniakgeruchs, gibt dann noch etwa 15 ccm einer 3%ig. mit Ammoniak annähernd neutralisierten Pikrinsäurelösung zu, säuert die Mischung mit verdünnter Salzsäure an und füllt auf 100 ccm auf. Das Reagens dient zur Unterscheidung verschiedener Kunstseidenfasern u. dgl. Man legt zu diesem Zweck die Fasern 3—5 Min. in das Reagens und spült dann kräftig.

26. Neokarmen W nach WAGNER³. Die Fasern werden nach dem Auswaschen, Einlegen in Alkohol und notigenfalls Entfärben 3—5 Min. in der Neokarmenlösung behandelt, kräftig gespült und dann noch kurz durch eine schwache ammoniakalische Lösung gezogen. Dient zur Unterscheidung von Kupfer- und Viskose-Kunstseide. Doch ist zu bemerken, daß infolge Erscheinens zahlreicher Spezialmarken von Kunstseide und Zellwolle diese Farbenreaktionen nicht mehr so eindeutig auszulegen sind. Einige Viskose-Spezialzellwollen (Lanusa, Schwarzza) verhalten sich z. B. ungefähr wie Kuoxamzellwollen.

27. Neokarmen B⁴. Reagens zur Unterscheidung von Baumwolle und Leinen. Die Probe wird 2 Min. in dem Reagens behandelt und gut gespült. Leinen wird blau, Baumwolle rot bis rotviolett gefärbt.

¹ HALLER, R.: Farb.-Ztg. 1915, S. 157, 173; 1919, S. 29.

² WAGNER, W.: Melliand Textilber. 1927, S. 246, 367. — Auch zu beziehen von Dr. Grübler & Co., Leipzig C I.

³ WAGNER, W.: Melliand Textilber. 1931, S. 763; 1932, S. 29, 79.

⁴ Zu beziehen von der Firma: Fesago, Chemische Fabrik Dr. Gossler G. m. b. H., Heidelberg.

28. Zyaninlösung nach A. HERZOG¹. Das Reagens stellt eine annähernd kaltgesättigte alkoholische Lösung von Zyanin (Chinolinblau) dar, mit etwas Wasser verdünnt, und mit $\frac{1}{3}$ ihres Vol. mit reinem Glycerin versetzt. Die Lösung wird meist warm bis heiß und kalt nur beim Nachweis von Seidenbast in Naturseide angewandt. Sie dient zum Nachweis von verholzten, verkorkten und kutinisierten Zellwänden, zur Hervorhebung von zelligen Verunreinigungen, zur Erkennung von Halbleinen, zur Bestimmung des Verholzungs- und Bleichgrades von Holzstoffstoffen und zur Unterscheidung von Sulfit- und Natronzellstoff. Holzstoffreste in Viskosekunstseide färben sich durch das heiße Reagens blau an und sind im Mikroskop deutlich als blaue Punkte zu erkennen.

29. Pelikantinte Nr. 4001 von GÜNTHER WAGNER. Dient zur Unterscheidung von Viskose- und Kuoxamkunstseide. S. S. 261).

30. Siriusblau-Eosinlösung nach ZART². Da vorgenanntes Reagens, die Pelikantinte, eine Markentinte des Handels ist und unter Umständen eine Änderung der Zusammensetzung eintreten könnte (und dann auch die festgelegten Färbungen sich ändern können), war man schon früher bestrebt, einen vollgültigen Ersatz dafür zu schaffen. Nach ZART ist dieser Ersatz in der Siriusblau-Eosinlösung gegeben. Diese wird bereitet, indem man gleiche Teile a) einer 0,2%ig. Lösung von Siriuslichtblau B und b) einer 0,2%ig. Lösung von Eosin extra mischt. In dieser Mischung färbt man die Probe bei Zimmertemperatur aus, spült und trocknet an der Luft oder bei 60° C. Viskosekunstseide wird hierbei rot (Viskose-Zellwolle rot oder violett), Kupferseide und Kuoxamzellwolle tiefviolettblau angefarbt.

31. Alkoholische Fuchsinlösung. Man löst 0,01 g Fuchsin in 30 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser. In diese Lösung werden die Proben 1 Std. kalt eingelegt und dann gut gespült. Zum Vergleich sind Standardmuster mitzufärben, wobei immer die gleichen Arbeitsbedingungen einzuhalten sind.

32. Neutralviolett nach A. HERZOG³. Wasserige Lösung von Neutralviolett färbt in der Wärme Baumwolle und Leinen verschieden. Man legt die Probe in die vorgewarmte Lösung ein, wäscht nach kurzer Zeit oberflächlich, bringt in verdünnte Schwefelsäure und wäscht wieder flüchtig. Die Baumwollfärbung wird schnell abgezogen, die Leinenfärbung ist ziemlich widerstandsfähig.

33. Viktoriablau nach SIEBER⁴. Man färbt eine genau abgewogene Menge der Probe mit 3% (vom Fasergewicht) Viktoriablau B $\frac{1}{2}$ —1 Min. kochend, wäscht mit dest. Wasser bis das Waschwasser fast farblos ist, kocht nochmals mit dest. Wasser kurz aus ($\frac{1}{2}$ —1 Min.), wäscht wieder bis zur annähernden Farblosigkeit des Waschwassers und trocknet. Gebleichte Baumwolle ist weit heller angefarbt als rohe.

34. Anfärbung nach SAVEREUX⁵. Man löst 0,5 g einer Farbstoffmischung aus 25 g Xylenblau AE doppelt konz., 5 g Eosin 39537, 5 g

¹ HERZOG, A.: *Melliand Textilber.* 1932, S. 121, 181.

² ZART, A.: *Kunstseide* 1932, S. 150.

³ HERZOG, A.: *Mschr. Textilind.* 1934, S. 3.

⁴ SIEBER, W.: *Melliand Textilber.* 1928, S. 404.

⁵ SAVEREUX, M.: *Z. ges. Text.-Ind.* 1933, S. 246.

Direktscharlach 4BS und 5 g Orangeazetat R fest in 250 ccm Wasser und erhitzt zum Kochen. Die Faserprobe wird $\frac{1}{2}$ Min. eingelegt und gespült.

35. I.G. Anfärbung I¹. Man färbt die Faserprobe (möglichst neben bekanntem Standardmuster) mit 10% Diaminfeldgrau KG, 0,4% Rhodamin B extra und 5% Seife eine $\frac{1}{2}$ Std. bei Wasserbadtemperatur und dem Flottenverhältnis 1:20, spult und trocknet. Baumwolle, Flachs und Hanf färben sich braun an, Rohwolle karmin, gechlorte Wolle dunkelgrau, Naturseide rot, Tussah rotviolett, die Kunstseiden dunkelgrau, Azetatseide gelblichorange und Lanital schmutzig violett.

36. I.G. Anfärbung II¹. Man lost 2 g Diaminreinblau FF, 1 g Rhodamin B extra, 0,2 g Bismarckbraun FR extra im Liter Wasser und setzt 3 ccm Natronlauge 38° Bé hinzu. In dieser Farbstoffmischung wird die Faserprobe (möglichst neben bekanntem Standardmuster) 3 Min. kalt ohne weitere Zusätze gefärbt, dann ungefähr 5 Min. bei 50—60° C gespult und getrocknet. Baumwolle färbt sich hierbei hellblau bis hellgraublau, Flachs rot- bis blauviolett, Hanf rotviolett, Rohwolle schwach rosa, gechlorte Wolle karmin, Naturseide karmin bis dunkelrot, Tussah rot, Viskosekunstseiden blaßviolett bis rotviolett, Kupferkunstseide blau, Nitroseide blaßviolett, Azetatseide gelb, Lanital rot.

37. I.G. Anfärbung III¹. Man färbt die Faserprobe $\frac{1}{4}$ Std. kochend mit 3% Alizarinblau B, 15% Duisburger Natriumsulfat und 4% Ameisensäure im Flottenverhältnis 1:30 und spult hinterher gründlich. Reines Zellwollgarn (z. B. Vistragarn) wird kaum hellgrau angefärbt, reine Wolle wird tiefblau angefärbt und bei Mischungen von Wolle mit Zellwolle erhält man Melangefärbungen von Blau und Weiß, entsprechend dem Mengenverhältnis beider Fasern.

Orientierende Vorprüfungen.

1. **Brennprobe.** Pflanzliche Faserstoffe entzünden sich und verbrennen leicht, riechen dabei brenzlich nach brennendem Papier, geben wenig Asche, die schnell kohlefrei wird und von der Struktur des ursprünglichen Fadens ist. Eine Ausnahme bildet Azetatseide, die beim Verbrennen, ähnlich wie Naturseide, unter Schmelzerscheinung runde Kohlenkugeln bildet, die bei weiterer Verbrennung zu weißer Asche vergluhen. — Tierische Fasern entzünden sich und verbrennen nicht so leicht wie pflanzliche, bilden anfangs in der Flamme eine halbflüssige, kohlige, aufgeblaute Masse, die nur langsam zu weißer Asche verbrennt. Sie verbreiten dabei einen scharfen Geruch nach brennenden Haaren oder Federn. Hierher gehört auch die Kaseinkunstseide. Die Struktur der Faser ist in der Asche nicht erkennbar. Eine Ausnahme bildet mineralisch erschwerte Naturseide, die mitunter sehr schwer verbrennlich ist, bei nennenswerter Erschwerung die Struktur der Faser beibehält und oft viel und spezifisch schwere Asche von charakteristischer

¹ I.G., Musterkarte S. 5471 (Textilfaser-Prüfmethoden). Bei diesen Versuchen empfiehlt es sich, bekannte Standardmuster mitzufärben und möglichst auch die Ausfärbungen der obengenannten Musterkarte der I.G. S. 5471 zum Vergleich zur Hand zu haben.

Farbe (z. B. Gelb von Eisen herrührend) aufweist (s. a. u. Seidenschwerung). Chlorzinkjodlösung oder $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung färbt pflanzliche Fasern, ebenso Kunstspinnfasern (außer Azetatseide) braun bis braunviolett, tierische Fasern dagegen und Azetatseide gelb an.

2. Trockene Destillation. Man erhitzt die Faser vorsichtig in einem trockenen Reagensglas über freier Flamme. Pflanzliche Fasern verkohlen, indem sie saure Dämpfe entwickeln, die am oberen Ende des Reagensglases angefeuchtetes blaues Lackmuspapier röten. Tierische Fasern (auch Kaseinkunstfaser) entwickeln alkalische Dämpfe, die angefeuchtetes Kurkumapapier röten und rotes Lackmuspapier blauen. Wolle, Kaseinkunstfaser (und Schwefelfarbstoffe) entwickeln bei der trockenen Destillation außerdem noch Schwefelwasserstoff, der Bleiazetatpapier schwarzfärbt.

3. Laugenprobe (Schwefel-, Stickstoffprobe). Alle tierischen Fasern lösen sich in kochender 5%ig. Natronlauge, während die pflanzlichen Faserstoffe ungelöst bleiben (oder sich nur zu einem kleinen Anteil lösen, wie Kunstseiden). Eine Ausnahme bildet Tussahseide, die in kochender Natronlauge langsam zu einem abfiltrierbaren Fibrillenbrei zerfällt und Kaseinkunstseide, die sich nur langsam partiell löst.

Schwefelprobe. Die alkalische Lösung, bzw. das Filtrat, kann weiter auf Wollbestandteile untersucht werden. Wolle, alle Tierhaare und Kaseinkunstseide sind schwefelhaltig, Seiden sind schwefelfrei. War also Wolle (oder Kaseinkunstseide) zugegen, so muß die alkalische Lösung Schwefelnatrium enthalten, das mit Bleiazetatpapier oder alkalischer Bleilosung Schwarzfärbung oder mit Nitroprussidnatrium Rotfärbung erzeugt. Findet mit Blei keine Schwarzfärbung statt, so war Wolle nicht zugegen.

Stickstoffprobe. Wolle, Seide sowie die in Entwicklung begriffene Kaseinkunstseide können ferner durch die Stickstoffprobe nachgewiesen werden. War Wolle nicht zugegen, so deutet eine positive Stickstoffreaktion auf Seide (oder auch Kaseinkunstseide). Man schmilzt zu diesem Zweck die von Fremdstickstoff befreite (s. u. a. Seidenschwerung) Faser in einem Schmelzrohrchen mit metallischem Natrium, lost die Schmelze in Wasser, filtriert, setzt dem alkalischen Filtrat etwas Eisenvitriol zu, kocht auf und übersättigt mit Salzsäure. War Naturseide zugegen (die Gegenwart von Wolle oder Kaseinkunstseide war schon durch die Schwefelreaktion entschieden), so findet durch Bildung von Berlinerblau Blaufärbung statt.

Gefärbte Faser ist vor Ausführung der Reaktion möglichst vom Farbstoff (weil meist stickstoffhaltig) und etwaigen sonstigen stickstoffhaltigen Substanzen (Leim, Eiweiß, Berlinerblau) zu befreien, da diese sonst bei der Probe Tierfaser vortauschen könnten. Man bleicht Pflanzenfasern am besten kalt mit Natriumhypochloritlösung von 2 g/l aktivem Chlor, oder alle Faserstoffe mit 70–80° heißer Lösung von Blankit I (1–2 g/l), bzw. essigsaurer Dekrolinlösung kochend. Mitunter genügt schon 2%ig. schwach ammoniakalische, warme Wasserstoffsuperoxydlösung oder 1%ig. schwach schwefelsaure, kalte Chamaleonlösung (mit nachfolgender Entfernung des auf der Faser niedergeschlagenen Mangansuperoxyds durch schweflige Säure). In üblicher Weise wird auch etwaige Appretur und Berlinerblau von der Faser entfernt. Hinterher wird gut gespült und getrocknet. Nach einer Hypochloritbleiche ist nach dem Spulen stets mit Antichlor (50:1000) zu entchlören.

4. Anfärbeprobe. Saure Farbstoffe, wie Saurefuchsin, Saureviolett, Pikrinsäure usw., färben die tierischen Fasern in kochender, schwach schwefelsaurer Lösung deutlich an, während die pflanzlichen Fasern ungefärbt bleiben oder nur angeschmutzt werden. Gefärbte Fasern sind vorher, soweit nötig, zu entfärben bzw. zu bleichen, wie bereits ausgeführt (s. o. u. 3).

Einzelunterscheidungen von Faserstoffen.

1. Rohe und veredelte (gebleichte usw.) Pflanzenfasern. Im allgemeinen erkennt man die Rohfasern bzw. die veredelten Fasern schon äußerlich an ihrer Weiße und Reinheit; die merzerisierten Fasern sind außerdem noch nach bestimmten Reaktionen zu erkennen (s. S. 249). Weitere Erkennungszeichen sind noch folgende.

A. Netzprobe. Die Rohfasern haben durchweg ein viel schlechteres Netzvermögen in Wasser und in allen Flüssigkeiten als die schon nur abgekochten oder sonst veredelten Fasern.

B. Anfärbeprobe. Die Rohfasern zeigen erheblich größere Affinität zu basischen Farbstoffen als die gebleichten usw. Nach SIEBER¹ ist bei der Prufung von Baumwolle Viktoriablau B besonders geeignet (Rohbaumwolle wird tiefdunkelblau, gebleichte Baumwolle hellblau). Man färbt die Faser mit 0,3% Farbstoff $\frac{1}{2}$ —1 Min. kochend, spült gründlich, kocht einmal mit Wasser aus und vergleicht. Dagegen färbt Neokarmin W die Rohbaumwolle schmutzig hellblau, die gebleichte Baumwolle sattblau an. Chlorzinkjodlösung färbt die rohe Faser rotviolett, die gebleichte dunkelrotviolett an.

C. Glimmprobe. Rohbaumwolle glimmt nach dem Anbrennen eines Fadens mittels einer Flamme deutlich nach, wenn die Flamme durch eine scharfe Ruckbewegung zum Erlöschen gebracht worden ist und hinterläßt meist etwas voluminösere und kohlige Asche. Gebleichte und merzerisierte Baumwolle glimmt nach dem Erlöschen der Flamme nicht weiter, wenn sie nicht besonders präpariert worden ist (Imprägnierung mit Nitraten u. dgl.); ihre Asche ist meist auch weniger voluminös und meist ganz weiß.

D. Wasserextrakt und Aschengehalt. Rohe Flachs- und Hanfgarne enthalten mehr wasserlösliche Anteile und Asche als gebleichte. So enthalten Rohgarne 0,6—1,2% Asche, 3—4% Wasserextrakt von starkem Anfärbevermögen gegenüber Wolle und 1,3—2% Fett (Tetrachlorkohlenstoffextrakt). Ausgelaugte Garne enthalten demgegenüber: 0,6—0,8% Asche, 1—2% Wasserextrakt und 1,2—1,5% Fettstoffe; der Wasserextrakt ist von geringem Anfärbevermögen gegen Wolle. Gebleichte Garne enthalten etwas weniger Asche und Fettstoffe als die ausgelaugten und nur 0,6—1,5% Wasserextrakt von sehr geringem oder keinem Anfärbevermögen gegen Wolle. Sog. kremierte Garne, die durch kurze Behandlung des Rohgarns mit Chloralk erzeugt werden, haben einen rötlichgelben Farbton, ihr wässriger Extrakt (etwa 2%) färbt Wolle mehr gelblich als die Rohgarne, und sie geben an kaltes Wasser deutliche Mengen von Chloriden ab. Geschlichtete Garne müssen vor diesen Versuchen vorsichtig entschlichtet werden.

E. I.G.-Anfärbung II (s. S. 246, Nr. 32). Rohe Baumwolle wird hellgrau, gebleichte hellblau (rötlich), rohmerzerisierte hellgrau, gebleichtmerzerisierte hellblau angefärbt; rohe Wolle wird schwachrosa, gechlorte karminrot angefärbt; Rohseide wird dunkelrot, entbastete karminrot angefärbt.

¹ SIEBER: Melliand Textilber. 1928, S. 404.

2. Baumwolle und Leinen (Flachsfaser). A. Schwefelsäureprobe. Gut von Appret, Schlichte u. dgl. gereinigte Faser wird je nach der Dicke $\frac{1}{2}$ —2 Min. in konz. Schwefelsäure eingelegt, dann mit Wasser abgespült, mit den Fingern vorsichtig zerrieben, in verdünntes Ammoniak gelegt und dann getrocknet. Baumwolle ist durch die Schwefelsäure gallertartig gelöst, durch Zerreiben mit den Fingern und Abspülen entfernt worden, während das Leinen wenig verändert erscheint.

B. Baumolprobe. Man taucht die Probe in Baumöl und entfernt das überschüssige Öl durch gelindes Pressen mit Fließpapier. Leinen wird transparent und erscheint im auffallenden Licht dunkel, im durchfallenden Licht hell. Baumwolle bleibt unverändert und wird im auffallenden Licht hell, im durchfallenden Licht dunkel. Auf dunkelm Untergrunde erscheint die Leinenfaser deshalb dunkel, die Baumwollfaser hell.

C. Kupferprobe nach A. HERZOG (s. S. 244, Nr. 24).

D. Anfarbereaktionen. a) Rosolsäureprobe. S. S. 242, Nr. 14. b) Methylenblauprobe. S. S. 242, Nr. 13. c) Zyaninprobe nach A. HERZOG. Man legt die Probe für einige Min. in lauwarme alkoholische Zyaninlösung, spült dann mit Wasser und behandelt mit verdünnter Schwefelsäure. Die Baumwolle wird dabei entfarbt, während die Flachsfaser zu der gleichen Zeit noch eine deutliche Blaufärbung zeigt. d) Ähnlich verhalten sich die beiden Fasern auch zu alkoholischer Fuchsinlösung, Neutralviolett (s. S. 245, Nr. 32) und anderen Farbstofflösungen, wobei die Baumwolle beim Auswaschen schneller entfarbt wird und schwächer gefärbt erscheint als das Leinen. e) Neokarmin B (s. S. 244, Nr. 27) färbt Baumwolle rot bis rotviolett, Leinen blau an. f) I.G.-Anfärbung II. Baumwolle wird hellgrau bis hellblau, Leinen blauviolett angefärbt (s. S. 246, Nr. 36).

3. Baumwolle und Kapok.

	Baumwolle	Kapok
Neokarmin W	hell- bis sattblau	grunlichgelb
I.G.-Anfärbung II	hellgraublau bis hellblau	kraftigrot bis rotviolett
Wasserige Anilinsulfatlösung 1:100 farbt	nicht an blau	deutlich gelb
Jodschwefelsäure (s. o.) farbt	dunkelbraun	gelb-gelbbraun
Jod-Jodkalilösung farbt	fast gar nicht	gelblich
Phlorogluzin-Salzsäure (s. o.) farbt	rötlichblau	rotviolett
Chlorzinkjodlösung (s. o.) farbt		gelb
1 Std. eingelegt in alkoholische Fuchsinlösung farbt	fast nicht	lebhaft rot
Erst in kochende neutrale Lösung von Malachitgrün, dann in kochende Lösung von Oxaminrot, farbt	schmutzig rotviolett	schmutzig blaugrün

4. Merzerisierte und nichtmerzerisierte Baumwolle¹. A. Jod-Jodkali- und Chlorzinkjodlösung. Merzerisierte Baumwolle hat die Eigenschaft, nach dem Einlegen in Jod-Jodkali- oder Chlorzinkjodlösung das adsorbierte Jod beim Wassern (Einhängen in kaltes Wasser) länger

¹ S. a. u. „Merzerisationsfehler“.

festzuhalten als unmerzerisierte Baumwolle. Hieraus leitet sich ein Verfahren ab, merzerisierte von nichtmerzerisierter Baumwolle zu unterscheiden. Da auch der Grad der Merzerisation (totale oder partielle Merzerisation) eine Rolle bei dieser Reaktion spielt, d. h. da vollmerzerisierte Baumwolle das Jod länger festhält als schwach merzerisierte, hat man auch versucht, zugleich den Grad der Merzerisation vermittelt dieser Reaktion festzustellen. Da aber die verschiedensten Begleitumstände, wie Art des Materials, seine mechanische und chemische Bearbeitung (roh, gebeucht, gebleicht, gefärbt usw.) bei dieser Reaktion mitsprechen, so treten Abweichungen von der Regel und Verschiebungen auf, so daß man dieser Reaktion letzten Endes nur den Wert einer Vorprüfung beimessen kann. Für genaue Untersuchungen arbeitet man nach SCHRAMEK nach dem rontgenphotographischen Verfahren oder stellt nach LINDEMANN ein Merzerisationsdiagramm auf (s. w. u.).

a) Jod-Jodkalilösung. Diese ist nach LINDEMANN der Chlorzinkjodlösung bei weitem überlegen. Man arbeitet am besten mit nicht zu starken Lösungen, z. B. mit solchen von 4 g Jod und 6 g Jodkalium in 100 ccm Wasser¹, legt kleine Gewebeabschnitte von 3—4 qcm oder eine entsprechende Menge von Fadenstücken ohne Vornetzung 3 Min. in die Lösung ein, nimmt dann heraus und hängt in viel kaltes Wasser ein. Bei dieser Versuchsausführung kann man nach LINDEMANN mit ziemlicher Sicherheit sagen, daß Proben, die nach 10 Min. dauernder Wässerung noch deutlich blau sind, merzerisiert waren. Im allgemeinen nimmt man an, daß eine wirksame Merzerisation (Umwandlung der Zellulose in Hydratzellulose) erst bei einer Behandlung mit Natronlauge von 8—10% an beginnt und die Merzerisation bei 15—20%ig. Natronlauge ihren Höhepunkt erreicht. Man kann demnach im vorgenannten Falle (Blaufärbung nach 10 Min. Wassern) annehmen, daß mindestens mit Natronlauge von 10% merzerisiert worden war.

An gebleichtem, unter Spannung selbst merzerisiertem Nesselstoff fand LINDEMANN folgende Entfärbungszeiten.

Material	Laugenstärke beim Merzerisieren	Farbung bei Beginn des Wasserns	Entfärbungsdauer
Nessel gebleicht .	—	braunlich	nach 5 Min. entfärbt
Nessel gebleicht .	5%	braunlich	nach 5 Min. entfärbt
Nessel gebleicht .	10%	dunkelblau	nach 10 Min. hellblau
Nessel gebleicht .	15%	dunkelblau	nach 30 Min. fast entfärbt
Nessel gebleicht .	20—30%	dunkelblau	nach 30 Min. dunkelblau

b) Chlorzinkjodlösung. Auch bei dieser Lösung entfärbt sich die Faser um so langsamer, je stärker die Merzerisationslauge war. Nach dem 3 Min. dauernden Einlegen in die LANGESche Lösung (s. S. 241) stellte RISTENPART² folgende Entfärbungszeiten fest.

Laugenstärke beim Merzerisieren . .	5%	10%	15%	20%	25%
Entfärbungsdauer beim Wassern . .	2 Min.	8 Min.	35 Min.	6 Std.	10 Std.

¹ LINDEMANN: Angew. Chem. 1937, S. 157.

² RISTENPART: Leipzig. Mschr. Textilind. 1928, S. 262.

Nach ERMEN¹ kann diese Reaktion dadurch aktenmäßig festgehalten werden, daß man die mit dem Jodreagens behandelte und gewässerte Faser in eine kochende Lösung Indigoschwarz IB bringt und dann kochend seift. Eine dem Jodgehalt der Faser entsprechende Menge Indigoschwarz wird dann auf der Faser niedergeschlagen.

Von HUBNER² wird ein anderes Arbeitsverfahren mit dem Reagens vorgeschlagen. Darnach löst man einerseits 1 g Jod und 20 g Jodkalium in 100 ccm Wasser, andererseits 280 g Chlorzink in 300 ccm Wasser und stellt dann drei Mischungen her: a) 5 Tropfen, b) 10 Tropfen, c) 20 Tropfen der Jod-Jodkaliumlösung werden zu je 100 ccm der Chlorzinklösung zugesetzt. In diese drei verdünnten Jodlösungen werden kleine Faser- oder Gewebeproben eingetaucht. Je vollkommener die Baumwolle merzerisiert war, desto reinere Blaufärbungen werden mit den geringsten Jodmengen erzielt.

B. Jodadsorptionszahl nach SCHWERTASSEK³. Man überträufelt genau 0,3 g des vorgereinigten, besonders entschlichteten usw., in einzelne Fäden zerlegten und in 3—5 mm lange Stückchen geschnittenen, auch gefärbten Materials mit genau 1,2 ccm (2 ccm-Pipette mit 1/100 ccm-Teilung) einer Jod-Jodkaliumlösung (Auflösen von 5 g Jod in 40 g Jodkalium und 50 ccm Wasser), knetet gut durch, läßt einige Min. stehen, spült Material und Lösung mit gesättigter Glaubersalzlösung in einen 100 ccm-Meßkolben, füllt mit gleicher Glaubersalzlösung auf 100,2 ccm auf (0,2 ccm = Vol. der 0,3 g der Probe) und läßt 1 Std. stehen. In dieser Zeit hat sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt. Man entnimmt nun 50 ccm der durch Glaswolle filtrierten Lösung und titriert mit $\frac{1}{50}$ n-Thiosulfatlösung. In gleicher Weise titriert man 1,2 ccm der ungebrauchten Jodlösung zum Vergleich mit $\frac{1}{50}$ n-Thiosulfatlösung und berechnet aus der Differenz beider Titrations den Jodverbrauch durch die 0,3 g Substanz. Als Adsorptionszahl (A.Z.) wird dann die Menge Jod in Milligramm angegeben, die unter den beschriebenen Arbeitsbedingungen von 1 g Probematerial adsorbiert worden ist. Die verschiedenen Baumwollsorten im unmerzerisierten Zustande lassen die A.Z. von etwa 45—50, merzerisierte Baumwollen, je nach dem Grade der Merzerisation, die A.Z. von 50—90 finden. Zu bemerken ist noch, daß die Bearbeitung der Baumwolle (Beuche, Bleiche, heißes Spulen, Farben usw.) sowie sonstige Momente, z. B. die Reife der Baumwolle, von erheblichem Einfluß auf das Ergebnis sein können. Dadurch büßt das Verfahren an Wert ein. Nach SCHRAMEK⁴ ist dieses Verfahren schon deshalb kein absoluter Maßstab für den Merzerisierereffekt, weil die Adsorption verschiedener Baumwollsorten zu unterschiedlich ist.

C. Anfarbverfahren nach KNECHT⁵. Je stärker die Baumwolle merzerisiert ist, desto stärker wird sie durch substantive Farbstoffe angefarbt. Beispielsweise fixiert Baumwolle, die mit Natronlauge vom spez. Gew. 1,05 merzerisiert worden ist, nur 1,77% Benzopurpurin 4 B, solche, die mit Natronlauge vom spez. Gew. 1,35 merzerisiert worden ist, dagegen schon 3,66% Benzopurpurin 4 B. Der

¹ ERMEN: Leipz. Mschr. Textilind. 1932, S. 22.

² HUBNER: J. Soc. chem. Ind. 1908, S. 105; Chemiker-Ztg. 1908, S. 220.

³ SCHWERTASSEK: Melliand Textilber. 1931, S. 457; 1933, S. 73; 1939, S. 433.

⁴ SCHRAMEK: Mschr. Textilind. 1938, S. 157, 187, 219, 245.

⁵ KNECHT: Z. angew. Chem. 1909, S. 249.

auf der Faser fixierte Farbstoff wird durch Vergleich mit Typfarbungen ermittelt (oder nach KNECHT durch heiße Titration mit Titanchlorür titriert). MENNELL¹ behandelt die Probe vor dem Ausfarben erst 2 Min. bei gewöhnlicher Temperatur in einem Gemisch von 320 ccm Schwefelsäure 54° Bé und 260 ccm Formaldehyd 40% ig. Die Probe wird hinterher gut gewaschen und mit verdünnter Sodalösung neutralisiert. 0,1% substantiver Farbstoff (z. B. Chlorazolreinblau GW) färbt jetzt in kochender, schwach sodaalkalischer Lösung die merzerisierte Baumwolle achtmal stärker an als die nichtmerzerisierte.

D. Nachmerzerisierungsprobe nach DAVID². Eine Probe wird an verschiedenen Stellen mit Natronlauge von 40°, 20° und 13° Bé betupft, nach 10 Min. gewaschen, gesäuert und wieder gewaschen. Schließlich färbt man mit substantivem Farbstoff aus (z. B. mit Kongorot). Die mit Lauge betupften Stellen nehmen eine dunklere Färbung an als die Umgebung, wenn das Gewebe vorher nicht oder mit schwächerer Lauge merzerisiert war. Die Betupfungen oder Benetzungen mit Lauge sind möglichst auch unter Spannung auszuführen, wie es in der Praxis üblich ist. Nach RISTENPART ist dieses Verfahren nur unter Vorbehalt zu verwenden.

E. Behandelt man nach MECHEELS³ merzerisierte (auch hinterher gut gespülte, gesäuerte und wieder gespülte) Baumwolle in einer Aufschlammung von etwa 30 g Naphthol AS-RL in 500 ccm Wasser und 500 ccm Alkohol, so zeigt die Ware nach dem Schleudern und auch nach dem Trocknen im ultravioletten Licht eine ziemlich starke gelbe Naphtholat-Lumineszenz. Unmerzerisierte, selbst gebeuchte und mit Natriumsuperoxyd gebleichte Baumwolle luminesziert hingegen nur schwach.

F. Merzerisationsdiagramm nach LINDEMANN⁴. Das Verfahren stellt eine sinnreiche Kombination des KNECHTSchen Anfärbeverfahrens (s. o.) mit der DAVIDSchen Nachmerzerisierungsprobe dar und beruht darauf, daß man die zu untersuchende Gewebeprobe mit Natronlauge von 10, 15 und 25% in bestimmter Weise merzerisiert (bzw. nachmerzerisiert) und dann die ursprüngliche Probe wie die drei nachmerzerisierten Proben substantiv ausfärbt, die restlichen Farbstoffmengen kolorimetriert und so aus den ermittelten Farbstoffaufnahmen der vier Proben eine Affinitäts- oder Merzerisationskurve konstruiert.

Wie bereits DAVID (s. o.) feststellte, wird bei einer Nachmerzerisation nur dann eine wesentliche Affinitätssteigerung herbeigeführt, wenn die Nachmerzerisierungslauge stärker ist als die bei der ersten Merzerisation verwendete Lauge. So steigen z. B. die Kennlinien der nicht merzerisierten oder nur mit 5%iger Lauge behandelten Gewebe schon kräftig bei der Nachbehandlung mit 10%iger Lauge an, und die mit 10%iger Lauge merzerisierten Proben weisen eine wesentlich gesteigerte Affinität bei einer Nachmerzerisation mit 15%iger Lauge auf. War jedoch die Probe vorher schon mit mindestens 15%iger Lauge merzerisiert, so bleibt die Farbstoffaffinität nahezu unverändert, auch wenn nachtraglich mit 15 oder mit 25%iger Lauge nachbehandelt wird, weil eine 15%ige Natronlauge bereits voll merzerisiert.

Das Verfahren hat den Vorzug, daß es von jeglichem Vergleichsmaterial unabhängig ist, und es ergibt entsprechend der gemessenen Farbstoffaufnahme den Merzerisationsgrad ohne eine besondere Vergleichs- oder Normal-Merzerisationskurve, wie sie KNECHT benutzte, die aber oft unzutreffend ist, da die Farbstoffaufnahme außer von der Merzerisationslauge selbst auch noch von vielen anderen Faktoren

¹ MENNELL: J. Textile Inst. 1926, T. 247. ² DAVID: Färb.-Ztg. 1908, S. 11.

³ MECHEELS: Melliand Textilber. 1932, S. 146.

⁴ LINDEMANN, E.: Z. angew. Chem. 1937, S. 157.

abhängig ist, wie von der Beuchung, der Bleichung, der Art des Trocknens, der Nummer und Drehung des Garnes, der Gewebebindung und vor allem von dem Rohmaterial selbst. Nach LINDEMANN dürfte das Verfahren zur Überprüfung oder beim Versagen anderer Methoden von Wert sein.

Ausführung des Verfahrens. Man prüft zuerst einen kleinen Teil der Probe durch Kochen mit Wasser im Reagensglas auf wasserlösliche Appreturstoffe, insbesondere Stärke. Bei gefärbten Stoffen (was an sich nicht stört) ist nur darauf zu achten, daß die Färbung wasserecht ist. Ein Abziehen der Färbung mit Hypochlorit, Hydrosulfid u. a. ist zu unterlassen. Appreturen und wasserunechte Farbhungen sind zu entfernen, wenn sie beim Merzerisieren, Färben oder Kolorimetrieren stören. Gewöhnlich reicht es aus, das Gewebe mit Wasser auszukochen und dann

mehrfach mit dest. Wasser zu waschen. Starke kann unter Zuhilfenahme eines Entschlichtungsmittels beseitigt werden, Paraffin u. dgl. wird durch Äther extrahiert. Die so vorbereitete Probe von 5—10 g wird bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und am nächsten Tage in vier gleiche Teile von 1—2 g geteilt. Hiervon bleibt der 1. Teil unbehandelt, die anderen 3 Teile werden mit 10,

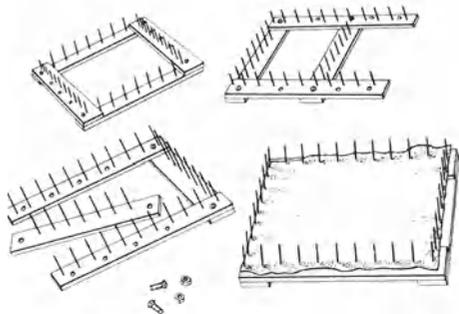


Abb 18. Verstellbare Spannrahmen aus Messing mit Nadeln.

15 und 25%ig. Natronlauge bei 15—20° C $3\frac{1}{2}$ Min. auf einem Nadelrahmen (s. Abb. 18) unter Spannung merzerisiert. Den Laugen wird zwecks besserer Egalisierung und Durchtränkung der Proben noch etwa 10 g Floranit (oder ein ähnliches Hilfsmittel) pro Liter zugesetzt. Nach dem Merzerisieren werden die Stoffproben auf dem Rahmen mit fließendem Leitungswasser gründlich gespült, dann vom Rahmen entfernt, mit verdünnter Essigsäure abgesäuert, wieder gründlich mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Am nächsten Tage werden die vier Proben auf 1 mg genau gewogen und einzeln mit der 25fachen Menge einer Lösung von 120 mg Chicagoblau 6B (chemisch rein) und 480 mg Natriumsulfat in 100 ccm in geschlossenen Flaschen gefärbt, indem die Flaschen unter möglichst häufigem Umschütteln im Wasserbade $\frac{1}{2}$ Std. gleichmäßig auf 70° erhitzt und dann $\frac{1}{2}$ Std. bei dieser Temperatur belassen werden. Dann wird schnell in fließendem Wasser abgekühlt, das Gewebe aus der Flasche entfernt und die restierende Farblösung nach dem Verdünnen auf das 20fache durch Vergleich mit einer Lösung, die 3 mg Chicagoblau 6B und 12 mg Natriumsulfat in 100 ccm enthält, kolorimetriert. Die berechneten absoluten Farbstoffaufnahmen (mg/100 g) werden schließlich in Verhältniszahlen (ursprüngliche Probe = 100) ausgedruckt und ergeben dann das Affinitäts- oder Merzerisationsdiagramm. Das charakteristische Merkmal für unmerzerisierte Ware in einem solchen Diagramm ist die kräftige, nahezu

geradlinig ansteigende Affinitatssteigerung bei Behandlung mit 10%ig. und 15%ig. Lauge auf das 1,5—2fache und die sich daran anschließende meist nur noch geringe Affinitatssteigerung mit 25%ig. Lauge usw. Siehe auch die Abb. 19 und 20 bei der die am rechten Ende der Kurven angegebenen Zahlen (0—5—10—15—20—25—30) die Gewichtsprocente Natriumhydroxyd bei der ersten Merzerisation angeben.

Im Gegensatz zu den Feststellungen von LINDEMANN (auch den früheren Beobachtungen von KNECHT, DAVID u. a.) fand SCHRAMEK¹, daß sowohl die Jodadsorptions- als auch die Farbstoffaufnahmeverfahren insofern eine Einschränkung erleiden, als bereits 100%ig merzerisierte

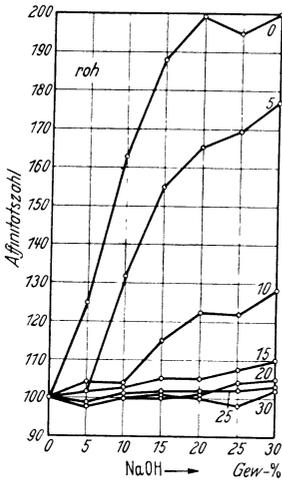


Abb 19 Merzerisationsdiagramm für rohe Baumwolle (LINDEMANN)

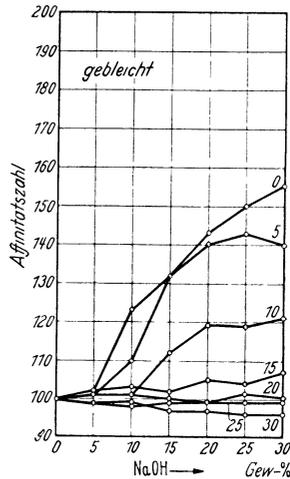


Abb. 20. Merzerisationsdiagramm für gebleichte Baumwolle (LINDEMANN)

Faser, die erneuter Einwirkung starker Natronlauge ausgesetzt wird, eine weitere Zunahme der Adsorptions- bzw. des Aufnahmevermögens erfährt.

G. Hydrolysierzahl. SCHWALBE hatte ermittelt, daß die merzerisierte Baumwolle mit steigender Konzentration der Lauge durch verdünnte Schwefelsäure starker hydrolysiert wird. Die „Hydrolysierzahl“ leitete er aus der Kupfermenge ab, die auf der Faser nach $\frac{1}{4}$ std. Einwirkung der Schwefelsäure abgeschieden wurde. Nach RHOMBERG² arbeitet man einfacher wie folgt: Man hydrolysiert 1 g Gewebe mit 20 ccm 15%ig. Schwefelsäure 7 Std. bei 40° C, wäscht sorgfältig aus und bestimmt von dem Gewebestückchen die KAUFMANNsche Abkochzahl (s. d.), die als „Hydrolysierzahl“ bezeichnet wird.

Auf die Hygroskopizitätsprobe nach SCHWALBE, das Laugenabsorptionsverfahren nach VIEWEG u. a. m. kann hier nicht näher eingegangen werden, weil sich diese Verfahren in der Praxis nicht eingeführt haben³.

5. Gesunde und tote Baumwolle. Färbt man die Probe mit 2% Indanthrenbrillantviolett RK Pulver aus, so bleibt die tote Baumwolle ungefärbt, während die gesunde Baumwolle intensiv violett gefärbt wird⁴.

¹ SCHRAMEK: Mschr. Textilind. 1934, S. 241, 257, 289.

² RHOMBERG: Diss. Stuttgart 1930.

³ Nähere Zusammenstellung s. bei SCHRAMEK: Mschr. Textilind. 1938, S. 161f.

⁴ Nach I.G., Musterkarte S. 5471 (Textilfaser-Prufmethoden).

6. Echte und unechte Mako-Baumwolle. Die Mako-Baumwolle oder Jumel-Baumwolle wird mitunter durch Kremieren, Dampfen, Anfarben od. dgl. nachgeahmt. Es ist bisweilen Aufgabe des Chemikers, festzustellen, ob es sich um echte oder unechte Mako handelt.

A. Echte Mako-Baumwolle, die sich schon makroskopisch durch einen braunlich- oder rötlich-gelben Farbton auszeichnet, zeigt nach A. HERZOG bei der mikroskopischen Untersuchung in Kali-Ammoniak (Mischung gleicher Vol. von konz. Ätzkali und von konz. Ammoniak) auffallend viel gelb und gelbbraun gefarbte Inhaltsbestandteile.

B. Unechte, durch Dampfen erzeugte Mako gibt nach ERBAN bei kurzem Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 T. Salpetersäure 26° Bé + 10 T. Wasser) ein viel satteres Chamois als echte Mako und verliert nicht den Rotstich, während Mako den Rotstich verliert und rein gelbstichig wird.

C. Unechte, mit Eisensalzen erzeugte Mako (Eisenchamoisfärbung) gibt mit Salzsäure und gelbem Blutlaugensalz die bekannte Eisenreaktion, indem sich Berlinerblau bildet. Echte Mako gibt diese Reaktion nicht.

D. Unechte, mit Schwefelfarbstoff erzeugte Mako liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure oder Zinnsalz-Salzsäure Schwefelwasserstoffreaktion (s. a. S. 224 u. 323). Echte Mako wird nur entfärbt oder heller, gibt aber keine Schwefelreaktion.

E. Unechte, mit substantiven Farbstoffen erzeugte Mako erzeugt, mit konz. Schwefelsäure auf weißem Porzellan übergossen, meist bunte Färbungen. Echte Mako liefert keine auffallende Verfärbung.

7. Verholzte Fasern und reine Zellulose. A. Chlorzinkjodlösung (s. S. 241 Nr. 6) färbt reine, unverholzte Zellulose einheitlich rötlich- bis blauviolett. Verholzte Fasern zeigen keine einheitliche, sondern eine scheckige Anfärbung.

B. Jod-Schwefelsäure (s. S. 241 Nr. 7) färbt reine, unverholzte Faser rein blau und erzeugt keine Quellung. Verholzte Fasern werden gelb bis grün gefärbt.

C. Phlorogluzin-Salzsäure (s. S. 241 Nr. 8) erzeugt auf verholzter Faser deutliche bis kraftige Rotfärbung; auf reiner Zellulose nicht.

D. Anilinsulfat (s. S. 241 Nr. 12). Schwefelsäures oder salzsaures Anilin und evtl. nachträglicher Zusatz von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure gibt mit verholzter Faser goldgelbe Färbung. Reine Zellulose bleibt unverändert.

E. Kupferoxydammoniak (s. S. 242 Nr. 15) löst trockene reine Baumwolle schnell; schwach verholzte Fasern (z. B. Hanf) und Zellulose quellen stark auf oder lösen sich langsamer; stark verholzte Fasern (z. B. Jute) quellen kaum auf und lösen sich gar nicht.

F. Rutheniumrot (s. S. 244 Nr. 22) färbt reine Zellulose und gut durchgebleichte Fasern nicht an, wohl aber rohe Fasern, Ligno-, Pekt- und Oxyzellulosen (s. dort).

8. Leinen, Hanf, Jute. A. Phlorogluzin-Salzsäure (s. S. 241 Nr. 8) färbt die stark verholzte Jute intensiv rot, Hanf höchstens spurenweise rosa und Leinen (sowie Baumwolle) gar nicht an. Auch Anilinsulfat gibt mit Jute die tiefste Gelbbraunanfärbung. Jute hat ferner die größte Affinität zu basischen Farbstoffen.

B. CROSS-BEVANSche Jutereaktion (s. S. 244 Nr. 23).

C. Zyaninprobe nach A. HERZOG (s. a. S. 245 Nr. 28). Die Hanffaser nimmt infolge der Verholzung ihrer primären Zellwand durch heiße Zyaninlösung (s. o.) eine deutlich ausgeprägte grünlichblaue Färbung an, während die Flachsfaser in ihren Wandteilen völlig ungefärbt bleibt. Bei den Querschnitten sieht man, daß auch die sekundären Verdickungsschichten und die Innenhaut der Hanffaser schwachbläulich gefärbt ist. In Mischgespinnsten können diese beiden Fasern auch quantitativ-mikroskopisch geschätzt werden, und zwar besser als durch die Phlorogluzinprobe und die Quellungprobe mit Kupferoxydammoniak.

9. Wolle und Seide. A. Schwefelprobe (s. S. 243 Nr. 19).

B. Nitroprussidprobe (s. S. 241 Nr. 11).

C. 80% ig. Schwefelsäure löst entbastete edle Seide schnell, Rohseide langsamer, Wolle dagegen gar nicht (s. a. Schwefelsäureverfahren zur Trennung von Wolle und Baumwolle, S. 267).

D. Kupferoxydammoniak (s. S. 242 Nr. 15) löst Seide langsam, Wolle gar nicht.

10. Rohe und gechlorte Wolle. Gechlorte Wolle zeigt durchweg größere Affinität zu zahlreichen Farbstoffen (so zu: Methylenblau, Kitonrot G, Malachitgrün-Oxaminrot, Indigokarmin, alkoholischer Fuchsinlösung usw.); ebenso zu Chlorzinkjodlösung und Rutheniumrot. Letzteres färbt rohe Wolle nicht, gechlorte Wolle kraftig rot an.

11. Edle und wilde Seide. Unter „edler Seide“ versteht man die Maulbeerseide des *Bombyx mori*; unter den zahlreichen „wilden“ Seiden spielt die Tussahseide die weitaus überragendste Rolle.

A. Chlorzinklösung von 45° Bé löst die edle Seide beim Kochen in 1 Min. auf, während Tussahseide kaum angegriffen wird.

B. Konz. Salzsäure löst edle Seide beim Kochen in 1 Min., Tussahseide erst in einigen Min. auf.

C. 5% ig. Natronlauge löst die edle Seide beim Kochen in 5 Min. oder früher auf. Tussahseide wird erst bei längerem Kochen zum Teil gelöst und hinterläßt einen abfiltrierbaren, unlöslichen, in Elementarteilchen zerfallenen, breiartigen Rest.

D. Halbgesättigte Chromsäure (1 T. kaltgesättigte Chromsäurelösung + 1 T. Wasser) löst beim Kochen edle Seide in 1 Min. auf, Tussahseide nicht.

12. Seidenserizin und Seidenfibroin. Das Serizin (der Bast oder der Leim) der Naturseide wird bei Behandlung mit Zyaninlösung (s. S. 245, Nr. 28) in der Kälte deutlich blau gefärbt (unter dem Mikroskop deutlich zu sehen), während das Seidenfibroin höchstens schwachblau angefärbt wird.

Ähnlich wird durch I.G.-Anfärbung II (s. S. 246) entbastete Seide karminrot, während unentbastete Seide dunkelrot wird.

13. Natur- und Kunstseiden. Diese Fasern sind bei der heutigen Technik rein äußerlich oft nicht zu unterscheiden, zumal beide Fasern mitunter nebeneinander vorkommen und selbst zu einem Garn verzwirnt werden.

A. Brennprobe, s. S. 246.

B. Trockene Destillation, s. S. 247.

C. Laugenprobe, s. S. 247.

D. Stickstoffprobe, s. S. 247.

E. Anfärbeprobe, s. S. 247.

F. Chlorzinkjodprobe (s. S. 247, Nr. 2). Naturseide wird durch Chlorzinkjodlösung gelb bis gelbbraun gefärbt; Kunstseide rotviolett, Azetatseide verhält sich wie Naturseide.

G. Chromsaure und Bichromate färben Naturseide gelb, Kunstseide nicht an.

H. MILLONs Reagens (s. S. 243, Nr. 18) färbt die Naturseiden beim Kochen rotbraun bis violett, die Kunstseiden nicht, Kaseinkunstseide rotbraun.

I. Nickeloxydammoniak (s. S. 243, Nr. 16) löst die edlen Naturseiden auf, Kunstseiden und Tussahseiden werden nicht gelöst.

J. Kupfer-Glyzerin-Natron (s. S. 243, Nr. 17) löst edle Seide (Maulbeerseide) in der Kälte, Tussahseide teilweise in der Hitze, Kunstseiden werden nicht oder wenig angegriffen.

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

14. Kunstseiden- und Zellwolleunterscheidung. Die vier technischen Kunstseiden sind heute: Nitro-Kunstseide (in Deutschland nicht mehr hergestellt), Kupfer-Kunstseide, Viskose-Kunstseide und Azetat-Kunstseide. In der Entwicklung begriffen ist schließlich die Kaseinkunstseide (Tiolan, Lanital), welche als tierisches, schwefel- und stickstoffhaltiges Produkt eine Sonderstellung unter den Kunstseiden einnimmt (s. d.). Die ersteren drei bezeichnet man auch als „regenerierte Zellulosen“ oder „Zellulose-Kunstseiden“. Vorprüfung: Man prüft erst, ob etwa Nitro- oder Azetat-Kunstseide vorliegt (s. w. u.). Liegen diese beiden nicht vor, so hat man es mit Kupfer- oder Viskose-Kunstseide zu tun. Vorprüfung nach I.G.-Rezept II oder mit ZARTSchem Reagens (Eosin-Siriuslichtblau) s. S. 245. Der exakteste Nachweis der beiden letzteren auf chemischem Wege besteht in dem Nachweis von bestimmten Verunreinigungen, die für die eine oder andere Kunstseide spezifisch sind, die aber nicht einen konstituierenden Bestandteil der Faser bilden. So enthält Viskose-Kunstseide gewöhnlich noch Spuren von Schwefel von der Fabrikation her, Kupferseide nicht. Auf der anderen Seite können (aber müssen nicht) Spuren Kupfer in der Kupferseide enthalten sein. Es ist also gegebenenfalls nur der positive Kupferbefund entscheidend. Außer diesem sicheren Nachweis sind noch zahlreiche Einzelreaktionen in Vorschlag gebracht worden, von denen aber heute der größte Teil überholt ist. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Einzelreaktionen haben KRUGER und TSCHIRCH¹ gegeben, auf die hier nicht im einzelnen eingegangen werden kann.

Die Zellwollen unterscheiden sich von den Kunstseiden in erster Linie mechanisch dadurch, daß die ersteren auf eine bestimmte Länge (30—300 mm) in Stapel geschnitten, dann einem Spinnprozeß unterworfen sind und deshalb auch „Kunstspinnfasern“ genannt werden, während die Kunstseiden praktisch endlose Fäden darstellen. In chemischer Beziehung aber verhalten sich die Zellwollen im allgemeinen wie die zugehörigen Kunstseiden, also Viskosezellwolle wie Viskosekunstseide, Azetatzellwolle wie Azetatkunstseide usw. Im nachfolgenden wird deshalb bei der chemischen und farberischen Unterscheidung der verschiedenen Kunstseidenarten in dieser Beziehung kein Unterschied gemacht: Was hier jeweils von Kunstseide gesagt ist, gilt gleichzeitig stillschweigend auch für die zugehörige Zellwolle. In gleicher Weise wird bei dem chemischen Nachweis kein Unterschied gemacht, ob es sich

¹ KRUGER u. TSCHIRCH: Melhand Textilber. 1930, S. 529.

um massive oder hohle Fasern handelt usw. Am allerwenigsten konnte im Rahmen dieses Buches auf die Fülle der Fabrikationsmarken mit ihren handelsüblichen Bezeichnungen eingegangen werden.

A. Nachweis von Nitrokunstseide. Man legt ein Fadchen in Diphenylaminschwefelsäure (Herstellung s. S. 241) Nitrokunstseide liefert in wenigen Sekunden tiefblaue Färbung der Probe und bald tiefblaue Lösung. Diese Reaktion ist für Nitroseide spezifisch und wird bei keiner anderen Kunstseide beobachtet. Es ist jedoch zu beachten, daß gewisse Verunreinigungen, z. B. Nitrate, die gleiche Reaktion liefern.

Nachweis von Kaseinkunstseide. Es ist die einzige Kunstseide auf tierischer Basis und unterscheidet sich von den übrigen Kunstseiden durch die Brennprobe (s. S. 246) und (außer von der unentschwefelten Viskosekunstseide) durch den Schwefelgehalt, der durch geringe Braunung beim Erwärmen mit alkalischer Bleilösung erkennbar ist (Naheres s. S. 243).

B. Nachweis von Azetatkunstseide. a) Jodschwefelsäure liefert mit Azetatkunstseide eine deutliche und ziemlich waschechte Gelbfärbung. Die Reaktion ist bei Kunstseiden für Azetatseide spezifisch. Herstellung der Jodschwefelsäure. Man löst 1 g Jodkalium in 25 ccm Wasser, sättigt mit Jod, gießt ab, verdünnt mit Wasser auf 20—50% und setzt ein gleiches Vol. 95%ig Schwefelsäure zu (Bur. of Standards). S. a. w. u. geschädigte Kunstseide.

b) Eisessig- bzw. Azetonlöslichkeit. Die Azetatkunstseide löst sich als einzige Kunstseide in Eisessig bzw. Azeton. Beim Verdunsten des Azetons verbleibt ein dünnes Häutchen (Film). Gefärbte Azetatkunstseide liegt mitunter in teilweise verseiftem Zustande vor (s. u. Kunstseidenschädigungen); dann ist nur der unverseifte Teil in Eisessig oder Azeton löslich, während der verseifte Teil (die regenerierte Zellulose) ungelöst bleibt. Man erkennt den gelösten Teil durch Verdampfen des Lösungsmittels.

c) Brennprobe. Azetatkunstseide und Kaseinkunstseide liefern als einzige Kunstseiden beim Verbrennen ein kohliges Kugelchen an der Brandstelle (wie Naturseide), erstere ohne, letztere mit dem spezifischen Geruch nach brennender Wolle.

d) Essigsäurenachweis. 1. Jod-Lanthanazetatreaktion nach KRUGER und TSCHIRCH¹. Man verseift zunächst das Zelluloseazetat vorsichtig (weil die Bildung von Zellulosezersetzungsprodukten die Reaktion undeutlich gestalten), indem man z. B. zu der mit 20 ccm Wasser gut genetzten Faser 30 ccm n-Natronlauge gibt und 1 Std. im Wasserbade auf 50—60° erwärmt. Unter diesen Bedingungen wird, wenn auch nicht vollständig, so doch genügend viel Azetat (auch bei schwerer verseifbaren Zelluloseazetaten) verseift. Die alkalische Flüssigkeit wird dann mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure vorsichtig neutralisiert, indem man ein Stückchen blaues Lackmuspapier in den Kolben gibt und dann mit einem Tropfen Natronlauge wieder alkalisch macht, so daß die Lösung zuletzt schwach, aber deutlich alkalisch ist. Nun filtriert man, wäscht mehrmals mit heißem Wasser aus, dampft Filtrat nebst Waschwassern zur Trockne, zieht den Trockenrückstand (zwecks Trennung des Natriumazetats vom Natriumchlorid) dreimal mit je 2 ccm absolutem Alkohol aus und bringt die vereinigten alkoholischen Auszüge in einem Reagenzglas auf siedendem Wasserbade zur Trockne. Mit diesem Rückstand wird die Lanthanreaktion (sowie auch die nachstehend beschriebene Uranylazetatreaktion) ausgeführt, indem man den Rückstand in 2 ccm Wasser löst, dann 1 ccm 5%ig. Lanthannitratlösung, 1 ccm $\frac{1}{50}$ n-Jodlösung und 0,2 ccm n-Ammoniak zusetzt. Bei Gegenwart von Azetat entwickelt sich allmählich eine blaurote bis reinblaue Farbe, die bei längerem Stehen wieder verbleicht. — Diese Reaktion ist der Essig-

und Propionsäure gemeinsam, äußerst empfindlich und zeigt noch 1—2% Essigsäure in dem Zelluloseazetat sicher an, sofern die absolute Menge Essigsäure mindestens 1 mg beträgt, und zwar um so scharfer, je weniger Ausgangsmaterial (bei nur ausreichender Gesamtmenge von 1—2 mg Essigsäure) angewandt wird, je weniger Zersetzungsprodukte also zugegen sind. Homologe der Essigsäure stören die Reaktion nicht erheblich. Bei Zellulosederivaten, die durch Alkalien tiefgreifende Zersetzungen erleiden, kann es unter Umständen erforderlich werden, die Essigsäure aus dem schwefelsauren Verseifungsgemisch von allen nichtflüchtigen Stoffen durch Destillation zu trennen und die Reaktion mit dem Destillat auszuführen.

2. Uranylprobe nach KRUGER und TSCHIRCH¹. Man nimmt den nach d erhaltenen Trockenrückstand (s. o.) mit möglichst wenig Wasser (in der Regel genügen 0,3 ccm) auf, bringt einen Tropfen der Lösung auf einen Objektträger, verdampft ihn über kleiner Flamme zur Trockne, läßt das Glas völlig erkalten und fügt einen Tropfen Uranylformiat² zu. Nach Zusatz beobachtet man unter dem Mikroskop bei etwa 300facher Vergrößerung ohne Auflegung eines Deckglases. Bei Gegenwart von Essigsäure kristallisieren die bekannten charakteristischen Tetraeder des Natriumuranylazetats aus. Sollte auf Zusatz von Uranylformiatlösung eine sehr starke Kohlensäureentwicklung einsetzen, so kann man sich mit Vorteil einer alkoholischen Lösung des Reagens bedienen³. Die Uranylreaktion ist für Essigsäure spezifisch, d. h. tritt bei keiner anderen organischen Säure ein, und ist etwa ebenso empfindlich wie die Lanthanprobe.

3. Äthylazetat-Geruchsprobe. Weniger genau ist der Nachweis der Essigsäure durch die subjektive Äthylazetat-Geruchsreaktion, zumal der Geruch nach Äthylazetat durch den brenzlichen Geruch von Zersetzungsprodukten leicht verdeckt werden kann. Man prüft, indem man die Probe mit wenig Natronlauge kochend verseift, mit Wasser verdünnt, von der Zellulose abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbade fast zur Trockne verdampft, vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, mit konz. Schwefelsäure und etwas Äthylalkohol versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. War Essigsäure vorhanden, so macht sich der charakteristische, obstartige Geruch von Äthylazetat (Essigäther) bemerkbar.

4. Ferrichloridreaktion. Wenig charakteristisch und empfindlich ist nach KRUGER und TSCHIRCH (a. a. O.) die von TROTSMAN empfohlene Ferrichloridreaktion, zumal auch in Abwesenheit von Essigsäure eine schwache Rotfärbung entsteht. Man führt die Reaktion aus, indem man die Probe mit Kalilauge kochend verseift, filtriert, eindampft, sorgfältig neutralisiert und mit etwas neutraler Ferrichloridlösung versetzt. Bei Gegenwart von Essigsäure soll in der Kalte Rotfärbung, beim Kochen roter Niederschlag entstehen.

C. Kupfernachweis in Kupferkunstseide. Der in der Kupferkunstseide zurückbleibende Kupfergehalt kann 0,0002—0,001% betragen und ist nur bei ausreichendem Versuchsmaterial noch nachweisbar. Man versacht eine ausreichende Menge, z. B. 3—5 g, der Kupferseide vorsichtig, lost die Asche in Salzsäure od dgl, macht mit geringem Überschuß von Ammoniak alkalisch (nennenswerte Mengen Kupfer werden hier durch die Blaufärbung der Lösung angezeigt), kocht auf und filtriert von den Fällungen (Eisen-, Tonhydrat) ab. Alsdann verdampft man das Ammoniak auf einem Wasserbade, sauert schwach mit Salzsäure an und dampft zur Trockne. Zur Vertreibung der letzten Saurereste wird

¹ KRUGER u. TSCHIRCH: Melliand Textilber. 1930, S. 529.

² Man lost 1 g Uranylformiat in 8 ccm Wasser, setzt der Lösung 1 ccm reiner Ameisensäure (D.A.B. 6) zu und filtriert. Das Reagens hält sich in brauner Flasche monatelang unverändert. Herstellung von Uranylformiat: Man lost 10 g reines kristallines Uranylнитrat in etwa 500 ccm dest. Wasser, fällt mit Ammoniak in geringem Überschuß, bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht mit heißem Wasser kurz aus, gießt reine Ameisensäure (D.A.B. 6) auf das Filter, lost den Niederschlag vollständig auf und dampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne. Man erhält so ein feines gelbes Kristallpulver.

³ Herstellung: 1 g Uranylformiat, 1 g 50%ig. Ameisensäure, 3,5 g 96%ig. Alkohol, 3,5 g Wasser.

noch 2—3mal mit wenig Wasser aufgenommen und zur Trockne verdampft. Nun liegt das etwa vorhandene Kupfer als neutrales Kupfersalz vor, befreit von störenden Verunreinigungen, wie Eisen und Tonerde, so daß die Einzelreaktionen und die kolorimetrischen und quantitativen Bestimmungen sicher durchführbar sind.

Von einem nennenswerten Kupfergehalt hat man sich bereits beim Übersättigen der sauren Aschelösung mit Ammoniak überzeugt, wobei gegebenenfalls blaue Färbung der Lösung auftritt. Für die kolorimetrische Bestimmung des Kupfers ist es zweckmäßig, oben beschriebene Vorreinigung vorzunehmen. Versagt die Kuoxamreaktion, so können oft Kupferspuren noch durch die Ferrozyankaliumreaktion (rotbraune Färbung oder Fällung) nachgewiesen werden (s. Kupferspuren, S. 336). Falls auch diese Reaktion bei geringsten Kupferspuren und geringem Versuchsmaterial versagt, führt man die Mikroreaktion mit diäthyl-dithiokarbaminsaurem Natrium od. dgl. aus. Hierüber s. Naheres u. Rückstände, Kupfer in Spuren, S. 336.

D. Schwefelnachweis in Viskosekunstseide. Der Nachweis von Viskosekunstseide durch vorhandenen Schwefel hat in letzterer Zeit aus mehreren Gründen an Bedeutung verloren: a) Während ungebleichte Viskosekunstseide zahlreiche Schwefelverbindungen und freien Schwefel enthält, ist gebleichte Viskoseseide von Schwefel nahezu völlig frei. b) Im Laufe der Viskoseseiden-Veredlung werden mitunter, z. B. zwecks Mattierung, Schwefel und Schwefelverbindungen (z. B. Thiozyanate) auf die Faser gebracht, die falsch gedeutet werden konnten. c) Durch Hinzutritt von Kasekunstseide ist eine neue Kunstseidenart geschaffen, die schwefelhaltig ist und deren Abwesenheit gegebenenfalls erst nachgewiesen werden muß.

Starker Schwefelgehalt in Viskosekunstseide läßt sich bequem mit Hilfe von alkalischer Bleilösung (s. S. 243, Nr. 19), unter Umständen auch mit Hilfe von warmer ammoniakalischer Silberlösung nachweisen. Für geringe Mengen und Spuren Schwefel kommen folgende Verfahren in Betracht.

1. Man schüttelt nach A. HERZOG¹ etwa 5 g der zu prüfenden Faser mit 10—15 ccm reinstem Schwefelkohlenstoff in gut schließender Stöpsel- flasche, entnimmt 6—8 ccm des Auszuges und schüttelt diesen mit einem Tropfen metallischem Quecksilber. Bei Gegenwart von freiem Schwefel überzieht sich der Quecksilbertropfen mit einem schmutzig braunem Hautchen von Sulfid.

2. Bringt man nach A. HERZOG (s. S. 241) den braunlich überzogenen Quecksilbertropfen auf ein Uhrglas, läßt den Schwefelkohlenstoff- tropfen verdunsten und gibt einige Tropfen Jodazid² hinzu, so umgibt sich das Quecksilber mit einem Kranz von zahlreichen groben Gas- blaschen (Stickstoff), die schon unter guter Lupe sichtbar sind. Man kann diese Reaktion auch so ausführen, daß man einige Kubikzentimeter des Schwefelkohlenstoffauszuges (nach 1) auf dem Uhrglase verdunsten läßt, einige Tropfen alkalischer Natriumsulfidlösung zusetzt, auf dem Wasser- bade 2—3 Min. erhitzt und nach dem Erkalten mit ein paar Tropfen

¹ HERZOG, A.: Melliand Textilber. 1937, S. 485.

² Man löst 2 g Natriumazid (Merck) in 100 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung.

Jodazidlösung versetzt. Bei Gegenwart von Schwefel bzw. von aus diesem gebildetem Natriumthiosulfat tritt Stickstoffentwicklung in Form von sichtbaren Blasen auf.

3. Das ursprüngliche Verfahren des Bureau of Standards¹ ist reichlich umständlich und erfordert etwa 12—14 Std. Arbeitszeit. SCHREIBER und HAMM² vereinfachen es und kurzen es auf etwa 4 Std. ab. Darnach verwendet man einen Erlenmeyerkolben, dessen Mündung man vermittels eines Gummibandes mit Bleipapier schließt. Man übergießt etwa 5 g Kunstseide mit 100 ccm Wasser und 3 ccm konz. 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 (vorausgesetzt, daß keine schwefelhaltigen Fremdstoffe zugegen waren). Weniger scharf ist die Behandlung der Kunstseide mit alkalischer Silberlösung nach RHODES (s. S. 243 und weiter unten).

Gesamtschwefel in Kunstseiden. Im Gegensatz zum Sulfidschwefel ist der Gesamtschwefelgehalt (meist als Schwefelsäure vorhanden) nicht für Viskoseseide charakteristisch. Nach WAHL und ROLLAND³ enthalten: Viskose-Kunstseide = 0,28—0,4%, Nitro-Kunstseide = 1,08%, Kupfer-Kunstseide = 0,2% Gesamtschwefel (als S berechnet). Ausführung der Bestimmung: Man mischt etwa 1 g der in kleine Stücke geschnittenen Probe mit 2 g Magnesia und 1 g Soda und verascht die Mischung. Die Asche wird in ein Becherglas mit Wasser gebracht, mit ein paar Tropfen Bromwasser versetzt und einige Min. gekocht. Man läßt abkühlen, filtriert, wenn nötig, und bestimmt die Schwefelsäure mit Bariumchlorid als Bariumsulfat (s. S. 42).

E. Anfarbereaktionen zur Unterscheidung von Kupfer- und Viskoseseide. 1. Pikrokarmine-S (s. S. 244, Nr. 25) färbt Viskoseseide in der Kalte bei kurzer Behandlung von 1—2 Min. kaum bis schwach rosa an; dagegen wird Kupferseide bei der gleichen Behandlung tiefblaurot. Das Reagens eignet sich nach WAGNER auch zu sonstigen Unterscheidungen von Faserstoffen: Rohseide wird in der Lösung tiefbraunrot, entbastete Seide wird orange, Azetatseide grüngelb, Baumwolle je nach Art der Ware mehr oder weniger stark rosa, Wolle und Jute werden gelb, Leinen und Nitroseide rosa. Blindversuche mit bekannter Faser sind hier besonders zu empfehlen. 2. Neokarmine-W (s. S. 244, Nr. 26) färbt Viskoseseide weinrot, Kupferseide dunkel sattblau. Nitroseide, die als solche leicht erkennbar ist (s. o.), wird lila, Azetatseide hell grüngelb gefärbt. 3. Pelikantinte Nr. 4001 (s. S. 245, Nr. 29). Man arbeitet nach einer Vorschrift von RAL 380B⁴ wie folgt: 15 ccm Pelikantinte Nr. 4001 von GUNTHER WAGNER, 20 ccm einer 0,5%ig. Lösung von Eosin extra und 65 ccm Wasser werden gemischt. Man färbt nun die Probe in diesem Bade 5 Min. bei Zimmertemperatur unter kraftigem Hin- und Herbewegen, wäscht die Färbungen in frischem Wasser gründlich aus und trocknet an der Luft oder bei 60° C. Viskoseseide wird dabei rot bis blaurot, Kupferstreckspinnseide erscheint tiefblau gefärbt.

¹ Siehe *Melliand Textilber.* 1928, S. 840.

² SCHREIBER u. HAMM: *Melliand Textilber.* 1928, S. 840.

³ WAHL u. ROLLAND: *Rev. gén. Mat. Col.* 1929, 384, 1.

⁴ Vereinbarungen des Reichsausschusses für Lieferbedingungen (RAL), eingetragen unter Nr. 380B. Vertrieb: Beuth-Verlag, Berlin S 14.

Will man sich von der Pelikantinte des Handels unabhängig machen, so kann man sich nach HOZ¹ eine geeignete Eisengallustinte nach folgender Vorschrift herstellen: 25 g Äthertannin S Geigy, 7 g Gallussaure WC kristallisiert Geigy, 5 g Timtenblau H Geigy, 30 g Eisenvitriol chemisch rein, 7 g Salzsäure 20° Bé chemisch rein, 1 g Phenol oder Salzylsäure werden mit Wasser auf 1 l gestellt.

4 Anfärbung mit Anilinfarbstoffen. Nach Cassella & Co. färbt Naphthylaminschwarz 4B in neutralem Bade Viskoseseide hellblau, Kupferseide dagegen dunkelblau an. Solaminblau FF soll Viskoseseide in 1%ig. Lösung erheblich deutlicher anfärben als Kupferseide. Färbt man nach GEIER² beide Fasern 2 Min. bei 20° unter Zusatz von Glaubersalz mit einem Siriusfarbstoff an, so färbt sich Viskosekunstseide höchstens ganz schwach, Kupferkunstseide dagegen tief an. Rutheniumrot färbt nach BELTZER Viskoseseide deutlich rosa (nach 12stündiger Einwirkung lebhaft rosa), während Kupferseide fast gar nicht angefärbt wird, auch nicht nach 12stündiger Einwirkung. 6 Ätzalkalische Silberlösung (s. S. 243, Nr 21) färbt Viskoseseide, wenn diese ausreichend schwefelhaltig ist, braunlich bis braun an. Kupferseide bleibt hellgrau. Nach GÖTZE³ bewirkt auch schon warme 1%ig. ammoniakalische Silberlösung deutliche Braunfärbung der Viskoseseide, während Kupferseide auch hier ungefärbt bleibt oder nur hellgelblichbraun angefärbt wird. Es ist dabei zu beachten, daß auch Nitrokunstseide (die aber als solche leicht zu erkennen ist), gebräunt wird, und daß auch Oxy- und Hydrozellulosen Braun- bis Schwarzfärbung mit ammoniakalischer Silberlösung bewirken (s. a. GOTZES Silberzahl S. 354), so daß diese Reaktion nicht spezifisch für Viskoseseide ist. In Zweifelsfällen muß also die eingangs beschriebene Methode mit Austreibung von Schwefelwasserstoff ausgeführt werden.

15. Kaseinkunstfaser (Kaseinwolle, Lanital, Tiolan, Tiolan A u. a.). Die Kaseinkunstseide, die in der Herstellung heute noch nicht abgeschlossen ist, gründet sich auf dem ersten Patent von TOTENHAUPT aus dem Jahre 1904 und ist im wesentlichen von FERRETTI technisch ausgebaut. Es ist eine kunstliche stickstoffhaltige Faser tierischen Ursprungs (aus Kasein) und ahmt in seinen Eigenschaften mehr der Wolle als den pflanzlichen Fasern. Da es auch mehr die Wolle ersetzen und ergänzen soll, wird die Faser auch vielfach „Kaseinwolle“ genannt. Ein Filz aus einer Mischung von Wolle und Lanital soll außerdem als solcher nicht zu erkennen sein. Die Thüringische Zellwolle-A.G. bringt die Kaseinfaser unter dem Namen Tiolan in verschiedenen Marken heraus.

Eigenschaften und Erkennung. Die annähernde Zusammensetzung von Lanital ist: 53% Kohlenstoff, 7% Wasserstoff, 23% Sauerstoff, 15,5% Stickstoff, 0,7% Schwefel, 0,8% Phosphor. In konz. Schwefelsäure ist Lanital bzw. Tiolan unlöslich und unterscheidet sich schon dadurch von den Zellulosekunstseiden und Naturseiden. In konz. Schwefelsäure nimmt Lanital viel mehr saure Farbstoffe auf als Wolle, die sich nur langsam anfärbt. In heißer Natronlauge ist Lanital allmählich löslich, aber viel langsamer als Wolle. Darauf sind verschiedene quantitative Trennungsvorgänge von Wolle und Lanital begründet worden (s. w. u. S. 275). Bei der Brennprobe⁴ verhält es sich ähnlich wie Wolle (Knotenbildung, Geruch nach brennenden Haaren). Beim

¹ HOZ: Melhand Textilber. 1929, S. 44.

² GEIER: Text. Forsch. 1930, S. 1; Mschr. Textilind. 1930, S. 30.

³ GOTZE: Melhand Textilber. 1925, S. 769.

⁴ PLAIL: Melhand Textilber. 1936, S. 469. — BRAIDA: Angew. Chem. 1939, S. 341.

Behandeln mit alkalischer Bleilösung entsteht bei Lanital nur ganz langsam schwache Braunfärbung, während die schwefelreichere Wolle (3—4% Schwefel) in gleicher Zeit stark braunschwarz gefärbt wird¹. Chlorzinkjodlösung färbt Lanital schwach gelblich. Nach Behandlung mit 10%ig. Natronlauge wird Kaseinkunstseide durch Methylenblau stark angefärbt, während Wolle nur schwach grünblau gefärbt wird. Überhaupt hat Lanital viel größere Farbstoffaffinität (rascher, egal, bei niedrigerer Temperatur, auch zu substantiven Farbstoffen) als Wolle. Bei der Diazoreaktion nach PAULY (s. Wollschädigungen) färbt sich Lanital durchgehend kraftig rot an, während Wolle sich nur an den schuppengeschädigten und Reiß- wie Schnittstellen rot anfärbt. Weitere Unterscheidungen von Kaseinkunstfaser und Wolle sind: Kaseinfaser quillt in Kuoxamlösung mit blauer Farbe, Wolle bleibt unverändert; Phlorogluzin-Salzsäure färbt Kaseinfaser rotlich, Wolle bleibt ungefärbt². Sehr empfindlich ist der Nachweis des Lanitals durch den Formaldehydgehalt.

Formaldehydnachweis. Man reinigt die Probe mit warmem dest. Wasser usw. vor, entfernt die Fett- und Appreturstoffe und die Färbung, soweit erforderlich, und kocht die Probe einige Min. in mit Schwefelsäure angesauertem Wasser. Mit der Abkochung wird dann eine der Formaldehydreaktion ausgeführt (s. S. 303), z. B. diejenige mit Karbazolschwefelsäure. Voraussetzung hierbei ist natürlich, daß die Probe keine Formaldehydnachbehandlung durchgemacht hat (Knitterfestmachung u. a.)³.

Die neueste amerikanische Kunstseide der Du Pont Comp., die Nylonfaser, wird aus polymerisierten, aliphatischen Aminosäuren, die als Superpolyamide bezeichnet werden, synthetisch erzeugt und soll besonders wertvolle Eigenschaften haben. Ihr Wert als neuer textiler Rohstoff wird sich aber erst nach ihrer Verarbeitung in Spinnerei und Weberei ermessen lassen. Nach Ansicht STAUDINGERS⁴ stehen wir mit diesen neuen synthetischen Fasern, deren Ausgangsstoffe keine „Biostruktur“ haben (wie Holz oder Zellulose), erst am Beginn einer gewaltigen Umwälzung.

16. Verseifte und nichtverseifte Azetatkunstfaser. Die Probe wird mit Wasser genetzt und dann $\frac{1}{2}$ Std. bei 50° C in ein Glaubersalz haltendes Farbebad mit Siriusrot 4B eingelegt. Dann spült man und trocknet die Probe. Verseifte Azetatkunstfaser wird deutlich rot gefärbt, während unverseifte höchstens schwach rosa erscheint.

17. Hydrophobierte Zellwolle erkennt man nach P. A. KOCH⁵ daran, daß sie bei der Behandlung mit Kupferoxydammoniak im Gegensatz zu normaler Viskosezellwolle unlösliche Faserfetzen hinterläßt.

Quantitative Faserentrennungen.

Allgemeines.

Man hat von den „quantitativen“ chemischen Faserentrennungen und -bestimmungen nicht die Präzision zu erwarten, wie man es in der

¹ KRUGER-ULBRICH: R. O. HERZOGS Chemische Technologie der Wolle, Bd. 8. Technologie der Wolle. Berlin 1938.

² HARTUNG: Melliand Textilber. 1939, S. 697.

³ RATH u. BURGHARDT: Z. ges. Textilind. 1937, S. 292. Ref. Melliand Textilber. 1938, S. 202; s. a. Melliand Textilber. 1938, S. 706.

⁴ STAUDINGER: Melliand Textilber. 1939, S. 634f. — S. a. v. BERGEN: Rayon 1939, S. 53 u. Melliand Textilber. 1939, S. 665.

⁵ KOCH, P. A.: Melliand Textilber. 1939, S. 177.

chemischen Analyse sonst gewohnt ist. Die an sich nahe chemische Verwandtschaft mancher Faserstoffe (z. B. der Zellulosefaserstoffe) untereinander erschwert oft die absolute Trennung. Andererseits bringen Herkunft, Abart, Bearbeitung, Fremdstoffe usw. der Faserstoffherzeugnisse Verschiedenheiten mit sich, wodurch oft Abweichungen vom Normalverhalten auftreten. Doch wird man in der Regel und im Durchschnitt bei den Hauptanteilen eines Fasererzeugnisses mit keiner größeren Abweichung als 2—3% der Auswaage zu rechnen brauchen. Diese Abweichungen vom Istwert sind in der Praxis tragbar, wenn es sich nicht in besonderen Fällen um die Überschreitung oder Einhaltung bestimmter festgelegter Prozentsätze (z. B. durch das Zollgesetz u. a.) handelt. Bei in kleinen oder kleinsten Mengen vorkommenden Bestandteilen einer Probe werden 2—3% relativ natürlich noch viel weniger ausmachen als bei den Hauptbestandteilen.

Vorreinigung des Probematerials. In der Regel wird eine Vorreinigung des Probematerials, d. h. die Entfernung der wichtigsten Fremdstoffe, d. i. Nichtfaserstoffe vorgenommen. Unerlässlich ist aber eine weitgehende Vorreinigung bei allen indirekten Bestimmungen, also bei solchen, bei denen ein Bestandteil aus der Differenz berechnet wird, wie es z. B. bei der Wollbestimmung durch Abkochung mit Natronlauge und bei der Zellwollbestimmung durch Herauslösen mit Rhodankalzium der Fall ist. Bei den direkten Faserbestimmungen, also bei solchen, bei denen der gesuchte Anteil isoliert und direkt zur Auswaage gebracht wird, kann unter Umständen eine Vorreinigung umgangen werden, wenn es sich um Fremdstoffe handelt, die bei dem Löseprozeß automatisch mit entfernt werden, z. B. bei den meisten Halbwoollstoffen, bei denen nur der Baumwollgehalt durch Entfernung der Wolle mit Hilfe von Natronlauge direkt bestimmt werden soll. Sicherheitshalber wird aber bei unbekanntem Stoffen das Probematerial auch in solchen Fällen wenigstens kurz vorgereinigt.

Die Vorreinigung geschieht systematisch durch Entfernung der Fettstoffe durch mehrmaliges Durchkneten in Äther oder Benzin; darauf durch Entfernen von Seifen, löslichen Appreturmitteln, Schmutz usw. mit Hilfe von warmem, schwach ammoniakalischem dest. Wasser oder auch von Textilhilfsmitteln. Etwaige Starkeappretur (qualitative Prüfung mit Jodlösung) entfernt man am besten mit diastatischen Mitteln, wie Diastafor oder Degomma DL. Fest in der Faser sitzende mineralische, unlösliche Appretur wird durch gründliches Walken der Probe mit der Hand, unter Umständen auch unter Zuhilfenahme von verdünnten Säuren o. ä. nach Möglichkeit herausgerieben. Die dann noch verbleibenden Reste mineralischer Stoffe werden als anfallendes Pulver bei den Lösevorgängen von den Fasern mechanisch getrennt. Bei der Verschiedenartigkeit der Fremdstoffe muß von Fall zu Fall verschieden vorgegangen werden, so daß eine feste Norm für eine Vorreinigung nicht aufgestellt werden kann.

Filtration der Rückfasern. Zur Isolierung und Reinigung der zurückgewonnenen Fasern (z. B. aus dem Lösungsmittel) wird in der Regel (entweder nach reichlichem Verdünnen mit Wasser oder direkt) durch ein Kupfersieb filtriert. Man wählt hierzu verschiedene Maschen-

weiten. KRAIS, wie auch VIERTTEL empfehlen z. B. für diese Zwecke (bei Zellwollbestimmungen) ein Kupfersieb mit 2500 Maschen pro Quadratcentimeter. KRAIS benutzte auch besondere Siebtrichter von 8 cm Höhe, 12 cm oberer Weite und 5 cm unterer Weite aus Messingblech mit Kupfersieben von 2500 Maschen je Quadratcentimeter¹ (s. Abb. 21). Indes sind diese Kupfersiebe nicht von langer Lebensdauer, zumal wenn sie als Universalsiebe für Lösungen aller Art (saure und alkalische) Verwendung finden sollen. Die Siebmaschen verstopfen sich zu leicht, und eine gründliche Reinigung ist sehr schwierig, da ein ordentliches Ausglühen die Kupfersiebe zerstört und man höchstens vorsichtig in der Sparflamme des Bunsenbrenners die Fasern verkohlen kann, wie dies KRAIS empfohlen hat.

Statt eines Kupfersiebes verwendet Verfasser deshalb mit Erfolg ein Platinsieb von 65 mm Durchmesser aus chemisch reinem Platingewebe



Abb 21

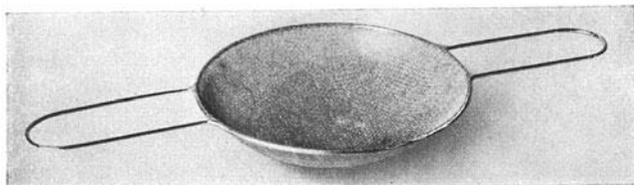


Abb 22

Abb 21. Filtriertrichter für größere Faser­mengen nach KRAIS-KEYL ($\frac{1}{8}$ nat. Gr.)

Abb. 22. Platinsieb für kleinere Faser­mengen ($\frac{2}{8}$ nat. Gr.).

und der Drahtstärke 0,06 mm sowie mit 2048 Maschen je Quadratcentimeter, hergestellt durch Aufeinanderschweißen von zwei Plat­ingeweben von je 1024 Maschen pro Quadratcentimeter (s. Abb. 22)². Ein derartiges Platinsieb ver­trägt häufiges Ausglühen sowie saure und alkalische Behandlung. Die Anschaffung eines solchen oder ähnlichen Platinsiebes dürfte sich für Laboratorien, in denen häufig derartige Faseranalysen ausgeführt werden, lohnen. Im übrigen werden meistens zu hohe Anforderungen an die Feinheit des Filtriersiebes gestellt. Man arbeitet oft mit einem groberen Sieb ebenso genau und viel schneller und bequemer.

Berechnung und Trocknung.

A. Aus­lege­ver­fahren (Basis: Luft­tro­ckene Faser). Man berechnet den Gehalt einer Probe an bestimmter Faser als luft­tro­ckene Substanz in Prozen­ten der luft­tro­ckenen Aus­gangs­ware. Ein- und Aus­waage werden also luft­tro­ckene er­mit­telt. Zu diesem Zwecke wird die zur Analyse vor­be­re­itete Probe bei 65% Luft­feuch­tig­keit über Nacht oder 1—2 Tage (eigentlich bis zur Gewichts­kon­stanz) aus­gelegt und in diesem „luft­tro­ckenen“ Zustande ge­wogen. Zum Schluß wird wiederum die Aus­waage bei 65% Luft­feuch­tig­keit aus­gelegt und im luft­tro­ckenen Zustande ge­wogen. Arbeitet man nach diesem Aus­lege­ver­fahren, so emp­fiehlt es sich nicht, zwecks Zeitersparnis die ruck­zu­wa­gen­den

¹ Geeignete Trichter mit auswechselbarem Sieb liefert die Firma Hugo Keyl, Dresden-A.

² Hergestellt von der Firma W. C. Heraeus, G. m. b. H., Hanau.

Fasern etwa schnell vorzutrocknen und dann an der Luft auszulegen, weil die absolut trockenen Fasern äußerst langsam die normale Feuchtigkeit wieder aufnehmen. Man gelangt am einfachsten und schnellsten zum Ziele, wenn man die ruckgewonnene Faser erst mit der Hand gründlich ausdrückt, dann 1—2mal mit 90—96%ig. Alkohol abquetscht und damit entwassert und schließlich an der Luft auslegt.

Dieses Auslegeverfahren wird dadurch unbequem, daß es sehr zeitraubend ist und eine Dauerkontrolle der Luftfeuchtigkeit des Arbeitsraumes mit Hilfe von Hygrometern usw. erfordert, besser noch eine besondere „Klimaanlage“, die sich nur für Spezialinstitute größeren Umfanges lohnt. Für die übliche Laboratoriumspraxis ist es zu kostspielig und zeitraubend. Außerdem kann das Auslegeverfahren durchaus nicht den Anspruch auf besondere Genauigkeit erheben.

B. Trocknungsverfahren (Basis: Absolut trockene Faser). Man berechnet den Gehalt einer Probe an bestimmter Faser als absolut trockene Substanz in Prozenten der absolut trockenen Ausgangsware. Zu diesem Zwecke wird die in Arbeit zu nehmende Probe im Wage-



Abb 23
Mikro-Konditionierapparat nach HEERMANN-KEYL.

glaschen bei 105—110° C in einem Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und als „absolut trockene Probe“ zur Wägung gebracht. Zum Schluß wird ebenfalls die Auswaage bei 105—110° C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und im Wageglas gewogen. Diese Berechnungsart auf absolut trockene Substanz ist für Betriebslaboratorien in der Regel die geeignetere¹

Weniger genau ist es, wenn man die Faser in absolut trockenem Zustande zur Wägung bringt, dann aber auf normalfeuchte Faser umrechnet. Man hat dann zu dem Trockengewicht der Auswaage die sog. gesetzliche Reprise zuzuschlagen, d. h. man schlägt zum Trockengewicht die für jede Faser ermittelte Normalfeuchtigkeit zu. Hiernach hatte man zum Trockengewicht zuzuschlagen: Für Kammgarn 18,25%, für Streichgarn 17%, für Baumwolle 8,5%, für Naturseide, Viskosekunstfaser, Kupferkunstfaser, Vistra, Cuprama je 11%, für Kasestoffkunstfaser 11,25% und für Azetatkunstfaser 11,25% des Trockengewichtes.

C. Schnell-trocknungsverfahren nach HEERMANN². Anstatt im Trockenschrank zu trocknen, kann man in erheblich kürzerer Zeit nach dem Prinzip der technischen Konditionierapparate auch im „Mikro-Konditionierapparat“ (s Abb. 23)³ trocknen. Dieser besteht im wesentlichen aus zwei Kupferdrahtsieben, die fugenlos aufeinander passen und eine geschlossene Kammer bilden, durch welche mit Hilfe eines Heißluft-Föhnapparates Heißluft durchgeblasen wird. Man bringt Einwaage von 0,5—1,0 g im lufttrockenen oder neutralgewaschenen und mit Alkohol gut entwässerten Zustande in den Apparat, schließt diesen mit den seitlich angebrachten Verschlußstücken fugenlos, föhnt heiß mehrere Min. wagt im tarierten Wageglas und überzeugt sich durch kurzes noch-

¹ Vgl. a. TROTMAN: Textile Analysis 1932, S. 15.

² HEERMANN: Melland Textilber. 1940, S. 132.

³ Die Herstellung des Gerates hat die Firma Hugo Keyl, Dresden-A. 1, übernommen.

maliges Föhnen von der Gewichtskonstanz. Der Fassungsraum des Gerätes betragt einige Gramm Fasermaterial, doch arbeitet man zwecks Zeitersparnis, wenn nicht größere Mengen geboten erscheinen, am besten mit 0,5—1,0 g Versuchsmaterial.

Trennung von Baumwolle und Wolle¹.

a) **Natronverfahren** (mit direkter Baumwollbestimmung). Man trocknet etwa 1 g² der vorbereiteten (s o) Probe bis zum konstanten Gewicht und behandelt dann die Faserprobe etwa 15—20 Min. von kalt bis kochend in einer 5%ig Natronlauge. Hierbei werden sämtliche Wollen, Tierhaare und Naturseiden (mit Ausnahme der Tussahseide, die nur bis zum Fibrillenbrei aufgelöst wird) gelöst, während die Baumwolle und die Pflanzenfasern bis auf einen kleinen Anteil ungelöst bleiben. Kunstseide nimmt eine besondere Stellung ein, sie lost sich je nach Art des Materials mehr oder weniger (s. u. Kunstseide). Man gießt die Bruhe schließlich durch ein feines Kupfersieb o. a. ab, wascht mit viel Wasser, zuletzt mit verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion gut aus, entwassert durch kraftiges Ausdrücken mit 96%ig. Alkohol 1—2mal und trocknet bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank bei 105—110° oder nach dem Schnelltrocknungsverfahren (s o.). Zu dem erhaltenen Trockengewicht rechnet man als Korrektur noch 3,3% rel., bei Rohbaumwolle 5% rel. hinzu. Die Auswaage entspricht dem Baumwoll- bzw. Pflanzenfasergehalt, der ermittelte Faserverlust dem Woll- bzw. Tierhaargehalt, vorausgesetzt, daß das Fasergemisch vorher von Fremdstoffen frei war.

Beispiel. Einwaage: 1,2 g gereinigte, absolut trockene Probe. Auswaage: 0,6 g absolut trockene Baumwolle. Korrektur: + 3,3%, $0,60 + 0,02 = 0,62$ g trockene Baumwolle = 51,67% Baumwolle. Rest zu 100 = 48,33%. Falls keine Fremdstoffe und keine anderen Fasern zugegen, kann der Rest als Wolle bezeichnet werden.

b) **Schwefelsäureverfahren** (mit direkter Wollbestimmung). Das vorbeschriebene Natronverfahren eignet sich vor allem für die Bestimmung des Baumwollanteils in einem Baumwoll-Wollgemisch. Der hierbei aus der Differenz ermittelte Wollgehalt kann mit erheblichen Fehlern behaftet sein, z. B. durch den unsicheren Korrekturzuschlag für den Abkochverlust der Baumwolle (3—5%), durch etwa vorhandene Fremdstoffe, die als Wolle bestimmt werden u. a. m. Bei geringem Wollgehalt, besonders aber bei Spuren von Wolle, kann der Fehler so groß werden, daß er den Wollgehalt selbst überschreitet und das Verfahren auf solche Weise gänzlich unbrauchbar wird. Geringe Wollgehalte bestimmt man deshalb nach dem Vorschlage von HEERMANN³ lieber nach einem direkten Verfahren, z. B. nach dem Schwefelsäureverfahren, indem man die Baumwolle mit 80%ig. Schwefelsäure herauslöst und die ungeloste Wolle direkt zur Wagung bringt.

¹ Die übrigen nativen Pflanzenfasern außer Rohbastfasern verhalten sich im allgemeinen wie Baumwolle, die übrigen Tierhaare wie Wolle.

² Man geht immer mehr von den größeren Einwaagen ab und beschränkt sich, wenn kein bestimmter Anlaß für größere Einwaagen vorhanden ist, möglichst auf etwa 1 g Einwaage, weil die großen Einwaagen bei den Lose-, Wasch-, Trockenoperationen usw. überflüssig viel Zeit und Chemikalien benötigen.

³ HEERMANN: Chemiker-Ztg. 1913, S. 1257.

Ausführung. Man übergießt die in Kette und Schuß zerlegte, vorgereinigte und bis zur Konstanz vorgetrocknete und gewogene Probe mit einem erheblichen Überschuß von 80%ig. (80 Gew. T. konz. Schwefelsäure + 20 Gew. T. Wasser) und löst darin die Baumwolle durch häufigeres, vorsichtiges Umrühren bei Zimmertemperatur innerhalb 2—3 Std. Dann gießt man das Lösungsgemisch in viel kaltes Wasser, sammelt den ungelöst gebliebenen Wollanteil auf feinem Metallsieb (Kupfer- oder Platinsieb), wäscht gründlich mit kochendheißem, dann kaltem Wasser und verdünntem Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion, zuletzt noch einmal mit schwacher Essigsäure, trocknet bis zur Konstanz im Trockenschrank bei 105—110° oder im Mikroconditionierapparat (s. S. 266), wägt und kontrolliert nötigenfalls noch mikroskopisch oder mit der Lupe auf reine Wolle.

Nach den Beobachtungen von VIERTEL¹ liefert das Verfahren bis zu 8% zu hohe Werte, weil die mit Schwefelsäure behandelte Wolle eine höhere Hygroskopizität hat, die bei dem Auslegeverfahren zur Geltung kommt. Nach den Versuchen des Verfassers findet man nach dem Auslegeverfahren in der Tat höhere Werte (allerdings nur bis 3—4% zu hohe), wenn man nach dem Auslegeverfahren im Klimaraum arbeitet. Wird aber die absolut trockene Wolle zur Auswaage gebracht, so beträgt das Mehrgewicht nur etwa 0,5—1%, was offenbar als durchaus befriedigend anzusehen ist.

c) **Karbonisierverfahren.** Man kocht 2—3 g der vorbereiteten Probe 10 Min. in 100 ccm Wasser, das 9 g kristallisiertes Aluminiumchlorid, $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, enthält, preßt die Ware gut ab, erhitzt 3 Std. im Trockenschrank bei 110° und bearbeitet die Probe dann zwischen zwei Blatt Papier mechanisch, wobei der Baumwollstaub herausgerieben wird. Nun legt man die Probe auf ein feines Sieb, spült mit heißem Wasser gut durch, behandelt mit 10%ig. Salzsäure, zuletzt nochmals mit heißem Wasser gut nach, trocknet bei 105—110° und wägt.

d) **Stickstoffverfahren** (mit Berechnung des Wollgehaltes). Nach RUSZKOWSKI und SCHMIDT² weist die Wolle einen konstanten Stickstoffgehalt von 14% auf. Durch Ermittlung des Stickstoffgehaltes läßt sich der Wollgehalt also berechnen. Man entfettet und reinigt eine abgewogene Probe vor und bestimmt alsdann den Stickstoffgehalt nach KJELDAHL (s. u. Seidenschwerung).

Durch Multiplikation des Stickstoffgehaltes mit 7,143 erhält man den Wollgehalt. Nach den Ergebnissen der genannten Beobachter liegen die erhaltenen Werte im Mittel aus 12 Versuchen um relativ 2,2% hoher (gefärbte Wolle um 3,4%, ungefärbte um 0,8%) als nach dem Ätznatronverfahren. — Nach WAENTIG³ ist der angegebene Stickstoffgehalt unzutreffend und beträgt im Mittel 16,3% N (ermittelte Höchst- und Mindestwerte: 16,58 und 16,04%. Mohairgarn enthielt 16,36%, Alpakagarn 15,63% Stickstoff).

Trennung von Baumwolle und Seide.

a) **Natronverfahren.** Man arbeitet wie bei Mischungen von Baumwolle mit Wolle (s. S. 267), indem man die Seide mit Ätznatron herauslöst und den Baumwollrückstand bestimmt.

¹ VIERTEL: Mschr. Textilind. 1936, II. Fachheft, S. 41.

² RUSZKOWSKI u. SCHMIDT: Chemiker-Ztg. 1909, S. 949.

³ WAENTIG: Text. Forschg. 1920, S. 49.

b) Man löst die Seide mit Nickeloxydammoniak heraus (s. S. 243) und bestimmt den Baumwollruckstand.

c) Man löst die Seide mit Kupfer-Glyzerin-Natronlösung (s. S. 243) und bestimmt den Baumwollruckstand.

d) Rhodanidverfahren. Man löst die Seide mit Kalziumrhodanidlösung heraus und bestimmt den Baumwollruckstand Ausführung s. w. u. Kunstseidenmischungen, S. 270.

e) Man zerstört die Baumwolle durch Karbonisation mit Aluminiumchlorid (s. Wolle/Baumwolle) und wagt die Naturseide in der Auswaage zurück

Trennung von Wolle und Seide.

a) Man löst die Seide mit Nickeloxydammoniak oder Kupfer-Glyzerin-Natronlösung heraus und bestimmt den Wollruckstand.

b) Rhodanidverfahren. Man löst die Seide mit Kalziumrhodanidlösung heraus und bestimmt die ungelöste Wolle (s. S. 270).

Trennung von Baumwolle, Wolle und Seide.

Sollen alle drei Bestandteile einzeln bestimmt werden, so entfernt man zunächst alle Nichtfaserstoffe (Appretur, Schlichte, Fett, Schmutz, Beschwerung, gegebenenfalls auch Farbstoff usw.) nach Möglichkeit und bestimmt den Reinfasergehalt durch Rückwagung (I. Nichtfaserstoffe, Faserstoffe). Dies geschieht, wie auch sonst, entweder nach Auslegung bei 65 % Luftfeuchtigkeit bis zum konstanten Gewicht und Wagung im lufttrockenen Zustande oder in absolut trockenem Zustande nach dem Trocknen bis zum konstanten Gewicht bei 105—110° C. In einem neu abgewogenen Teil des reinen Fasergemisches wird durch Abkochen mit 5%ig. Natronlauge (s. S. 267) der Gehalt an Baumwolle bzw. Pflanzenfasern ermittelt (II. Baumwolle bzw. Pflanzenfasern). Ein zweiter, neu abgewogener Teil des reinen Fasergemisches wird nach dem Schwefelsäureverfahren (s. S. 267) behandelt und damit Baumwolle und Seide herausgelöst (III. Wolle bzw. Tierhaare). In einem dritten Teil des reinen Fasergemisches kann der Seidengehalt durch Kalziumrhodanidlösung (s. Rhodanidverfahren S. 270) oder auch durch Nickeloxydammoniak herausgelöst und so durch Rückwagung der ungelosten Wolle und Baumwolle bestimmt werden. Unter Umständen kann der Seidengehalt auch als Differenz zu 100 aus Gesamtfasern, Baumwolle und Wolle berechnet werden: Gesamtfaser — (Baumwolle + Wolle) = Seide.

Trennung der Kunstfasern (Kunstseiden und Zellwollen) von Baumwolle, Wolle und Seide.

Die Kunstseiden und Zellwollen erfahren hier eine gemeinsame Behandlung, weil sie aus den gleichen Rohstoffen hergestellt werden und im ersten Stadium bis zur Fertigung der Spinnlösung, aus der die Fadenbildung erfolgt, den gleichen Werdegang durchlaufen. Erst von der Spinnerei ab trennen sich ihre Wege, so daß die chemische Verwandtschaft zwischen Kunstseide und Zellwolle eine sehr weitgehende ist und demnach auch die chemische Unterscheidung und Untersuchung im

wesentlichen die gleiche ist. Allerdings werden auch hier, wie bei den Kunstseidearten, die Viskose-, die Kupfer- und die Azetatzellwolle unterschieden. In chemischer Hinsicht besteht zwischen Kunstseiden und Zellwollen der Hauptunterschied im Polymerisationsgrad und in der Alkalilöslichkeit.

Die in der Praxis zur Zeit angetroffenen Mischgewebe haben z. B. je nach Art des Artikels etwa folgende Mischungsverhältnisse: $\frac{1}{3}$ Zellwolle + $\frac{2}{3}$ Baumwolle, 70% Zellwolle + 30% Baumwolle; 30% Zellwolle + 70% Wolle, 50% Zellwolle + 50% Wolle, 70% Zellwolle + 30% Wolle.

1. Trennung der Azetatkunstfaser von anderen Faserstoffen.

Unverseifte Azetatkunstfaser (Kunstseide und Zellwolle) ist von allen anderen Faserarten durch ihre Löslichkeit in Azeton und in Eisessig unterschieden. Man ist deshalb in der Lage, die Azetatfaser durch Extraktion mit Azeton aus Gemischen mit anderen Fasern zu trennen. Der Gehalt an Azetatfaser kann dann direkt durch Eindampfen des Extraktes und Wägen des Rückstandes oder indirekt aus dem Gewichtsverlust ermittelt werden. Hierbei ist dafür Sorge zu tragen, daß das Muster keine anderen azetonlöslichen Bestandteile enthält als die Azetatfaser selbst, da diese sonst als Azetatfaser zur Berechnung kamen. Man hat also eine entsprechende Vorreinigung vorzunehmen (s. S. 264). Im übrigen wird, wie üblich, im Soxhletapparat mit Azeton erschöpfend extrahiert (Siedepunkt 56°C). Der übrigbleibende Faserrest kann für weitere Untersuchungen Verwendung finden. Verseifte Azetatfaser verliert ihre Azetonlöslichkeit, so daß hierdurch auch verseifte von unverseifter Azetatfaser unterschieden werden kann.

2. Trennung von Zellulosekunstfasern¹ und Baumwolle.

a) Rhodanidverfahren. Das ursprünglich von KRAIS und MARKERT² ausgearbeitete Verfahren hat verschiedene Abänderungen, z. B. von GREGOR und FRYD³, MEASE und JESSUP⁴, VIERTTEL⁵ u. a. m. erfahren. Das Verfahren ist das einzige chemische Verfahren zur Trennung von Baumwolle und Kunstseide und beruht darauf, daß heiße, konz. Kalzium-Rhodanidlösung die Kunstseiden (einschließlich der Azetatkunstseide) bzw. Zellwollen quantitativ löst, während Baumwolle, merzerisierte Baumwolle und Wolle normal nur bis zu 2% an Gewicht verlieren. Da Rhodankalzium außerdem auch noch Naturseide löst, so ist es zur Trennung mannigfacher Faserkombinationen geeignet.

Es muß gleich vorweggenommen werden, daß das Verfahren sehr empfindlich ist und die Genauigkeit der Ergebnisse von der Einhaltung scheinbar unwesentlicher Arbeitsbedingungen abhängig ist. Da in nor-

¹ Unter Zellulosekunstfaser wird hier jede Kunstfaser auf Zellulosebasis verstanden, außer Azetatfaser, Kaseinfaser, synthetischer Faser usw.

² KRAIS u. MARKERT: Mschr. Textilind. 1931, S. 169; Text. Forschg. 1931, S. 85.

³ GREGOR u. FRYD: J. Text. Inst., Manchr. 1933, S. 103.

⁴ MEASE u. JESSUP: J. Res. Bur. Stand. 1935, Nr. 2.

⁵ VIERTTEL: Melhand Textilber. 1936, S. 841; Mschr. Textilind. 1936, Juli-Fachheft II. S. 41.

malen Fällen nur mit einer Fehlergrenze bis zu 2% zu rechnen ist, kann das Verfahren als ein gut brauchbares quantitatives Verfahren bezeichnet werden, um so mehr als sich in der Praxis bestimmte feste Zellwollzusätze, Normzusätze, immer mehr einbürgern (20, 33, 66% Zellwollgehalt usw.).

Ausführungsform nach VIERTTEL. Herstellung der Kalzium-Rhodanidlösung Man lost 100 g technisches Kalzium-Rhodanid (Rhodankalzium) in so viel dest. Wasser, daß im ganzen 100 ccm Lösung erhalten werden und filtriert durch ein Faltenfilter. Die Lösung soll einen p_H -Wert von etwa 5 haben¹, den man, wenn erforderlich, durch Zugabe von etwas Essigsäure einstellen kann. Alsdann spindelt man die Lösung und stellt, wenn nötig, möglichst genau auf das spez. Gew. von 1,36 ein — Die zu untersuchende Probe wird nach Entfernung der Fremdstoffe (Öl, Seife, Schlichte, Leim und sonstiger Appretur) im lufttrockenen Zustande (65% Luftfeuchtigkeit) ausreichend zerkleinert (Garne in Stücke von 1—2 cm geschnitten, Gewebe möglichst in Kette und Schuß zerlegt und die Einzelfäden ebenfalls zerkleinert), in die auf 70° vorgewärmte Rhodankalziumlösung gebracht und vorsichtig gerührt, um ein Festwickeln der Fasern am Rührer und Klumpenbildung der gequollenen Faser zu vermeiden. Nach 1stündiger Behandlung auf dem Wasserbade bei 70° wird der Inhalt heiß durch ein vollkommen trockenes Kupfersieb von möglichst 2500 Maschen pro Quadratcentimeter gegossen. Der Rückstand auf dem Sieb wird mit einem Pistill vorsichtig abgedrückt, nochmals mit 50 ccm frischer heißer Rhodankalziumlösung kurz behandelt, nochmals über dem Sieb abfiltriert und vorsichtig abgedrückt. Dann erst wird zuerst mit kochendem und allmählich mit kaltem Wasser reichlich gespült. Der Rückstand wird vom Sieb abgenommen, gut ausgedrückt, durch zweimaliges Behandeln mit 96%ig. Alkohol schnell entwässert, bei 65% Luftfeuchtigkeit ausgelegt und zurückgewogen. Als Korrektur für Faserverlust können bei gut abgekochter, gebleichter oder merzerisierter Baumwolle im Durchschnitt 2% angesetzt werden. In besonderen Fällen, z. B. bei Exoten-Baumwolle u. a., kann eine größere Korrektur, bis 4—5%, angesetzt werden. Da die Spinnstoffe sehr verschieden sind, können in dieser Hinsicht keine festen Vorschriften gemacht werden. Mitunter ist ein mehrmaliges Umrühren mit einem Glasstabe ausreichend, die Zellwolle quantitativ zu lösen. Viskosezellwolle lost sich leichter als Kupferzellwolle, glänzende Zellwolle wieder leichter als mattierte Ware. Naturseide löst sich nach MEASE und JESSUP schon in Rhodankalziumlösung vom spez. Gew. 1,20 bis 1,21, so daß Naturseide von Zellwolle auf diese Weise getrennt werden können.

¹ Bemerkung des Verf. Das Rhodankalzium des Handels ist sehr hygroskopisch und enthält leicht überschüssiges Wasser, so daß leicht zu verdünnte Lösungen erhalten werden können. Es empfiehlt sich deshalb, die 100 g nicht gleich zu 100 ccm, sondern erst konzentrierter zu lösen, dann aräometrisch zu messen und erforderlichenfalls hinterher auf die gewünschte Dichte von 1,36 zu verdünnen. Nach Versuchen des Verf. liefern 800 g technisches Rhodankalzium und 200 g Wasser 1 kg Lösung, die das spez. Gew. von etwas mehr als 1,36 hat. Manche technische Fabrikate zeigen nach dem Lösen unmittelbar den p_H -Wert von etwa 5, so daß Essigsäurezusatz überflüssig wird.

b) **Natron-Quetschverfahren nach SCHWERTASSEK¹.** Kunstfasern aus regenerierter Zellulose (Viskose-, Kupfer- und Nitrokunstfasern) unterscheiden sich von Baumwolle (nativer Zellulose) im Verhalten zu 10%ig Natronlauge insofern, als die Kunstfasern bei der Behandlung mit der Lauge nicht nur quellen, sondern sich auch zu Brei zerquetschen lassen, der durch ein mittelfeines Metallsieb durchgewalzt werden kann, während Baumwolle zwar quillt, aber beim Zerquetschen nicht in Bruchstücke auseinanderfällt. Darauf gründet SCHWERTASSEK ein quantitatives Trennungsverfahren von Baumwolle und Zellulosekunstfasern, das einfach, rasch und ohne teure Chemikalien ausfuhrbar sein soll.

Ausführung. Man behandelt etwa 0,25—0,3 g der vorbereiteten, vorgereinigten und getrockneten (oder im Klimaraum ausgelegten) Probe mit 10%ig. kalter Natronlauge (10 g Ätznatron zu 100 ccm gelöst), möglichst unter Zusatz von etwas Netzmittel wie Leophen, Mercerol o. a., bringt die gequollene Fasermasse auf ein eisernes Köpersieb mit etwa 400 Maschen pro Quadratcentimeter, das auf einer geriffelten Glasplatte aufliegt, und walzt die Fasermasse mit einer kleinen, geriffelten, mit Kautschuk überzogenen Eisen-Quetschwalze unter gelindem Druck mehrmals hin und her. Die Kunstfasern werden hierbei durch die Quetschwalze zu einem feinen Brei zerdrückt und durch das Sieb auf die Glasplatte hindurchgedrückt, während die Baumwolle auf dem Sieb verbleibt. Hierbei wird die Lage des Siebes zwecks vollständiger Aufnahme des Breies auf der geriffelten Unterlage wiederholt verändert. Die Glasplatte wird dann abgespült und getrocknet, und der Vorgang des Auswalzens unter frischem Laugenzusatz zweimal wiederholt, worauf die vollständige Entfernung der Kunstfasern praktisch erreicht ist und die letzten feinen Faserbruchstücke nur noch mit Leitungswasser unter mechanischer Durcharbeitung des Siebinhaltes entfernt zu werden brauchen. Zuletzt spült man mit verdünnter Essigsäure und schließlich mit dest. Wasser nach, trocknet (oder legt im Klimaraum aus) und überzeugt sich mit Hilfe des Mikroskopes von der quantitativen Trennung².

Garne brauchen dabei nicht in kleine Stücke geschnitten zu werden; wohl aber müssen Gewebe in Kette und Schuß zerlegt werden. Azetatseide geht nur schwer in Suspension und wird gegebenenfalls vorher durch Azeton entfernt. Bei Wolle ist das Verfahren nicht geeignet, da sie sich zu leicht auch in kalter Natronlauge lost. Für Lanital, Naturseide u. a. Fasern sind erst noch genaue Vorschriften festzulegen.

Als Korrekturzuschlag zu der Auswaage von Baumwolle empfiehlt SCHWERTASSEK: Für rohe Baumwolle = 2,5% ; für merzerisierte und gebleichte Baumwolle = 1,0% , für Flockenbast (roh, gut aufgeschlossen) = 4,0% .

c) **Ausklaubeverfahren.** Man kann sich auch helfen, indem man eine Probe mechanisch in Kette und Schuß zerlegt und die äußerlich meist leicht unterscheidbaren Fasern weiter mechanisch mit Hilfe von Nadel, Pinzette und Lupe trennt und einzeln wägt. Ist das Material nicht durchgangig homogen zusammengesetzt

¹ SCHWERTASSEK: Melhand Textilber. 1939, S. 797; Angew. Chem. 1939, S. 700.

² Nach vorläufigen Versuchen des Verfassers läßt sich das Verfahren ohne besondere Apparatur ausführen, indem die Probe in einer glasierten Porzellanreibschale mit Natronlauge zerquetscht und durch ein halbkugeliges Sieb mit dem Pistill durchgewalzt wird.

(z. B. bei Strumpfen oder Socken mit verstärkten Fersen, Sohlen od. dgl.), so sind die betreffenden Teile auszuschneiden, gesondert auf ihre Zusammensetzung zu untersuchen und dann prozentual auf die ganzen Stücke (z. B. Strumpfe, Socken usw.) oder auf das Quadratmeter oder auf 100 Teile zu berechnen.

Das vorgeschriebene Ausklaubeverfahren wird erleichtert, wenn man nach K. SCHULZE¹ die Kunstseide bzw. die Zellwolle vorher anfarbt, z. B. mit Jod-Jodkaliumlösung schwarz anfarbt, dann unvollständig auswascht (wobei die Baumwolle entfärbt, die Zellwolle schwarz bleibt) und dann den Zellwollgehalt entweder nach dem erhaltenen Grauton des Gemisches schätzt oder unter der Lupe eine Trennung der verschiedenen Fasern vornimmt. Bei gefärbten Stoffen kann die Baumwollfärbung vorsichtig abgezogen werden, während die spinngefärbte Zellwolle ihre Färbung ohne Nachteil für die Untersuchung beibehalten kann. SCHULZE arbeitet etwa wie folgt. Das Mischgespinnst wird trocken 1 Min. in eine Lösung von 20 g Jod in 100 ccm gesättigter Jodkaliumlösung eingelegt, darin bewegt, dann abgequetscht und in zwei Badern von dest. Wasser je 1 Min. gewässert, wobei im ersten Wasser nur wenig, im zweiten etwas stärker bewegt wird. Nach dem Abquetschen wird die Faser an der Luft getrocknet. Da sich die Zellwollen in bezug auf Jodabgabe beim Wassern verschieden verhalten, können keine festen Normen über Länge des Wassern usw. gegeben werden, vielmehr ist darauf zu achten, daß der Wasserungsprozeß abgebrochen wird, sobald die Baumwolle ganz oder nahezu ganz entfärbt ist, während die Zellwolle gleichzeitig noch schwarz oder nahezu schwarz erscheint. Auf Grund des erhaltenen Grautons der Faser Mischung wird man bei einiger Übung und beim Vergleich mit Standardmustern in der Lage sein, den Zellwollgehalt einigermaßen zu schätzen. Zur Ermittlung der genauen Faserzusammensetzung wird die mechanische Trennung durchgeführt und die verschiedenen Komponenten werden gewichtsmaßig, möglichst mit Hilfe einer Mikrowaage, ermittelt. Der Genauigkeitsgrad beträgt meist 1—2 %.

Bei der Kombination Wolle/Azetatzellwolle wurde die Faser mit Naphthylaminschwarz A (Typ 8000 der I.G.) gefärbt, wobei nur die Wolle schwarz gefärbt wird.

Auf das mikroskopische Auszählverfahren kann hier nicht näher eingegangen werden.

3. Trennung von Zellulosekunstfasern und Wolle.

a) Natronverfahren. Eine quantitative Trennung durch Abkochen mit Natronlauge ist nicht zu empfehlen, weil sich Zellulosekunstspinnfasern in sehr verschiedenem Grade und zum Teil sehr erheblich in Natronlauge lösen, insbesondere bestimmte Zellwollen. Nach VIERTTEL² eignet sich das Natronabkochverfahren nur als Schnellverfahren, wenn es gilt, auf einfachem und schnellem Wege die ungefähre Zusammensetzung eines Mischerzeugnisses aus Zellwolle und Wolle zu bestimmen. Man erhitzt dann die in 1—2 cm große Stücke geschnittene Probe im Becherglas mit der 50fachen Menge 2%ig. Natronlauge vorsichtig bis nahe zur Kochtemperatur und behandelt dann unter mehrmaligem Rühren 10 Min. im Wasserbade. Dann wird durch ein Kupfersieb filtriert, gut mit Wasser gespült, mit Essigsäure abgesäuert, nochmals gut gespült, entwässert, getrocknet und gewogen. Für Verlust an Viskosezellwolle wird eine Korrektur von etwa 5% (ausgenommen bestimmte Sonderfabrikate), für Kupferzellwolle eine solche von 2% angebracht.

b) Schwefelsäureverfahren. Man arbeitet, wie bereits bei Baumwolle/Wollmischungen (s. S. 267) mit 80%ig. Schwefelsäure und bringt darin die Zellwollen in etwa 2 Std. (seltener 3—4 Std.) bei Zimmertemperatur in Lösung.

¹ SCHULZE. K.: Melhand Textilber. 1937. S. 486. ² VIERTTEL: S. S. 270.

c) Rhodanidverfahren. Man behandelt die Fasermischung wie bei der Trennung von Baumwolle/Zellwolle (s. d. S. 270), indem man die Kunstspinnfasern in 1 Std. in Rhodankalziumlösung vom spez. Gew. 1,36 von 70° und dem p_H -Wert 5,0 herauslöst und in der Auswaage die Wolle zurückerhält. Da sich aber hierbei Wolle in geringem Grade lösen soll, schlägt VIERTTEL einen mittleren Korrekturzuschlag von 3% vor.

d) Karbonisierverfahren. Man durchtrankt die Fasermischung gut mit einer Aluminiumchloridlösung von 1,075 spez. Gew. (= etwa 10° Bé), drückt gut aus, erhitzt 2—3 Std. im Trockenschrank bei 110—120° C, reibt die morsch gewordene Zellwolle mit der Hand heraus, behandelt mit Wasser von 70° C, filtriert durch feines Kupfersieb, lost die fixierten Tonverbindungen mit 10%iger Salzsäure heraus, spült bis zur Chlorfreiheit des Filtrates mit heißem Wasser, trocknet und wagt. Oder man behandelt in wässriger Chloraluminiumlösung kochend, wie bei der Trennung von Wolle und Baumwolle (s. d. S. 268).

e) Kuoxamverfahren. Man übergießt nach KRAIS und BILTZ¹ etwa 0,2 bis 0,5 g der Probe mit frisch hergestelltem Kupferoxydammoniak (Kuoxam), welches 1% Kupferoxyd enthält, und knetet während einer Std. häufiger mit einem Porzellanpistill durch. Dann gießt man die Lösung vorsichtig ab und bearbeitet den ungelosten Rückstand nochmals $\frac{1}{2}$ Std. mit frischer Kuoxamlösung. Man wäscht nun den Rückstand einmal mit konz., dann einmal mit 10%ig. Ammoniak und dreimal mit Wasser aus, behandelt weiter 1 Std. in 10%ig. Salzsäure, wäscht mit gleicher Säure und dann mit warmem Wasser nach, bis das Filtrat neutral reagiert, drückt zwischen Filtrierpapier ab und trocknet bei 110° C. Dabei erleidet die Wolle Verluste bis zu 0,42%, so daß die Anbringung einer Korrektur von 0,2—0,4% berechtigt ist. — Das Kuoxam soll für vorliegenden Zweck besonders konz. sein und große Losungskraft haben und wird am besten in der Weise hergestellt, daß man Luft durch Ammoniak in Gegenwart von Kupferspänen durchtreibt (s. S. 242).

4. Trennung von Zellulosekunstfasern und Naturseide.

a) Natronverfahren. Es ist nur als orientierendes Verfahren in beschränktem Maße brauchbar, weil Zellwollen in Natronlauge mehr oder weniger löslich sind. Bei Herabsetzung der Natronkonzentration und Temperatur kann man allerdings zu ganz ungefähren Ergebnissen gelangen, wie bereits bei Zellwolle-Wolle (s. S. 273) ausgeführt worden ist.

b) Rhodanidverfahren. In Rhodankalziumlösungen vom spez. Gew. 1,36 lösen sich sowohl die Zellwollen als auch die Naturseide. Da letztere aber sehr erheblich leichter löslich ist als die Zellwolle, kann vermitteltst einer fraktionierten Lösung eine ungefähre Trennung durchgeführt werden, indem man (statt der sonst gebrauchten Lösung von 1,36 spez. Gew.) eine Rhodankalziumlösung vom spez. Gew. 1,20—1,21 und dem p_H -Wert 5,0 verwendet und im übrigen so arbeitet, wie bereits beschrieben worden ist (1 Std. bei 70° C). Nach VIERTTEL braucht für die zurückerhaltene Zellwolle keine besondere Korrektur angebracht zu werden.

c) Karbonisierverfahren. Da Naturseide im Gegensatz zu Kunstseiden karbonisierfest ist, so kann man durch Karbonisation mit Aluminiumchloridlösung (s. Wolle/Baumwolle und Wolle/Kunstseide) die Kunstfasern durch Karbonisation zerstören und die zurückbleibende Naturseide zur Wägung bringen.

d) Kupfer-Glyzerin-Natronverfahren. Man löst die Seide mit Kupfer-Glyzerin-Natronlösung in der Kalte durch Schütteln in 15—20 Min. heraus und

¹ KRAIS und BILTZ: Textile Forsch. 1910, S. 24.

bestimmt die ungelöst und ungequollen bleibenden Kunstseiden. Das Arbeiten hat bei Zimmertemperatur zu erfolgen, weil sich die Losung in der Hitze zersetzt. Entbastete Seide wird in etwa 5 Min., Rohseide in etwa 10—15 Min. gut gelöst. Die zuruckbleibende Zellwolle, die höchstens 1% verliert, wird über ein Kupfersieb filtriert. Tussahseide löst sich nicht in dem Reagens.

e) Stickstoffverfahren. In besonderen Fällen kann eine Stickstoffbestimmung ausgeführt werden. Durch Multiplikation des Stickstoffgehaltes mit 5,455 wird der Gehalt an Fibroin, d. h. entbasteter, unerschwerter Seide erhalten. Näheres s. u. Seidenschwerung S. 311. Da dies Verfahren viel umständlicher und zeitraubender ist als das Lösungsverfahren nach b, wird es nur ausnahmsweise ausgeführt werden. Auch ist gegebenenfalls auf etwaige Gegenwart von Kaseinkunstseide, die stickstoffhaltig ist, Rücksicht zu nehmen.

5. Trennung von Kaseinkunstfaser und Wolle.

a) Natronverfahren. Kaseinkunstfaser ist in Natronlauge erheblich schwerer löslich als Wolle. Hierauf gründen sich verschiedene Arbeitsverfahren.

α) Man behandelt das Fasergemisch 3 Std. bei 30° C in 20%ig. Natronlauge, wobei sich die Wolle lösen, die Kaseinfaser nur quellen soll. Man filtriert, wascht, sauert mit verdünnter Essigsäure ab, trocknet, wägt die Kaseinfaser und multipliziert die Auswaage zwecks Korrektur mit 1,14¹.

β) Nach dem „italienischen“ Verfahren² wird das bei 105° vortrocknete Fasergemisch 1/2 Std. mit 10%ig. Kalilauge von 50—51° C behandelt, indem man nach je 2 Min. schüttelt. Man filtriert, wäscht, trocknet, wägt und multipliziert die Auswaage zwecks Korrektur mit 1,08 (= Kaseinfaser). Etwa vorhandene Azetatkunstfaser und Baumwolle werden vorher mit Azeton bzw. mit 80%ig. Schwefelsäure (1/2 Std. bei 30° C) entfernt.

γ) Man kocht das Fasergemisch 20 Min. in 3%ig. Natronlauge unter Zusatz von überschüssigem Formaldehyd. Durch letzteres soll die Kaseinfaser hart und in Natronlauge unlöslich geworden sein. Man filtriert, wascht usw. wie oben und wägt die Kaseinfaser³.

b) Pepsinverfahren. Nach HARTUNG⁴ befriedigen die Natronverfahren nicht restlos. Dagegen ist das Pepsinverfahren nach ihm durchaus befriedigend. Es beruht darauf, daß sich die Kaseinkunstfasern (Lanital, Tiolan, Tiolan A usw.) in salzsaurer Pepsinlösung quantitativ lösen, während alle anderen Faserstoffe, einschließlich Wolle, unverändert bleiben.

Man arbeitet nach HARTUNG wie folgt. 5 g Fasergemisch werden im Soxhlet-Apparat mit Äther ausgezogen, bei 105° getrocknet und gewogen. Alsdann kocht man das Fasergemisch unter Ersatz des verdampfenden Wassers 1/2 Std. in 200 ccm einer 0,1—0,2%ig. Schwefelsäure (entsprechend etwa 5—10% konz. Schwefelsäure vom Gewicht der Faser und bei einem Flottenverhältnis 1 : 10), spült kalt und behandelt 1—2mal je 10 Min. mit kochendem Wasser. Hierauf spült man kalt und legt das Fasergemisch 3 Std. in eine Pepsinlösung folgender Zusammensetzung bei 60° C: 100 ccm Wasser, 2 g Pepsin, 0,5 ccm konz.

¹ LAROSE: Melhand Textilber. 1938, S. 994.

² Mschr. Textilind. 1939, S. 201.

³ Melhand Textilber. 1938, S. 706.

⁴ HARTUNG: Melhand Textilber. 1939, S. 697.

Salzsaure. Man rührt oftters um, nimmt nach 3 Std. heraus, spült kalt, trocknet und wägt. Bei Chromfärbungen empfiehlt es sich, die Pepsinbehandlung 1 Std. bei 60° zu wiederholen.

Bei Gemischen von Kaseinfaser, Azetatkunstfaser, Viskosekunstfaser und Wolle löst man erst die Azetatfaser mit Azeton heraus, dann die Kaseinfaser mit Pepsinlösung, weiter die Viskosefaser (und sonstige regenerierte Zellulosefaser) mit 80%ig. Schwefelsäure und erhält in der Auswaage die Wolle. Die Reihenfolge ist einzuhalten, da die Kaseinfaser nach der Behandlung mit 80%ig. Schwefelsäure mit Pepsin nicht mehr in Lösung geht.

c) Karbonisierverfahren. Nach SCHAEFFER¹ kann die Kaseinkunstfaser von der Wolle mit ausreichender Genauigkeit durch Karbonisation getrennt werden. Man arbeitet ähnlich wie bei der Trennung Wolle und Baumwolle (s. S. 268), nur kocht man länger, etwa 20 Min., trocknet 2—3 Std. bei 100° und legt die zurückgebliebene Wollfaser nach dem Spulen mit heißem und kaltem Wasser 5 Min. in eine 1,5—2%ig. Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,992—0,990). Dann spült man wieder mit heißem und kaltem Wasser und trocknet die Wolle bei 105—110°.

6. Trennung von Wolle, Kaseinkunstfaser und Zellwolle.

Die Trennung erfolgt nach SCHAEFFER in zwei Phasen, a) durch Karbonisation mit Aluminiumchlorid wie bei der Trennung Wolle/Kaseinfaser gehen Kaseinfaser und Zellwolle in Lösung. b) Durch Behandlung einer frischen Probe mit Rhodankalzium geht die Zellwolle allein in Lösung.

7. Trennung der Zellulosekunstfasern von Baumwolle und Wolle.

Kombination des Rhodanid- mit dem Ätznatronverfahren. Man löst die Kunstseide mit Kalziumrhodanidlösung nach S. 270 und trennt die übriggebliebenen Fasern aus Baumwolle und Wolle nach dem Ätznatronverfahren (s. S. 267). Oder man bestimmt a) die Wollmenge nach dem Karbonisationsverfahren und b) die Zellwolle in einer frischen Probe nach dem Rhodankalziumverfahren.

8. Trennung der Zellulosekunstfasern von Baumwolle und Naturseide.

Man löst erst die Naturseide mit Kupfer-Glycerin-Natronlösung (s. S. 243) heraus und trennt dann das restliche Gemisch von Kunstseide und Baumwolle nach dem Rhodanidverfahren (s. S. 270).

9. Trennung der Zellulosekunstfasern von Wolle und Naturseide.

Man löst erst die Naturseide mit Kupfer-Glycerin-Natronlösung (s. S. 243) heraus und trennt dann das Kunstseide-Woll-Gemisch nach dem Rhodanidverfahren (s. S. 270). Die Kupferlösung soll für diesen Zweck möglichst frei von überschüssigem Natron sein, damit die Wolle nicht angegriffen wird.

10. Trennung der Zellulosekunstfasern von Naturseide, Wolle und Baumwolle.

Man löst erst die Naturseide mit möglichst neutraler Kupfer-Glycerin-Natronlösung heraus (s. S. 243), dann die Kunstseide mit Kalziumrhodanidlösung (s. S. 270) und trennt schließlich das Woll-Baumwoll-Gemisch nach dem Natronverfahren (s. S. 267).

¹ SCHAEFFER: Melliand Textilber. 1940, S. 68.

Asbesterzeugnisse mit Baumwoll- und Seidenzusatz.

Nur die besten, langfaserigen Asbeste lassen sich ohne Baumwollzusatz bequem verspinnen. Solche „garantiert reinen“ Asbestgarne usw. dürfen also keinerlei brennbare Beimengungen enthalten. Die geringeren Asbestsorten dagegen erfordern zur Erleichterung des Spinnprozesses einen Zusatz von Baumwolle; seltener wird auch noch Naturside mitverwendet. Nach den „Allgemeinen Gutevorschriften und Prüfverfahren für Asbestwaren“ des Reichsausschusses für Lieferbedingungen¹ sollen die als „handelsrein“ geltenden Asbesterzeugnisse mindestens 92% Asbest enthalten. Außerdem werden noch Fabrikate mit weit höherem Baumwollgehalt, bis zu 30%, in den Handel gebracht, die dann nicht mehr als „handelsrein“ bezeichnet werden dürfen.

Die Prüfung auf Baumwollgehalt geschieht oft in sehr roher und unsicherer Weise durch die „Brennprobe“, indem man eine aufgefaserete Probe in die Flamme hält und je nach der Brennbarkeit auf Beimengungen von Baumwolle schließt. Die mikroskopische Untersuchung läßt zwar mit Bestimmtheit die Beimischung von Baumwolle usw. erkennen, doch ist die Mengenschätzung hier sehr zeitraubend und schwierig und gestattet selbst dem Geübten nur Angaben in Abstufungen von bestenfalls 5 zu 5%. Auch die Bestimmung des Baumwollgehaltes aus dem Gluhverlust ist mit großen Fehlern behaftet, da die Asbeste beim Gluhen Verluste erleiden, und zwar die verschiedenen Asbestsorten, bei verschiedenen hohen Temperaturen (600°, 900° C) recht verschiedene Verluste. Hornblendenasbeste haben im allgemeinen einen niedrigeren, Serpentin-asbeste einen sehr hohen Gluhverlust. Auch die Annahme eines Durchschnittswertes von 14% Gluhverlust für Serpentin-asbeste kann zu Fehlern von mehreren Prozent führen, zumal auch der Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit schwankt (s. w. u. Tabelle²). Auch die verschieden große Säurelöslichkeit der verschiedenen Asbeste ist der Bestimmung des Asbestgehaltes durch Herauslösen der Baumwolle mit 80% ig. Schwefelsäure hinderlich.

	Hygroskopische Feuchtigkeit %	Gluhverlust bei 900° %
Afrikanischer Blauasbest.	0,5	1,6
Sudafrikanischer weißer Asbest, Crude I	2,4	15,8
Russischer Uralasbest, Crude I.	2,3	12,9
Kanadischer Asbest, Crude I.	1,6	12,9
Deutscher Asbest, gereinigt	1,0	2,7

A. Baumwollbestimmung in Asbestwaren. Das einzig brauchbare Verfahren, das auf Bruchteile eines Prozentes genaue Ergebnisse liefert, ist das Kupferoxyd-Ammoniak-Verfahren³; dies Verfahren ist auch der RAL 545 A zugrunde gelegt. Das Verfahren besteht darin, daß die Baumwolle (auch Seide) durch Kuoxam in Lösung gebracht wird, während der Asbest dabei vollständig unverändert bleibt und quantitativ wiedergewonnen wird.

Ausführung. Eine gut aufgefaserete Durchschnittsprobe von etwa 0,5—1,0 g wird mehrere Std. bei 65% Luftfeuchtigkeit ausgelegt und genau gewogen. Von diesem Gewicht wird der an einer besonderen

¹ RAL 545 A. Zu beziehen durch den Beuth-Verlag, Berlin SW 19.

² Nach HEERMANN u. SOMMER: Mitt. Mat.-Pruf.-Amt 1921, S. 315.

³ HEERMANN u. SOMMER: Mitt. Mat.-Pruf.-Amt. 1921, S. 315. — SOMMER: Gummi-Ztg. 1929, Heft 20 u. 37.

Probe durch 2—3stündiges Trocknen bei 110° C ermittelte Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit in Abzug gebracht und so das Trockengewicht der Einwaage festgelegt. Bei Asbesterzeugnissen mit Fettzusatz ist zuvor das Fett durch Ätherextraktion zu entfernen und der Fettgehalt zu bestimmen. In Fällen, wo Starke und andere Appreturmittel festgestellt worden sind, ist auch die Bestimmung der wasserlöslichen Bestandteile durch 2stündiges Auskochen mit dest. Wasser, evtl. nach voraufgegangenem Aufschluß mit Diastafor od. dgl., erforderlich. Die Probe wird hierauf in einem verschließbaren Erlenmeyerkolben mit etwa 50 ccm einer frisch bereiteten Kupferoxyd-Ammoniak-Lösung (s. S. 242) versetzt und nach häufigerem Umschütteln längere Zeit, am besten über Nacht, sich selbst überlassen. Die in Lösung gegangene Baumwolle wird nun durch Filtrieren durch einen gewogenen Goochtiiegel mit Asbesteinlage bei gelindem Saugdruck vom ungelöst gebliebenen Asbest getrennt. Der zurückbleibende Asbest wird zunächst mit Kuoxam, dann mit ammoniakhaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Kupferreaktion bzw. der Blaufärbung ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 110° bis zur Gewichtskonstanz wird der Anteil des Asbestes durch direkte Wägung, der Anteil der Baumwolle aus der Gewichts Differenz bestimmt. Die so gefundenen Werte stellen die absolut trockenen Mengen dar. Mit der Baumwolle werden auch gleichzeitig merzerisierte Baumwolle, Kunstseide, Zellstoff, gebleichtes Leinen u. dgl. gelöst und mitbestimmt; desgleichen auch Naturseide bei ausreichend langer Einwirkungsdauer.

B. Seidenbestimmung neben Baumwolle in Asbestwaren. Ist natürliche Seide neben Baumwolle im Asbest vorhanden und ist diese getrennt zu bestimmen, so kann die Seide durch Abkochen mit Natronlauge (s. S. 267) herausgelöst und aus der Differenz bestimmt werden. Da aber die Asbeste in Alkalien bis zu einigen Prozenten löslich sind, ohne daß ein konstanter Wert dafür eingesetzt werden kann, so sind die Ergebnisse nach diesem Verfahren ungenau. Die Löslichkeit der Hornblendenasbeste ist dabei größer (mehr als 2% löslich) als diejenige der Serpentin-asbeste (bis zu 1% löslich), und man kann sogar aus dem Abkochverlust mit Natronlauge auf das Vorliegen von Hornblendenasbest (wenn mehr als 2% Gewichts minderung eintritt) oder von Serpentin-asbest schließen. Viel genauer arbeitet man nach dem Kupfer-Glyzerin-Verfahren, da die Seide in Kupferglyzerinnatron (s. S. 243) vollständig löslich, Baumwolle unlöslich und die Asbeste immer um weniger als 1% im Gewicht verändert werden (ein Hornblendenasbest maximal 0,8%, Serpentin-asbeste 0,1—0,4%).

Ausführung des Kupferglyzerinverfahrens. Etwa 0,5—1,0 g des gut aufgefaseren Materials werden nach mehrstündigem Auslegen bei 65% Luftfeuchtigkeit genau eingewogen. Mit Hilfe des an einer besonderen Probe durch 2—3stündiges Trocknen bei 110° ermittelten Feuchtigkeitsgehaltes wird das Trockengewicht errechnet. Die Probe wird in einem Erlenmeyerkolben mit 50 ccm der Kupfer-Glyzerin-Natronlösung übergossen, und in der Kalte 20 Min. geschüttelt. Hierauf wird die in Lösung gegangene Seide durch Filtration durch einen gewogenen Goochtiiegel mit Asbesteinlage von Asbest und Baumwolle getrennt. Der Rückstand (Asbest + Baumwolle) wird zunächst mit

kalter n-Natronlauge, hierauf mit verdünntem Ammoniak bis zum Verschwinden der Kupferreaktion und schließlich mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion nachgewaschen. Man trocknet bei 110° bis zur Gewichtskonstanz und wägt. Der Seidengehalt entspricht der eingetretenen Gewichtsabnahme.

C. Sollen alle drei Bestandteile (Asbest, Baumwolle, Seide) einzeln bestimmt werden, so wird, wie folgt, verfahren. 1. Man bestimmt zunächst nach dem beschriebenen Kuoxamverfahren den Asbestgehalt ($a\%$). 2. An einer neuen Probe wird hierauf durch Herauslösen der Seide mit Kupferglyzerinnatron das Trockengewicht des Rückstandes (= Asbest + Baumwolle) (g) ermittelt. 3. In dem Rückstand kann nun nach dem Kuoxamverfahren die Baumwolle herausgelöst und der Asbestgehalt nochmals kontrolliert werden (= Asbest, g_1). Aus der Differenz $g - g_1$ berechnet sich, auf das Einwaagetrockengewicht bezogen, der Baumwollgehalt ($b\%$), während sich als Rest zu 100 der Seidengehalt ergibt: $100 - (a\% + b\%)$.

Chemische Kennzahlen von Textilerzeugnissen.

Zu den allgemeinen Kennzahlen von Textilwaren kann man u. a. rechnen: 1. den Feuchtigkeitsgehalt, 2. das Äther- oder Benzinlösliche, 3. das Wasserlösliche, 4. das Natronlösliche (nur bei Pflanzenfasern), 5. den Aschengehalt. Wenn diese Kennzahlen für sich allein auch oft wenig sagen, so sind sie andererseits in Verbindung mit anderen Feststellungen häufig sehr vielsagend.

1. Feuchtigkeitsgehalt. Im Großhandel von Garnen beim Verkehr zwischen Spinner und Weber wird der Feuchtigkeitsgehalt eines Lieferungspostens und damit das sog. „Handelsgewicht“ der Lieferung nach genormten Vorschriften und in besonderen Apparaten, den „Konditionierapparaten“ bestimmt. Man nennt diese Bestimmung des Handelsgewichtes das „Konditionieren“¹. Hierbei wird eine gute Durchschnittsprobe im Heißluftstrom getrocknet, das Trockengewicht ermittelt und auf dieses der für jedes Material vorgeschriebene zulässige Feuchtigkeitszuschlag draufgerechnet. Trockengewicht und Feuchtigkeitszuschlag bilden das Handelsgewicht.

Im Laboratoriumsbetrieb wird eine gewogene Probe im Wageglas bei $105-110^{\circ}$ C bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank getrocknet und aus dem Gewichtsverlust der Feuchtigkeitsgehalt in Prozenten des Einlieferungszustandes berechnet. An Stelle dieser Trocknung im Trockenschrank kann auch zwecks Zeitersparnis nach dem Schnell-trocknungsverfahren im Heißluftstrom mit Hilfe des Mikro-Konditionierapparates getrocknet werden (s. d. S. 266).

2. Äther- bzw. Benzinlösliches. Diese Bestimmung geschieht in üblicher Weise durch erschöpfendes Extrahieren der lufttrockenen oder der absolut trockenen Probe im Soxhlet-Apparat mit Äther oder Benzin. Mitunter kommen noch andere organische Lösungsmittel in Betracht

¹ Naheres s. in den Vorschriften der verschiedenen Konditionier- oder Seidentrocknungsanstalten; s. a. HEFFERMANN u. HERZOG: Mikroskopische und mechanisch-technische Textiluntersuchungen.

(s. S. 122). Arbeitet man im kontinuierlichen Betriebe, so verwendet man schon für die Feuchtigkeitsbestimmung einen Goochtiiegel und wählt gleich die Größe des Tiegels entsprechend der Größe des Soxhlet-Apparates. Die im Goochtiiegel verpackte Probe braucht dann nicht erst umgepackt zu werden, sondern wird nach der Feuchtigkeitsbestimmung gleich mitsamt dem Tiegel in den Soxhlet-Apparat gebracht und hier extrahiert. Die Probe kann dann weiter ohne Umpackung im Tiegel für die Bestimmung des Wasser- und des Natronlöslichen belassen werden. Der Goochtiiegel kann für diese Versuche auch noch besonders hergerichtet werden, indem man die Siebplatte desselben mit zwei Scheiben gebleichten Baumwollstoffes vernäht, so daß ein richtiges Filter entsteht. Der Baumwollstoff wird vorher mit Äther, kochendem Wasser und Natronlauge abgekocht, so daß er an diese Lösungsmittel nichts mehr abgibt.

In der Regel genügen einige bis 10 g Probematerial, in besonderen Fällen mehr. Die Berechnung geschieht wieder auf 100 Teile absolut trockener oder lufttrockener Ware.

3. Wasserlösliches. Die mit Äther bzw. Benzin extrahierte Probe wird weiter der Wasserextraktion unterworfen, indem man die Probe mehrmals mit dest. Wasser auskocht, die wässerigen Auszüge vereinigt und einen aliquoten Teil zur Trockne eindampft, trocknet und wagt.

In besonderen Fällen bestimmt man noch die „Sauerstoffzahl“ des wässerigen Auszuges, indem man 25 ccm des Auszuges mit 20 ccm 20%ig. Schwefelsäure und 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kaliumbichromatlösung versetzt, 30 Min. am Rückflußkühler kocht und den Bichromatüberschuß jodometrisch bestimmt. Man versetzt hierzu die gekochte Lösung mit 10 ccm einer 10%ig. Jodkaliumlösung, und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung (s. S. 11). Die Berechnung erfolgt auf die zur Oxydation von 100 g Trockenprobe erforderliche Menge Sauerstoff.

4. Natronlösliches (nur bei Pflanzenfasern). Diese Bestimmung erfolgt nach der Wasserextraktion, indem man die wasserextrahierte Probe mit 1%ig. Natronlauge übergießt und 1 Std. in gelindem Kochen erhält. Dann wäscht man gut mit heißem Wasser aus, sauert mit verdünnter Essigsäure ab, wäscht wieder neutral und trocknet die Probe bis zur Gewichtskonstanz bei 105—110° im Trockenschrank oder Mikroconditionier-Apparat. Aus dem Gewichtsverlust wird die Menge des Natronlöslichen berechnet. Auch der alkalische Auszug kann auf seine Sauerstoffzahl nach der Bichromatmethode (s. o.) geprüft werden. Durch die Natronabkochung werden vor allem die Lignine, Pektine, Oxyzellulosen usw. in Lösung gebracht.

5. Aschengehalt. Für die Bestimmung des Aschengehaltes verwendet man meist eine frische Probe von 0,5—1 g lufttrockener oder absolut trockener Ware und verascht meist im Porzellantiiegel, indem man anfangs unter kleiner Bunsenflamme bei bedecktem Tiegel erhitzt, bis sich keine sichtbaren Verbrennungsgase mehr zeigen. Dann entfernt man den Deckel, stellt den Tiegel etwas schräg und erhitzt bei allmählich größer werdender Flamme, bis sämtliche Faser verascht ist und sich keine Kohleteilchen mehr zeigen. Nach dem Abkühlen des Tiegels setzt man

bei der Untersuchung von Rohfasern 1—2 Tropfen 10%ig. Schwefelsäure zu dem Tiegelinhalt zu, um die Asche in die bestandigeren Sulfate überzuführen, erwärmt langsam und gluht dann zur völligen Vertreibung der Schwefelsäure und wagt. Bei metallischen Beizen, Seidenerschwerungen usw. unterbleibt der Zusatz von Schwefelsäure.

Die Verbrennung der pflanzlichen Fasern geht meist glatt vonstatten, wenn die Stoffe nicht besonders impragniert sind od. a. Besonders schwer lassen sich erschwerte Seiden veraschen. Man unterstützt dann die Verbrennung durch Anwendung von Geblase oder man feuchtet die teilverbrannte Faser zwischendurch nach dem Abkühlen des Tiegels mit einigen Tropfen konz. Wasserstoffsperoxyds an, bzw. man setzt zu der Asche etwas Ammoniumnitrat oder Ammoniumpersulfat zu. In ganz schweren Fällen hilft man sich auch mit der Einführung von gasförmigem Sauerstoff in den Tiegel.

Technische Fasergehaltsbestimmungen.

Waschverlust von Rohwolle und Wollgarn. 1. Gesamtwaschverlust. Zur Bestimmung des Gesamtwaschverlustes wäscht man eine größere Durchschnittsprobe oder mehrere Strange von zusammen etwa 60—80 g mit einer Waschlauge von folgender Zusammensetzung: 5 g Kernseife, 2 g kalz. Soda, 5 ccm 20—25%ig. Ammoniak und 5 ccm Tetrapol (oder ein ähnliches Fettlosewaschmittel) in 1 l dest. Wasser. Man erwärmt 1½ l dieser Waschlauge in einem Farbebecher auf 40° C und behandelt darin das Versuchsmaterial unter wiederholtem Ausdrücken oder vorsichtigem Ausringen (jedoch ohne Reiben) während ½ Std. Zum Schluß wird nochmals kräftig ausgedrückt oder ausgerungen und zum zweitenmal ebenso mit einer gleichen frischen Waschlauge behandelt. Hierauf spult man die Wolle oder die Strange dreimal je 5 Min. unter wiederholtem Ausdrücken in je 1½ l Wasser, trocknet und bestimmt 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 (Streichgarn). Zur Ermittlung des sog. legalen Handelsgewichtes von Streichgarn wird dem Trockengewicht (b) der gesetzliche Feuchtigkeitszuschlag (die „Reprise“) von 17% zugerechnet. Der normale Waschverlust von Streichgarn darf, selbst bei Berücksichtigung des etwaigen Kunstwollgehaltes mit seinen Beimengungen, 10% nicht übersteigen.

2. Technischer Waschverlust. Das Verfahren nach 1 ergibt den größtmöglichen Waschverlust mit Hilfe von fettlösenden Waschmitteln. Diesem Wert entspricht aber nicht der in der praktischen Wollwäscherei ermittelte Waschverlust, da hier mit milderem Waschmitteln gewaschen zu werden pflegt und die Wolle (z. B. Rohwolle) in der Regel noch 1½—2½% Fettstoffe zurückbehält. Zur Ermittlung des technischen Waschverlustes muß man sich der technischen Arbeitsweise anpassen und a) (bei Rohwollen) mit etwa 3—4% Soda oder Pottasche bei 40—45° C gründlich waschen, durchkneten und spülen; b) bei geschmalzten Garnen (Streichgarnen) mit 3—4% kalz. Soda und 3—4% Seife vom Gewicht des Versuchsmaterials in der gleichen Weise behandeln.

3. Nach dem Verfahren des Aachener Warenprüfungsamtes bestimmt man den Waschverlust von Garnen u. dgl. durch 1. Bestimmung des Ausgangsgewichtes, 2. Entfetten mit einem Fettloser, 3. Auswaschen mit dest. Wasser, 4. Bestimmung des Trockengewichtes der entfetteten und gewaschenen Probe. Man entfettet etwa 100 g der Probe mit Tetrachlorkohlenstoff, Dichloräthylen od. ä. im Soxhlet-apparat, wäscht, trocknet bei 105—110° und wägt. Auf Wunsch kann der Wassergehalt noch gesondert bestimmt werden.

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

Seidenbastgehalt und Auswaschverlust von Rohseide. Seidenbastgehalt (Abkochverlust). Etwa 20 g der lufttrockenen, bei 65% Luftfeuchtigkeit ausgelegten Rohseide werden genau abgewogen (1), in etwa 800 ccm einer 1%ig. Seifenlösung (Marseillerseife od. a.) unter zeitweisem Umziehen während 1 Std. bei 98—100° behandelt, dann herausgenommen, in dest. Wasser gut ausgewaschen, ausgewrungen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, bei 65% Luftfeuchtigkeit ausgelegt und wieder gewogen (2). Die Differenz zwischen den beiden Wägungen 1 und 2 ergibt den Abkochverlust, der im wesentlichen dem Bastgehalt, einschließlich etwaiger sonstiger Fremdstoffe (z. B. Beschwerung der Rohseide), entspricht.

Nach diesem Verfahren wird zum Entbasten gegenüber der Praxis ein Seifenüberschuß verwendet, um auch besonders schweren Bast vollständig zu entfernen. Handelt es sich aber darum, Präparate zur Entbastung von Seide (z. B. Degomma S der Firma Rohm und Haas, Darmstadt) als Seifenersatz zu prüfen, so verwendet man zum Vergleichsentbasten nur die in der Praxis übliche Seifenmenge, d. i. 33% Seife (mit 60% Fettsäure) vom Gewicht der lufttrockenen Seide.

Wenn Vorrichtungen für die Regulierung und Kontrolle der Luftfeuchtigkeit fehlen (s. S 265), wird der Bastgehalt auf absolut trockene Seide bezogen. In diesem Falle werden etwa 20 g der im Anlieferungszustande sich befindenden Seide bei 105—110° bis zur Konstanz getrocknet, dann erst genau gewogen (1) und dann wie oben abgekocht und gewaschen. Schließlich wird nochmals bei 105—110° getrocknet und gewogen (2). Die Differenz zwischen den beiden Wägungen 1 und 2 ergibt die Menge des absolut trockenen Bastes (einschließlich etwaiger Fremdstoffe). Zur Berechnung des normalfeuchten Bastes werden den Trockengewichten 1 und 2 je 11% normale Feuchtigkeit zugerechnet. Die Differenz zwischen diesen beiden Gewichten ergibt die Menge des normalfeuchten Bastes (was zu der gleichen Zahl führen muß).

Beispiel. Etwa 20 g auf der Tarierraage abtarierte Rohseide ergaben nach dem Trocknen bei 105—110° 18 g Trockenrohsubstanz und nach dem Abziehen, Waschen und Wiedertrocknen 14,5 g Trockenreinsubstanz. Der Gehalt an absolut trockenem Bast beträgt dann (auf die Trockensubstanz berechnet) $= 18 : 3,5 = 100 : x$; $x = 19,44\%$; oder auf die normalfeuchte Seide bezogen: $19,98 : 3,885 = 100 : x$; $x = 19,44\%$ ($18 + 11\% = 19,98$; $14,5 + 11\% = 16,095$; $19,98 - 16,095 = 3,885$).

Auswaschverlust. Man behandelt die Rohseide etwa 1 Std. in dest. Wasser von 50—60°, spült und trocknet. Italienische Seide verliert normalerweise 1—1,2%, Kantonseide 2,2%, Chinaseide 4,8%. Der größte Teil der künstlichen Vorbeschwerung wird durch das Auswaschen nach diesem Verfahren entfernt, der Rest als Bast durch das Abkochen oder Abziehen mit Seife bestimmt (s. o.).

Karbonisierverlust. Man bestimmt in einer guten Durchschnittsprobe von Kunstwolle oder Halbwole zunächst den Feuchtigkeitsgehalt durch Trocknen bei 105—110° (1), trinkt dann mit Schwefelsäure von 4° Bé (=etwa 4,5%) gut durch, drückt den Überschuß der Schwefelsäure gut aus, karbonisiert (d. h. verkohlt die pflanzlichen Anteile) im Trockenschrank bei 100°, spult mit Wasser, entsäuert mit verdünnter Sodalösung, trennt von den verkohlten Teilen auf mechanischem Wege (Reiben und Kneten des Rückstandes, Herausspülen des Kohlenstaubes u. dgl.), trocknet den Wollrückstand bis zur Konstanz und wägt wieder (2). Die Differenz zwischen den beiden Trockengehaltsbestimmungen 1 und 2 ergibt den durch die Pflanzenfasern verursachten Karbonisierverlust.

Konstituierende Bestandteile der Faserveredlung.

Beizen auf der Faser.

Die mineralischen Beizen sind in der Regel gluhbeständig, können aber beim Gluhen in eine höhere Oxydationsstufe übergehen (Eisenoxydul-, Zinnoxidulbeizen). Sie werden meist nach Veraschung der Probe nachgewiesen. Außer den mineralischen kommen seltener auch organische Beizen vor, so die Gerbsäure-, Katanol- und Ölsäurebeize.

Untersuchung der Asche. Eine abgewogene Probe wird im Porzellantiegel (in Gegenwart von Zinnoxid und Phosphorsäure ist ein Platintiegel nicht zu empfehlen) vorsichtig verascht (s. S. 280), nach dem Erkalten gewogen und der Aschengehalt berechnet. Reine Fasern enthalten selten mehr als 1% Asche, in der Regel gegen 0,5%. Erhebliche Aschenmengen können von der Beize herrühren, aber auch von der Appretur, der Erschwerung u. a. Schon aus dem Aussehen der Asche sind oft die Hauptbestandteile der Asche zu erkennen: Eisenbeizen liefern gelbe bis rötlichbraune, Chrombeizen grüne, Kupfer- und Manganbeizen bräunlichschwarze, Zinnbeizen in der Hitze gelbe, in der Kalte weiße, Kieselsäure-, Tonerde-, Kalk-, Phosphorsäureverbindungen u. a. m. weiße Asche. Bei Mischbeizen und geringen Mengen eines gefärbten Anteils in der Asche können die farbigen Beizen nicht immer sicher erkannt werden, so daß häufig eine genauere Untersuchung der Asche nach den allgemeinen analytischen Verfahren notwendig wird. Die wichtigsten mineralischen Beizen sind Eisen-, Chrom-, Kupfer-, Zinn-, Antimon- und Aluminiumbeizen; seltener kommen Mangan, Zink, Nickel, Kadmium, Titan in der Asche vor. Von fest fixierten Säuren sind die Kieselsäure¹ und die Phosphorsäure¹ von Bedeutung. Man untersucht die Asche auf trockenem und auf nassem Wege.

¹ S. u. Seidenschwerung, S. 309 u. 317.

I. Nachweis der mineralischen Beizen auf trockenem Wege.

Aluminium. Aluminiumverbindungen färben am Platindraht oder Magnesiastäbchen weder die Flamme, noch geben sie charakteristische Borax- oder Phosphorsalzperlen. Bei Abwesenheit fremder, gefärbter Metalloxyde ist der Nachweis möglich, indem man die Aluminiumverbindung mit Soda auf Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, wobei ein weißes, unschmelzbares, stark leuchtendes Oxyd entsteht, das mit Kobaltnitrat befeuchtet und wieder gegluht, eine blaue, unschmelzbare Masse (Thénards Blau) liefert.

Antimon. Antimonverbindungen erteilen der Flamme am Platindraht oder Magnesiastäbchen, soweit sie flüchtig sind, eine fahle, grünlichweiße Farbe. In der oberen Reduktionszone des Bunsenbrenners erhitzt, werden Sauerstoffverbindungen des Antimons zu metallischem Antimon reduziert, das sich verflüchtigt und in der oberen Zone der Flamme zu Trioxyd verbrennt, welches auf einer außen glasierten Porzellanschale niedergeschlagen wird. Beim Befeuchten dieses Anflugs mit Silbernitratlösung und Anhauchen mit Ammoniakgas tritt infolge von Ausscheidung von metallischem Silber Schwarzung auf.

Blei. Mit Soda auf Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, geben alle Bleiverbindungen ein duktiles Metallkorn, umgeben von gelbem Oxydschlag. Am Kohlensodastäbchen erhält man nur ein duktiles Metallkorn.

Chrom¹. Alle Chromverbindungen färben die Borax- oder Phosphorsalzperle sowohl in der Oxydations- als auch in der Reduktionsflamme smaragdgrün. Durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in der Platinöse geben alle Chromverbindungen eine gelbe Schmelze von Alkalichromat. Löst man die Schmelze in Wasser, sauert die Lösung mit Essigsäure an und fügt Silbernitrat zu, so entsteht rotbraunes Silberchromat (sehr empfindliche Reaktion). Oder man säuert die Chromat-schmelze mit Salzsäure an und setzt einen Jodkaliumkristall zu; das frei werdende Jod färbt dann Starkelösung blau.

Eisen. Die Boraxperle wird bei schwacher Sättigung in der Oxydationsflamme in der Hitze gelb, in der Kälte farblos und in der Reduktionsflamme schwach grünlich. Bei starker Sättigung wird die Perle in der Oxydationsflamme in der Hitze braun, in der Kälte gelb und in der Reduktionsflamme flaschengrün.

Kupfer. Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird in der Oxydationsflamme bei starker Sättigung der Perle grün, bei schwacher blau. In der Reduktionsflamme (falls nicht viel Kupfer zugegen ist) entfärbt sie sich, bei viel Kupfer wird sie rotbraun und undurchsichtig. Kleinere Mengen Kupfer lassen sich mit Sicherheit wie folgt nachweisen: Zu der in der Oxydationsflamme kaum sichtbar blau gefärbten Perle fügt man eine Spur Zinn oder irgendeine Zinnverbindung hinzu, erhitzt in der Oxydationsflamme bis zur völligen Lösung des Zinns, geht langsam in die Reduktionsflamme und entfernt die Perle rasch aus der Flamme. In der Hitze erscheint sie farblos, beim Erkalten wird sie rubinrot und

¹ Bei leichten Nachchromierungen ist oft kein grünlicher Farbton der Asche bemerkbar.

durchsichtig. Hält man aber die Perle lange in der Reduktionsflamme, so bleibt sie farblos; durch vorsichtige Oxydation kommt aber doch die rubinrote Farbe zum Vorschein. Kupfersalze färben die Bunsenflamme am Platindraht blau oder grün.

Kieselsäure. Man erhitzt die stark ausgeglühte Asche in der Phosphorsalzperle, wobei sich die Metalloxyde lösen, während die Kieselsäure ungelöst bleibt und meist als weiße, gallertartige Masse (Kieselsäureskelett) in der Perle suspendiert bleibt (s. a. u. Seidenschwerung S 317, 318).

Mangan. Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird bei schwacher Sättigung in der Oxydationsflamme amethystrot, bei starker Sättigung fast braun und kann dann leicht mit der Nickelperle verwechselt werden. In der Reduktionsflamme erhitzt, wird die Manganperle farblos, die Nickelperle jedoch grau. Schmilzt man eine Manganverbindung mit atzenden Alkalien oder Alkalikarbonaten an der Luft auf dem Platinblech, oder besser mit oxydierenden Substanzen (Kaliumnitrat, Kaliumchlorat), so entsteht eine grüne Schmelze (Bildung von Manganat). Letztere Reaktion ist außerst empfindlich und zeigt noch Bruchteile eines Milligramms einer Manganverbindung an.

Zinn. Spuren von Zinn färben die durch Kupfer schwach blau gefarbte Boraxperle in der Reduktionsflamme rubinrot (durchsichtige Perle). Am Kohlenodastabchen wird metallisches Zinn gebildet. Im Achatmörser mit Wasser zerrieben, ist das metallische Zinn leicht zu isolieren und durch seine Unlöslichkeit in Salpetersäure und Löslichkeit in Salzsäure von anderen Metallen zu unterscheiden. Über Zinnbestimmungen in zinnerschwerten Seiden s. a. u. Seidenschwerung S. 317.

II. Nachweis der mineralischen Beizen auf nassem Wege.

Aluminium. Man benetzt die Asche mit wenigen Tropfen konz. Salzsäure und verdünnt mit 2—3 ccm Wasser, mischt gut durch, filtriert durch ein ganz kleines Filter und gibt zu dem klaren Filtrat etwas Ammoniak im Überschuß zu. Bei Gegenwart von Aluminium scheidet sich in kurzer Zeit Aluminiumhydrat in weißen Flocken ab, die sich in 2—3 Std. zu Boden setzen und auf Zusatz von Ätznatron in Lösung gehen.

Casiumreaktion. Man dampft die Asche in kleiner Porzellanschale mit konz. Salzsäure zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtriert und versetzt mit Casiumbisulfat. Aluminium bildet Oktaeder und Hexaeder von Casiumalaun. Herstellung von Casiumbisulfat: Man raucht Casiumchlorid mit konz. Schwefelsäure so weit ab, daß beim Erkalten ein Kristallbrei entsteht. Durch Zugabe von wenig Wasser wird das Salz gelöst.

Kieselsäure und Borsäure¹. Der zu untersuchende Körper, z. B. die Asche, wird in einem Platintiegel mit einem Gemisch von gleichen Teilen konz. Schwefelsäure und Flußsäure übergossen und mit einem, mit der konvexen Seite nach unten gekehrten Uhrglase bedeckt, auf dem sich ein Wassertropfen an der tiefsten Stelle, also dem Tiegelinhalt zugekehrt, ausbreitet. Enthält die durch Schwefel-Flußsäure aufschließbare Asche od. dgl. Kieselsäure oder Borsäure, so bildet sich an den Randern des Wassertropfens sehr bald ein weißes, rasch zunehmendes

¹ S. a. REICH A.: Chemiker-Ztg. 1937, S. 707.

Hautchen von Kieselsäure bzw. Borsäure. Besteht das weiße Hautchen aus Borsäure, so läßt sich dieses, zum Unterschiede von Kieselsäure, durch Zutropfen von etwas Wasser wieder in Lösung bringen; während die Kieselsäure ungelöst bleibt. Auch zeigt der Wassertropfen gegebenenfalls die bekannte Borsäurereaktion mit Kurkumapapier, wovon man sich zweckmäßig schon vorher überzeugen kann.

Antimon. Man versacht die Probe, am besten unter Zusatz von Kaliumnitrat und behandelt die Schmelze mit Salzsäure. Aus nicht zu sauren Lösungen (Antimontri- bzw. -pentoxydverbindungen) fällt Schwefelwasserstoff orangerotes Tri- bzw. Pentasulfid. — Zink fällt aus Antimonverbindungen metallisches Antimon. Man bringt die salzsaure Antimonlösung auf ein Platinblech und taucht ein Stückchen Zinkblech in die Lösung (so daß das Platin vom Zink berührt wird). Das Antimon scheidet sich am Platin mit schwarzer Farbe aus und verschwindet nicht beim Entfernen des Zinks (Unterschied vom Zinn). Man kann auch die Asche unmittelbar mit etwas Zinkstaub auf einem Platinblech mischen und mit verdünnter Salzsäure befeuchten. Antimon liefert sofort einen schwarzen Fleck auf dem Platinblech.

Die geringsten Spuren Antimon weist man nach ZANKE in einfacher Weise nach, indem man ein blank geriebenes Platinblech mit blank abgeschmirgeltem Blumendraht umwickelt und mit der Faserprobe im Reagensglase kurze Zeit in verdünnter Salzsäure erwärmt. Bei Gegenwart von Antimon überzieht sich die Blechoberfläche, besonders an der Berührungsstelle mit dem Eisendraht, mit einem schwarzen Überzug von metallischem Antimon. — Natriumpyroantimoniat-Reaktion. Man erhitzt die Asche am Platindraht mit etwas Ätzkali und Kaliumchlorat zu schwacher Rotglut, lost die Perle in Wasser, kocht die Lösung auf und versetzt mit etwas Chlornatriumlösung. Antimon scheidet sich (Reiben mit Platindraht unterstützt die Ausscheidung) als fast unlösliches saures pyroantimonsaures Natrium aus.

Blei. Wasserlösliche Bleisalze werden durch Schwefelsäure oder durch wasserlösliche Sulfate als weißes Bleisulfat gefällt, das in Wasser und Säuren schwerlöslich ist, sich aber in atzenden Alkalien und Ammonsalzen (Ammonazetat, Ammontartrat u. a.) löst und so vom Bariumsulfat, von Kieselsäure u. a. getrennt werden kann. Aus dieser Lösung (auch sonstiger Bleisalzlösung) wird das Blei durch Kaliumchromat als gelbes Bleichromat (in Essigsäure unlöslich, in Salpetersäure und Kalilauge löslich) gefällt.

Kupferblei-Kaliumnitrit-Reaktion. Man zieht die Asche mit Essigsäure aus und versetzt mit Kupferazetat und einem Überschuß von Kaliumnitrit. Bei Gegenwart von Blei entsteht eine schwarze Fällung von Kupferblei-Kaliumnitrit, in dünner Schicht rot durchscheinend.

Chrom. Man schmilzt die Asche mit Sodasalpeter, löst die gelbe Schmelze in Wasser (Eisen bleibt ungelöst und kann durch Filtration getrennt werden), sauert mit Essigsäure an und versetzt mit Silbernitratlösung (s. auch unter Reaktionen auf trockenem Wege). Für die quantitative Chrombestimmung schmilzt man die Asche mit der 10fachen Menge Kaliumchlorat-Soda (2:3) und bestimmt die Chromatlösung nach besprochener Methode (z. B. S. 94).

Eisen. Man löst die Asche in wenig Salzsäure, verdünnt mit Wasser und versetzt mit Rhodankaliumlösung, wobei eine blutrote Färbung durch Bildung von Ferrirhodanid (die Farbe ist mit Äther ausschüttelbar)

entsteht. Ferrozyankalium erzeugt mit neutralen oder sauren Ferrisalzlösungen eine intensiv blaue Fällung oder Färbung von Berlinerblau, das durch Natronlauge zersetzt und durch Wiederansäuern neugebildet wird.

Kupfer¹. a) Nachweis als Kupfer-Ammoniakverbindung. Man löst die Asche in wenig verdünnter Salpetersäure, dampft die Lösung wieder zur Trockne, lost das Salz in Wasser und gibt sorgfältig und tropfenweise verdünntes Ammoniak zu. Bei nennenswerten Mengen Kupfer entsteht erst ein hellgrüner Niederschlag von basischem Salz, der sich bei weiterem Ammoniakzusatz im Überschuß mit azurblauer Farbe als Kupfer-Ammoniakverbindung löst. Sind nur geringe Mengen Kupfer zugegen, so bildet sich gleich die blaue Lösung. Zum Schluß kann der Kupfergehalt in bekannter Weise (s. S. 337) kolorimetrisch gegen eine Kupferlösung von bekanntem Gehalt (s. unten) bestimmt werden. Etwa vorhandenes Eisen ist vorher in bekannter Weise zu entfernen.

b) Nachweis als Kupfer-Ferrozyanid. Nur anwendbar, wenn das Gewebe od. dgl. praktisch eisenfrei ist. Schon Spuren von Ferrisalzen rufen Mißfärbungen hervor, die einen kolorimetrischen Vergleich unmöglich machen². Man gibt zur essigsäuren Lösung 0,5 ccm einer 0,5%ig. Ferrozyankaliumlösung (größere Zugaben sind zu vermeiden) und vergleicht die auftretende Braunfärbung des sich gebildeten Kalium-Ferrozyanids (das in Ammoniak zu blauer Farbe löslich ist) mit einer Kupferlösung von bekanntem Gehalt im Kolorimeterzylinder.

Als vergleichende Kupferlösungen eignen sich: Lösung 1 mit 0,0005 g Cu in 1 ccm: Man löst 1,964 g reines kristallisiertes Kupfervitriol zu 1 l. Lösung 2 mit 0,00005 g Cu in 1 ccm Lösung: Man verdünnt 10 ccm der Lösung 1 zu 100 ccm. Lösung 3 mit 0,000005 g Cu in 1 ccm Lösung: Man verdünnt 10 ccm der Lösung 2 zu 100 ccm. In der Mikroanalyse bezeichnet man ein milliontel Gramm oder ein tausendstel Milligramm mit γ ; 1 γ = also 0,000001 g = 0,001 mg.

Mangan. a) Die vielfach ausgeführte Bleisuperoxyd-Reaktion ist nicht immer verläßlich. Man versetzt dabei die Probe mit konz. Salpetersäure, etwas Silbernitrat und einer Messerspitze Bleisuperoxyd und kocht kurze Zeit. Dabei oxydiert sich das Mangan zu rotvioletter Permangansäure. Nach dem Absetzen des Bleisuperoxyds kann der Mangan Gehalt in bekannter Weise im Kolorimeterzylinder bestimmt werden. b) Sicherer arbeitet man mit Ammoniumpersulfat als Oxydationsmittel, indem man die Probe in schwefelsaurer Lösung nach Zusatz von etwas Silbernitratlösung mit Ammoniumpersulfat kocht. Das Mangan wird auch hier zu rotvioletter Permangansäure oxydiert und nötigenfalls kolorimetriert (s. a. Spuren von Mangan S. 338).

Zinn. Rubidium-Reaktion nach A. HERZOG. Man mischt die Faserasche gut mit Natriumsuperoxyd durch, schmilzt am Platindraht etwa 10 Min., behandelt die Perle mit Salzsäure (1,19) und versetzt die Lösung mit Rubidiumchlorid. Zinn liefert charakteristische Oktaeder oder Tetraeder mit abgestumpften Ecken (s. a. u. Seiden-Erschwerung).

¹ Vgl. auch Kupfer in Kunstseide S. 259 und Kupfer in Spuren S. 336.

² Das deshalb vorher mit Ammoniak auszufällende Eisen adsorbiert nach KEHREN merkliche Mengen Kupfer.

Nickel. Man lost die Asche in Salzsäure (1,12), macht mit Ammoniak alkalisch, versetzt mit festem Dimethylglyoxim, erwärmt etwas und läßt abkühlen. Bei Gegenwart von Nickel entstehen rote Nadelbuschel mit charakteristischem Pleochroismus (rotviolett-braungelb).

Zink. Man zieht die Asche mit verdünnter Essigsäure aus und versetzt die Lösung mit 1 Tropfen einer Lösung von 3 g Quecksilberchlorid + 2,3 g Rhodan ammonium in 5 ccm Wasser. Zink liefert gefiederte Kristallgebilde (s. a. u. Zinkseife).

Titan. Man versetzt 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung auf einem Uhrglas mit Zinnchlorurlösung (25 g Zinnchlorur + 20 ccm Salzsäure 1,124, lauwarm gelöst und mit Wasser auf 200 ccm aufgefüllt), erwärmt und tupfelt 1 Tropfen der Lösung auf mit Chromotropsäure befeuchtetes Filterpapier. Titan, auch in Gegenwart anderer Elemente, erzeugt Rotfärbung. Oder man lost die Asche unter leichtem Erwärmen in konz. Schwefelsäure, läßt abkühlen und setzt ein paar Tropfen 3%ig. Wasserstoffsperoxyd zu. Es tritt gegebenenfalls orangerote Färbung auf (s. a. u. Mattierte Kunstseide).

Magnesium. Chinalizarin-Reaktion (nach FEIGL). Man zieht die Faserprobe mit 2 n-Salpetersäure aus, dampft den Auszug zur Trockne, nimmt den Rückstand mit etwas Salzsäure (1,12) auf und bringt auf einer Tupfelplatte 1 Tropfen der Lösung mit 1 Tropfen Wasser und 2 Tropfen einer alkoholischen Chinalizarinlösung zusammen. Dann versetzt man so lange tropfenweise mit 2 n-Natronlauge, bis die gelbrote Farbe nach Violett umgeschlagen ist. Hierauf fugt man noch ungefähr $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ des nunmehrigen Vol. an 2 n-Natronlauge zu. Magnesium gibt sich durch Blaufärbung oder blauen Niederschlag zu erkennen. Herstellung der Chinalizarinlösung: Man lost 0,001—0,002 g Chinalizarin (1.2.5.8-Tetraoxyanthrachinon) in 100 ccm Alkohol.

Holzessigsäures Eisen auf Seidenschwarz. Man erhitzt nach RISTENPART¹ etwa $\frac{1}{2}$ g der Seidenprobe mit 10—20 ccm einer $\frac{1}{2}$ %ig. wässrigen oder alkoholischen Salzsäure im Reagensglas zum Kochen, läßt den Auszug abkühlen, verdünnt auf das etwa fünffache Vol. mit Wasser und versetzt mit einem Tropfen Ferrizyankaliumlösung. 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.).

Berlinerblau (meist auf Seidenschwarz). Man befreit die Faser zunächst mit verdünnter Salzsäure von dem Überschuß an Farbstoff (Blauholz) und schüttelt dann die Faserprobe mit n-Lauge 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 Berlinerblau wieder zurück, und es entsteht Blaufärbung oder -fällung.

Zinnoxidulverbindungen auf der Faser. Sind nicht immer sicher 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 Zinnoxidul findet Bräunung der Faser durch Bildung von Quecksilbersulfur statt.

Ölsäurebeize. Kommt meist bei Türkischrotfärbungen u. dgl. vor. Die Beize wird durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die sich ausscheidende Fettsäure, die oft nur spurenweise auftritt, aus-

¹ RISTENPART: Z. angew. Chem. 1909, S. 608.

geathert. Bei einiger Übung kann man meist bereits am Geruch der Dampfe, die beim Kochen mit Salzsäure entweichen, die Anwesenheit von Ölsäure bzw. Ölbeize erkennen.

Tanninbeize (bzw. Gerbsäurebeize). In vereinzeltten Fällen gelingt es, in hellen Färbungen durch direktes Betupfen mit Ferrichloridlösung Tannin nachzuweisen (Dunkelfärbung, durch Salzsäure wieder entfärbt) oder durch Abkochen mit dest. Wasser so viel Gerbsäure (die auf der Faser in ungebundenem Zustande zugegen ist) in Lösung zu bringen, daß Schwarz- oder Dunkelfärbung mit einem Tropfen Ferrisalzlösung entsteht. Sonst legt man die Probe 5 Min. in kalte n-Kalilauge ein und versetzt den neutralisierten Auszug mit Ferrisalzlösung. Auch kann man vorsichtig mit verdünnter Salzsäure behandeln, mit Äther extrahieren und den Ätherrückstand mit Ferrisalzlösung prüfen. In manchen Fällen gelingt auch der Nachweis durch abwechselnde Behandlung mit 5%ig. Essigsäure und 2%ig. Sodalösung, vorsichtige Neutralisation der Auszüge und Prüfung mit Ferrisalzlösung. Nach MENGER weist man Gallusgerbsäure in gefärbten Geweben nach, indem man die Probe kurze Zeit mit 5—10%ig. Natronlauge kocht, die Bruhe abgießt und in 2 Teile teilt, von denen man den einen abkühlen läßt, den andern kurze Zeit wieder kocht. War das Muster mit Tannin präpariert oder waren tanninhaltige Druckfarben zugegen, so soll sich die erst abgekühlte Probe rasch färben, während der weiter erhitzte Teil beim Abkühlen nahezu farblos bleiben soll. Durch den abgezogenen Farbstoff wird die Reaktion oft verdeckt. HALLER¹ verwendet die Orangefärbung zwischen Tannin und Titanchlorid. Versetzt man z. B. eine mit reduzierbaren (z. B. basischen) Farbstoffen mit Hilfe von Tannin gefärbte oder bedruckte Probe mit verdünnter Titanchloridlösung und erhitzt zum Kochen, so wird der Farbstoff rasch reduziert und an Stelle der früheren Färbung tritt die orangefarbene des Titanannats (wobei die ursprüngliche Färbung der Probe beim Waschen mehr oder weniger regeneriert werden kann). Bei den schwer oder gar nicht atzbaren Phthaleinen ist die Anwesenheit von Tannin nach der Behandlung mit Titanchloridlösung unzweideutig an dem sich nach Orange verändernden Farbton der Färbung zu erkennen. Einen besonderen Wert hat diese Reaktion bei der Untersuchung kleiner Muster bunt bedruckter Gewebe, bei denen neben basischen auch andere Farbstoffe verwendet worden sind. Durch örtliche und haltbare Fixierung des orangegefärbten Titanannats sind in diesen Fällen die einzelnen Stellen des Druckmusters, auf denen Tanninfarbstoffe aufgedruckt waren, sofort deutlich zu erkennen, s. a. u. Seidenschwerung w. u.

Katanol. Äußerlich ist Katanolbeizung von Tanninbeizung nicht zu unterscheiden. Liegt eine Färbung mit basischen Farbstoffen vor, die keine Tannin- und keine Antimonreaktion (s. d.) liefert, so kann man nach ZÄNKER indirekt auf Katanolbeizung schließen. Direkte Reaktionen auf Katanol beruhen zum Teil darauf, daß Katanol O und ON geschwefelte Phenole sind, während Tannin schwefelfrei ist. Man verfährt z. B. wie folgt. a) Man zerstört den Farbstoff-Katanol-Lack durch kurzes Kochen der basischen Färbung mit 5%ig. Sodalösung

¹ HALLER: Chemiker-Ztg. 1917, S. 859.

oder verdünnter Natronlauge, wobei Natrium-Katanolat in Lösung geht. Beim Neutralisieren der Abkochung mit chloridfreier Salpetersäure findet je nach Menge des vorhandenen Katanols Ausflockung, Trübung oder Opaleszenz statt. b) Aus der genau neutralisierten Lösung fällt Silbernitratlösung braunlichgelbes Silber-Katanolat, das beim Aufkochen einen feindispersen, schwarzen Niederschlag liefert, der Schwefelsilber enthält. c) Beim Erwärmen der Färbung mit salzsaurer Zinnchlorürlösung entwickelt sich (wie bei Schwefelfarben) Schwefelwasserstoff, welcher Bleipapier schwarzfärbt. Zieht man vorher den größten Teil der Katanolfärbung mit Natronlauge ab, so wird die Schwefelreaktion schwächer oder kann auch ganz ausbleiben. Bei allen diesen Versuchen ist es ratsam, Parallelversuche mit Katanolbeizungen oder Katanolproben auszuführen¹, auch dürfen Schwefel- oder Immedialleukofarbstoffe nicht zugegen sein.

Appretur und Schlichte auf der Faser.

Allgemeines. Die Untersuchung der Appretur und Schlichte auf der Faser entspricht sinngemäß derjenigen in Substanz (s. S. 211); sie ist aber noch weniger sicher, da die Menge der Appreturmasse einen nur geringen Bruchteil der Warenmenge ausmacht. Besondere Schwierigkeiten entstehen dadurch, daß manche Körpergruppen überhaupt keine spezifischen Reaktionen zeigen und daß die Trennungsvorgänge meist nicht quantitativ verlaufen. Man ist deshalb oft gezwungen, noch feinere Reaktionen (Mikroreaktionen) zur Identifizierung geringer Substanzmengen anzuwenden, als dies bei der Analyse von Substanzware meist nötig ist. Eine weitere Erschwerung der Untersuchung kommt noch dadurch hinzu, daß die Appreturstoffe während des Arbeitsprozesses, besonders durch Heißbehandlung auf Kalandern u. dgl., substantielle Veränderungen erleiden können, so daß die Zusammensetzung der Appreturmasse vor dem Appretieren nicht mit derjenigen auf der Faser übereinstimmen braucht.

Erleichternd kommt der Umstand zu Hilfe, daß man in der Praxis mit einer gewissen Regelmäßigkeit fast immer die gleichen Appreturmittel wiederfindet. Dies erleichtert dem Appreturtechniker seine Arbeit ganz wesentlich, da er schon je nach der Eigenart der Warengattung weiß, welche Substanzen in Betracht kommen und er durch einige Einzelreaktionen oft bestimmte Schlüsse ziehen kann, ohne den umständlichen und meist unsicheren Weg der systematischen Trennung der organischen Hilfsmittel zu beschreiten.

Die Untersuchung besteht im wesentlichen darin, daß man möglichst große Mengen der Appretur mit geeigneten Lösungsmitteln unverändert von der Faser ablost oder abzieht und die Auszüge entweder nach einem systematischen Gang oder mit Hilfe von Einzelreaktionen analysiert. Die mineralischen Bestandteile der Appretur werden, soweit sie wasserlöslich oder sonst löslich sind, ebenfalls in den Auszügen, sonst, soweit sie glühbeständig sind, in der Asche ermittelt. Die immer mehr aufkommenden Textilveredlungsmittel (s. d.) haben auch zahlreiche neu-

¹ Melhand Textilber. 1938, S. 400, 470.

artige Appretur- und Schlichtemittel gebracht, die hier aber nicht berücksichtigt werden können (s. a. Waschbestandige Appretur).

In selteneren Fällen interessiert auch noch die Art der Einlagerung der Appretur oder der Schlichte, z. B. die Frage, wie tief die Schlichte in das Garn eingedrungen ist. In solchen Fällen sind die Reaktionen an der Faser selbst auszuführen. Man stellt sich beispielsweise Querschnitte des Garnes her und versucht durch geeignete Farbenreaktionen zu ermitteln, ob die Appretur- oder Schlichtemasse das ganze Material gleichmäßig durchdrungen hat oder sich mehr auf der Oberfläche der Faser befindet. Beispielsweise wird mit Jodlösung die Stärke blau, mit MILLON'S Reagens der Leim rot oder rosa gefärbt usw. Unter dem Mikroskop erkennt man dann leicht den Grad der Durchdringung an den entsprechenden Färbungen.

Systematischer Analysen- und Trennungsgang¹.

A. Feuchtigkeits- und Aschengehalt.

Man ermittelt a) den Feuchtigkeitsgehalt bzw. den Trocknungsverlust der Probe durch Trocknen bei 105—110° C und b) den Aschengehalt durch Verglühen der Probe. Erforderlichenfalls Untersuchung der Asche.

B. Petrolätherauszug.

Man extrahiert die Probe erschöpfend mit Petroläther, wäscht die petrolätherische Lösung durch Ausschütteln mit 20 ccm Wasser (in Lösung gehen geringe Mengen Nichtfette, wie Seifen u. a.), trennt die Schichten im Scheidetrichter, verdampft den Petroläther im tarierten Kölbchen, trocknet bei 80° C und wägt (=Fette und Öle). Kautschukierte Stoffe zieht man noch besonders mit Benzol, Chloroform oder Azeton aus. Zähklebriger Rückstand oder zähklebrige Fällung der atherischen Lösung mit der vierfachen Menge Alkohol deutet auf Kautschuk.

I. Einen Teil des Petrolätherauszuges behandelt man mit heißer 10%ig. Sodaauslösung. Wenn die Lösung dabei klar wird, bzw. Verseifung stattgefunden hat, war freie Fettsäure bzw. Harz (Harzreaktion s. S. 154) zugegen. Man läßt erkalten, übersäuert die klare Lösung vorsichtig mit Salzsäure: Milchige Trübung durch Fettsäure-Ausscheidung.

II. Wenn bei I. keine oder nur unvollkommene Verseifung (d. h. keine klare Lösung, aber doch Fettsäureausscheidung des klaren Anteils durch Salzsäure) stattgefunden hat, so kocht man einen frischen Teil des Petrolätherauszuges mit alkoholischer Kalilauge (oder Natronlauge). Findet Verseifung statt, so bildet sich beim Verdünnen mit Wasser eine klare Lösung und es waren verseifbare Fette und Öle zugegen, die nach besonderen Verfahren (s. S. 135 ff.) weiter untersucht werden. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Übersäuern mit Salzsäure findet wieder milchige Trübung durch Fettsäureausscheidung statt.

III. Blieb die Lösung bei II. nach dem Verseifungsversuch trübe (war also nicht oder nur unvollkommen verseift), so dampft man sie zur Trockne ein und zieht den zerkleinerten Trockenrückstand mit Petroläther aus, verdunstet den Petroläther und kocht den Rückstand mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid. Wachsalkohole und

¹ Im wesentlichen nach MASSOT: Appretur- und Schlichte-Analyse.

Cholesterin werden verestert, Fettkohlenwasserstoffe bleiben unverändert.

IV. Man trennt die unveränderten Kohlenwasserstoffe und prüft unter der Quarzlampe. Mineralole zeigen deutliche Lumineszenz.

V. Einen Teil des Petrolatherauszuges löst man in 3 ccm Chloroform und schüttelt mit 3 ccm konz. Schwefelsäure. Cholesterin und Phytosterin färben die Chloroformschicht blutrot bis purpurrot.

C. Kaltwasserauszug.

Man bearbeitet die mit Petrolather extrahierte Probe dreimal unter Kneten mit kaltem dest. Wasser und vereinigt die drei Auszüge. Etwaiger Bodensatz wird zurückgestellt und gesondert untersucht. Er kann enthalten: Bariumsulfat, Talkum, Kaolin, Chinaclay u. a. m.

D. Heißwasserauszug.

Man stellt sich, wie unter C, einen Wasserauszug durch dreimaliges Bearbeiten und Kneten der entfetteten Probe her, jedoch mit kochendem Wasser. Die Auszüge werden vereinigt und wie diejenigen von C untersucht. Etwaiger Bodensatz wird zurückgestellt und gesondert untersucht. Er kann enthalten: Bariumsulfat usw., wie bei C.

Auszug C enthält mehr die leicht löslichen Anteile der Appretur (Glycerin, Glukose, Dextrin, Salze u. a.), während Auszug D mehr die schwerer löslichen Anteile der Appretur enthält (Starke, Tragant, Pflanzenschleime u. a.), auch solche, die in der Heißbehandlung der Appretur schwer löslich geworden sind. Die Untersuchung der Auszüge C und D erfolgt getrennt, im übrigen nach dem gleichen Schema.

I Man dampft einen Teil der Auszüge ein und gluht gelinde, um festzustellen, ob die Auszüge anorganische Salze enthalten.

II. Den Hauptteil der Auszüge verrührt man mit der 10—12fachen Menge 96%ig. Alkohol und läßt über Nacht stehen. Die Alkoholfallung wird noch einmal mit Alkohol gewaschen. Sie kann enthalten: Anorganische Salze, Starke, Dextrin, Pflanzenschleime, Gummierarten, Leim, Eiweiß, Kasein, Sulfitablauge u. a. m. Das Filtrat wird nach III. gesondert weiteruntersucht.

a) Die Alkoholfallung wird mit kaltem Wasser verrührt. Es gehen in Lösung: Anorganische Salze (Magnesiumsulfat und -chlorid, Zinksulfat und -chlorid, Kalziumchlorid, Natriumsulfat usw.) und Dextrin (Jodreaktionen s. S. 212). Der unlösliche Rückstand wird nach b) weiter untersucht.

b) Den Rückstand der Kaltwasserbehandlung nach a) behandelt man $\frac{1}{2}$ Std. auf dem Wasserbade und filtriert. Das Filtrat wird weiter nach 1—3 untersucht; der ungeloste Teil wird aufgehoben und auf Eiweiß geprüft (s. S. 213).

1. Teil des Filtrates wird mit Jodlösung geprüft (Starke, Dextrin s. a. S. 212).

2. Teil des Filtrates kocht man mit einem Tropfen Essigsäure. Etwaigen Niederschlag prüft man auf Eiweiß (s. S. 213), das Filtrat wird schwach alkalisch gemacht und nach der Biuretreaktion auf Leim geprüft (s. S. 213, 365).

3. Den Hauptteil des Filtrates versetzt man mit basischem Bleiessig im Überschuß, läßt gut absetzen und filtriert. Das Filtrat wird verworfen, der Niederschlag kann enthalten: Gummi arabicum, Tragantgummi, Pflanzenschleime u. a. m. Man übergießt den Niederschlag auf dem Filter einmal mit 50%ig. Essigsäure und überläßt das Ganze einige Zeit sich selbst. Im Filtrat befindet sich das Gummi arabicum, auf dem Filter bleiben die Pflanzenschleime und Tragant als schleimige, schwer filtrierende Masse zurück. Das Filtrat versetzt man mit FEHLINGScher Lösung und so lange mit Natronlauge, bis das Blei wieder in Lösung gegangen ist. Man läßt einige Zeit stehen. Weiße, zähe Flockchen auf der Oberfläche können Gummi arabicum bzw. Tragasol sein. Den ungelosten Rückstand mit Tragantschleim, Pflanzenschleimen (und Sulfitablauge) kocht man mit der 10fachen Menge Wasser, filtriert, versetzt das Filtrat mit 5%ig. Barytwasser und kocht weiter Gelbfärbung der Lösung, die beim Abkühlen verschwindet, deutet auf Tragantgummi. Versetzt man einen Teil der erkalteten Lösung mit wenig Chlorkalklösung, so tritt bei Gegenwart von Sulfitablauge blutrote Färbung auf. Scharfe Reaktionen auf Pflanzenschleime sind nicht vorhanden.

III. Man destilliert den Alkohol von der Alkoholfallung II ab, verdünnt den Destillationsrückstand mit Wasser und schüttelt mit Äther im Scheidetrichter aus. Dann wäscht man die Ätherlösung wiederholt mit Wasser im Scheidetrichter, trennt die beiden Schichten und verdampft den Äther. Etwaiger Rückstand enthält noch Fette und Öle. Die wasserige Schicht versetzt man mit überschüssiger Salzsäure. Falls eine Ausscheidung erfolgt, so schüttelt man mit Äther aus, wäscht die Ätherschicht wiederholt mit Wasser und trennt beide Schichten. Nach dem Verdunsten des Äthers zeigt ein fester Rückstand Seifen, ein spröder Harzseifen an. Die salzsaure Schicht kocht man noch 10 Min. Wird abermalige Trübung beobachtet, so weist dies auf Türkischrotöle hin. Man teilt die Lösung in 4 Teile.

a) Ein Teil der Lösung wird mit 10%ig. Chlorbariumlösung erhitzt. Ausscheidungen von Bariumsulfat beweisen die Gegenwart von Sulfverbindungen (sulfonierte Rotöle u. dgl.).

b) Ein Teil wird mit MILLONs Reagens versetzt. Rotfärbung deutet auf Sulfitablauge.

c) Ein Teil wird einige Min. mit FEHLINGScher Lösung gekocht. Gelbe bis rote Fällung von Kupferoxydul zeigt Glukose und deren Verwandte an (falls Zucker und Sulfitlauge nicht zugegen waren).

d) Den größten Teil dampft man auf dem Wasserbade ein. War die Glukoseprobe positiv, so verrührt man den Eindampfrückstand mit der 8fachen Menge 96%ig. Alkohol und der 8fachen Menge Äther und läßt über Nacht stehen. Die klare Flüssigkeit wird abgossen, der Äther und Alkohol abdestilliert und der Destillationsrückstand mit der 10fachen Menge Kaliumbisulfat im Reagensglas erhitzt. Man hält in die entweichenden Dämpfe einen mit fuchsinschweflicher Säure getränkten Filterpapierstreifen. Bei Gegenwart von Glycerin findet infolge Akroleinbildung Rotung des Papieres statt (s. a. S. 303).

E. Diastaforbehandlung.

Die mit Petrolather und Wasser behandelte Probe kann noch Restteile von Starke enthalten, die durch Behandeln mit Diastafor in Lösung gebracht werden können. Hinterher kocht man gründlich aus, trocknet, wägt und bestimmt in der ausgelaugten Probe nochmals den Aschengehalt. Die Asche kann besonders untersucht werden.

F. Spezial-Appreturen.

Außer den landläufigen Appretur- und Schlichtemitteln finden in jungerer Zeit noch Spezialprodukte in Appretur und Schlichterei Verwendung, z. B. solche auf Zellulose-Basis. Diese Behandlungen erschweren die Untersuchung natürlich erheblich und verlangen zum Teil besondere Untersuchungsmethoden (s. w. u.), teils mit Hilfe des Mikroskops.

Eine besondere Klasse von Textilerzeugnissen enthält außer den üblichen Appreturmitteln und Schlichten noch Imprägnierungsmittel. Zu solchen Erzeugnissen gehören u. a.: Zelt- und Segelstoffe, Ledertuche (Wachstuche), Regenmantelstoffe, Wagenplanen usw. Außer den in der allgemeinen Appretur vorkommenden Hilfsmitteln, werden diese vielfach noch besonders mit Firnissen, Kautschuk, Zellulosemassen u. a. m. imprägniert, mit Kupferoxydammoniak überzogen usw. Die Untersuchung dieser Imprägnierungen setzt besondere Spezialkenntnisse und Erfahrungen voraus und kann zweckmäßig eigentlich nur in einem entsprechenden Betriebe durchgeführt werden, wo zunächst einmal an einer ähnlichen Ware eigener Fabrikation die wichtigsten Operationen vorgenommen und die analytischen Daten ermittelt werden und dann erst an der fremden Ware die Vergleichsuntersuchungen ausgeführt werden. Zur Entfernung eines Firnisses z. B. werden beide Proben vergleichsweise mit einer Soda-Natronlösung (5% Soda + 1% Natronlauge 40° Bé) gründlich ausgekocht, um an beiden Proben den Abkochverlust zu ermitteln. Oder man vergleicht den Kautschukgehalt durch vergleichende Extraktionen mit Benzol od. a. Die gefundenen Werte geben alsdann Auskunft, ob und nach welcher Richtung bzw. in welchem Grade sich das Konkurrenzprodukt von der eigenen Ware unterscheidet.

Gesamtappretur auf der Baumwollfaser.

Nach CLIBBENS und GEAKE¹ verfährt man zweckmäßig wie folgt. Man extrahiert das Muster erst 1 Std. mit Chloroform, hängt an der Luft aus und wäscht dann gründlich aus, indem man die Probe abwechselnd 12mal in kochendem Wasser behandelt und mit der Hand auspreßt. Dann wird der Baumwollstoff in 0,5%ig Diastaforlösung od. dgl. bei 30facher Flotte von 50° C gebracht und in Abständen dreimal mit der Hand ausgewrungen. Zuletzt geht man noch einmal für 15 Min. auf die auf 70° C erhitzte Diastaforlösung zurück. Dann wird heiß unter starker Ausquetschung gewaschen und a) entweder bei 110° getrocknet (neben einer Originalprobe des Stoffes zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes) und gewogen oder b) an der Luft getrocknet, gewogen und auf lufttrockene Ware berechnet. Der Appretur- und Schlichtegehalt wird aus dem Gewichtsverlust der Probe berechnet, unter Berücksichtigung des Feuchtigkeitsgehaltes und des Verlustes von unappretierter Ware bei einem Blindversuch. Fehlt dieser Blindversuch, so wird im Mittel eine Korrektur von 3% in Anrechnung gebracht, die dem durchschnitt-

¹ CLIBBENS u. GEAKE: J. Text. Inst., 1931, S. 472.

lichen Verlust von unappretierter und ungeschlichteter Ware bei der vorbeschriebenen Behandlung entspricht.

Stärkebestimmung auf der Baumwollfaser.

FARGHER und LECOMBER¹ arbeiten wie folgt, indem sie die Stärke erst mit Schwefelsäure zu Glukose hydrolysieren und diese dann jodometrisch bestimmen. Etwa 2,5 g Baumwollstoff werden genau gewogen, in kleine Stücke geschnitten in einem 100 ccm-Erlenmeyerkolben mit kochendem Wasser übergossen und gut verrührt. Nach dem Erkalten setzt man 20 ccm 4fach n-Schwefelsäure zu und bringt für $2\frac{1}{2}$ Std in ein stark kochendes Wasserbad. Die ersten 3 Min. wird kraftig gerührt, dann wird der Kolben mit einem Steigerrohr versehen und sich selbst überlassen. Man läßt abkühlen, filtriert und wäscht den Stoff noch auf dem Filter mit 100 ccm kochendem Wasser gut nach. Das Filtrat wird mit 19 ccm 4fach n-Natronlauge unter Rühren versetzt und auf 250 ccm mit Wasser aufgefüllt. Die entstandene Glukose wird jodometrisch gemessen. 50 ccm der Losung (entsprechend 0,5 g der Probe) werden mit 25 ccm $\frac{1}{20}$ n-Jodlösung und mit so viel $\frac{1}{2}$ n-Natronlauge versetzt, wieviel 50 ccm der Losung nach besonderer Titration zur Neutralisation erfordern, außerdem mit 3 ccm in Überschuß. Die Natronlauge ist vorsichtig und unter dauerndem Umschwenken zuzusetzen. Nach 10 Min. langem Stehen bei 20° sauert man die Losung mit 1,6 ccm 4fach n-Schwefelsäure an und titriert den Jodüberschuß mit $\frac{1}{20}$ n-Thiosulfatlösung zurück. Diese Titration führt man zweckmäßig in einer 250 ccm-Glasstopselflasche aus. Wenn mehr als $\frac{3}{5}$ des anfangs zugesetzten Jods durch die Glukose verbraucht waren, muß die Bestimmung wiederholt werden, indem man nur 25 ccm der Stammlosung (entsprechend 0,25 g Originalprobe) verwendet. Wenn aber sehr wenig Jod verbraucht worden ist, verwendet man bei der Wiederholung der Titration 100 ccm der Stammlösung (entsprechend 1 g Stoff). Gleichzeitig ist ein Blindversuch mit reinem Baumwollstoff auszuführen und der Befund als Korrektur anzubringen. Je 1 ccm verbrauchte $\frac{1}{20}$ n-Jodlösung entspricht 0,00405 g reiner Stärke oder im Mittel 0,00417 g Handelsstärke. Soll auf absolut trockene Ware berechnet werden, so wird der Feuchtigkeitsgehalt des Stoffes gesondert bestimmt und berücksichtigt. Etwaige andere Appretur- und Schlichtemittel, welche Jod verbrauchen, werden nach diesem Verfahren als Stärke mitberechnet. Da nach den Versuchen der Autoren die Blindversuche mit reinem Baumwollstoff nach der Hydrolyse einen Jodverbrauch haben, der 3—5% Stärke entspricht, so ist die Zuverlässigkeit des Verfahrens von diesem Faktor abhängig.

Waschbeständige Appretur.

Ausrüstung auf Kunstharz- und Zellulose-Basis. In neuerer Zeit kennt man auch waschbeständige Appretur, die mit Spezialhilfsmitteln erzeugt werden kann. Sie wird meist mit Hilfe von Kunstharzerzeugnissen oder Zellulose-Produkten hergestellt. Zur Unterscheidung dieser beiden voneinander extrahiert man die Probe

¹ FARGHER u. LECOMBER: J. Text. Inst., 1931, S. 475.

mit Essigester. Kunstharz-Appretur löst sich, die Losung hinterläßt nach dem Verdampfen des Esters einen Rückstand, welcher zum Film ausgegossen werden kann. Aus der Beschaffenheit des Films lassen sich gewisse Rückschlüsse ziehen. Ist die Appretur dagegen in Essigester nicht löslich, bzw. hinterbleibt nach dem Verdampfen des Esters kein Rückstand, so ist zu schließen, daß die waschbestandige Appretur entweder mit Zelluloseathern oder mit zum Koagulieren gebrachttem Eiweiß oder mit Starke unter Verwendung von Fixierungsmitteln, welche die Stärke wasserunlöslich machen, hergestellt worden ist. Starke weist man durch die Jodreaktion, koaguliertes Eiweiß durch die Biuretreaktion od. dgl. nach, während Zelluloseather durch die Sorption von substantiven Farbstoffen, wie folgt, nachgewiesen werden kann.

Nachweis von Zelluloseathern auf der Faser. In der Schlichterei wird wasserlösliche Methylzellulose (Tylose), auch in der Druckerei als Verdickungsmittel (Colloresin) angewandt; ferner wird alkalilösliche Methylzellulose (z. B. Tylose 4S) als wasser- und waschbestandige Dauerappretur angewandt, insbesondere auf Baumwoll-, Zellwoll- und Kunstseidengeweben und -wirkwaren. Derartige Zelluloseäther lassen sich nach BRAUCKMEYER und BÜHL¹ in sehr einfacher Weise durch die Adsorption (Speicherung) von substantiven Farbstoffen nachweisen, selbst mit Hilfe ganz verdünnter Farblösungen. Da weder sonstige Schlichte- und Appreturmittel (Starke, Dextrin, Leim, Pflanzenschleim usw.), noch die in Frage kommenden Faserstoffe selbst bei normaler Temperatur, ohne Salzzusatz und in so kurzer Zeit eine nennenswerte Farbstoffaufnahme zeigen, so ist bei positivem Ausfall der Reaktion der Nachweis für Zelluloseäther als erbracht anzusehen.

Ausführung. Man bringt eine kleine Probe des Versuchsstückes auf den Objektträger, bedeckt mit einem Deckglaschen und setzt einen Tropfen verdünnter (etwa 0,05%ig.) Lösung eines substantiven Farbstoffes (z. B. Siriusblau G, 6 G, Diaminreinblau FF od. a.) hinzu. In Bruchteilen einer Min. nehmen die ungefärbten Methylzelluloseteilchen fast den gesamten Farbstoff auf und heben sich dadurch deutlich von der übrigen Faser ab. Man kann den Vorgang der Speicherung unter dem Mikroskop sehr schon beobachten, indem man einen Tropfen der Farbstofflösung an das Deckglas heranbringt und an der anderen Seite des Glaschens die Flüssigkeit mit Filterpapier absaugt. Bei dunkelgefärbtem Material wählt man natürlich einen Farbstoff, der im Ton von der Probenfärbung möglichst abweicht: So nimmt man bei blauer Färbung roten oder orangefarbenen Farbstoff für die Färbung der Methylzellulose. Auch makroskopisch läßt sich Tylose u. dgl. leicht nachweisen, indem man die mit Tylose appretierte Probe 2—3 Min. in einem kalten Bade einer 0,05%ig. Diaminblau FF-Lösung behandelt, spült und mit bloßem Auge die blaue Anfärbung der Tylose feststellt.

Ausrüstung auf Formaldehyd- und Formaldehyd-Harnstoff-Basis. Nach H. RATH² kann man diese beiden Ausrüstungen, wie folgt, unterscheiden. Die erstere, Formaldehyd-Ausrüstungen, mit Ausschluß von Harnstoff bzw. Thioharnstoff spaltet nur in saurer Abkochung Formaldehyd ab, während die zweite, Formaldehyd-Harnstoffausrüstung sowohl in saurer als auch alkalischer Kochflotte Formaldehyd abspaltet. Man kocht eine kleine Probe einige Minuten, in mit einigen Tropfen Schwefelsäure bzw. Natronlauge versetztem Wasser

¹ BRAUCKMEYER u. BÜHL: Melliand Textilber. 1938, S. 518.

² RATH, H.: Melliand Textilber. 1940, S. 175.

und prüft die abgekühlte Kochflotte (bei starken Färbungen das Destillat) mit Karbazolschwefelsäure (s. S. 303). Auch mit Formaldehyd nachbehandelte substantive Färbungen geben positive Formaldehydreaktion mit Karbazol; doch bleibt die Reaktion nach dem Abkochen der Färbung mit Hydrosulfit aus.

Ausrüstung auf Basis von Polymerisaten der Äthylenreihe (Polyakrylsäureestern, Polyvinylacetaten u. a. m.)¹. Die mit derartigen Produkten ausgerüstete Ware wird beim Färben mit Cellitoncehtgelb RR ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Std. bei etwa 70° färben, spülen und warm seifen) intensiv gelb gefärbt. Anders ausgerüstete Ware oder unbehandelte Ware wird erst ganz schwach gelblich und nach dem Spülen und warmen Seifen entfärbt.

Systematischer Untersuchungsgang nach HERBIG².

1. Prüfung auf Griff und Aussehen der Ware. Ein Stück wird zum Vergleich beiseite gelegt. Man trocknet im Wageglas bei 105° C bis zur Konstanz und wägt (= Feuchtigkeitsgehalt).

2. Ätherextraktion. Man extrahiert im Soxhletapparat, nötigenfalls auch nacheinander mit Benzol, Äther und Alkohol. Nach jeder Extraktion wird wieder bei 105° getrocknet und gewogen.

3. Der Ätherextrakt wird zweimal mit je 20 ccm 50%ig. Alkohol im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die verdünnte alkoholische Lösung wird angesäuert: Seifen ergeben infolge ausgeschiedener Fettsäure Trübung.

4. Man destilliert den Äther ab und prüft den Rückstand, soweit dies möglich, nach dem Gang der Fettanalyse (Schmelzpunkt, Verseifungszahl, Saurezahl, Unverseifbares, sulfurierte Öle u. a.).

5. Man behandelt ein frisches Warenmuster dreimal kalt je 10 Min. unter mechanischer Bearbeitung mit Wasser, vereiniget die Auszüge, läßt absetzen und engt die klare Lösung auf dem Wasserbade ein. Das Konzentrat prüft man mit Jod auf Dextrin usw. Der Bodensatz wird abgesaugt und für sich untersucht, auch mikroskopisch.

6. Man behandelt ein frisches Stück der Probe dreimal je $\frac{1}{2}$ Std. unter Ersatz des verdampfenden Wassers mit der 20fachen Menge heißen dest. Wassers, sammelt die Auszüge, läßt absetzen, gießt vom Bodensatz ab und saugt diesen ab. Man prüft Lösung und Bodensatz, auch die Asche des Bodensatzes.

7. Ist die Lösung zu 6 gefärbt, so sucht man diese in geeigneter Weise zu entfärben (Tierkohle, Chlorkalk, Hydrosulfit u. a. m.), um die Einzelreaktionen besser sichtbar zu machen.

8. Man engt die klare Flüssigkeit von 6 bzw. 7 auf dem Wasserbade auf ein kleines Vol. von etwa 50 ccm ein und führt Einzelreaktionen aus. Im besonderen sucht man mit größeren Mengen von Alkohol Niederschläge zu erzeugen, die gesondert geprüft werden.

9. Den Bodensatz von 6 prüft man mikroskopisch auf Starkemehl u. a.

10. Eiweiß auf tierischer Faser ist nicht direkt nachweisbar, da Wolle und Seide (auch Kasemfaser) die Eiweißreaktion liefern. Pflanzenfasern können auf Eiweiß bzw. auf Animalisierung direkt mit MILLONs Reagens oder ADAMKIEWICZs Reagens geprüft werden; auch kann die Biuretreaktion auf der Faser ausgeführt werden.

Ob koaguliertes oder lösliches Eiweiß vorliegt, wird dadurch entschieden, ob die Eiweißreaktion nur auf der Faser oder auch im Warmwasserauszug (35 bis 40° C) positiv ist. Im ersteren Falle liegt koaguliertes Eiweiß vor, im letzteren lösliches Eiweiß (es kann in diesem Falle aber auch daneben koaguliertes Eiweiß auf der Faser vorhanden sein). Auf der Faser wird die Eiweißreaktion ausgeführt, indem man die Faser z. B. mit MILLONs Reagens kocht (rosarote Färbung) oder mit ADAMKIEWICZ-Reagens erwärmt (rotviolette Färbung) oder die Biuretreaktion ausführt. Zu diesem Zwecke wird die Probe erst mit verdünnter Kupfersulfatlösung

¹ RATH, H.: Melliand Textilber. 1940, S. 175.

² HERBIG: Melliand Textilber. 1928, S. 59.

imprägniert, dann leicht ausgequetscht und mit wenigen Tropfen Natronlauge betraufelt (violette bis rotviolette Färbung). Etwaige Formaldehydbehandlung zum Unlöslichmachen des Eiweiß erkennt man, indem man den wasserigen Auszug auf Formaldehyd, z. B. mit Karbazol-Schwefelsäure, prüft (s. S. 303). Ist die Formaldehydprobe negativ, so kann auf Unlöslichmachen durch Erhitzen geschlossen werden.

Sonderuntersuchungen und Sonderreaktionen.

Anorganische Salze. Bei wasserlöslichen anorganischen Salzen ist der Zweck des Salzzusatzes maßgebend. Soll die Salzzappretur die Ware fullen, bzw. beschweren und den Griff in gewisser Weise beeinflussen, so dürften Kochsalz, Bittersalz, Glaubersalz, Chlormagnesium und Chlorkalzium den vorgedachten Zweck erfüllen. Hat eine wasserabstoßende Präparierung stattgefunden, so sind meist Aluminiumsalze (fettsaures Aluminium) in der Ware enthalten. Ist die Ware flammfest präpariert worden, was ein kleiner Brennversuch sofort zeigt, sind meist Ammoniumsalze vorhanden, auch wohl Wolframate. Desgleichen dient Wasserglas als Außenanstrich zur Erhöhung der Flammfestigkeit von leicht brennbaren Stoffen und bildet außerdem einen Ersatz für den teuren Leim, da es eine stark steifende Wirkung hat. Zinksalze (Sulfat und Chlorid) sind selten anzutreffen und können in geringsten Mengen zur Konservierung der Appreturmassen benutzt worden sein. Der größte Teil der anorganischen Salze ist wasserlöslich, dagegen alkoholunlöslich. In Alkohol löslich sind Chlormagnesium, Chlorkalzium und Chlorzink, die also von den meisten anorganischen Salzen durch Alkohol getrennt werden können. Von den wasserunlöslichen anorganischen Verbindungen spielen vor allem Chinaclay und Talk die Hauptrolle. Zur Mattierung (s. d. S. 305) gewisser Kunstseiden werden Bariumsulfat und auch Titanoxyd gebraucht, die, wie unter dem Mikroskop sichtbar wird, die Faser gleichmäßig und feinkörnig umhüllen oder durchdringen. Zur Erkennung von Titanoxyd eignet sich an Stelle der älteren Nachweise die Reaktion von WOBBE: Man schmilzt die Asche mit Kaliumpyrosulfat (evtl. Kaliumbisulfat), läßt die Asche erkalten, zieht mit 5 ccm 10%ig. Schwefelsäure aus, schüttelt mit 20 ccm Äther und setzt einen Tropfen Wasserstoff-superoxyd zu. Spuren Titanoxyd erzeugen intensive Gelbfärbung. Soweit die anorganischen Salze gluhbeständig sind, genügt eine Veraschung einer ausreichenden Probe zu deren Auffindung. Das Aussehen der Asche, ihre Löslichkeit in Wasser, die Reaktion gegen Lackmus, die Flammenfärbung sowie die Phosphorsalz- und Boraxperle (s. S. 284) bieten immer wichtige Anhaltspunkte für den Nachweis bestimmter Bestandteile. Spuren Eisen, Kalk, Mangan und Zink können direkt aus dem Gebrauchswasser herrühren, die zwei letztgenannten auch von der Zuleitung ins Gebrauchswasser gelangt sein. Zum Nachweis kleinster Mengen Mangan dienen außer der üblichen Reaktion mit Bleisuperoxyd oder Persulfat (s. S. 287) die Reaktionen von FEIGL (1) und von TILLMANN'S (2): 1. Man versetzt die Lösung mit verdünnter, wenig Soda enthaltender Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion, erwärmt zum Sieden, filtriert und betupft das Filter mit einem Tropfen Benzidiazetatlösung, wobei Mangan Blaufärbung ergibt; 2. man schüttelt die Lösung mit 0,1 g festem Kaliumperjodat, sauert mit drei Tropfen Essigsäure an und läßt

einige Kubikzentimeter frisch bereiteter 0,5%ig. Lösung von Tetramethyldiamidodiphenylmethan langsam zufließen, wobei Mangan Blaufärbung erzeugt. Gleich sicher sind auch Spuren von Kupfer durch die Reaktion von SCHÖNBEIN nachweisbar, wenn die übliche Ferrozyanidreaktion nicht genügt: Man betupft ein mit Guajakoltinktur und verdünnter Zyankaliumlösung getränktes Papier mit der zu untersuchenden Lösung, wobei Spuren Kupfer Blaufärbung liefern (s. a. Kupferspuren S. 336).

Säuren. Bei saurer oder alkalischer Reaktion des wasserigen Auszuges (s. a. Saure und Alkali auf der Faser S. 332) einer Ware ist mitunter die Ausführung der p_H -Messung ratsam. Anorganische freie Säuren geben gegenüber organischen Säuren mit sehr verdünnter Methylviolettlösung einen Umschlag nach Blau bis Blaugrün. Als Aviviersäuren werden oft Essig-, Ameisen-, Milch-, Zitronensäure u. a. angetroffen. Die beiden ersteren sind auf kochendem Wasserbade flüchtig, die beiden letzteren nicht. Die Milchsäure (s. a. u. Milchsäure) ist 1. durch das Kobaltlaktat, 2. durch die Guajakol- und Codeinreaktion und 3. durch die Jodoformreaktion charakterisiert: 1. Man versetzt die möglichst neutrale Lösung mit Kobaltazetatlösung auf dem Uhrglas, engt nötigenfalls ein und läßt zum Kristallisieren stehen. Bei Gegenwart von Milchsäure scheiden sich charakteristische feine, rötliche Kristallnadeln von Kobaltlaktat aus (Mikroskop). 2. Man erwärmt 0,2 ccm der eingeengten Lösung mit 2 ccm konz. Schwefelsäure und gibt nach dem Erkalten 1—2 Tropfen alkoholische 5%ig. Codeinlösung zu, wobei bichromatrote Färbung entsteht. 5%ig. alkoholische Guajakollösung ruft unter gleichen Bedingungen fuchsinrote Färbung hervor (noch bei 0,01 mg Milchsäure). 3. Man erhitzt die Lösung mit Schwefelsäure und Braunstein, wobei Azetaldehyd entsteht. Dieser wird durch Destillation in alkalische Jodlösung geleitet: Es entsteht ein gelber Niederschlag von Jodoform. Unterscheidung von Ameisen- und Essigsäure: Quecksilberoxyd wird von Essigsäure gelöst, von Ameisensäure dagegen reduziert. Erwärmt man eine alkalische Lösung von Ameisensäure mit Kaliumpermanganatlösung, so entsteht eine Ausscheidung von Braunstein. Essigsäure gibt die Reaktion nicht. Über die Differenzierung von Wein-, Oxal- und Zitronensäure s. u. Weinsäure S. 51.

Organische Klebe- und Verdickungsmittel. Diese lassen sich oft nur mit allergrößter Mühe ermitteln, insbesondere die Schleim- und Gummistoffe, von denen oft ganz geringe Zusätze genügen, um einer Ware den gewünschten Charakter zu verleihen. Weit einfacher gestaltet sich eine qualitative Trennung von Stärke, Glukose, Dextrin und Leim, auch wenn sie in nur geringen Mengen zugegen sind. Die Erkennung der Stärkeart auf dem appretierten Gewebe ist mikroskopisch allerdings kaum möglich. Dagegen erkennt man Dextrinzusatz zur Stärke durch die Reaktion mit verdünnter Jodlösung: Wenn der einfallende Jodtropfen die Flüssigkeit reinblau färbt, so ist Dextrin nicht zugegen; andernfalls tritt vorübergehend violettblaue Färbung auf. Genauer kann die Mischung nach der Trennung des Dextrins von der Stärke erkannt werden, indem man zuerst mit Hilfe von Tanninlösung alle Stärke flockig ausfällt und die Reaktion mit der klar abgesetzten tanninhaltigen Flüssigkeit ausführt. Ein paar Tropfen Jodlösung erzeugen bei Gegenwart von Dextrin eine

rotviolette Färbung, die auf Zusatz einer Spur von Starkelösung sofort Blaufärbung ergibt, indem das Jod zur Stärke abwandert. Ist viel Glukose und viel Dextrin in der Mischung vorhanden, so genügt die Reaktion mit FEHLINGScher Lösung nicht, da diese mit beiden Bestandteilen reagiert. Man entfernt dann erst die Glukose, indem man die Lösung zur Trockne dampft, die Glukose heiß mit Alkohol auszieht, den Alkohol verjagt und nun die Reaktion mit FEHLINGScher Lösung ausführt. Die positive Reaktion ist dann eindeutig, da Dextrin, auch in Reinsubstanz angewandt, kaum nennenswerte Mengen Glukose an Alkohol abgibt.

Leim wird durch die bekannte Tanninfällung und die Biuretreaktion erkannt; Spuren noch besser durch die Ammoniomolybdatreaktion: Man versetzt die Leimlösung mit Ammoniummolybdatlösung, wobei ein flockiger weißer Niederschlag entsteht, der beim Erwärmen teilweise verschwindet und beim Erkalten wieder auftritt. Sind störende Mengen Stärke zugegen, die die Lösung trüben, so ist die vorhergehende fermentative Verzuckerung der Stärke zu empfehlen, damit die Leimtrübung deutlicher wird. Auch bei ganz geringen Leimmengen tritt die Reaktion nach einiger Wartezeit ein.

Gummi- und Schleimstoffe. Für die genaue Bestimmung derselben gehört große Erfahrung. Die von MASSOT gegebene Anleitung ist heute noch maßgebend. Größere Starkemengen werden erst fermentativ verzuckert, die Lösung wird koliert und das Kolat nach Zugabe von Ammoniumchlorid mit großen Mengen Alkohol gefällt. Nach längerem Stehen scheiden sich gallertartige Klumpen und fadenförmige Gallerten ab, die viele Std. in der Schwebe bleiben und sich schlecht zu Boden setzen. Die weitere Untersuchung geschieht durch Einzelreaktionen mit Barytwasser, Kupfersulfat und Bleiessig (s. S. 212). Doch gehört gerade die Identifizierung dieser Schleimstoffe zu den schwierigsten Aufgaben der Appreturanalyse, besonders auf der Faser, wo meist nur ganz geringe Mengen faßbar sind und die mikroskopische Prüfung ganzlich versagt. Die Aufgabe wird allerdings dadurch erleichtert, daß zahlreiche Schleimstoffe praktisch kaum noch angewendet werden. Die wichtigsten sind heute das ergiebige und billige Carrageenmoos, das Johannisbrotmehl (und Präparate aus diesem) sowie für feinere Zwecke (besonders in der Seidenappretur) der teure Tragant. Das Carrageenmoos ist durch seinen hohen Aschengehalt von etwa 20% ausgezeichnet. Das arabische Gummi, das sich von den eigentlichen Schleimen durch seine Wasserlöslichkeit unterscheidet, reagiert deutlich sauer. Für das arabische Gummi kommen noch folgende Reaktionen in Betracht: 1. Benzidinreaktion. Eine Mischung von 2 ccm gesättigter alkoholischer Benzidinlösung mit 2 ccm 3%ig. Wasserstoffsperoxyd und mit 1—2 Tropfen Eisessig liefert mit Gummilösung eine deutliche und haltbare Blaufärbung. Statt alkoholischer Benzidinlösung kann man das Benzidin auch direkt in wenig Eisessig lösen und Wasserstoffsperoxyd zusetzen. 2. Guajakreaktion. Man gibt zur wässrigen Lösung 30 ccm einer 1%ig wässrigen Guajakollösung und einen Tropfen Wasserstoffsperoxyd. Bei Gegenwart von arabischem Gummi entsteht sofort Braunfärbung. 3. Pyramidonreaktion. Man versetzt 20 ccm der wässrigen Lösung mit 20 ccm 4%ig. Pyramidonlösung und 10 Tropfen Wasserstoffsperoxyd. Bei

mehr als 5% Gummi arabicum im Tragant farbt sich die Mischung in 5—20 Min. blauviolett. Nach dem Deutschen Arzneibuch prüft man Tragant auf Verfälschungen mit Gummi arabicum durch die Oxydase-reaktion; doch ist zu beachten, daß die Oxydase bei 125° C abstirbt und sich bei heiß gebegelten oder kalanderten Waren nicht mehr nachweisen läßt.

Weichmachungsmittel. Von diesen werden oft ganz geringe Mengen angewandt: Pflanzliche und tierische Fette und Öle, Wollfett, Paraffin, Mineralöl, Türkischrotol, Wachs, Glycerin und zahlreiche neuere Spezialhilfsmittel (s. u. Textilhilfsmittel). Ein großer Teil dieser Stoffe läßt sich mit geeigneten Lösungsmitteln von der Faser abziehen, doch reichen die Ausbeuten meist nicht hin, um eine genaue Identifizierung mit Hilfe der chemischen und physikalischen Kennzahlen durchzuführen. Aus dem Aggregatzustand (reinlig, halbfest, fest) lassen sich die ersten Schlüsse ziehen (Schmelzpunkt u. a. m.). Man berührt das Fett oder Öl mit einem heißen Platindraht, wobei man mitunter einen charakteristischen Geruch wahrnimmt (Harzöl, Leinol, Tran, Rubol, Wollfett u. a.) Möglichst wird weiter auf Verseifbarkeit geprüft. Kleine Fett- und Ölmengen, besonders Mineralöle, werden auch mit Hilfe der Quarzlampe erkannt. Durch Sonderreaktionen weist man Ruböl, Sesamol, Erdnußöl, Kottonol, Rizinusöl, Wollfett und die Kruziferenole nach (s. S. 145). Fraktioniertes Lösen gibt oft weitere Aufschlüsse: Rizinusöl ist von allen Ölen allein in Alkohol löslich, in Petroleumäther unlöslich. Zur weiteren Identifizierung des Rizinusöls bedient man sich heute der Sebazinsäurereaktion (s. S. 146), die schon mit 1—2 Tropfen sicher ausführbar ist. Neben dem Rizinusöl haben sich in letzter Zeit Triphenyl- und Trikresylphosphate bewahrt. Gehärtete Öle sind heute schwer als solche nachzuweisen, da sie heute nickelfrei hergestellt werden. Es bleibt nur die Kristallform der ausgezogenen Sterine oder der Schmelzpunkt der azetylierten Sterine als letzter Beweis für gehärtete Öle (s. S. 147). Da die Ausgangsole durch das Hydrieren in ihren Kennzahlen weitgehend verändert werden, sind letztere für die Frage nach der etwaigen Hartung wertlos. Tierische und pflanzliche Fette und Öle lassen sich durch Herstellung des Cholesterinazetates (bei tierischen) bzw. des Phytosterinazetates (Schmelzpunkt 117°) bei pflanzlichen Ölen nach der Digitonidmethode unterscheiden.

Glyzerinnachweis. Bei den geringen meist in Frage kommenden Mengen ist Glycerin oft schwierig nachzuweisen. Hat man den Stoff vorher schon mit Äther oder Petroläther extrahiert, so ist auch dieser Extrakt auf Glycerin zu prüfen, da diese Lösungsmittel auch Seife und Glycerin in kleinen Mengen lösen. Man schüttelt dann den Äther od. a. in einem Scheidetrichter mit Wasser aus, läßt den Auszug auf dem Wasserbade verdunsten und prüft diesen. Bei größeren Mengen Extrakt wird sich Glycerin schon als dickflüssige Substanz erkennen lassen, die nicht recht trocken will. Sonst extrahiert man den Stoff gleich mit Wasser, dampft den Auszug ein, nimmt meist mit etwas Wasser auf und erhitzt im Reagensglas mit einem Überschuß von Kaliumbisulfat vorsichtig über freier Flamme, wobei Überhitzung und Anbrennen der Gase vermieden werden sollen. Bei Gegenwart von Glycerin bildet sich das

Akrolein, das durch seinen charakteristischen, stechenden und zum Husten reizenden Geruch erkannt wird (nicht zu verwechseln mit dem brenzlichen Geruch mancher Dämpfe). Mikrochemisch läßt sich das Akrolein nach MASSOT und A. HERZOG wie folgt auch noch nach der Nitrophenylhydrazinmethode nachweisen. Legt man auf das Probeglas oder -kölbchen, in welchem die Erhitzung der Probe vorgenommen wird, ein Urglas, auf dessen Unterseite sich ein Tropfen wässriger Lösung von Paranitrophenylhydrazin befindet, so bilden sich bei Gegenwart von Akrolein orangefelbe, zu Sternen gruppierte Kristallnadeln. Weitere Glyzerinnachweise sind: 1. Das aus Glyzerin entwickelte Akrolein färbt Fuchsinchwefligsaure (Rosanilinsulfid) rot. 2. Das aus Glyzerin entwickelte Akrolein färbt NESSLERS Reagens braunlich (mit NESSLERS Reagens getränktes Filterpapier od. ä. über dem Entwicklungsgefaß halten). 3. Mit einer Spur Borax färbt Glyzerin die Bunsenflamme am Platindraht grün. 4. Mit Lackmus blau gefärbte Boraxlösung wird durch Glyzerin rot gefärbt.

Mitunter gelingt statt dessen besser die Farbreaktion des Akroleins mit Nitroprussid-Piperidin: Man fuhr das Glyzerin mit Kaliumbisulfat in Akrolein über, das mit einer Mischung von Nitroprussidnatrium- und Piperidinlösung eine enzianblaue Färbung liefert. Akrolein liefert auch mit NESSLERS Reagens (am besten auf Filterpapier) bräunliche Färbung oder Fällung. Die Überführung des Glyzerins in Tribenzoylglyzerin (s. w. u.) ist nur bei größeren Substanzmengen möglich. Glukose wird oft mit Glyzerin zusammen ausgezogen. Um das Glyzerin vorher abzuscheiden, dampft man die Lösung mit etwas Sand auf dem Wasserbade zur Trockne und zieht das Glyzerin mit Äther-Alkohol aus, wobei die Glukose ungelöst bleibt.

Quantitative Bestimmung von größeren Mengen Glyzerin in Textilwaren u. dgl. (nach SMITH)¹. Man extrahiert den Stoff 3 Std. im Soxhlet mit 95 %ig. Alkohol, kühlt den Extrakt ab, filtriert und dampft auf dem Wasserbade auf ein kleines Vol. von etwa 2 ccm ein. Den Rückstand schüttelt man mit 20 ccm warmer, sehr verdünnter Salzsäure, kühlt ab und filtriert (oder schüttelt mit Äther zur Entfernung etwaiger Fettstoffe aus). Nun erhitzt man mit geringem Sodaüberschuß zum Kochen, um etwa vorhandenes Zink zu entfernen. Wenn die gesamte freie Kohlensäure ausgetrieben ist, werden noch ein paar Tropfen 10%ig. Natronlauge zur Fällung von Magnesia zugesetzt. Man filtriert, neutralisiert sorgfältig mit Salzsäure und dampft auf etwa 5 ccm ein. (Wenn Zink und Magnesia nicht zugegen waren, wird die Lösung nach Entfernung der Fettstoffe direkt neutralisiert und eingedampft.) Der Rückstand wird mit 1 ccm Benzoylchlorid und 5 ccm 10%ig. Natronlauge sowie mit einem Tropfen Methylrot kraftig geschüttelt. Bei Gegenwart von Glyzerin bildet sich in alkalischer Lösung der schwerlösliche Glyzerin-Benzoylester. Sobald Rotfärbung des Methylrots eintritt, wird noch etwas Alkali tropfenweise bis zur Gelbfärbung zugesetzt und kraftig geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Das ölige Produkt wird auf einem kleinen Filterchen gesammelt, mit Wasser gewaschen und dann, ohne zu trocknen, mit 2 ccm kochendem Alkohol auf dem Filter übergossen und gelöst. Zunächst scheiden sich ölige Substanzen aus und darüber das Glyzerin-Benzooat in Nadeln und Büscheln. Diese werden gesammelt und gewogen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 73—75° C.

Konservierungsmittel. Zur Konservierung von Appreturmassen gegen Fäulnis, Garung und Schimmelbildung haben sich u. a. bewährt: Aktivin,

¹ SMITH: J. Text. Inst., Manchr. 1926, S. 187.

Borsaure, Formaldehyd, salizylsaures Natron, Zinksulfat. Bei Formaldehyd ist Vorsicht geboten, da seine Dämpfe nachträglich manche Färbungen deutlich verändern (s. S. 383). Phenole und Kresole haben einen übeln Geruch und scheiden sich aus der Appreturmasse leicht wieder aus. Zum Nachweis geringer Mengen Formaldehyd eignet sich die Resorzinprobe; Hauptbedingung dabei ist aber reinstes Resorzin und absolut klare Lösung: 5 ccm des Destillates versetzt man mit 2 mg reinsten Resorzins und unterschichtet vorsichtig mit 2 ccm konz. Schwefelsäure. Bei 0,5 mg Formaldehyd bildet sich an der Berührungsstelle ein aus weißen Flockchen bestehender Ring und darunter eine violette Zone. — Sehr scharf ist auch die alte Reaktion mit SCHIFFS Reagens (fuchsin-schweflige Säure), das sich durch Spuren Formaldehyd rot färbt: Man löst 0,2 g reinstes Fuchsin in 120 ccm heißem Wasser, gibt nach dem Abkühlen 2 g wasserfreies Natriumsulfit in 20 ccm Wasser sowie 2 ccm konz. Salzsäure zu, füllt mit Wasser auf 200 ccm auf und läßt bis zur Entfärbung stehen. — Von neueren Reaktionen auf Formaldehyd sei noch die äußerst empfindliche Reaktion von ALOY-VALDIGUÉ erwähnt: Man gibt zu 2 ccm konz. Schwefelsäure 2—3 Tropfen 1%ig. Kodeinlösung und einen Tropfen 1%ig. Uranylacetatlösung (oder weniger gut Ferriacetatlösung). Dieses Reagens wird durch die geringsten Spuren Formaldehyd (0,001 mg) blau gefärbt. — Zu einer 0,1%ig. Karbazol-lösung in konz. Schwefelsäure wird die auf Formaldehyd zu prüfende Lösung tropfenweise zugegeben. Formaldehyd färbt tiefblau, nach einigem Stehen scheidet sich ein blauer Niederschlag ab.

Auch die Prüfung auf **Knitterfest-Ausrüstung** von Kunstseiden läuft im wesentlichen auf eine Formaldehydprüfung hinaus, da die meisten Ausrüstungen dieser Art durch Einlagerung von formaldehydhaltigen Kunstharzen in die Faser hergestellt werden. Das Verfahren versagt natürlich bei aldehydfreier Ausrüstung sowie bei einem Material, das sonst schon Formaldehyd enthält (z. B. mit Formaldehyd nachbehandelt ist) oder Kaseinkunstseide enthält. Man spaltet die Kunstharze durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und prüft, wie oben angegeben, z. B. durch vorsichtiges Zusetzen einiger Tropfen der Abkochung zu Carbazol-Schwefelsäure. Ist die Abkochung dunkel gefärbt, so wird das Muster im Destillierkolben gekocht und die Prüfung mit dem Destillat ausgeführt.

Nachweis und Bestimmung von Borsäure in Textilwaren. Eine sehr empfindliche Probe auf Borsäure stellt die Grünfärbung der Flamme dar, die beim Einführen einer mit etwas Fluorkalzium und Schwefelsäure gemischten Substanzprobe am Platindraht oder am Magnesiastabchen auftritt. — Nach TROTMANN bestimmt man die Borsäure quantitativ wie folgt. Man befuchtet etwa 10 g des Musters zur Bindung etwa vorhandener freier Borsäure mit verdünnter Natronlauge und verkohlt das Muster vollständig in einem Platintiegel; ein Vergluhen zu weißer Asche soll aber nicht stattfinden. Der kohlige Rückstand wird mit Wasser ausgezogen, mit Salzsäure angesäuert und qualitativ mit Kurkumapapier auf Borsäure geprüft (feucht braunrot). Zur quantitativen Bestimmung der Borsäure wird die erhaltene salzsaure Lösung in ein 100 ccm-Kolbchen gebracht, mit 0,5 g Chlorkalzium versetzt, mit verdünnter Natronlauge bis zur Rosafärbung von Phenolphthalein neutralisiert und zur weiteren Bindung von Phosphorsäure u. dgl. mit 25 ccm Kalkwasser versetzt. Man füllt nun auf 100 ccm auf, mischt gut und filtriert. Ein aliquoter Teil des Filtrats wird mit $\frac{1}{10}$ n-Säure gegen Methylorange genau neutral gemacht und zur Vertreibung etwa vorhandener freier Kohlensäure (falls der Borax sodahaltig war) einige Min. gekocht. Jetzt kann die Lösung außer freier Borsäure keine sonstige freie Säure enthalten. Man läßt abkühlen, setzt $\frac{1}{2}$ Vol. gegen Phenolphthalein neutralisiertes Glycerin zu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge gegen Phenolphthalein (s. S. 76). S. a. u. Beizen auf der Faser (S. 285).

Nachweis und Bestimmung der Eulanisierung von Wolle.

Behandlung der Wolle mit „Eulan neu“ gegen Mottenfraß kann nach einer neueren Untersuchung von MECHEELS¹ auf verschiedene Weise nachgewiesen werden.

a) Eisenchloridmethode. Diese beruht darauf, daß Eulan neu mit wässriger Lösung von Eisenchlorid einen schmutzig blauen Niederschlag liefert, der in Amylacetat und Äthylacetat mit blauer Farbe löslich, in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform usw. dagegen unlöslich ist. Man arbeitet nach MECHEELS am besten mit einem alkalischen Aufschluß der Wolle, kann aber die Wolle auch sauer, mit Schwefelsäure, aufschließen. 1 g der eulanisierten Wolle (bzw. der Probewolle) schüttelt man in einer 300 ccm-Pulverflasche mit 150 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge im Thermostaten bei 40° C 1 Std. häufiger um, gießt dann die Lösung in einen Goochtiiegel über Glaswolle, wascht gründlich mit dest. Wasser, saugt scharf ab, sauert das Filtrat schwach mit Essigsäure an, dampft unter Verwendung eines Siedestabes auf 40 ccm ein, überführt die eingeeengte Lösung in einen Scheidetrichter, füllt mit dest. Wasser auf 50 ccm auf, schüttelt mit 30 ccm Amylacetat, trennt das Amylacetat ab, gießt es durch ein trockenes Filter, schüttelt das Filtrat mit 50 ccm dest. Wasser und versetzt schließlich tropfenweise mit einer 10%ig. Ferrichloridlösung. Bei Anwesenheit von geringen Mengen Eulan neu färbt sich das Amylacetat schon blau.

- Der quantitative Nachweis auf kolorimetrischem Wege geschieht mit Hilfe einer haltbaren Vergleichslösung von Siriusblau BRR, von dem 1 g zu 500 ccm gelöst wird. Folgende Verdünnungen dieser Stamm-lösung (1:500), die in verschlossenen Glasröhrchen aufbewahrt werden können, entsprechen dann nachfolgenden Eulanisierungen:

5 ccm	Siriuslösung +	4 ccm	Wasser	entsprechen	6%	Eulan v.	Gewicht d.	Wolle
5	„	„	+ 20 „	„	3%	„	„	„
5	„	„	+ 45 „	„	1,5%	„	„	„
1	„	„	+ 40 „	„	0,75%	„	„	„

Zur erstmaligen Einstellung der Vergleichslösungen verwendet man entsprechend eulanisierte Wolle, die mit den genannten Eulanmengen (0,75; 1,5; 3,0; 6,0% vom Gewicht der Wolle) unter Zusatz von 4% Schwefelsäure und 10% Glaubersalz im Flottenverhältnis 1:30 angesotten war.

b) Ninhydrinmethode. Das Ninhydrin (Triketohydrinden) der I.G. ist ein empfindliches Reagens auf Aminosäure, Peptone, Eiweiß u. dgl., mit denen es in wässriger Lösung blaue Färbungen liefert. Kocht man eulanisierte und nichteulanisierte Wolle mit dest. Wasser ab, so liefert die Abkochflotte der nichteulanisierten Wolle mit Ninhydrin positive Reaktion, d. h. sehr starke Blaufärbung (= Anwesenheit von Aminosäuren), die Flotte der eulanisierten Wolle dagegen negative Reaktion bzw. sehr schwache Blaufärbung. Zur Bindung der Schwefelsäure wird zweckmäßig etwas Pyridin zugegeben. Man verfährt dann nach MECHEELS in der Weise, daß man die zu untersuchende Wolle 15 Min. im etwaigen Flottenverhältnis von 1:60 kocht, die Wolle aus der

¹ MECHEELS: Melliand Textilber. 1935, S. 42.

Flotte entnimmt, die Flotte auf etwa $\frac{1}{8}$ des Vol. eindampft, 1 ccm des eingengtsten Bades im Probierröhr mit 2 Tropfen Ninhydrinlösung 1:20 versetzt, 40 Sek. kocht, 0,3 ccm Pyridin zusetzt, weitere 10 Sek. kocht und abkühlen läßt. Bei eulanisierter Wolle tritt nun keine oder nur äußerst schwache, bei nichteulanisierter Wolle sehr starke Blauviolett-färbung auf. Die Kochzeiten sind genau einzuhalten und Blindversuche mit bekanntem Material einzuschalten. Chromierte Wolle gibt nach MECHEELS in keinem Falle Blaufärbung, kann also auch auf diesem Wege von unchromierter unterschieden werden.

Mattierung der Kunstfasern.

Allgemeines. Mattierung oder Glanzminderung der Kunstfasern kann auf chemischem Wege bestenfalls nur dann nachgewiesen werden, wenn chemische Verfahren angewandt, vor allem, wenn chemische Substrate der Faser einverleibt worden sind, wenn also „eigentliche Mattierung“ vorliegt. Mechanisch verursachte Mattierung, wie Beeinflussung des Querschnittes, Faltung, Knitterung, Drehung, Titererniedrigung u. a. sind nur auf mikroskopischem Wege zu ermitteln. Aber das Mikroskop unterstützt naturgemäß auch jede chemische Prüfung außerordentlich.

Die eigentliche Mattierung ist entweder die wichtigere „Spinnmattierung“ (Einlagerung fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe während der Fadenbildung) oder die „Nachmattierung“ (Auflagerung fester und flüssiger Stoffe auf den fertigen Fäden). Obwohl in der Praxis nur eine beschränkte Zahl von Mattierungsverfahren festen Fuß gefaßt hat, so ist andererseits die Vielfältigkeit der Verfahren (gemessen an der Zahl der angemeldeten Schutzverfahren) fast unbegrenzt.

Nachstehend sollen nur die wichtigsten Mattierungsstoffe kurz angeführt werden, um aufzuzeigen, was unter Umständen bei der Untersuchung in Frage kommt. Im allgemeinen wird der Chemiker die Grundsätze der Untersuchung befolgen, die bereits bei der Untersuchung der Appretur etwas eingehender geschildert worden sind. Die Zuhilfenahme optischer Methoden (Lupe, Mikroskop) ist dabei immer anzuraten. Zum Nachweis mineralischer glühbestandiger Stoffe wird man gern die Faserasche verwenden; zum Nachweis wasserloslicher Körper den wasserigen Auszug; Fette, Öle u. dgl. sucht man im Ätherextrakt zu identifizieren; den Schwefel zieht man mit Schwefelkohlenstoff aus usw.¹.

Grobmattierungen, welche Fadentrübungen verursachen, erkennt man vielfach schon unter guter Lupe. Hierher gehören u. a.: Anklebung von Baumwollstaub und technischen Fasern, Einrührung von Holzfaserstoff und tierischen Sehnen in die Viskosemasse. Für Feinmattierungen verwendet man mit Vorliebe stark dispergierte Stoffe von extrem hohem oder extrem niedrigem Lichtbrechungsvermögen. Zur Anwendung gelangen sowohl feste als auch flüssige und gasförmige Stoffe. Nachstehend seien die wichtigsten genannt.

Für die Spinnmattierungen sind u. a. folgende Stoffe vorgeschlagen worden: Bariumsulfat, Titanoxyd, Aluminiumoxyd, Kaolin,

¹ Vgl. a. HERZOG, A.: Melliand Textilber. 1935, S. 829; 1938, S. 77.

Gips, Talk, Glasmehl, Asbest, Infusorienerde, Bimsstein, Metallseifen (Fettsäure in der Spinnlösung, Metallsalz im Fallbad), Zinn- und Antimonsalze, Schwefel in der unentschwefelten Viskosekunstseide (gegebenenfalls als Zusatz von in saurem Bade Schwefel abscheidenden Stoffen (wie Natriumsulfid oder Natriumthiosulfat), Wachse, feste Fette, fette Öle, Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Polyvinylverbindungen, Starke, Zucker, Stearate, flüchtige organische Lösungsmittel (die beim Verdampfen im Faden luft-erfüllte Hohlräume hinterlassen) u. a. m. Für die Nachmattierungen sind u. a. vorgeschlagen worden: Unlösliche Titan- und Bariumverbindungen, Gerbstoffe und Metallsalze, Thiozyanate und Metallsalze, Zinksulfid und andere Zinksalze, Kaolin, dampfförmiges Wasser (bei Azetatseide) usw.

Die Unterscheidung von spinnmattierter und nachmattierter Kunstseide gelingt am einfachsten¹, indem man mit schwarzem Stoff über das zu prüfende Stück reibt. Liegt Nachmattierung vor, so ist auf der Reibestelle ein feiner weißer Belag sichtbar, der sich von dem schwarzen Untergrund gut abhebt. Dies gilt natürlich für die weißen Oberflächen-Pigmentmattierungen.

Chemische Untersuchung auf Mattierungsstoffe². Lösungsversuch. Beim Lösen der Kunstseide oder der Zellwolle in warmer Rhodankalziumlösung (s. S. 270) im Reagensglase liefern die meisten mattierte Kunstfasern eine schwach trübe Lösung, während reine Kunstseiden und Zellwollen nahezu klare Lösungen (und beim Erkalten Gallerten) ergeben. Aus dem Grade der Trübung kann man ungefähr auf den Grad der Mattierung schließen. Hierbei werden vor allem mineralische und metalloxydische Mattierungen erfaßt.

Veraschung. Da der Aschengehalt nichtmattierter Kunstseide etwa 0,5% beträgt, so werden zugesetzte Mineralstoffe an dem erhöhten Aschengehalt erkannt. Mit Bariumsulfat und Titansalzen mattierte Kunstseiden können Aschengehalte von 2—5% aufweisen. Bei vorsichtiger Veraschung kann bei mikroskopischer Besichtigung der Asche im Auflicht auch erkannt werden, ob die Asche kristallin, amorph, gesintert oder geschmolzen ist.

Titanverbindungen. Etwa 10 der Probe werden im Platinschalen verascht. 1. Ein Teil der Asche wird längere Zeit in der Reduktionsflamme in der Phosphorsalzperle geschmolzen. Nach dem Erkalten der Perle wird wiederholt angewärmt, um ein Entglasen herbeizuführen. In der flach zusammengedrückten violetten Perle lassen sich mikroskopisch kleine Rhomboeder von Titannatriumphosphat, $Ti_2Na(PO_4)_3$, erkennen. Auch nach dem Lösen der Perle in heißem Wasser sind die charakteristischen Würfel gut sichtbar. 2. Ein Teil der Asche wird in der Achatreibschale mit der 3—5fachen Menge Kaliumbisulfat fein verrieben und in einem Platinlöffel verschmolzen. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit wenig Wasser verrieben. Hiermit werden folgende Reaktionen ausgeführt. a) Ein Tropfen der Probe und ein Tropfen 5%ig. wässriger Chromotropsäurelösung werden auf Filtrierpapier

¹ I. G., Musterkarte S. 5471 „Textilfaser-Prüfmethoden“.

² Vgl. a. HERZOG, A.: Melliand Textilber. 1935, S. 829; 1938, S. 77.

getupfelt. Titan liefert rosenrote bis braunrote Färbung. Durch Zusatz einer Spur von Zinnchlorür kann die Reaktion verschärft werden (K. A. HOFMANN). b) Ein Tropfen der Probe und ein Tropfen frisch bereiteter 10%ig Brenzkatechinlösung werden auf Filtrierpapier getupfelt. Titan liefert deutlich gelbroten Fleck. Überschüssige freie Saure und Eisensalze wirken störend. c) Ein Tropfen der mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuerten Lösung wird auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen 3%igem Wasserstoffsuperoxyd zusammengebracht. Titan liefert deutliche Gelbfärbung.

Bariumverbindungen Man verascht eine Probe, schließt die Asche am besten in einem Platinloffel mit Kalium-Natriumkarbonat auf, laugt die Schmelze mit wenig heißem Wasser aus und löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure. a) Am Platindraht stark gegluht, liefert Bariumchlorid grüne Flammenfärbung. b) Schwefelsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure fällt als schwer lösliches Salz Bariumsulfat oder -fluorsilikat

Kalziumsulfat, Magnesiumsilikat. Man schließt die Asche wie beim Bariumnachweis auf, löst in Salzsäure und fällt den Kalk mit Ammoniak und Ammonoxalat als Kalziumoxalat; das Magnesium wird nach dem Abfiltrieren des Kalkoxalates als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt.

Aluminiumsilikat. Außer den üblichen analytischen Nachweisen kann Tonerde wie folgt nachgewiesen werden. Man schließt mit Kaliumbisulfat in der Platinöse auf, löst die Schmelze in sehr wenig Wasser, bringt einen Tropfen der Lösung auf Alizarinpapier, rauchert über Ammoniak und erwärmt den Tüpfelfleck vorsichtig. Tonerde liefert Himbeerrotfärbung (Tonerdealizarat).

Zinnsalze. Man lost die Asche in konz. Salzsäure, dampft auf dem Objektträger ein, löst den Rückstand in wenig Wasser und setzt ein Spänchen Zink zu. Bei Gegenwart von Zinn findet Abscheidung von schwammartigem metallischem Zinn statt (Zinnbaum).

Antimonsalze. Man verrührt die Asche mit verdünnter Salzsäure auf Platinblech, erwärmt mäßig und trägt ein Stückchen Zink ein. Nach dem Abspülen zeigt sich ein schwarzer oder brauner Belag von metallischem Antimon auf dem Platinblech.

Kalkseife. Man erwärmt die Probe in einer 0,3%ig. Lösung von Nilblau etwa 10 Min. bei 60—70° und wäscht dann in fast kochendem Wasser aus. Kalkseife färbt sich dabei purpurfarbig bis blau und kraftiger an als die grünblauen kalkfreien Fasern.

Fette, Öle, Kohlenwasserstoffe usw. Man extrahiert etwa 5 bis 10 g der Probe mit rektifiziertem Petroleumäther vom Siedepunkt 70°. Nach dem Verdampfen des Petroläthers verbleiben gegebenenfalls zahlreiche ölige Tropfen auf dem Uhrglase zurück. Ähnlich kann die Faserprobe in konz. Schwefelsäure oder frischer Kuoxamlösung in Lösung gebracht werden; auf der Faseroberfläche werden dann ölige Tröpfchen sichtbar. Zur Unterscheidung von fetten Ölen und Mineralölen läßt man auf die Öltröpfchen Kalilauge-Ammoniak einwirken. Bei fetten Ölen setzt bald Verseifung ein, und die Tröpfchen werden trübe und schwacher lichtbrechend. Weiterhin kann bei fetten Ölen die

Glycerin-Akroleinreaktion ausgeführt werden, indem man durch Erhitzen der Öltröpfchen bzw. des daraus gewonnenen Glycerins mit Kaliumbisulfat Akrolein erzeugt, das an dem charakteristischen stechenden Geruch oder an seinen spezifischen Reaktionen erkannt wird (s. u. Glycerinnachweis in der Appretur S. 301).

Seife. Die völlig entfetteten Fasern werden in einer Porzellanschale mit verdünnter Schwefelsäure einige Zeit gekocht. Falls Seifen als Mattierungsmittel angewandt worden sind, werden auf der Oberfläche Fettäugen sichtbar, die von der Fettsäure herrühren, welche meist an Erdalkalien, Zinn, Zink, Aluminium od. ä. als Metallseife gebunden war.

Schwefel. Man schüttelt etwa 5 g der Probe in gut schließendem Gefäß mit 10—15 ccm reinstem Schwefelkohlenstoff durch. 6—8 ccm der Lösung, die nun den elementaren Schwefel der Probe in Lösung enthält, werden mit einem Tröpfchen metallischem Quecksilber gut durchgeschüttelt und evtl. dann noch weiter mit Jodazidlösung behandelt, wie dies bereits unter Schwefelnachweis in Viskose (s. S. 260) beschrieben ist.

Seidenschwerung.

Allgemeines. Die Erschwerung oder Charge wird in der Technik durch den Gewichtszuwachs, in Prozenten des lufttrockenen Rohgewichtes angegeben. 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 erschwerten Seide das Rohgewicht, so spricht man von einer Erschwerung über pari („u. 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% u. p. und 150% u. 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 im allgemeinen die im Rohseidenhandel als gesetzlich eingeführte Feuchtigkeit von 11 T. auf 100 T. absolut trockene Seide ein. Diese sog. „Reprise“ von 11 T. auf 100 T. Trockenseide entspricht einem Feuchtigkeitsgehalt von 9,91% (9,91 T. Feuchtigkeit in 100 T. normallufttrockener Seide).

Da der Bastgehalt einer zur Untersuchung gelangenden, erschwerten 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 $4\frac{1}{3}\%$. Ist die Herkunft nicht bekannt, so gibt man zweckmäßig die Grenzwerte, entsprechend 20 und 24% Bast, an. RISTENPART rechnet für Organzinsiden 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%.

Qualitative Prüfungen. Erschwerungsnachweis. Reine Naturseiden verbrennen unter vorübergehendem Zusammensintern zu halbgeschmolzenen, verkohlenden Kugelchen (s. a. S. 246) und liefern schließlich 0,5—1% flaumleichte weiße Asche, aber kein Aschenskelett. Erschwerte Seiden enthalten meist mehr oder weniger mineralische Bestandteile und hinterlassen dementsprechend beim Veraschen erhebliche

Aschenmengen. Dabei bleibt die äußere Struktur von Faden und Gewebe als Aschenskelett erhalten. Nur wenn die Seide organisch, z. B. mit Gerbstoff erschwert war, geht die Struktur, wie bei reinen Seiden, verloren und sind nur Spuren Asche enthalten. Desgleichen bei den früher angewandten Beschwerungen¹ der Seide mit Zucker, Leim und Eiweißstoffen. Über den Nachweis dieser organischen Stoffe s. S. 290ff. Bei Souple- und Cruseide ist Vorsicht geboten, da mit heißem Wasser etwas Seidenbast abgelöst werden kann, wodurch das Vorhandensein von Leim bzw. Eiweiß vorgetauscht werden konnte.

Farbe der Asche. Aus der Farbe der Asche lassen sich die ersten Schlüsse über die Art der Erschwerung ziehen. Reinweiße, schwere Asche von farbigen und weißen Seiden deutet auf Zinn-, Zinnphosphat-, Zinnphosphatsilikat-, Tonerdesilikat-Erschwerung u. dgl.; weiße Asche von schwarzen Seiden deutet auf Zinnphosphat-, Gerbstoff- und Zinnphosphat-Blauholz-Erschwerung. Gelbe bis braune Aschen deuten auf Eisengehalt, wobei hellere gelbliche Aschen Eisenbeize als Komponente (neben Zinnbeizen) zu enthalten pflegen, während rotbraune Aschen reine Eisen- bzw. Eisengerbstofferschwerungen anzeigen (s. a. Beizen auf der Faser S. 283ff.).

Mineralische Bestandteile. a) Bei weißer Asche schmilzt man die Asche 10 Min. im Nickel- oder Silbertiegel mit reinem Natrium-superoxyd (weniger gut mit Ätznatron), läßt erkalten, löst in heißem Wasser, säuert mit Salzsäure an und teilt die Lösung in 2 Teile. 1. In einem Teil der Lösung fällt man das Zinn mit Schwefelwasserstoff als gelbes Zinnsulfid. Man filtriert vom Zinnsulfid ab, dampft das Filtrat mit Salzsäure ein, filtriert nochmals, setzt Kalilauge in geringem Überschuß zu und versetzt die klare Lösung (sonst filtrieren) mit Ammoniumchlorid im Überschuß, wobei Tonerdehydrat als weißer, flockiger Niederschlag ausfällt. Im Filtrat von der Tonerde bestimmt man die Phosphorsäure nach bekanntem Verfahren (s. S. 72). 2. Den zweiten Teil der Lösung dampft man mehrmals mit Salzsäure in der Platinschale (weniger gut Porzellanschale) auf dem Wasserbade zur Trockne, erhitzt noch im Trockenschrank bei 105°, zieht den Rückstand mit Salzsäure aus und filtriert. Kieselsäure (von angewandtem Wasserglas hergehend) bleibt als farbloser, körniger bis sandiger Rückstand zurück.

Zum schnellen Einzelnachweis von Zinn kann man auch weiße oder farbige Seiden direkt mit Schwefelnatriumlösung auskochen und den Auszug mit Salzsäure ansäuern, wobei das Zinn als gelbes Zinnsulfid ausfällt. Bei schwarzen Seiden verfährt man in gleicher Weise, nur daß man statt der Seide die Asche derselben verwendet.

b) Bei gelber bis brauner Asche (Schwarzfärbungen). Man kocht die Asche kurze Zeit im Reagensglas mit konz. Salzsäure, verdünnt, filtriert vom Ungelosten ab und prüft das Filtrat z. B. mit Ferrozyankaliumlösung auf Eisen (Berlinerblaureaktion). Die Prüfung auf Berlinerblau geschieht mit der Originalprobe (s. S. 134 u. 288). Die

¹ Zur Unterscheidung von der unauswaschbaren, chemisch gebundenen Erschwerung der Seide bezeichnet man die kunstliche, auswaschbare Gewichtsvermehrung der Baumwolle und in der Appretur usw. als Beschwerung, auch die mechanische Beschwerung der Seide mit Zucker, Leim usw.

Prüfung auf Zinn geschieht wie bei weißen Aschen (s. o.). Bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff entsteht in seltenen Fällen (Souple-schwarz) ein schwarzer Niederschlag von Bleisulfid (von einer Bleierschwerung herrührend). Zinnsulfid läßt sich in solchen Fällen vom Bleisulfid durch Aufkochen mit Schwefelnatriumlösung trennen, in welcher Bleisulfid unloslich ist. Die filtrierte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, wobei das Zinn als gelbes Sulfid wieder ausfällt.

Blauholzerschwerung. Blauholzextrakt dient nicht nur als Farbstoff, sondern auch als Erschwerung (s. u. Blauholz, S. 233). Er wird in einfacher Weise durch Behandlung mit heißer verdünnter Schwefelsäure erkannt, wobei eine tiefblutrote bis gelbrote Farblosung entsteht, die auf Zusatz von Alkali nach Violett umschlägt (s. a. Farbstoffe auf der Faser w. u.). Mit Alkohol läßt sich Blauholzextrakt von der Seide nicht abziehen, wohl aber ein großer Teil von Teerfarbstoffen, die oft zum Schonen der Blauholzfarbung verwendet werden.

Katechu- und Blauholzerschwerung (Monopolschwarz) unterscheidet LEY wie folgt. Man zieht die Seide mit 10% ig. Salzsäure 1 Std. kalt ab, versetzt den Säureauszug sofort (nicht stehenlassen!) mit dem doppelten Vol. 8% ig. essigsaurer Tonerde, kocht auf und setzt auf 10 ccm der Lösung 10 Tropfen 15% ig. Eisenchloridlösung zu. War für die Erschwerung im wesentlichen Katechu verwendet worden und Blauholz nur zum Überfärben, so bleibt das Gemisch gelb. War dagegen nicht mit Katechu, sondern im wesentlichen mit Blauholzextrakt erschwert, so wird das Gemisch grün. In Grenzfallen (Katechu- und Blauholzerschwerung) ist die Unterscheidung nach diesem Verfahren unsicher. Man hilft sich dann mit Gegenproben bekannter Herstellung oder verfährt nach RISTENPART: Wenn man die Seide mit Salzsäure und hinterher mit Kalilauge (s. Abziehverfahren, S. 315) abzieht, so werden Katechuseiden braun, während Blauholzseiden nahezu farblos werden. Größere Mengen Katechu kann man auch nach STIASNY nachweisen, indem man den Kaliauszug der Seide mit Salzsäure versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst ist, dann die Lösung aufkocht, klar filtriert, mit einigen Tropfen Formaldehyd versetzt und aufkocht. Bei Gegenwart von erheblichen Mengen von Katechu entsteht eine Trübung oder ein flockiger Niederschlag; andernfalls bleibt die Lösung klar; kleine beim Abkühlen entstehende Flöckchen lösen sich beim Aufkochen wieder. WEYRICH¹ verfährt ähnlich zur Unterscheidung von Monopolschwarz- und Eisengerbstoff-Erschwerung. Die Seide wird erst 1 Std. in kalte 10% ig. Salzsäure eingelegt, gespult und dann 5 Min. in kalte n-Kalilauge eingelegt. Ein Teil des Kaliauszuges wird mit Salzsäure angesäuert und der entstandene schwarzviolette Niederschlag mit konz. Salzsäure zu einer roten Flüssigkeit gelöst. Diese wird aufgeköcht, filtriert und das Filtrat nach STIASNY (s. o.) mit Formaldehyd behandelt. Eisengerbstofferschwerung gibt im Gegensatz zu Monopolschwerung keine Fällung.

Dons-, Persan- und Pinksouples unterscheidet LEY in folgender Weise. Donsouple glimmt beim Anzünden langsam weiter und hinterläßt eine leichte rotbraune Asche. Persansouple glüht nur schwach weiter und hinterläßt eine feste Asche, die infolge ihres Zinngehaltes nur hellgelb gefärbt ist. Pinksouple gibt beim Verbrennen eine reinweiße Asche.

Bestimmung der Erschwerungshöhe. Für die Bestimmung der Gesamterschwerung, d. h. Höhe der Erschwerung oder Charge, kommen im wesentlichen drei Grundverfahren in Betracht: a) Die Stickstoffmethode, bei der aus dem Stickstoffgehalt der erschweren Seide der Fibroingehalt und hieraus die Erschwerung berechnet wird. b) Die Abziehmethode, bei denen die gesamte Erschwerung von der Seide abgezogen und aus dem zurückbleibenden Fibroin die Erschwerung berechnet wird. c) Die Aschenmethode, bei der aus dem Aschengehalt unter Zuhilfenahme eines empirisch ermittelten Faktors die Erschwerung ermittelt wird. Absolute Genauigkeit wird bei keiner

¹ WEYRICH: Farb.-Ztg. 1915, S. 317; Chemiker-Ztg. Rep. 1916, S. 86.

dieser Methoden erreicht, da mit einigen unbekanntem Faktoren operiert wird (Bastgehalt, Stickstoffgehalt des Fibroins, Feuchtigkeit). Genauigkeiten bis zu 5% sind als gut, solche bis 10% als technisch ausreichend zu bezeichnen.

Bei Strangerschwerung sind Kette und Schuß eines Gewebes gesondert zu untersuchen, da sie meist verschieden hoch erschwert werden; bei Stücker schwerung kann das Gewebe direkt der Untersuchung unterworfen werden.

Berechnung der Erschwerung. Der Stickstoffgehalt der lufttrockenen Seide, mit 5,455 multipliziert, ergibt den Gehalt an absolut trockenem Fibroin (f). Fibroin (f) + Serizin (s) = absolut trockene Rohseide (r). $r + 11\% =$ lufttrockene Rohseide (R). Betragt die Einwaage 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 bzw. 0,05 g-Einheiten 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 wurden also 18 g wiegen oder der Titer der Rohseide betragt = 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.

(In Färbungen jeder Art.)

Die Stickstoffmethode ist für Erschwerungen jeder Art, Farbig- und Schwarzfärbungen, geeignet. Sie erfordert jedoch Übung und mehr Zeitaufwand als die Abziehmethode. Man ist deshalb von diesem Verfahren in letzter Zeit immer mehr abgegangen.

Der Stickstoffgehalt des reinen, absolut trockenen Seidenfibroins wird in der Literatur verschieden angegeben (17,4—18,9%). Bisher wurde er fast allgemein nach STEIGER und GRUNBERG² zu 18,33% angenommen. SISLEY befürwortet die Annahme von 18,4%. Auf Grund dieser Zahl sind auch die STEIGER-GRUNBERG'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. wasserfreiem Fibroin entspricht. Nach neueren Untersuchungen kann dieser Stickstoffgehalt aber nicht immer als sichere Grundlage dienen, insbesondere nicht bei Kreppstoffen. Bei Kreppseiden fand WELTZIEN³ im Mittel nur 17,7% Stickstoff. Durch die Unsicherheit dieses Umrechnungsfaktors, dann auch durch

¹ Näheres s. HEERMANN u. HERZOG: Mikroskopische und mechanisch-technische Textiluntersuchungen.

² STEIGER u. GRUNBERG: Qualitativer und quantitativer Nachweis der Seidenchargen. Zurich 1897.

³ WELTZIEN: Melland Textilber. 1927, S. 157.

die sonstigen Umrechnungen leidet die Genauigkeit des Stickstoffverfahrens mitunter nicht unerheblich. Für genaue Bestimmungen muß auch der Feuchtigkeitsgehalt der erschwerten Seiden bestimmt werden, um den Stickstoffgehalt auf absolut trockenes Fibroin berechnen zu können. Ferner ist bei der Stickstoffmethode jeglicher Fremdstickstoff (von Farbstoffen, Ammoniumsalzen, 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. erschwerten Seide werden genau abgewogen und zunächst vom Fremdstickstoff befreit.

Entfernung des Fremdstickstoffs. a) Trinatriumphosphatverfahren nach SISLEY. Man kocht die Seide erst 10 Min. in 25%ig. Essigsäure (nur bei mit Formaldehyd behandelter Seide erforderlich), spult, behandelt 10 Min. bei 50° C mit 3%ig. Trinatriumphosphatlösung (nur bei schwarzer Seide mit Berlinerblaugrund erforderlich), spult wieder und kocht mehrmals im Seifen-Soda-Bade (3% Seife + 0,2% Soda) ab, reinigt gründlich und trocknet. b) Sodaverfahren nach TROTMAN. Man kocht das abgewogene Muster 30 Min. mit 1%iger Sodaauslösung ab. Bei Gegenwart von Berlinerblau wiederholt man diese Behandlung, bis kein Ferrozyannatrium in der Lösung mehr nachweisbar ist (Ansäuern der Sodaauslösung mit Salzsäure und Zusatz von einigen Tropfen Ferrichloridlösung; bei Gegenwart von Berlinerblau auf der Faser findet Blaufärbung oder Ausfällung von Berlinerblau statt). Dann wäscht man mit heißem Wasser, behandelt 30 Min. bei 60° C mit 1%ig. Salzsäure, wäscht und trocknet. c) Kaliumoxalatverfahren. Man entfernt das Berlinerblau durch Abkochen des Musters mit verdünnter Kaliumbioxalatlösung, wäscht mit heißem Wasser und trocknet. d) Natronverfahren (zugleich Entfernung von Seidenbast). Berlinerblau wird durch Behandlung des Musters mit kalter n-Kalilauge entfernt. Doch ist hier Vorsicht geboten, da leicht etwas Faser mit abgelöst werden kann. RISTENPART empfiehlt eine 5 Min. lange Behandlung mit kalter n-Kalilauge, um zugleich etwaigen Seidenbast zu entfernen. Dies Verfahren eignet sich also in erster Linie für berlinerblaugrundierte Soupléseide.

Entfernung von Seidenbast. Außer nach dem Natronverfahren (s. o. unter d) kann der Seidenbast auch durch Abkochen mit Seifenlösung entfernt und bestimmt werden. Man wägt ein lufttrockenes Muster ab, trocknet und bestimmt den Feuchtigkeitsgehalt. Dann kocht man etwa 1 g des Musters 60—75 Min. mit 600 ccm einer 2—3%ig. Lösung von Marseiller Seife, wäscht dreimal mit heißem dest. Wasser, trocknet bei 105° und wägt. Der Gewichtsverlust entspricht dem Gehalt an Serzin oder Seidenbast (außer den etwa gesondert zu bestimmenden wasser-, ather- usw. löslichen Anteilen).

Das nun folgende Aufschließen oder Kjeldahlisieren der so vom Fremdstickstoff befreiten und vorbereiteten, wieder getrockneten Probe geschieht in einem der zahlreichen KJELDAHL-Apparate unter gut wirkendem Abzug². Man verwendet entweder einen kleineren Aufschlußkolben aus gutem Jenenser Glas und fällt 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 konz. Schwefelsäure, 10 g Kaliumsulfat und etwa 0,5 g entwässertes Kupfervitriol, b) nach STEIGER und GRUNBERG am besten konz. Schwefelsäure, etwas Kaliumpermanganat und entwässertes Kupfervitriol, c) nach dem allgemeinen Verfahren Schwefelphosphorsäure und etwas metallisches Quecksilber oder d) 25 ccm konz. Schwefelsäure und 0,1 g Selen (evtl. mit weiterem Zusatz von 0,5 g entwässertem Kupfersulfat), 2—3 Std. erhitzt. 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

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 Aufsatzrohren, die nicht ganz dicht zu schließen brauchen, mit der Saugpumpe.

Losung wird gegebenenfalls in einen mit 300—400 ccm Wasser versehenen Destillationskolben von etwa 1 l übertragen, zur Ausfällung des Quecksilbers mit 10 ccm einer 4%ig. Kaliumsulfidlösung versetzt und unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln mit Atznatron (etwa 50 ccm einer konz. 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 lastige Stoßen beim Destillieren schützt man sich in bekannter Weise durch Zugabe von Bimsstein, Platindraht od. a. Nach beendeter Destillation wird die Vorlage (Lackmus als Indikator) mit n- bis $\frac{1}{5}$ n-Lauge zurücktitriert. Der Umschlag ist scharfer, wenn man mit Lauge übersättigt und mit Saure zurücktitriert. Je 1 ccm verbrauchter n-Schwefelsäure = 0,01401 g Stickstoff = 0,07642 g wasserfreies Fibroin.

Beispiel für die Berechnung. Einwaage: 1,000 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% u. p. $\left(\frac{1 - 0,5354}{0,5354} \times 100 \right)$.

Zur Vermeidung jedesmaliger Berechnung arbeiteten STEIGER und GRUNBERG 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 dazwischen liegende 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% u. p.	79,8% u. 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% u. p.	3,4% „ „	5,75%	130,1% „ „	118,4% „ „
12,0 %	10,1% „ „	4,6% u. 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% „ „

2. Bestimmung der Erschwerung nach der Flußsäure-Abziehmethode. (In weißen und farbigen Seiden.)

Nach dem Verfahren von MULLER und ZELL¹ arbeitet man mit kleinen Abänderungen von HEERMANN und FREDERKING² am schnellsten wie folgt.

¹ MULLER u. ZELL: Textil- u. Farb.-Ztg. 1903, S. 131, 197, 203.

² HEERMANN u. FREDERKING: Zur Bestimmung der Seidenschwerung. Chemiker-Ztg. 1915, S. 149.

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 2%ig. Flußsäure auf ein kochendes Wasserbad gebracht¹. Nach häufigerem Umrühren mit einem Platin- oder Kupferdraht wird nach 15 Min. vom Dampfbad genommen, die Seide nochmals kurze Zeit kalt mit frischer 2%ig. Flußsäure behandelt, gut gespült und durch ein feines Kupfer- oder Platinsieb filtriert. Schließlich wird bis zur Gewichtskonstanz bei 105—110° getrocknet und im Wageglas gewogen (= wasserfreies Fibroin, *f*). Die übliche 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, entschwertten Seide in Abzug gebracht werden. Liegt Souple oder Ecu vor, so wird nach der Säurebehandlung noch entbastet (s. o. u. Entfernung des Fremdstickstoffs) werden.

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):

$$\begin{aligned} \text{Bei 18\% Bast} &= \frac{7387,4}{f} - 100, \\ \text{„ 20\% „} &= \frac{7207,2}{f} - 100, \\ \text{„ 22\% „} &= \frac{7027,0}{f} - 100, \\ \text{„ 24\% „} &= \frac{6846,8}{f} - 100. \end{aligned}$$

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% u. p.	242,34% u. p.	35%	105,92% u. p.	95,62% u. p.
21%	243,20% „ „	226,04% „ „	36%	100,20% „ „	90,19% „ „
22%	227,60% „ „	211,22% „ „	37%	94,79% „ „	85,05% „ „
23%	213,36% „ „	197,69% „ „	38%	89,66% „ „	80,18% „ „
24%	200,30% „ „	185,28% „ „	39%	84,80% „ „	75,56% „ „
25%	188,29% „ „	173,87% „ „	40%	80,18% „ „	71,17% „ „
26%	177,20% „ „	163,34% „ „	41%	75,79% „ „	67,00% „ „
27%	166,93% „ „	153,59% „ „	42%	71,60% „ „	63,02% „ „
28%	157,40% „ „	144,53% „ „	43%	67,61% „ „	59,23% „ „
29%	148,52% „ „	136,10% „ „	44%	63,80% „ „	55,61% „ „
30%	140,24% „ „	128,23% „ „	45%	60,16% „ „	52,15% „ „
31%	132,49% „ „	120,86% „ „	46%	56,68% „ „	48,84% „ „
32%	125,23% „ „	113,96% „ „	47%	53,34% „ „	45,68% „ „
33%	118,40% „ „	107,48% „ „	48%	50,15% „ „	42,64% „ „
34%	111,98% „ „	101,38% „ „	49%	47,09% „ „	39,73% „ „

¹ MULLER und ZELL arbeiten mit kalter 2%ig. Flußsäure; auch RIS (s. WELTZIEN: a. a. O.) arbeitet kalt, aber mit etwa 7—8%ig. Flußsäure.

Fortsetzung der Tabelle.

Gehalt an wasserfreiem Fibrom	Erschwerung bei 20% Bast	Erschwerung bei 24% Bast	Gehalt an wasserfreiem Fibrom	Erschwerung bei 20% Bast	Erschwerung bei 24% Bast
50%	44,14% u. p.	36,94% u. p.	71%	1,51% u. p.	3,57% u. p.
51%	41,32% „ „	34,25% „ „	72%	0,10% „ „	4,91% „ „
52%	38,60% „ „	31,67% „ „	73%	1,27% u. p.	6,21% „ „
53%	35,98% „ „	29,18% „ „	74%	2,61% „ „	7,48% „ „
54%	33,47% „ „	26,79% „ „	75%	3,90% „ „	8,71% „ „
55%	31,04% „ „	24,49% „ „	76%	5,17% „ „	9,91% „ „
56%	28,70% „ „	22,26% „ „	77%	6,40% „ „	11,08% „ „
57%	26,44% „ „	20,12% „ „	78%	7,60% „ „	12,22% „ „
58%	24,26% „ „	18,05% „ „	79%	8,77% „ „	13,33% „ „
59%	22,16% „ „	16,05% „ „	80%	9,91% „ „	14,41% „ „
60%	20,12% „ „	14,11% „ „	81%	11,02% „ „	15,47% „ „
61%	18,15% „ „	12,24% „ „	82%	12,11% „ „	16,50% „ „
62%	16,25% „ „	10,43% „ „	83%	13,17% „ „	17,51% „ „
63%	14,40% „ „	8,68% „ „	84%	14,20% „ „	18,49% „ „
64%	12,61% „ „	6,98% „ „	85%	15,21% „ „	19,45% „ „
65%	10,88% „ „	5,34% „ „	86%	16,20% „ „	20,39% „ „
66%	9,20% „ „	3,74% „ „	87%	17,16% „ „	21,30% „ „
67%	7,57% „ „	2,19% „ „	88%	18,10% „ „	22,20% „ „
68%	5,99% „ „	0,69% „ „	89%	19,02% „ „	23,07% „ „
69%	4,45% „ „	0,77% u. p.	90%	19,92% „ „	23,92% „ „
70%	2,96% „ „	2,19% „ „			

Zur Vermeidung jedesmaliger Berechnung bedient man sich zweckmäßig vorstehender Tabelle¹, die für 20 und 24% Bast und 11% Feuchtigkeitszuschlag aus dem gefundenen Gehalt an wasserfreiem Fibrom die jeweilige Erschwerung unmittelbar abzulesen gestattet.

3. Bestimmung der Erschwerung nach der Salzsäure-Kali-Abziehmethode.

(In schwarz gefärbten Seiden.)

Das Verfahren von RISTENPART² 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 gelingt, z. B. bei Seiden, die Metazinnsäure auf der Faser enthalten (alte Färbungen, Rohpinkfärbungen). Durch eine nachträgliche Aschenbestimmung der entschwertten 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 10%ig 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

¹ Nach HEERMANN u. FREDERKING a. a. O.

² RISTENPART: Farb.-Ztg. 1907, S. 273, 294; 1908, S. 34, 53; 1909, S. 126.

ganz hell geworden ist. Zur Vermeidung von Faserverlust werden die Auszüge und die Waschwässer stets durch ein feines Kupferdrahtgewebe filtriert (SISLEY naht die Seidenprobe bei ähnlichen Untersuchungen in ein feines Batistsäckchen ein, was jedoch viel umständlicher und meist überflüssig ist). Zuletzt wird besonders gründlich gespult und gewässert, das Alkali mit etwas Essigsäure abgestumpft, wieder gewaschen, bei 105—110° bis zur Konstanz getrocknet und im Wageglas 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 reine Fibroin darstellende, entschwerte Seide erscheint bei starker Katechuererschwerung braungelb, bei Monopolschwarz (ohne Katechu) fast farblos und wird nach dem Wagen 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% u. p. mit einer Rohpinke und vier Cuit-Pinken erschwerte und schwarz gefarbte Seide alterer Färbung (also stark Metazinnsäure 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 lufttrockene. Bei 20% Bast entspricht diese Menge Fibroin $0,8432 + 0,2108 = 1,054$ g lufttrockene Rohseide. Hieraus berechnet sich die Erschwerung zu 208,5% u. p. (gegenüber einer tatsächlichen Erschwerung von 205% u. p.): $\frac{(3,2515 - 1,054) 100}{1,054}$

Übereinstimmung vorzüglich.

4. Aschenmethode (für koulourte Seiden).

Die Aschenmethode genießt im allgemeinen kein großes Vertrauen, weil sie mit einem unkontrollierbaren Faktor (1,2) arbeitet. Nach den Untersuchungen von WELTZIEN¹ 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 Erschwerungshohen. WELTZIEN betont noch, daß bei den Untersuchungen von Kreppseiden ein Abkochverlust von 30% zugrunde zu legen ist, während man sonst bei den übrigen Seiden nur 20—25% Abkochverlust (Bastgehalt) einzusetzen pflegt.

Ausführung. Man verascht, je nach der Höhe der Erschwerung, etwa 0,3—1 g der lufttrockenen, erschwerten Seide (Einwaage = p), bis

¹ WELTZIEN: Seide 1927, S. 28, 64; Melliand Textilber. 1927, S. 157.

die Asche möglichst reinweiß geworden ist und wagt die erhaltene Aschenmenge (= a). Manche Seiden liefern unter dem Bunsenbrenner keine weißen Aschen von konstantem Gewicht. Solche erschweren Seiden verbrennt man am besten im Rosetiegel unter Einleitung von Sauerstoff. In der Regel hat man dann in 20—30 Min. schneeweiße Asche von konstantem Gewicht. Die Aschenmenge, mit dem Faktor 1,2 multipliziert und von der Einwaage abgezogen, ergibt die Menge des reinen, unerschweren, lufttrockenen Fibroins: $p - 1,2 a =$ reines, lufttrockenes Fibroin (unerschwerter, entbasteter Seide). Hieraus wird die Erschwerungshöhe, wie S. 311 angegeben, berechnet, indem zunächst aus dem reinen, lufttrockenen Fibroin 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 Einwaage entsprechende Menge lufttrockene Rohseide (= R). Die Erschwerung berechnet sich dann, wie üblich, nach der Formel:

$$\text{Erschwerung in Prozent des Rohgewichtes} = \frac{p - R}{R} \times 100.$$

Die unmittelbare Berechnung der Charge aus dem Aschengehalt, lediglich durch Multiplikation des Aschengehaltes mit einem feststehenden Faktor (1,2 oder 1,28), ist unzulässig.

Quantitative Einzelbestimmungen der Erschwerung. Die Bestimmung der Einzelbestandteile einer Erschwerung beschränkt sich meist auf die mineralischen Anteile einer Charge, während die organischen Stoffe (Blauholzextrakt, Gerbstoff) notigenfalls aus der Differenz bestimmt werden. Man geht in der Regel derart vor, daß man erst den Aschengehalt ermittelt, dann die Asche für sich quantitativ untersucht und schließlich auf Prozente der Originalprobe umrechnet. Man kann beispielsweise folgende Wege einschlagen.

1. Man verascht quantitativ eine größere Probe der Seide und schließt etwa 0,5 g der Asche durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd im Silber- oder Nickeltiegel in 10 Min. auf, läßt erkalten, löst die Schmelze in Wasser, säuert das Filtrat mit Salzsäure nicht zu stark an, filtriert notigenfalls und reduziert etwa vorhandene Eisenoxydsalze (Gelbfärbung) mit wenig Schwefligsäure, um die Ausscheidung von Schwefel bei der nachfolgenden Schwefelwasserstoffbehandlung zu vermeiden. Nun fällt man das Zinn in einem aliquoten Teil (a) der Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als gelbes Zinnsulfid und bestimmt das Zinn als Zinnoxid (s. S. 108). Im Filtrat bestimmt man die Tonerde, indem man erst einen geringen Überschuß von Kalilauge zusetzt und dann (notigenfalls nach Filtration der unklaren Lösung) Ammoniumchlorid im Überschuß zugibt, wobei die Tonerde als weißer, flockiger Niederschlag ausfällt. Man filtriert, gluht und wagt als Tonerde (Al_2O_3). Im Filtrat von der Tonerde bestimmt man die Phosphorsäure (s. S. 72). Einen anderen aliquoten Teil (b) der Lösung dampft man mehrmals mit Salzsäure in der Platinschale (weniger gut Porzellanschale) auf dem Wasserbade zur Trockne, erhitzt noch im Trockenschrank bei 105° , zieht den Rückstand mit starker Salzsäure aus und filtriert. Von Wasserglas herrührende Kieselsäure bleibt hierbei als farbloser, körniger bis

sandiger Rückstand zurück. Dieser kann im Platintiegel mit Flußsäure auf Reinheit geprüft werden.

Kieselsäure kann auch annähernd bestimmt werden, indem man eine genau abgewogene (1) Probe der Asche erst mit konz. Schwefelsäure abraucht, gluht, nochmals wägt (2) und nun den Glührückstand mit Schwefelsäure und Flußsäure im Platintiegel abraucht, wobei sich die gesamte Kieselsäure als Siliziumfluorid verflüchtigt. Man gluht wieder bis zur Konstanz, wägt (3), stellt die Differenz der Wägungen (2) und (3) fest und berechnet den Flußsäureverbrauch auf die angewandte Aschenmenge (1) und schließlich auf die angewandte Seidenmenge.

Der Gehalt an Berlinerblau wird ermittelt, indem man eine gewogene Probe der Seide mit 10%ig. Schwefelsäure und 0,1 g reinem Kupfervitriol destilliert und das Destillat mit der sich gebildeten Blausäure in eine Vorlage mit Natronlauge leitet. Das blausäure Natron wird mit $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung titriert und das Ergebnis auf Berlinerblau verrechnet.

2. SCHOTTE¹ empfiehlt folgenden systematischen Gang für die Bestimmung von Zinn, Kieselsäure und Phosphorsäure in erschwerten Seiden. Man trocknet etwa 1 g der Seide über Phosphorperoxyd im Vakuum bei 80° C, zerschneidet die Probe in kleine Stücke und versetzt sie im 150 ccm-Langhalskolben mit 10 ccm konz. Salpetersäure und 10 ccm konz. Schwefelsäure. Der Kolben wird über freier Flamme erhitzt, bis die Salpetersäure verdampft ist und die Schwefelsäure kraftig raucht. Nun gibt man 0,1 g Ammoniumsulfat zu und erwärmt 10 Min, um den größten Teil der Nitrosylschwefelsäure zu zerstören. Man schließt den abgekühlten Kolben an die von BILTZ² angegebene Destillationsapparatur an und destilliert das Zinntetrachlorid bei 140—180° unter Zutropfen von 100 ccm Salzsäure-Bromwasserstoffsäure (3:1) und unter Einleiten von Kohlensäure in etwa 1 Std. in eine Vorlage ab. Nach beendeter Destillation läßt man abkühlen und spült das Gasleitungsrohr innen und außen sowie das Thermometer in den Destillierkolben ab. Die im Kolben verbliebene Kieselsäure wird auf ein quantitatives Filter gebracht und mit heißem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat mit der gesamten Phosphorsäure wird zum Sieden erhitzt und mit so viel Oxinmolybdat versetzt, bis eine kraftige Abscheidung von Oxin-Molybdansäure-Phosphat zu beobachten ist, wozu etwa 50 ccm erforderlich sind.

Das Oxin-Molybdansäure-Phosphat scheidet sich sofort grobkristallinisch aus und wird nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit auf den SCHOTTschen Glasfiltertiegel IG4 filtriert. Man wäscht mit verdünnter Essigsäure nach, trocknet bei 110° im Trockenschrank und wägt. Der empirisch ermittelte Faktor zur Berechnung von P₂O₅ wurde zu 0,0334 gefunden.

Herstellung der Oxinlösung. Man verdünnt 50 ccm konz. Salzsäure in einem 500 ccm-Kolben mit 25 ccm Wasser, setzt (unter Nachspülen mit 10 ccm Wasser) 100 ccm 12%ig. Ammonmolybdatlösung und weiter 1,5 g Oxin³ (= 8-Oxychnolin), in 5 ccm konz. Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 50 ccm verdünnt, unter Nachspülen mit 15 ccm Wasser, zu. Eine im Laufe von Tagen sich bildende Trübung wird durch Filtration entfernt. 25 ccm dieser Lösung fallen 15 mg P₂O₅ sicher aus, wenn nicht zu viel Säure in der Phosphatlösung enthalten ist.

¹ SCHOTTE: Z. angew. Chem. 1932, S. 598. — S. a. WELTZIEN u. SCHOTTE: Mh. f. Seide u. Kunstseide 1933, S. 199.

² BILTZ: Z. anal. Chem. 1930, S. 82. — S. a. abgeänderte Apparatur von WELTZIEN u. SCHOTTE: a. a. O.

³ Zu beziehen von der Vanillinfabrik, Hamburg-Billbrook.

Das Filter mit der Kieselsäure (s. o.) wird im Platintiegel naß verascht, wobei der Rückstand in 10—15 Min weiß ist. Da die Kieselsäure bei allen Versuchen maximal nur 2 mg Fremdstoffe (meist weniger) enthielt, so ist eine Reinheitsprüfung der Kieselsäure durch Flußsäure nur in besonderen Fällen notwendig.

Die Bestimmung des Zinns im Destillat wird mit Schwefelwasserstoff (nach dem Abstumpfen der überschüssigen Säure mit Ammoniak) durchgeführt. Soll das Zinn titrimetrisch ermittelt werden, so reduziert man das Destillat am besten bei einem Vol von 250 ccm mit Eisenfeilen (*Ferrum reductum*) in der Siedehitze. Zu beachten ist hierbei, daß bei Verwendung von $\frac{1}{10}$ n-Bromatlösung direkt auf Blaufärbung titriert werden muß. Bei Benutzung von Jodlösung wird am besten nach Zugabe eines Jodüberschusses mit Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Farbstoffbestimmungen auf der Faser.

Allgemeines.

Die Farbstoffbestimmungen auf der Faser gehören mit den Appreturbestimmungen zu den schwierigeren Untersuchungen des Koloristen, weil hierzu eine besondere Geschicklichkeit im Experimentieren, große Übung und weitreichende Spezialkenntnisse der technischen Zusammenhänge und Praxis gehören. Der ungeübte Nichtfachmann wird deshalb allzuleicht an den zahlreichen Klippen dieses Gebietes Schiffbruch leiden. So kommt es, daß diese Prüfungen ureigenstes Gebiet der Farbenfabriken und koloristischen Betriebe geblieben sind, obwohl die Literatur die bestmöglichen Anleitungen gibt¹.

Erschwerende Momente bei der Untersuchung sind u. a. folgende. Durch Neuerscheinungen auf dem Farbstoffmarkte bleibt das Gebiet dauernd im Fluß und ist so nie abgeschlossen. Die Farbstoffe des Handels sind vielfach Mischungen und liefern oft einander verwischende Reaktionen. Die Farbubergänge bei den Reaktionen sind oft nur verschwommen und nicht ausreichend charakterisiert. Viele Farbstoffe zeigen Doppelcharakter, gehören mehreren Farbstoffgruppen an und erschweren eine eindeutige Erkennung. Viele Farbstoffe weichen von der Norm ihrer Gruppenangehörigen ab, bilden Ausnahmen in den Reaktionen und Echtheitseigenschaften. Die Färbungen der Praxis sind meist mit Farbstoffmischungen hergestellt. Vorhandene Fremdstoffe auf der Faser führen leicht irre. Viele Färbungen sind zum Schonen u. a. mit anderen Farbstoffen übersetzt oder bilden Kombinationsfärbungen usw.

Bei der Schwierigkeit, die verwendeten Farbstoffe genau zu bestimmen, begnügt man sich deshalb meist damit, nur die Farbstoffgruppen zu ermitteln und auf die wissenschaftlichen Namen der Farbstoffindividua zu verzichten. Die Frage des Praktikers lautet: „Wie stelle ich eine gegebene Färbung mit den gegebenen Echtheitseigenschaften am einfachsten und preiswertesten her?“ Wenn die Untersuchung nun die Farbstoffgruppen ermittelt hat, so hat es der geübte

¹ Von den wichtigsten Sonderwerken seien hier nur erwähnt: GREEN: *Analysis of Dystuffs*, 3. Aufl. 1920. — RUGGLI: *Praktikum der Färberei und Farbstoffanalyse*, 1925. — ZANKER-RETTBERG: *Erkennung und Prüfung von Färbungen*, 1925. — HOLSBOER-LANZER: *Practisch Kleurstof-onderzoek op de vezel*. Holland 1934. — Vor allem das neueste Werk von ZUHLKE: *Analyse von Färbungen*, 1937. Hier auch gute Literaturzusammenstellung.

Kolorist in der Hand, die Färbung sachgemäß herzustellen. Aus diesen Gründen sind die früheren Verfahren meist verlassen, die Farbstoffe nach ihren Einzelreaktionen mit verschiedenen Chemikalien zu identifizieren. Diese werden heute mehr als Hilfsreaktionen gewertet. Im Rahmen dieses Buches können auch nur die Grundlinien der Farbstoffbestimmungen skizziert werden. Für genaue Prüfungen wird empfohlen, einen Spezialleitfaden zu Rate zu ziehen.

Vorbereitungen, Vorprüfungen und Erläuterungen.

Vor der eigentlichen Farbstoffbestimmung stellt man die Faserart des Musters fest, bei Geweben in Kette und Schuß; nötigenfalls wird auch das Garn aufgedreht und ermittelt, ob es aus einheitlichem Material besteht. Diese Kenntnis der Faser ist für den Praktiker sehr wichtig, weil dies die Untersuchung erleichtert, auch manche Farbstoffgruppen von vornherein ausschließt. Weiterhin entappretiert man die Probe gründlich in der üblichen Art (Entfettung, Entappretierung usw.), da die Appretur unter Umständen auf Irrwege führen kann. Auch hier kann ein Zerlegen in Kette und Schuß geboten erscheinen.

Bei der Behandlung der Probe, meist im Reagensglase, soll in möglichst kurzer Flotte gearbeitet werden, um die Farbreaktionen bei hellen Färbungen noch wahrnehmen zu können. Doch soll das Muster auch frei in der Flotte zirkulieren. Zu langes Kochen ist zu vermeiden, da viele Reaktionen rucklaufig sind. Für jede neue Reaktion ist frisches Fasermaterial zu nehmen. Der Sicherheit halber sind die Reaktionen möglichst zu wiederholen, möglichst auch an Standardmustern auszuführen. Es soll immer in der gleichen Konzentration gearbeitet werden. Man nimmt etwa 1 qcm Stoff oder die entsprechende Menge Garn und verwendet 1—2 ccm Reagens.

Als Vorprüfung kann auch eine Prüfung auf vorhandene Beizen, metallische und organische, vorgenommen werden, da dies viel Arbeit ersparen kann.

Nachstehend wird für die pflanzlichen Faserstoffe der Kurze wegen nur Bw. (Baumwolle), für die tierischen Fasern nur Wo. (Wolle) angegeben. Farbstoffe und Färbungen werden mit „F.“ abgekürzt.

Hauptanwendungsgebiete für die wichtigsten Farbstoffgruppen. Basische F.: Die meisten Faserstoffe, teils ohne, teils mit Beize; auch Zeugdruck. Substantive F.: Alle Faserstoffe, auch im Zeugdruck. Saure-F.: Meist Wo., auch Holzfasern, Stroh, Asbest usw. Beizen-F.: Bw., Wo., auch im Zeugdruck. Türkischrot nur auf Bw., Blauholz fast nur auf Naturseide, Zeugdruck heute kaum. Schwefel-F.: Bw., Zellulosekunstfasern, wenig Seide und Zeugdruck. Indigo: Meist Bw., auch im Zeugdruck. Kupon-F.: Bw., Wo., Zellulosekunstfasern, evtl. Azetatseide. Unlösliche Azofarbstoffe: Die Eisfarben sind meist durch die Naphthole verdrängt, Bw., Zeugdruck (Rapidogen-F. u. a.), Naturseide. Anilinschwarz (Diphenylschwarz): Bw., Halbseide, Zeugdruck. Blauholz: In großen Mengen nur Naturseide. Mineral-F.: Berlinerblau, Chromgelb und -orange, Khaki, Rostgelb, Manganbister. Meist auf Bw., Berlinerblau als Untergrund für Blauholz-Schwärzschwarz auf Naturseide, im Zeugdruck vereinzelt.

Methodische Kenn-Reaktionen.

Die Reaktionen sind nicht immer eindeutig, sondern mitunter nur bei positivem, mitunter bei negativem Ausfall beweisend. Man gewöhne

sich daran, stets verschiedene typische Reaktionen zu ermitteln und sich nicht auf eine einzige zu verlassen. Man vergesse nicht, daß es überall Ausnahmen gibt, weswegen man sich bei wichtigen Untersuchungen an ein Spezialhilfsbuch halten sollte.

1. Abziehprobe. Unter „Abziehen“ hat man hier das Ausziehen oder Extrahieren des unveränderten Farbstoffes zu verstehen, im Gegensatz zur „Entfärbung“ durch Oxydations- oder Reduktionsmittel, wobei der Farbstoff eine Veränderung erleidet oder ganz zerstört werden soll. Die Abziehmöglichkeit einer Färbung durch bestimmte Mittel ist ebenso charakteristisch, wie auch das Wiederauffärben des abgezogenen Farbstoffes auf bestimmte Fasern und gewisse Reaktionen des abgezogenen Farbstoffes, z. B. Fällungen usw. Zwecks erschöpfenden Abziehens zieht man eine Färbung wiederholt ab, bis das Lösungsmittel farblos bleibt und vereinigt die Abzüge.

Man zieht z. B. ab mit verdünntem Ammoniak 1:100 bis 1:10, evtl. mit Alkoholzusatz, ferner mit 1—5%ig. Ameisen- oder Essigsäure, mit 96%ig. oder 50%ig. Alkohol, auch angesäuert, mit Pyridin (s. Pyridinprobe), mit Paraffin (s. Paraffinprobe) usw. In der Regel erwärmt man langsam und kocht kurze Zeit, 1—2 Min. Bei der Waschprobe (s. d.), bei der Hydrosulfitprobe u. a. wird oft länger erwärmt, bis zu 1 Std.

Im allgemeinen werden die sog. „unechten“ Farbstoffe abgezogen, während die „echten“ Farbstoffe meist nicht abgezogen werden. Zu letzteren gehören die Schwefel-, Beizen-, Indigo-, Küpen-, Naphthol-F. usw. Bei der Abziehprobe werden pflanzliche Fasern etwa 1 Min. mit Ammoniak 1:100 gekocht. Hierbei werden Säurefarbstoffe abgezogen. Dann wird ein frisches Muster auf Bw. $\frac{1}{4}$ Min. mit Kochsalz-Natronlauge gekocht, gut ausgedrückt und mit Ameisensäure 1:100 gekocht. Hierbei werden basische F. abgezogen. Tierische Fasern kocht man 2mal je 1 Min. mit 5%ig. Essigsäure. Es werden vor allem abgezogen: basische F. Weiter werden die Wollfärbungen 2mal je 1 Min. mit wasserigem alkoholischem Ammoniak 1:100 zusammen mit gebleichter merzerisierter Baumwolle gekocht. Bei Säure-F. wird die Lösung gefärbt, die Bw. bleibt ungefärbt.

2. Waschprobe (nach ZÄNKER-RETTBERG). Man kocht die Probe längere Zeit (bis zu 1 Std.) zusammen mit wenig weißem Material, Baumwolle und Wolle (möglichst mit dem Muster verflochten) in Seifen-Sodalösung (5 g Seife und 3 g Soda im Liter) und beobachtet, ob und wie stark die Färbung auf das Weiß, Baumwolle und Wolle, übergeht.

a) Durch substantive F. wird die Baumwolle mehr oder weniger angeblutet bzw. angefärbt. Man bestätigt den Befund durch weitere Reaktionen. b) Durch basische F. wird die Wolle angefärbt. Man bestätigt den Befund durch weitere Reaktionen. Ganz waschecht sind u. a.: Türkischrot, Küpenfarbstoffe, Naphthole; dann folgen: Beizen-, Schwefel-, Eisfarben usw. Auch nachbehandelte substantive F. sind zum Teil sehr waschecht. Unecht sind vor allem die basischen und sauren F., desgleichen die substantiven, sofern sie nicht nachbehandelt sind. Basischer Aufsatz wird am besten nach der Benzolprobe nachgewiesen (s. u. basische F.).

3. Paraffinprobe (nach ZÄNKER-RETTBERG). Man schmilzt und erwärmt ein bohnengroßes Stück Paraffin bis zum Aufsteigen schwacher Dampfe, entfernt die Flamme und wirft ein Stückchen des Musters in das Paraffin. Anfärbung des heißen Paraffins tritt bald ein, und zwar bei Vorhandensein von: Indigo-, Kupaen-, Naphthol-F. Alkalische Hydro-sulfitlösung reduziert Indigo- und Kupaen-F. vorübergehend; Indigo sublimiert (s. Sublimationsprobe), Kupaen-F. sublimieren nicht. Naphthol- und Eis-F. sublimieren nicht und werden durch alkalische Hydro-sulfitlösung dauernd (mitunter sehr schwer und nur partiell) reduziert. Von den echten F. nicht abgezogen werden: Schwefel-, Alizarin-, Anthrazen-, Mineral-F., Anilinschwarz, Blauholzschwarz, Katechubraun. Schwefel-F. geben positive Schwefelwasserstoffreaktion (s. d.); über Anilinschwarz und Blauholzschwarz s. w. u.

4. Pyridinprobe (nach ZÜHLKE). Man kocht das Muster 1—2 Min. im Reagensglas a) mit unverdünntem Pyridin, b) mit verdünntem, etwa 20—50%ig. Pyridin. Es treten dann folgende Fälle ein.

A. a und b bleiben ungefärbt oder nur schwach angefärbt. Es liegt dann auf keinen Fall ein substantiver F. vor, auch keine Naphthol- und oft keine Kupaen-F. vor. Eine Ausnahme bildet nachgechlortes Primulin, das die Lösung nur schwach anfärbt.

B. b färbt erheblich stärker an als a; meist wird die Färbung ganz abgezogen. a bleibt meist ungefärbt. Dann liegt ein substantiver F. vor, auch Diazo- und Kupplungs-F. Ausnahmen bilden: Blauholzschwarz und einige Beizenfarbstoffe, welche b schwach anfärben. Basische Übersetzung kann irreführen und ist gegebenenfalls vorher zu entfernen.

C. a wird stark angefärbt, Farbstoff meist abgezogen; b färbt wenig oder kaum an. Es liegt in diesem Falle kein substantiver F. vor. Dagegen können vorliegen: Kupaen-, Naphthol- und Beizen-F. Mitunter sind a und b anders gefärbt als das Muster, ergeben aber beim Ansauern den ursprünglichen Ton der Färbung. Schwefel-F. werden meist von a und b nicht abgezogen; mitunter von b deutlich. Viele Säure-F. werden durch b abgezogen. Naphthole auf Kunstseide werden manchmal kaum abgezogen.

5. Chlorprobe. Man arbeitet mit einer immer gleich starken Natrium- oder Kalzium-Hypochloritlösung, wobei die Konzentration weniger wichtig ist als die stets gleichmäßige Zusammensetzung. Es wird bei Zimmertemperatur eine erheblich stärkere Chlorlösung zur Einwirkung gebracht als bei den Echtheitsbestimmungen (s. d.). In der Regel wählt man Losungen von 7—8 g/l akt. Chlor.

a) Kalziumhypochloritlösung von 7—8 g/l akt. Chlor. An Stelle des zersetzlichen und in seiner Zusammensetzung schwankenden technischen Chlorkalks verwendet man zweckmäßig das reine Kalksalz Perchlaron von guter Haltbarkeit und gleichmäßiger Zusammensetzung (s. u. Chlorechtheit). Das Perchlaron der I.G. hat einen Gehalt von 72—75% akt. Chlor. Hiervon teigt man 10 g in einem Porzellanmörser mit wenig Wasser gut an und verdünnt dann auf 100 ccm. Die Lösung ist vor dem Gebrauch gut durchzuschütteln und in einer braunen Flasche im dunkeln aufzubewahren. Doch ist die Lösung nicht von großer Haltbarkeit, so daß häufig frische Losung hergestellt werden muß.

b) Natriumhypochloritlösung, von 7—8 g/l akt. Chlor. Man verwendet am einfachsten die Natronbleichlauge des Handels (s. d.) mit 150—160 g/l akt. Chlor. Hiervon verdünnt man 5 ccm zu 100 ccm.

Die gut genetzte und wieder ausgedrückte Probe wird mit 5 ccm der Chlorlösung übergossen, die Lösung mit 2—3 Tropfen Salzsäure angesäuert, gut durchgeschüttelt oder durchgerührt und stengelassen, wobei Geschwindigkeit und Art der Entfärbung bzw. Farbänderung beobachtet werden.

Gute bis sehr gute Chlorechtheit zeigen in der Regel: Kúpen-F., Indigosole (Indigo selbst wird langsam grün, dann entfärbt), einzelne Schwefel-F. (z. B. Indokarbone), Naphthol-F., Pararot, Anilinoxidations-schwarz wird braun bis rotbraun, einige substantive Gelbs, einige basische F., Mineralfarben.

Schlechte Chlorechtheit zeigen: Basische, substantive, Saure-, Schwefel-, Beizen-, Saurechromierungs-F. und Türkischrot.

6. Schwefelwasserstoffprobe. Die Faser ist zunächst von Fremdstoffen gut zu befreien, da sie schwefelhaltige Substanzen (z. B. Katanol, Hydro-sulfit, Thiosulfat, Bisulfit u. a.) enthalten konnte, die Schwefel-F. vor-zutauschen vermögen. Man kocht zu diesem Zwecke ein etwas größeres Muster 1—2 Min. mit Seife und Soda gut ab, spült gut, kocht mit verdünnter Salzsäure 1:20 ab und prüft das feuchte Muster mit Bleipapier auf Schwefelwasserstoff. Dann preßt man die Salzsäure ab, versetzt mit Zinnchlorür-Salzsäure, läßt in das Reagensglas einen z. B. in einen Korkstopfen eingelassenen und dann angefeuchteten Bleipapierstreifen in das Reagensglas hineinragen (oder bedeckt das Glas mit Filterpapier, das mit Bleiazetatlösung betupft ist) und erwärmt sehr vorsichtig. Bei Schwefel-F. ist diese Reaktion positiv, d. h. das Bleipapier wird braun bis schwarz gefärbt. Bisweilen ist die Reaktion nach ZÜHLKE auch bei Kúpen-F. beobachtet worden; auch bei schwefelhaltiger Viskosekunst-faser, doch immer nur schwach, so daß ein Verkennen der Schwefel-F. kaum in Frage kommt.

7. Sublimationsprobe. Man extrahiert nach ZÜHLKE die Probe mit kochendem Anilin, entfernt das Stoffmuster, dampft das Anilin ab, bedeckt den Tiegel mit einem Porzellandeckel und erwärmt den Trocken-rückstand über kleiner Sparflamme. Bei positiver Reaktion schlagen sich die Dämpfe des sublimierenden Farbstoffes an dem Deckel nieder. Sehr starke Sublimation zeigt sich schon beim Auflegen einer brennenden Probe auf kaltes Porzellan, wobei sich auf dem Porzellan blaues Sublimat niederschlägt. Auch beim Verdampfen des Anilins durch Auftreten farbiger Dämpfe oder durch Sublimation vom ursprünglichen Muster lassen sich sublimierende F. erkennen. Nur der positive Ausfall der Reaktion ist beweisend. Der Hauptvertreter der sublimierenden F. ist der Indigo und seine direkten Abkömmlinge. Ferner sublimieren einige Naphthol AS-Färbungen.

8. Hydrosulfit- oder Reduktionsprobe. Die Reduzierbarkeit einer Färbung ist äußerst charakteristisch und schon von GREEN als eines der wichtigsten Charakteristika eines F. erkannt. Man reduziert z. B. mit Zinnsalz-Salzsäure, mit Zinkstaub und Essigsäure, am häufigsten

aber mit verschiedenen Hydrosulfitlösungen, wässerigen, sauren, alkalischen, verschärften.

Die Hydrosulfitprobe wird meist so ausgeführt, daß man das Muster 1—3 Min. mit der Hydrosulfitlösung kocht, das entfärbte oder im Farbton veränderte Muster gut spült, zwischen Fließpapier gut ausdrückt und auf weißer Unterlage der Luft aussetzt. Wenn durch die Luft keine nennenswerte Veränderung des Farbtones eingetreten ist, versucht man den ursprünglichen Farbton mit ein paar Tropfen Persulfat (bei pflanzlichen Fasern Kalium-, bei tierischen Fasern Ammonium-Persulfat) unter leichtem Erwärmen wieder zu erzeugen, d. h. die Färbung zur Reoxydation zu bringen. Man unterscheidet darnach Färbungen, die sich a) überhaupt nicht entfärben, b) vorübergehend entfärben, aber bei der Oxydation wiederkehren und c) bleibend entfärben und bei der Oxydation nicht wiederkehren. Viele Färbungen werden nicht entfärbt, sondern ändern nur ihren Ton.

Wenn Entfärbung eingetreten ist (bzw. nach einer gewissen Zeit erfolglosen Erhitzens), bricht man das Kochen ab, damit der Farbstoff nicht zu sehr abgezogen wird und dadurch eine Reoxydation unmöglich gemacht wird. Bei sehr langsam aufhellenden F. kann die Hydrosulfitlösung durch 1—2 Tropfen Natronlauge nachgeschärft werden. Auch kann das Muster zwischendurch aus der Flotte genommen und auf Reoxydation an der Luft beobachtet werden.

Je nach Reduzierbarkeit der Färbungen arbeitet man schon seit GREEN mit verschiedenen Hydrosulfitlösungen. ZÜHLKE verwendet etwas abgeänderte Lösungen, und zwar:

Hydrosulfitlösung A: 5%ig. wässrige Lösung von Rongalit C oder Dekrolin löslich konz..

Hydrosulfitlösung B: 100 ccm Lösung A + $\frac{1}{2}$ ccm Eisessig (GREEN nahm 5 ccm Eisessig auf 100 ccm Lösung).

Hydrosulfitlösung C: 100 ccm 5%ig wässrige Lösung von Hydrosulfit konz. Plv. + 1 ccm konz. Natronlauge 38/40° Bé. Diese zersetzliche Lösung ist möglichst immer frisch anzusetzen.

Hydrosulfitlösung C₁: 75 ccm konz. Natronlauge + 90 g Hydrosulfit Plv. zu 300 ccm gelöst. Dient ausnahmsweise zur restlosen Entfärbung von Naphthol AS-F; in dieser Lösung muß längere Zeit gekocht werden.

Hydrosulfitlösung X: Man löst 50 g Rongalit C in 125 ccm heißem Wasser, verreibt 1 g fein gefalltes Anthrachinon mit einem kleinen Teil der Lösung zu einer gleichmäßigen Paste und gibt diese Paste zu dem Hauptteil der Rongalitleösung. Das Ganze erhitzt man 1—2 Min. auf etwa 90° C, verdünnt mit kaltem Wasser auf 500 ccm und setzt nach dem Erkalten 1,5 ccm Eisessig zu. Die Lösung soll gut verschlossen aufbewahrt, vor dem Gebrauch gut durchgeschüttelt und auf Wirksamkeit geprüft werden. Dies geschieht am einfachsten in der Weise, daß man mit dem zu untersuchenden Muster jeweilig eine Standardfärbung von Alpha-Naphthylaminbordeaux auf Baumwolle in die Reduktionsprobe mit hineingibt. Die Standardfärbung soll in 1—2 Min. weiß sein.

Hydrosulfitlösung A reduziert die leicht reduzierbaren F., Lösung B ist für die schwerer reduzierbaren F., Lösungen C und C₁ sind für die schwer reduzierbaren und Lösung X für die schwerst reduzierbaren Azo-

komponenten (wie Alpha-Naphthylaminbordeaux und bestimmte Naphthol-F.) bestimmt.

Durch Hydrosulfitlösungen werden vorübergehend entfarbt und kehren an der Luft oder durch Persulfat wieder (teils werden sie nicht entfarbt, sondern nur gelb): Die basischen Azine, Thiazine, Oxazine, Triphenylmethane, Indigoide (Indigo, Indigokarmin u. ä.), die Schwefel-F. Anilinschwarz; auch einige substantive Oxazone und Stilbene. Nicht entfarbt, sondern nur einen vorübergehenden Farbenumschlag zeigen: Die meisten Anthrachinone (Alizarin und Abkömmlinge), Indanthren-, Cibanon-F. u. a.

Durch Hydrosulfitlösungen werden bleibend entfarbt und kehren weder an der Luft, noch durch Persulfat zurück: Nitro-, Nitroso-F., die meisten Azo-F. und unlöslichen Azo-F., Naphthol-F. Einige der letzteren haben farbige Reduktionsprodukte (gelb bis gelblich-rot).

Nicht oder wenig verändert werden: Phthaleine (Rhodamine, Eosine), Akridine, Thiazole, Chinoline, einige Anthrachinone, zahlreiche Indanthren- und Cibanon-F., einige Naphthole und Chromierungsfarben.

9. Diazotierprobe. Man reduziert das Muster erst am besten alkalisch mit Hydrosulfit C, spült gründlich, diazotiert, spült und entwickelt. Das Diazotieren geschieht möglichst kalt mit 3 ccm einer 0,1—0,2%ig. Natriumnitritlösung, die man unmittelbar vor dem Gebrauch mit 1 bis 3 Tropfen 10%ig. Salzsäure ansäuert. Zum Entwickeln nimmt man ein winziges Körnchen Beta-Naphthol in Pulverform, löst es warm mit 1—2 Tropfen konz. Natronlauge von 38/40° Bé und einigen Tropfen Wasser, verdünnt auf $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ Reagensglas, kühlt nötigenfalls noch ab und entwickelt das diazotierte Muster darin. Hinterher wird gründlich gespült und mit verdünnter Essigsäure abgesäuert.

Diese Reaktion dient zur Erkennung von Primulin-F., die nach dem Reduzieren, Diazotieren und Entwickeln bleibend rot werden. Ein Primulin-F. liegt nur dann vor, wenn das mit Hydrosulfit reduzierte Muster gelb aussieht. Einige Naphthole u. a. F. geben ähnliche Rotfärbung, wie Primulin, doch läßt sich das Rot durch gutes Spülen und Absäuern wieder entfernen, während das Primulinrot rot bleibt (Blindversuch mit Primulin!). Auch einige gelbe Schwefel-F. geben rote Kuppelung mit Beta-Naphthol, doch erkennt man diese Farbstoffe schon durch die Schwefelwasserstoffprobe (s. S. 323).

10. Beizenprobe. Es empfiehlt sich, bei Beginn der Untersuchung eine kleine Probe zu veraschen und auf metallische Beizen zu untersuchen. Man kann sich dadurch viel Arbeit ersparen, weil viele Beizen charakteristisch für bestimmte Farbstoffgruppen sind. Von metallischen Beizen kommen vor allem vor: Chrom, Eisen, Tonerde, Kupfer usw., die sehr schnell erkannt sind (Naheres s. u. Beizen auf der Faser, S. 283).

Die metallischen Beizen sind charakteristisch für die sog. „beizenziehenden“ F. oder „Beizen-F.“, wie die Alizarine und Anthrachinone, Naturfarbstoffe wie Blauholz usw. In geringen Mengen kommen diese Metallbeizen auch in den nachbehandelten substantiven F. vor, z. B. den nachgekupferten, nachchromierten substantiven F., auch in den Chromsäurefarbstoffen usw. Die basischen F. auf Bw. können auch

Antimon (Brechweinsteinbeize) enthalten. Die sauren, substantiven, Kupen-, Naphthol-F. usw. sind meist metallfrei.

11. Tanninprobe. Außer metallischen Beizen können auch organische Beizen, Gerbsäurebeize, Katanol, auch Ölbeize in der Faser enthalten sein, die nach bereits besprochenen Verfahren (s. S. 289) untersucht werden.

12. Säureprobe. Man betupft das Muster mit konz. Schwefelsäure. Substantive F. ändern meist ihren Ton vollständig, kehren aber beim Spülen in viel Wasser meist wieder unverändert zurück. Auch beim Liegenlassen des Musters in 10%ig. Salzsäure schlagen die meisten substantiven und basischen F. um.

Gruppen- und Einzelfarbstoff-Kenn-Reaktionen.

1. Basische Farbstoffe. Die meisten basischen F. werden beim Einlegen in eine kalte Lösung entfärbt, die aus gleichen Teilen 10%ig. Sodalösung und Ammoniak 1:10 besteht. Bei der Waschprobe (s. d.) mit weißer Bw. und Wo. wird Wo. erheblich, Bw. nicht oder kaum angefarbt. Bei der Natron-Kochprobe wird das Muster entfärbt, die Farbe kehrt aber beim Ansäuern wieder. Bei der Reduktion mit Zinnsalz-Salzsäure wird das Muster vorübergehend entfärbt. Beim Spülen und Oxydieren an der Luft kehrt die Farbe wieder. Bei der Abziehprobe läßt sich die F. leicht abziehen. Beizenprobe: Als Beize auf Bw. kommen Antimon und Eisensalze, ferner Gerbsäure und Katanol vor. Ausathern: Man kocht mit verdünnter Natronlauge, läßt abkühlen, schüttelt mit Äther aus und säuert den Ätherauszug mit Essigsäure an. Bei basischen F. wird der Äther angefarbt. Benzolprobe (nach LANZER): Man kocht die Probe mit 5%ig. Ameisensäure, macht diese mit Natronlauge alkalisch, schüttelt mit $\frac{1}{2}$ —1 ccm Benzol aus und säuert die Benzolschicht mit starker Ameisensäure an. Bei basischen F. färbt sich das Benzol, die wässrige Schicht bleibt farblos. Für den Nachweis geringster Mengen basischer F. als Übersetzung empfohlen. Abziehen und Anfärben tannierter Bw. Man kocht das Muster mit essigsäurem 50%ig. Alkohol, neutralisiert und behandelt darin kochend gebleichte und tannierte Bw., welche letztere stärker angefarbt wird als erstere. Substantive F. färben dagegen tannierte und untannierte gleich stark an. Nur bei negativem Ausfall beweisend. Tannieren: Man tanniert die Bw. mit 5% Tannin und 2,5% Brechweinstein, bzw. 5% Katanol. Saure-F. können tannierte Bw. auch stärker anfärben als untannierte. Tanninfällung (nur bei tiefen Färbungen): Man gibt ein paar Tropfen Tanninlösung zum Ameisensäureauszug, schüttelt gut durch und läßt stehen. Nach einiger Zeit bildet sich bei genügenden Mengen basischen F. eine Fällung von Tanninlack. Basischer Aufsatz: In der Praxis kommt meist basischer Aufsatz auf Schwefel-F. (die zugleich als Beize für basische F. dienen) und auf substantive F. (evtl. mit Katanolbeize) vor. Man kocht das Muster mit einer Kochsalz-Natronlauge und zieht damit etwaigen Gerbstoff oder Katanol herunter, ohne den Farbstoff abzuziehen. Nun zieht man den F. mit 5%ig. Ameisensäure ab und verfährt, wie oben bei der Benzolprobe. Unterscheidung basischer und Säure-F. Letztere geben keine Tanninfällung und ziehen beim Wiederanfärben

auf weiße Wo. viel stärker als auf tannierte oder untannierte Bw. Chromkomplexfarbstoffe (Palatin-, Neolan-F.) sind chromhaltig und lösen sich mit Alkohol nicht ab wie einige Saure-F.

2. Substantive Farbstoffe. Ausbluten auf Weiß: Man kocht das Muster in Wasser mit weißer Bw. Das Wasser wird meist gefärbt, die weiße Bw. angeblutet. Waschprobe: Es geht meist viel F. ab, die mitgewaschene Bw. wird angefarbt, Wo. nicht. Schwefelsäureprobe: Beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure tritt meist großer Farbumschlag ein; beim Spülen kehrt die Farbe wieder. Reduktion: Mit Zinnsalz-Salzsäure oder Hydrosulfit findet bleibende Entfärbung statt (Zerstörung des F.). Nachbehandelte substantive F. sind erheblich wasser- und waschechter und bluten nicht so leicht auf Weiß. In der Asche findet man als metallische Beizen wenig Chrom oder Kupfer. Organische Nachbehandlungsmittel sind nicht direkt nachweisbar. Unterscheidung substantiver von Saure-F. (auf Wo.). Man zieht mit Ammoniak 1:100 bis 1:10 ab, evtl. mit Sodazusatz, und macht Anfarbeversuche in alkalischem Bade mit weißer Wo. und Bw. Substantive F., auch nachbehandelte, werden die Bw. im alkalischen Bade (besser nach Glaubersalzzusatz) anfärben, Wo. seltener und dann nur schwach. Im sauren Bade dagegen wird die Wo. bedeutend tiefer angefarbt als die Bw. Substantiver Aufsatz (auf Küpen-, Schwefel-F. u. a. echte F.): Bei der Waschprobe bluten die direkten (nicht nachbehandelten) substantiven F. auf Bw. aus; die echten Grundfarben nicht. Verdünntes Pyridin zieht die substantiven F. meist ab, die echten Grundfarben nicht. Durch erschöpfendes Abziehen mit Seife bzw. Pyridin erhält man die Grundfärbung, die weiter untersucht werden kann. Wasserfreies Pyridin zieht meist nur die Küpen- und Naphthol-F. ab.

3. Säurefarbstoffe. Die gewöhnlichen Saure-F. gehören noch zu den unechten Farbstoffen und werden leicht mit Ammoniak 1:100 von der Faser abgezogen. Meist handelt es sich um Färbungen auf Wo. Hierbei werden sie von den basischen und substantiven F. leicht unterschieden, wie dies bereits unter 1 und 2 ausgeführt worden ist (s. d.). Vor allem geben sie keine Tanninfällung wie die basischen F. und ziehen auf Wo. stark aus saurem Bade (im Gegensatz zu den substantiven F.). Viele Säure-F., wie die Chromkomplex-F. (Palatin-, Neolan-F. u. a.) unterscheiden sich aber von den gewöhnlichen Saure-F. durch erheblich größere Echtheit in bezug auf Abziehvermögen (Ammoniak, Alkohol usw.) und Waschprobe.

4. Echte Farbstoffe. Im Gegensatz zu den im allgemeinen „unechten“ basischen, substantiven und Säure-F. rechnet man meist zu den „echten“ Farbstoffen bzw. Färbungen folgende: Die Schwefel-, Beizen-, Indigo-, Kupa-, Naphthol-F. usw. Ebenso eine Reihe von Spezialfärbungen wie Anilinschwarz, Türkischrot, Katechubraun-, Mineral-F. u. a. m. Manche dieser Gruppen unterscheiden sich wiederum durch geringere Echtheit. Diese echten F. werden vielfach von den unechten durch erschöpfendes Abziehen und Waschen getrennt und dann durch die gegebenen methodischen Kenn-Reaktionen (Paraffin-, Pyridin-, Chlor-, Schwefelwasserstoff-, Sublimations-, Hydrosulfit-, Diazotier-, Beizenproben usw.) identifiziert. Wie eingangs aber hervorgehoben, sind diese Identifizierungen

oft sehr schwierig, insbesondere bei Mischklassen von Farbstoffen. Man ziehe deshalb in schwierigeren Fällen einen Spezialleitfaden zu Rate.

5. Färbungen auf Azetatseide¹. Die Untersuchungen von Azetatseidenfärbungen verlangen zum Teil besondere Verfahren und Lösungen, da sich die Azetatseide nur schwer netzt und die Färbungen dadurch schwerer angegriffen werden, z. B. bei den Reduktionen. Man verwendet hier eine besondere Hydrosulfitlösung, Hydrosulfit RS. Sie wird, wie folgt, hergestellt: 100 g Hydrosulfit konz. Plv. 50 g Seignettesalz, 50 ccm Natronlauge 22° Bé, 800 ccm Wasser werden gemischt. Durch dieses Reagens werden Anthrachinon-F. entfärbt, die durch Hydrosulfit X nicht angegriffen werden.

Basische F. werden beim Kochen mit 5%ig. Essigsäure oder Alkohol gut abgezogen. Mit atzalkalischer Salzlösung werden sie entfärbt und kommen beim Ansäuern wieder. Mit Hydrosulfit RS und Titanchlorid werden sie entfärbt. Hypochloritlösung zerstört sie.

Azofarbstoffe. Die direkten Azofarbstoffe halten meist ein Kochen mit Alkohol aus; die diazotierten und entwickelten (Cellitazole) werden abgezogen. Hydrosulfit RS zerstört sie bleibend. Hypochloritlösung zerstört die meisten.

Anthrachinon-F. werden durch Kochen mit Alkohol abgezogen. 5%ig. Essigsäure wirkt weniger ein. Ammoniak 1:100 gibt geringe Farbänderung. Ätzalkalische Salzlösung zieht ab. Hydrosulfit RS entfärbt.

6. Indigo auf der Faser. Qualitativer Nachweis. Das Vorhandensein von Indigo auf der Faser wird durch die vorbeschriebenen methodischen Kennreaktionen erwiesen, wie durch die Hydrosulfitprobe (mit Reoxydation von Indigo), durch die positive Abziehprobe mit Anilin, Pyridin, Paraffin, Eisessig, durch Lösen in konz. Schwefelsäure zu Indigokarmin und Wiederauffärben in saurem Bade auf Wo., durch den Indigotest (Betupfen mit konz. Salpetersäure bildet gelben, grün umrandeten Fleck, der sich nicht wieder zu Indigo oxydieren laßt) und vor allem durch die für Indigo besonders charakteristische Sublimationsprobe (s. d.).

Quantitative Bestimmung. a) Extraktion mit Eisessig von Baumwollfärbungen (nach BINZ und RUNGE²). Man extrahiert etwa 10 g des Stoffes mit 150 ccm Eisessig erschöpfend über freier Flamme im Soxhletapparat, verdunnt dann den Auszug mit 100—300 ccm Wasser und filtriert. Durch Ausschütteln des verdünnten Auszuges mit 150 ccm Äther im Schütteltrichter wird das Indigotin in besser filtrierbare Form in die Ätherschicht gebracht. Man filtriert den Indigo ab, wascht mit wenig Alkohol und Äther, dann mit heißer verdünnter Salzsäure, trocknet schließlich und wagt oder löst den Indigo in Schwefelsäure (s. u. Indigo, S. 229) und titriert mit Permanganat.

b) Extraktion mit Eisessig-Schwefelsäure (nach MOHLAU). Man extrahiert die Probe erschöpfend mit einem Gemisch von 100 ccm Eisessig und 4 ccm konz. Schwefelsäure und versetzt den auf 50° C abgekühlten Auszug unter Ruhren langsam mit dem anderthalbfachen bis doppelten Vol. siedenden Wassers. Beim freiwilligen Erkalten scheidet sich das Indigotin in feinen Kristallen quantitativ aus. Es wird auf gewogenem, gehartetem Filter gesammelt, mit heißem Wasser,

¹ Näheres s. ZUHLKE: Analyse der Färbungen. Ferner: KEYWORTH: Seide 1928, S. 230.

² BINZ u. RUNGE: Z. angew. Chem. 1898, S. 904.

dann mit 1 ccm Alkohol und schließlich mit 100 ccm Äther gewaschen, bei 105° C getrocknet und gewogen.

c) Extraktion mit Pyridin bzw. Benzaldehyd bzw. Kresol-Kohlenwasserstoff (nach GREEN und GARDNER). Die meisten Farbstoffe, die neben Indigo als Grund oder Aufsatz verwendet werden, können bereits bei der Extraktion mit Eisessig oder Pyridin vom Indigo getrennt werden, indem sie unverändert auf der Faser zurückbleiben. Manche Farbstoffe werden aber von beiden Lösungsmitteln aufgenommen. In solchen Fällen leistet oft Benzaldehyd als Lösungs- und Trennungsmittel gute Dienste. Noch besser ist oft ein Gemisch von Kresol und Kohlenwasserstoff.

d) Sulfonierung des Indigos auf Baumwollstoff (nach KNECHT¹). Man zerschneidet etwa 4 g des Baumwollstoffes in kleine Stücke und behandelt diese 10 Min. bei 40° in 25 ccm 80%ig. Schwefelsäure; dann verdünnt man mit Wasser auf 120 ccm und filtriert durch einen Goochtiigel (oder durch Asbest od. a.). Nach dem Trocknen des Tiegels bei 110—120° wird sein Inhalt mit wenig Schwefelsäure in einem Wageglas 1 St. im Wasserbade erhitzt und die so gebildete Sulfosäure mit Permanganat titriert (s. S. 229).

7. Anilinschwarz auf der Faser. Man übergießt die Faser mit konz. Schwefelsäure und unterstützt die Auflösung nötigenfalls durch leichtes Erwärmen. Die Lösung wird in kaltes Wasser gegossen, wobei eine trübgrüne bis schwarzbraune Lösung (auch mit violetterem Stich) oder ein grünlichschwarzer Niederschlag entsteht. Schwefelschwarz liefert meist violetttere Tone. Diphenylschwarz zeigt keine deutliche Reaktion. Viel Eisen, auch zusammen mit Chrom, deutet auf Ferrozyanschwarz (Dampf-Anilinschwarz); viel Chrom, auch Kupfer, aber kein Eisen in der Asche, verrät meist Oxydationsschwarz. Chrom allein deutet meist auf Einbad-schwarz, welches auch weniger reibeicht ist als Oxydationsschwarz. Chlorlösung verändert das Schwarz in Braun.

8. Blauholz auf der Faser. Kommt heute hauptsächlich auf Naturseide als Leicht- und Schwerschwarz vor. Als Beizen treten auf: Vor allem Eisenbeize, meist mit Berlinerblau-Grundierung; auch Aluminium und Zinn, die zugleich als Erschwerung dienen, seltener Chrom. (Vgl. hierzu das Kapitel über Seidenschwerung.) Man kocht eine Probe mit 5%ig. Salzsäure, wobei die Faser rot wird und die Lösung eine rote bis gelbrote Färbung annimmt. Bei vorsichtigem Übersättigen mit Ammoniak tritt über Violettfärbung meist Blauschwarzfärbung und bei einigem Stehen ein blauschwarzer Niederschlag mit überstehender farbloser Flüssigkeit auf. Kochender Alkohol (hierbei wird ein Aufsatz von basischen F. abgezogen), kochende Seifenlösung, 1/2%ig. Sodalösung verändern die Farbe nicht.

9. Indigo- und Indanthrenblaufärbung. Man betupft die Probe mit starker Salpetersäure. Beide Färbungen liefern einen gelben Fleck (s. a. „Indigotest“ und Indigo auf der Faser, S. 328). Der bei Indigo auftretende Fleck ist rein gelb, sonst schmutzig oder graugelb. Behandelt man den Fleck weiter mit Zinnchlorursalzsäure (10 g Zinnchlorur, 50 ccm Salzsäure und 50 ccm Wasser), so kehrt die Farbe bei Indanthrenblau wieder zurück, während sie bei Indigo nicht wiederkehrt. Indigo ist mit Anilin abziehbar und absublimerbar (s. u. Indigo auf der Faser, S. 328).

10. Indigoide und Indigosole auf Pflanzentaser. Man zieht nach LIVINGSTON² die Farbe erst mit alkoholischer Hydrosulfitlösung ab, kocht das entfärbte Muster mit Methylenblaulösung (0,25:1000), spult und trocknet. Indigosolgefärbte Ware hat ausgesprochene Affinität zu Methylenblau und färbt sich blau, während kupen-gefärbte Ware keine Affinität zu Methylenblau zeigt. Diese Verwandtschaft zu

¹ KNECHT: Soc. Dy. & Col. 1909, S. 135.

² LIVINGSTON: Bull. Soc. Ind. Mulh. 1929, S. 230.

Methylenblau ist von dem jeweilig angewandten Entwicklungsverfahren des Indigosols unabhängig und nicht auf die Gegenwart von Oxyzellulose zurückzuführen. Vielmehr ist sie der Einwirkung der bei der Hydrolyse der Indigosole frei werdenden Schwefelsäure auf die Baumwollfaser zu verdanken.

11. Türkischrot, Naphtholrot AS, substantive Direktrots. Die trockene Probe wird im Reagensglas mit wenig konz. Salzsäure übergossen. Türkischrot und Naphtholrot AS verändern sich zunächst nicht oder kaum, während die Direktrots meist nach Braun oder Braunrot umschlagen. Wird die Probe weiter in der Salzsäure $\frac{1}{2}$ Min. gekocht, so bleibt Naphtholrot AS unverändert rot, während Türkischrot über Orange nach Gelb umschlägt. Die substantiven Direktrots werden meist hell- bis dunkelbraun. Manche echten Direktrots (z. B. die Benzoechtscharlachmarken) nehmen beim Kochen ihren ursprünglichen Rotton wieder an. Wird die Lösung abgekühlt und wird unter Kühlung vorsichtig mit Ätznatron übersättigt, so bleibt Naphtholrot AS rot, während Türkischrot violett bis blauviolett und die Direktrots meist ganz oder teilweise entfärbt werden (die genannten Benzoechtscharlachs aber auch unverändert bleiben können). Bei den Direktrots ist also der Umschlag von Rot nach Braun oder Braunrot (beim ersten Übergießen mit konz. Salzsäure vor dem Kochen) typisch; bei Türkischrot ist die Violettfärbung beim Übersättigen mit Alkali und bei Naphtholrot AS der in allen Stadien unveränderte Farbton eindeutig. S. a. Ölbeize auf der Faser, S. 288, und Eisfarben w. u.

12. Eisfarben (Paranitranilinrot, Naphthylaminbordeaux, Dianisidinblau und wenige andere) sublimieren (dem Indigo ähnlich, s. d.) beim Verbrennen einer Probe sehr stark im Ton der Färbung. Naphtholrot AS sublimiert nicht. Durch heißes Paraffin geht der Farbstoff in Lösung, aber nicht so stark wie bei Naphtholrot AS. Hydrosulfit reduziert schwer, am besten die aktivierten Lösungen (wie Lösung X) sowie die angesäuerten Dekroinlösungen bei Siedehitze (s. S. 61).

13. Katechubraun. Widerstandsfähig gegen Chlorlösungen. Nachweis von Katechu bzw. Gerbstoff nach S. 129 u. 289. Nachweis von Chrom nach S. 284 u. 286.

14. Mineralfarben.

Chromgelb und Chromorange. Chromgelb wird durch ganz schwaches Alkali (z. B. schon durch kochendes Kalkwasser 1:1000) gerötet (Bildung von Chromorange). Chromorange wird durch schwache Säuren gelb (Bildung von Chromgelb). Starke Säuren und Alkalien entfärben beide Färbungen. Schwefelnatriumlösung gibt Schwarzfärbung beider Färbungen (Bildung von Schwefelblei). In der Asche ist außer Blei auch noch Chrom nachweisbar (s. S. 284).

Rostgelb (Eisenchamois), Chromkhaki, Manganbister werden durch die Anwesenheit von Eisenoxyd, Chromoxyd und Mangan bei Abwesenheit von Teerfarbstoffen nachgewiesen. Die Mineralfärbungen enthalten oft Teerfarbstoffe zum Schönen oder Nuancieren. Diese werden durch Abziehen mit Alkohol od. a., bzw. nach den unter Bestimmung der Farbstoffe auf der Faser gegebenen Verfahren (s. S. 321) gesondert bestimmt.

Berlinerblau und Blaumittel s. u. Seidenschwerung S. 134 u. 288.

Rückstände auf der Faser.

Fett und Öl auf der Faser. Man extrahiert eine gewogene, ausreichend große Probe 2—3 Std. im Soxhletapparat mit Petroläther oder Äther, wobei die Fette (außer Rizinusöl) in Lösung gehen, dampft den Auszug auf dem Wasserbade zur Trockne, trocknet bei 100—110° und wägt den Rückstand (= Gesamtfett). Über die Bestimmung der Fettarten s. u. Fette und Öle S. 145, über den Nachweis von Rizinusöl s. Appretur auf der Faser S. 145 und 301.

KRAIS und BILTZ¹ schlagen für die genaue Untersuchung bzw. Bestimmung von Fett in gewaschener Wolle außer der vorbeschriebenen

¹ KRAIS u. BILTZ: Text. Forsch. 1930, S. 4; Mschr. Textilind. 1930, S. 165.

üblichen Extraktionsmethode noch folgende „Verbesserte Methode“ vor. 1. Man zieht die Probe erst im Soxhletapparat 2 Std. mit Äther aus, dampft den Auszug auf dem Wasserbade ein, trocknet bei 100—110° bis zur Konstanz und wagt (= Wollfett). 2. Die mit Äther extrahierte Wolle zieht man nun noch mit 96%ig. Alkohol im Soxhlet aus, verdünnt mit Wasser, sauert an, äthert aus, verdampft den Äther, lost den Rückstand in Alkohol, titriert mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge gegen Phenolphthalein und berechnet auf Ölsäure. Die so erhaltene Zahl, mit 1,08 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt an wasserfreien Seifen. $1+2$ =Gesamtfettgehalt.

WELTZIEN und KÖNIGS¹ haben bei Ölgehaltbestimmungen an Azetatkunstseiden festgestellt, daß manche Fertigungen bei der Soxhletextraktion mit Leichtbenzin (S P. 40—65°) nicht ihr gesamtes Öl abgeben, vielmehr bei nachfolgender Seifenbehandlung weitere Ölmengen verlieren. Zur Vereinfachung und Verbilligung der Ölgehaltsbestimmungen für praktische Zwecke empfehlen sie, die Soxhletextraktion fallenzulassen und nur mit einem Seifenbade zu entolen, wobei der Gewichtsverlust als Öl in Rechnung gesetzt wird. Man trocknet mehrere Stränge (da das Öl in der Ware ungleich verteilt ist) der Azetatkunstseide bei 105°, wagt, weicht über Nacht in einem Bade von 45° ein, das im Liter 10 g Marseillerseife, 10 g Laventin KB und 1 g Soda enthält, erhitzt das Bad nach dem Einweichen 1 Std. auf 50—60°, wascht dreimal in dest. Wasser, trocknet bei 105° und wagt zurück.

Seife auf der Faser (speziell auf Wolle). Man verwendet zweckmäßig das bereits für die Fettbestimmung benutzte, mit Äther oder Benzin ausgezogene Muster, und zieht dieses 3 Std. im Soxhlet mit absolutem Alkohol aus. Hierin sind die Alkalisefen löslich, während die Metallseifen (Kalk-, Zinkseifen usw.) ungelöst bleiben. Man filtriert notigfalls die alkoholische Lösung, dampft sie auf dem Wasserbade zur Trockne, lost den Rückstand mit heißem dest. Wasser, bringt die Lösung in einen Schütteltrichter und zersetzt sie mit gemessener überschüssiger $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure. Die freie Fettsäure schüttelt man nun mit Äther aus, wascht die ätherische Lösung zur Entfernung der Salzsäure mit wenig Wasser und bringt dieses Waschwasser zum Hauptteil der sauren wasserigen Lösung zurück. Dann dampft man die Ätherlösung zur Trockne, trocknet und wagt (=Fettsäurehydrat). Auf der andern Seite titriert man die Salzsäure in der salzsauren Lösung mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge gegen Methylorange. Je 1 ccm verbrauchte $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure=0,0031 g Na₂O. Das Gewicht der Fettsäure, mit 0,97 multipliziert (d. h. das Fettsäureanhydrid)+Na₂O=Seife. Aus Wolle läßt sich so die Seife mit ausreichender Genauigkeit, aber nicht quantitativ, extrahieren, weil die Seife in der Wolle durch die Kohlensäure der Luft in Soda und saure Seife umgesetzt wird und die Wolle etwas Alkali und saure Seife adsorbiert.

Wasserlösliche Bestandteile. Die mit Äther und Alkohol von Fetten und Alkalisefen befreite Probe wird wiederholt mit wenig heißem Wasser ausgezogen. Man vereinigt die Auszüge, läßt abkühlen, füllt auf Vol.

¹ WELTZIEN u. KONIGS: Seide 1932, S. 132.

(z. B. auf 500 ccm), mischt gut durch, filtriert notigenfalls, dampft einen aliquoten Teil auf dem Wasserbade zur Trockne, trocknet und wagt. Durch Veraschen und Glühen des Trockenrückstandes können noch die mineralischen (unfluchtigen) und organischen Anteile gesondert bestimmt werden. Der übrige Teil des Auszuges wird für die qualitative Prüfung verwendet.

Säure (und Alkali) in der Faser.

Allgemeine Vorprüfung. Man extrahiert das Muster mit kochendem dest. Wasser und prüft den Auszug auf saure oder alkalische Reaktion mit empfindlichem Lackmus-, Kongo-, MERCKs Universal-Indikatorpapier usw. Weiter preßt man das mit dest. Wasser oder neutralisiertem Alkohol schwach durchfeuchtete Muster an empfindliches Indikatorpapier, legt es z. B. für längere Zeit zwischen zwei saubere Glasplatten oder unter die Presse. Nur ein positives Ergebnis ist hier eindeutig. Bläuung von Kongopapier ist für das Vorliegen von Mineralsäuren nicht beweisend, da außer Mineralsäuren auch stärkere organische Säuren, wie Milchsäure und Oxalsäure, Kongopapier blauen können. So fanden z. B. KRAIS und BILTZ¹, daß Auszüge, die nur 0,01 g Milchsäure im Liter enthielten, Kongopapier blauten. Über den Nachweis von Säure durch Wickelversuche s. u. Sulfidschwefel.

Zur genauen pH-Bestimmung von Rückständen auf der Faser bis auf 0,02 pH empfiehlt NEUMAYER² die Herstellung eines Auszuges der Probe mit kaltem Wasser unter konventionellen Arbeitsbedingungen und die potentiometrische Messung des Extraktes mit Hilfe des LAUTENSCHLAGERSchen Apparates.

A. Nachweis in Baumwolle. Bei einem Gehalt von 0,02 % Schwefelsäure in Baumwolle ist nach ZÄNKER und SCHNABEL³ eben noch Säure im wässrigen Auszuge nachweisbar; während 0,01 % Schwefelsäure in der Faser im Auszuge nicht mehr nachweisbar ist. Zum Nachweis von diesem 0,01 % Schwefelsäure mußten 2—3 g Baumwolle in einer Platinschale zunächst stark angefeuchtet und dann auf dem Wasserbade auf knapp 50 % Wassergehalt angetrocknet werden, damit dann erst unter der Presse auf einem trockenen violetten Lackmuspapier (oder besser auf Lackmusseide) gerade noch ein feuchter Rand entstand. Bei derartigen Versuchen sind immer Blindversuche mit dest. Wasser bzw. saurefreier Faser nebenher auszuführen. An Stelle der Presse kann auch ein mittelheißes Bügeleisen benutzt werden; doch ist dann eine etwaige Verfärbung des Indikatorpapiers durch heißes Bügeln zu berücksichtigen.

Nach TROTMAN besprucht oder betupft man ein Baumwollgewebe mit 0,02%ig. Lösung von Methylrot in 50%ig. Alkohol und stellt auf diese Weise auch eine etwaige ungleichmäßige Verteilung der Säure in der Faser (Lokalisation durch Saurespritzer od. a.) fest. Wenn die Farbe des Indikatoren sich hierbei nicht ändert, so kann der Stoff als praktisch säurefrei bezeichnet werden und enthält nicht mehr als 0,005 % Säure oder Alkali. An Stelle von Methylrot kann auch eine wässrige 0,01%ig. Lösung von Methylviolett verwendet werden, die bei Gegen-

¹ KRAIS u. BILTZ: Leipzig. Mschr. Textilind. 1925, S. 354.

² NEUMAYER: Melliand Textilber. 1939, S. 444.

³ ZÄNKER u. SCHNABEL: Farb.-Ztg. 1913, S. 260.

wart nennenswerter Mineralsauremengen nach Blau bis Blaugrün umschlägt.

Nach BRIGGS verwendet man in ähnlicher Weise zum Nachweis freier Mineralsaure eine Jodat-Jodkalium-Starkelösung zum Betupfen des Baumwollgewebes, wobei freie Mineralsaure Blaufärbung durch Freiwerden von Jod und Bildung von Jodstarke erzeugt. Man kocht etwas Starke mit Kaliumjodat und Jodkalium auf, gibt nach dem Erkalten vorsichtig $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure bis zur schwachen Blaufärbung hinzu, kocht nochmals auf, bis die Lösung farblos wird und läßt abkühlen. Wenn ein Baumwollstoff mit dieser Lösung betupft ist und in 5 Min. keine blauen Flecke entstehen, so kann die Ware als frei von freier Mineralsaure angesehen werden.

COWARD und WIGLEY¹ schätzen den Alkali- bzw. Säuregehalt nach der Reaktion auf eine Reihe von Indikatoren. Je nach Umschlag des einen oder andern Indikators wird der Saure- oder Alkalitätsgrad eingeschätzt (s. a. u. pH-Messung, S. 2).

Indikator	Es reagiert ein Saure- bzw. Alkali-Prozentgehalt von	Farbe des Indikators
Thymolblau	0,16 % Schwefelsäure	purpur
Methylorange	0,10—0,16 % „	rotlichgelb
Lacmoid	0,06 % H ₂ SO ₄ und mehr	rot
	0,03—0,06 % H ₂ SO ₄	roter Rand, innen blau
Jodid-Jodat-Starkelösung	0,02 % H ₂ SO ₄ und weniger	blau
	0,01 % H ₂ SO ₄	blau
Methylrot	0,005 % H ₂ SO ₄	rot
	0,005 % NaOH	gelb
Bromthymolblau	0,05 % Na ₂ CO ₃	grün
	0,04 % NaOH	blau
Phenolphthalein	0,12 % NaOH	rot

Quantitative Bestimmungen.

Extraktionsverfahren. Durch Ausziehen mit dest. Wasser lassen sich Säure oder Alkali nur bei größeren Mengen mit ausreichender Genauigkeit bestimmen, weil hier der nicht ausziehbare Rest vernachlässigt werden kann. Mit größerer Genauigkeit bestimmen COWARD und WIGLEY Schwefelsäure in Baumwollwaren durch vierstündige Extraktion im Soxhletapparat mit 95%ig Alkohol, in welchem Sulfate unlöslich sind. Man verdampft den Alkohol und bestimmt die Schwefelsäure mit Chlorbarium in üblicher Weise (s. S. 42) oder nimmt den Verdampfungsrückstand mit wenig Wasser auf und titriert mit $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{100}$ n-Natronlauge gegen Phenolphthalein.

Direkte Titration. Man bringt die gewogene Probe mit etwas dest. Wasser in einen Erlenmeyerkolben und titriert unmittelbar mit $\frac{1}{50}$ n-Natronlauge gegen Phenolphthalein bis zur Rosafärbung. Dann kocht man auf und setzt, falls Entfärbung eingetreten ist, die Titration weiter fort, wieder bis zur Rosafärbung usw., bis beim Aufkochen keine Entfärbung mehr stattfindet. Aus dem Gesamtverbrauch an $\frac{1}{50}$ n-Lauge berechnet man den Gehalt an Säure, z. B. als Schwefelsäure. Entsprechend wird das Alkali durch Titration mit $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{50}$ — $\frac{1}{100}$ n-Salzsäure gegen Phenolphthalein bestimmt. Säure und Alkali bindende Begleitstoffe dürfen in der Faser nicht zugegen sein und sind nötigenfalls

¹ COWARD u. WIGLEY: J. Soc. Dy. Col. 1922, S. 259.

zu berücksichtigen. Blindversuche mit reiner, säurefreier Faser sind hierbei zu empfehlen.

Indirektes Verfahren (Mineralsäurebestimmung neben organischer Säure nach TROTMAN). Das Verfahren beruht darauf, daß Soda mit organischen Säuren Salze liefert, die nach dem Veraschen wieder die ursprüngliche Sodamenge finden lassen, während Mineralsäuren Sodaverlust bedingen und Salze liefern, die beim Veraschen (entsprechend dem Mineralsäuregehalt) weniger Soda finden lassen als zugesetzt war. Man feuchtet etwa 3 g der Probe mit dest. Wasser in einer Platinschale an, fugt 25 ccm $\frac{1}{10}$ n-Sodalösung hinzu, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne und verbrennt den Trockenrückstand vorsichtig bei möglichst niedriger Temperatur nur so weit, daß mit Wasser ein farbloser Auszug erhalten wird. Nun extrahiert man die noch kohlige Masse unter Zerkleinerung mit einem Glasstab mit heißem dest. Wasser, filtriert, wäscht das Filter noch gründlich mit heißem Wasser aus, vereinigt die Auszüge mit dem Waschwasser, verbrennt das Filter nebst Inhalt zu Asche und bringt diese zu den gesammelten Auszügen. Nach dem Erkalten titriert man mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure gegen Methylorange. Der gegenüber den ursprünglich zugesetzten 25 ccm $\frac{1}{10}$ n-Sodalösung etwa ermittelte Sodaverlust entspricht dem Gehalt an Mineralsäure (bzw. saurem Salz) in der Faser. War keine Mineralsäure oder kein mineralsaures Salz in der Faser vorhanden, sondern keine oder nur organische Säure, so werden genau 25 ccm $\frac{1}{10}$ n-Sodalösung wiedergefunden, also 25 ccm $\frac{1}{10}$ n-Säure beim Zurücktiterieren verbraucht.

B. Nachweis in Wolle. Nachweis und Bestimmung von Säure in Wolle sind schwieriger als in Baumwolle, weil die Wolle Säuren in größerem Maße adsorbiert und durch Alkali angegriffen wird, so daß die Säure nicht direkt mit Alkali abtitriert werden kann. Die Vorprüfung kann die gleiche sein wie bei Baumwolle. Bei der Nachprüfung der Pyridin-, Destillations- und Terephthallmethoden sind vier unabhängige englische Laboratorien¹ zu dem Ergebnis gekommen, daß a) die Terephthallmethode zu geringe Werte liefert und daß b) die Destillationsmethode unzuverlässig ist, weil sie zu umfangreiche Korrekturen erfordert, die leicht zu Irrtümern führen. — Nach den Beobachtungen von F. G. BROWN² sind die Borax- und die Destillationsmethoden bei gleichen Ergebnissen brauchbar, und die Pyridinmethode läßt nur 96% der vorhandenen Gesamtsäure finden.

Pyridinmethode. Besser als Wasser, Alkohol u. a. vermag verdünntes, 0,5%ig. Pyridin die in der Wolle enthaltene freie Säure fast quantitativ (zu etwa 95%) auszuziehen. Nach BARRIT³ wägt man etwa 2 g Wolle genau ab, bringt sie in eine tarierte, gut schließende Glasstopselflasche, übergießt die Probe mit etwa 100 ccm absolut neutralem dest. Wasser, setzt dann 10 ccm einer 10%ig. Pyridinlösung in Wasser zu und bringt den Inhalt der Flasche schließlich durch Zusatz von dest. neutralem Wasser auf z. B. genau 202 g, so daß auf solche Weise 0,5%ig. Pyridinlösung zur Wirkung gelangt. Die Flasche wird nun gut verschlossen, gut durchgeschüttelt und 1 Std. stehengelassen. Alsdann entnimmt man einen aliquoten, wenn nötig durch Metallsieb oder Glaswolle filtrierten Teil der Flüssigkeit, z. B. 50 oder 100 ccm und titriert direkt mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge (kohlenensäurefrei) gegen Phenolphthalein. Bei gefärbtem Material können Störungen durch gelosten Farbstoff entstehen, besonders, wenn man mit angewärmtem Pyridin arbeitet.

¹ Referat s. Melland Textilber. 1939, S. 302.

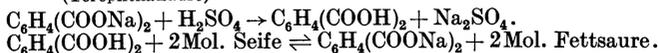
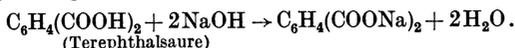
² BROWN, F. G.: Referat s. Melland Textilber. 1939, S. 522.

³ BARRIT: J. Text. Inst., Manchr. 1935, S. 87. Ref. Melland Textilber. 1936, S. 254.

Boraxmethode. Das Verfahren besteht darin, daß saurehaltige Wolle mit gemessener Boraxlösung behandelt wird und die überschüssige Boraxmenge mit Wasser leicht extrahiert und durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure gegen Methylrot in Gegenwart der freigewordenen Bor-säure abtitriert werden kann. Das Verfahren gibt etwas höhere Werte als das vorstehende.

Destillationsmethode. Das Verfahren besteht darin, daß die in der Wolle enthaltenen flüchtigen Säuren (Ameisensäure, Essigsäure) mit Wasser in eine Vorlage überdestilliert werden und daß gleichzeitig durch Zusatz von Natriumazetatlösung auch die unflüchtige Mineralsäure, wie Schwefelsäure, eine entsprechende Menge Essigsäure frei macht, die gleichfalls in die Vorlage überdestilliert. Gute Kühlung mit Kühler und dichte Armatur des Destillationsapparates sind notwendig. Zuletzt wird das Destillat mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. Das Ergebnis wird, wenn Schwefelsäure qualitativ nachgewiesen ist, meist auf Schwefelsäure berechnet. Das Destillat kann auch darauf geprüft werden, ob es Ameisensäure enthält. Zu diesem Zweck wird nach der Neutralisation mit Alkali auf dem Wasserbade auf kleines Vol. eingedampft und mit Silbernitrat- bzw. mit Quecksilberchloridlösung erwärmt, wobei Silber bzw. Quecksilberchlorur ausfallen (s. u. Ameisensäure, S. 47).

Terephthalsäuremethode nach HIRST und KING¹ liefert etwas niedrigere Werte als die beiden vorgenannten und ist für den allgemeinen Gebrauch weniger geeignet. Diese Methode beruht darauf, daß Säuren und Alkalien von Wolle adsorbiert werden, Neutralsalze aber nicht. Wenn man also eine in der Faser enthaltene Säure in Neutralsalz verwandelt, so kann man das letztere quantitativ ausziehen und bestimmen. Nur darf das verwendete Reagens selbst von Wolle nicht adsorbiert werden. Diese Bedingungen werden erfüllt von einer unloslichen Säure, welche ein lösliches, aber nicht hydrolysierbares Alkalisalz bildet. Als solches haben HIRST und KING die in Wasser fast unlösliche Terephthalsäure mit ihrem wasserlöslichen Natriumsalz ermittelt. Die Methode ist sowohl für die Bestimmung von Säure als auch von Alkali in Wolle brauchbar. Zu beachten ist, daß die Terephthalsäure (d. i. Benzol-1,4-Dikarbonsäure) nicht nur mit Ätzalkali und Alkalkarbonat, sondern auch mit Seife (auch Kalkseife) Verbindungen gemäß folgenden Gleichungen eingeht.



Man bestimmt die Säure in der Wolle, indem man eine gewogene Probe von etwa 5—10 g Wolle 3 Std. bei 60° C mit einer gemessenen Menge $\frac{1}{10}$ n-terephthalsäurem Natron (Natriumterephthalat) behandelt, dann die durch die Säure in der Wolle frei gewordene unlösliche Terephthalsäure mit der Wolle zusammen abfiltriert, den Filterinhalt gut auswascht und mehrmals ausdrückt, das überschüssige Terephthalat im Filtrat (evtl. im aliquoten Teil desselben) mit einem gemessenen Überschuß von $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure zersetzt und den Schwefelsäureüberschuß mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge gegen Bromphenolblau (weniger gut Methylorange) zurücktitriert.

Man bestimmt das Alkali in umgekehrter Weise. Da Seife als Alkali wirkt, so ist es notigenfalls vorher durch Extraktion mit Alkohol im Soxhlet oder mehrmaliges Ausziehen mit Cyclohexanol auf dem Wasserbade zu entfernen. Alsdann übergießt man die gewogene Probe von etwa 5—10 g mit Wasser, verrührt gut mit einem Überschuß einer Aufschlammung von Terephthalsäure (0,4 g zu 200 cm Wasser), erwärmt auf 60° C, läßt 4 Std. stehen und filtriert. Das im Filtrat befindliche terephthalsäure Natron zersetzt man nun mit einem gemessenen Überschuß von $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure und titriert, wie oben, den Säureüberschuß mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge gegen Bromphenolblau, weniger gut gegen Methylorange zurück.

¹ HIRST u. KING: J. Text. Inst., Manchr. 1926, S. 94; Melliand Textilber. 1927, S. 290.

Etwaige Kalkseife wirkt auch als Alkali auf die Terephthalsäure und ist notigenfalls gesondert zu bestimmen.

Faserschwächung durch Saure. Mitunter wird die Frage vorgelegt, ob die vorhandene Menge Saure oder der sauer reagierenden Verbindungen eine Faserschwächung zur Folge haben kann. Zur Beantwortung dieser Frage verfahren ZANKER und SCHNABEL¹ wie folgt. Ein Strangehen reinen gebleichten Baumwollgarnes wird in den zu prüfenden Stoff eingewickelt oder mit ihm verflochten und mit Baumwollfaden fest zusammengebunden. Zwecks Übertragung der Saure in dem Muster auf das Baumwollgarn feuchtet man das Bündel 2—3mal mit dest. Wasser an, knetet es gut durch und trocknet wieder auf dem Wasserbade. Schließlich wird das Bündel 3 Std. bei 110° im Trockenschrank erhitzt und das reine Baumwollgarn auf Festigkeit geprüft. Aus dem etwaigen Festigkeitsrückgang des Baumwollgarnes gegenüber seiner ursprünglichen Festigkeit geht hervor, ob die zu untersuchende Probe das Garn geschädigt hat oder nicht. Nebenhin wird ein Blindversuch mit reinem Baumwollgarn allein ausgeführt, und der hier etwa beobachtete Festigkeitsrückgang als Korrektur angebracht. — Bei diesen Versuchen kann nur ein positives Ergebnis eindeutig sein, da Menge und Verteilungsart der Saure in der Probe derart sein können, daß sie zwar die Ware durchgängig oder lokal zu schädigen imstande sind, aber nicht auszureichen brauchen, bei der Übertragung auf das Baumwollgarn, wobei eine Verdünnung stattfindet, auch dieses noch zu schädigen. Vor allem wird durch diese Versuche nicht eine ungleichmäßige Verteilung (z. B. durch Spritzer) der Saure aufgedeckt werden können, die häufig lokale Schädigungen der Ware verursacht. Schließlich sei auf die Schwierigkeit der Festigkeitsversuche mit ihrem geringen Sicherheitsgrad hingewiesen (s. S. 346).

Kupfer in Spuren. Wie bereits auf S. 284 und 287 angegeben, können größere Mengen von Kupfer, wie sie z. B. als Beizen u. dgl. vorkommen, sowohl auf trockenem als auch auf nassem Wege durch die Phosphorsalzperle bzw. durch die Kupfer-Ammoniakverbindung und die Kupfer-Ferroyanidreaktion nachgewiesen oder bestimmt werden. Nachdem sich nun aber auch die kleinsten Kupferspuren z. B. in gummierten Stoffen als schweres Kautschukgift erwiesen haben, reichen diese Bestimmungen nicht mehr aus. Um die kleinsten Spuren bis zu $\frac{1}{1000}$ oder mehreren tausendstel Milligramm nicht nur mit Sicherheit nachzuweisen, sondern auch genau zu bestimmen, bedurfte es erheblich scharferer Reagenzien. Als solches hat sich das diäthylthiokarbaminsäure Natrium (MERCCKs Natriumdiäthyl-dithiokarbamat) $(C_2H_5)_2N \cdot CSSNa$, erwiesen und gut eingeführt. Vorbedingung bei der Kolorimetrierung ist ein genügend niedriger Kupfergehalt. Bleibt dieser unter 0,1 mg in 100 ccm, so tritt eine intensive Braunfärbung ein. Bei größeren Kupfermengen ist die Färbung wolzig und nicht mehr exakt vergleichbar. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist so groß, daß 0,01 mg Kupfer in 100 ccm noch eine deutliche Braunfärbung erzeugt. Diese Empfindlichkeit gestattet, mit relativ kleinen Einwaagen von 5—10 g zu arbeiten, wodurch der Aufschluß vereinfacht wird.

Die Scharfe der Reaktion mit dem erwähnten Natriumdiäthylthiokarbamat ist etwa die 10fache der Kupfer-Ferroyanidreaktion und etwa die 100fache der Kupfer-Ammoniakreaktion. Mit anderen Worten: Wenn man mit der Kupfer-Ammoniakreaktion eben noch 0,1 mg Cu nachweisen kann, so kann man mit der Kupfer-Ferroyanidreaktion schon 0,01 mg Cu und mit dem diäthylthiokarbaminsäure Natrium bereits 0,001 mg Cu nachweisen bzw. bestimmen. In der Mikroanalyse sind für diese kleinsten Mengen besondere Formelzeichen eingeführt worden: Man bezeichnet ein tausendstel Milligramm oder ein milliontel Gramm (0,001 mg) mit dem griechischen Buchstaben Gamma, γ . Als Vergleichs-

¹ ZANKER u. SCHNABEL: Farb.-Ztg. 1914, S. 310.

kupferlösung nimmt man z. B. eine Kupfervitriollösung, die 5 γ Cu in 1 ccm Flüssigkeit enthält. Man erhält sie, indem man 1,964 g reinstes kristallisiertes Kupfersulfat zu 1 l lost, dann von dieser Lösung weiter 10 ccm zu 100 ccm verdünnt und von dieser zweiten Lösung nochmals 10 ccm zu 100 ccm verdünnt. 1 ccm der letzten Verdünnung enthält dann 5 γ oder 0,005 mg Cu.

Bei der genauen quantitativen Bestimmung so kleiner Mengen kommt es aber nicht nur auf äußerste Reaktionsscharfe an, sondern auch auf vollständige Erfassung des gesamten Kupfers. Deshalb ist auch dem Aufschluß der Probe besondere Beachtung zu schenken. Bei der früher meist ausgeführten Veraschung der Proben, besonders der gummierten Proben, können leicht Fehler entstehen, da die Asche sintern kann und Metalle so fest einschließt, daß sie später nicht mehr quantitativ herausgelöst werden können. Außerdem hat sich erwiesen, daß beim Abfiltrieren des mit Ammoniak gefallten störenden Eisens bzw. Ferrihydroxyds nicht unwesentliche Mengen Kupfer und Mangan absorbiert bzw. mitgefällt werden und sich der Bestimmung entziehen. Schließlich können sich geringe Mengen Kupfer bei chlorierten Farbstoffen als Kupferchlorid verflüchtigen. Man ist deshalb in letzter Zeit immer mehr zum nassen Säureaufschluß übergegangen, bei dem keine Metallverluste stattfinden, obwohl dieser wegen des Abrauchens der vielen Schwefel- und Salpetersäure äußerst lästig ist. Nur bei ungummierten Geweben aus pflanzlichen Faserstoffen, die sich leicht veraschen lassen, findet ein Zusammensintern der Asche offenbar nicht statt. Nur hier sollte das Veraschungsverfahren nach KEHREN gestattet sein.

Aufschluß der Probe¹. Man übergießt 5—10 g der (meist gummierten) Stoffprobe in einem Schliff-Rundkolben mit langem Hals von 500 ccm (Jenenser Glas) mit 20 ccm konz. Schwefelsäure, setzt ein Aufsatzrohr auf, das seitlich einen Tropftrichter trägt, erhitzt erst vorsichtig, dann stärker und läßt aus dem Tropftrichter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 so lange in kleinen Mengen zulaufen, bis diese noch verbraucht werden. Ist keine organische Substanz mehr sichtbar, d. h. ist der Kolbeninhalt hellgelb geworden, so dampft man bis fast zur Trockne ein, läßt abkühlen, gibt nochmals 10 ccm konz. Schwefelsäure hinzu, erhitzt wieder unter Zusatz kleiner Mengen Salpetersäure und dampft wieder bis fast zur Trockne ein. Der Rückstand im Kolben, der nun reinweiß aussehen soll, wird mit heißem Wasser versetzt, einige Zeit warm stehengelassen, filtriert und das Filter mit heißem Wasser ausgewaschen. In dem Filtrat ist nun sämtliches Kupfer (und Mangan) der Probe enthalten.

Nach KEHREN arbeitet man im üblichen KJELDAHL-Kolben von 500 ccm Inhalt und schließt mit einem fertigen Gemisch von 20 ccm konz. Schwefelsäure und 10 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 auf, das zweitemal nochmals mit 10 ccm Schwefel-Salpetersäure. Im Interesse einer gleichmäßigen, nicht sturmisch verlaufenden Aufschlußreaktion und der Vermeidung überflüssiger Salpetersäurezugabe empfiehlt sich aber wohl ein allmählicher, dem Bedarf angepaßter Salpetersäurezufluß durch einen Tropftrichter, wie oben beschrieben.

Kolorimetrierung. Das in dem Filtrat enthaltene Kupfer kann durch Mikroelektrolyse, einfacher und sicherer aber auf kolorimetrischem

¹ KEHREN: Melliland Textilber. 1936, S. 578; 1937, S. 313; 1939, S. 213. — HILTNER: Z. anal. Chem. 1937, S. 110, 241. Referat darüber: Melliland Textilber. 1938, S. 458; s. a. Chemiker-Ztg. 1936, S. 426; 1937, S. 389 u. a. m.

Wege mit dem erwähnten diathyldithiokarbaminsauren Natrium bestimmt werden. In etwa 50 ccm der Kupfer enthaltenden Lösung des Aufschlusses¹ löst man 2 g Zitronensaure (um das Eisen als Komplexverbindung unschädlich zu machen), macht deutlich ammoniakalisch und setzt kurz vor dem Kolorimetrieren 10 ccm einer 0,1%ig. Lösung von diathyldithiokarbaminsaurem Natrium zu. In vielen Fällen ist ein unmittelbarer kolorimetrischer Vergleich mit einer Lösung von bekanntem Kupfergehalt möglich. Hat aber die Reaktionslösung störende Eigenfärbung (Eisen), oder bilden sich störende Trubungen (Zink), so schüttelt man die gebildete Kupferverbindung in einem geeigneten Schütteltrichter mit doppelter Bohrung so lange mit je 2 ccm Tetrachlorkohlenstoff aus, bis dieser noch gelb gefärbt erscheint, vereinigt die Extrakte und kolorimetriert im Kolorimeterzylinder gegen eine Standardlösung, die etwa die gleiche Konzentration hat und nötigenfalls in gleicher Weise durch Ausschütteln aus einer Lösung von bekanntem Kupfergehalt hergestellt worden ist.

Mikroelektrolyse. In ganz seltenen Fällen kann nach KEHREN² auch die Ausschüttelungsmethode versagen, indem sich der Tetrachlorkohlenstoffauszug infolge von geringfügigen Mengen Kobalt (wohl von firnishaltiger Kettgarnschlichte herrührend) intensiv gelblichgrün anfarbt und mit Natriumdiathyldithiokarbamat Grünfärbung erzeugt. In diesem Falle ist die elektrolytische Methode am Platze. Ist die abgeschiedene Kupfermenge nicht genau wägbar, so wird das Kupfer mit heißer verdünnter Salpetersäure von der Elektrode abgelöst und die Lösung nach Zusatz von Zitronensaure, Ammoniak und Natriumdiathyldithiokarbamat wie oben kolorimetriert.

Maximalgehalt an Kupfer. Der zulässige Maximalgehalt an Kupfer in gummierten Stoffen ist noch umstritten. Bindende Abmachungen zwischen den beiden Interessentengruppen (der Gummierungsindustrie und der Textilindustrie) bestehen noch nicht. Die Gummierungsindustrie erklärt einen Gehalt von 0,002% Cu+Mn für eben zulässig, während die Textilindustrie nach KEHREN eine derartige Forderung für unerfüllbar, aber auch für zwecklos halt, da ein Maximalgehalt von 0,005% Kupfer bereits den weitgehendsten Forderungen entspricht, für die Textilindustrie eben noch tragbar ist und die Haltbarkeit und Gebrauchsfähigkeit der Gewebe in keiner Weise herabmindert³.

Katalytische Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd³. Man versetzt 10 ccm einer 30%ig. Wasserstoffsperoxydlösung im Reagensglas mit 2 bis 3 Tropfen Wasser, schüttelt kurz um, gibt 1 ccm konz. Ammoniak zu, schüttelt wieder vorsichtig und bringt die Versuchsprobe in die Lösung. Bei nachgekupferten Färbungen beginnt in wenigen Min. eine lebhafte Zersetzung und schnelle Abgabe des gesamten Sauerstoffes; bei nicht nachgekupferten Färbungen dauert die Zersetzung mehrere Tage.

Mangan in Spuren. Obwohl man (im Gegensatz zu Kupfer) über die kautschukschädigende Wirkung des Mangans überhaupt nichts weiß⁴,

¹ Ist viel Kupfer vorhanden, so füllt man auf 100 oder 200 ccm auf und kolorimetriert einen aliquoten Teil.

² KEHREN: *Melliand Textilber.* 1939, S. 213.

³ RATH: *Melliand Textilber.* 1932, S. 492.

⁴ KEHREN: *Melliand Textilber.* 1936, S. 727; 1939, S. 213.

so wurde von den Gummierungsfabriken zeitweise absolute Manganfreiheit verlangt; andererseits wurde ein Höchstgehalt von 2 mg Mn pro Quadratmeter Stoff (2 mg/m² Mn) vorgeschlagen.

Bei der Prüfung solcher kleinsten Spuren¹ fallen natürlich auch die Fehlermöglichkeiten schwer in die Waagschale, die bei der Bestimmung von Kupferspuren erwähnt worden sind (Sintern der Asche u. dgl.). Für genaue Manganbestimmungen wird man daher immer eine Veraschung vermeiden und einen nassen Schwefelsäure-Salpetersäure-Aufschluß vorziehen, wenn es sich um gummierte Stoffe handelt, und nur un gummierte Stoffe aus pflanzlichen Fasern, die leicht verbrennen, und wo ein Sintern offensichtlich nicht stattfindet, dürfen zur Verkürzung der Arbeitsvorgänge direkt verascht werden.

Man arbeitet wie bei „Kupfer in Spuren“ beschrieben, und erhält das gesamte Mangan mit dem Kupfer in der filtrierten Aufschlußlösung. Nun wird die saure Manganlösung in der Hitze mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Nach Zusatz von wenigen Tropfen Phosphorsäure (chemisch rein, spez. Gew. 1,15) und von 1 g Ammoniumpersulfat (chemisch rein) erhitzt man das Filtrat auf dem Drahtnetz 1—2 Min. zum Sieden. In dieser Zeit ist alles Mangan zu rotvioletter Permangansäure oxydiert. Die so erhaltene Violettfärbung ist haltbar und läßt in ihrer Intensität auch bei längerem Stehen nicht nach (im Gegensatz zur Violettfärbung, die man beim Oxydieren mit Bleisuperoxyd erhalten hat). Diese violette Lösung bringt man in einen Kolorimeterzylinder und vergleicht gegen $\frac{1}{100}$ n-Kaliumpermanganatlösung, die man möglichst aus einer Mikroburette (in $\frac{1}{20}$ ccm geteilt) in kleinen Portionen zulaufen läßt. Bei sehr intensiver Violettfärbung verdünnt man auf 100 oder 200 ccm und kolorimetriert einen aliquoten Teil. Nach KEHREN lassen sich nach diesem Verfahren noch 0,015 mg = 15 γ Mn mit Sicherheit nachweisen.

Schwierigkeiten bietet obiges Verfahren nach KEHREN² nur, wenn die Faser größere Mengen Eisen und vor allem Chrom enthält. Im letzteren Falle tritt bei der Oxydation keine reine Violettfärbung, sondern eine störende Mischfarbe auf. Das Eisen wird durch einige Tropfen Phosphorsäure unwirksam gemacht. Bei Gegenwart von Chrom wird der filtrierte Salpeter-Schwefelsäure-Aufschluß in einer Porzellanschale stark ammoniakalisch gemacht und mit 3—5 ccm Perhydrol versetzt. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade werden Eisen und Mangan als Hydrate abgeschieden, während das Chrom als Chromat in Lösung geht. Ist so wenig Mangan vorhanden (außerdem sehr wenig Eisen), daß es in Lösung bleibt, so wird das gesamte Mangan durch Zusatz einiger Ferrosulfatkriställchen durch das ausfallende Ferrihydroxyd mitgerissen. In üblicher Weise filtriert man nach dem Absetzen, wäscht mit warmem Wasser chlorfrei, löst auf dem Filter mit heißer Salpetersäure, spült quantitativ in eine Porzellanschale, wäscht das Filter gründlich nach usw., versetzt das Filtrat in bekannter Weise mit

¹ KEHREN hat in keinem einzigen Falle einen höheren Mangangehalt als 0,0011 % gefunden.

² KEHREN: Melliand Textilber. 1939, S. 213.

Phosphorsaure, Silbernitrat und Ammoniumpersulfat und kolorimetriert gegen Permanganatlosung von bekanntem Gehalt.

Zink und Magnesia auf der Faser und in der Appretur. Man extrahiert das Muster mit Salpetersäure wie bei der Chloridbestimmung (s. S. 341). Bei der Untersuchung von Schlichten oder Appreturen wird 1 g der Probe mehrmals mit rauchender Salpetersäure zur Trockne gedampft; dann wird der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt. In dieser Lösung werden Zink und Magnesia in üblicher Weise analytisch bestimmt (s. a. u. Zinkseifen w. u.).

Kalkseifen. Die üblichen Fettlösungsmittel verhalten sich nach SALM und PRAGER¹ in bezug auf Kalkseifenlösevermögen wie folgt. Azeton löst die Kalkseifen am wenigsten (außer der Rizinusölkalkseife); zum Teil werden die Kalkseifen gelöst durch Äther (besonders die Leinölkalkseife), Benzin und Schwefelkohlenstoff; am besten werden trockene Kalkseifen von heißem Benzol und Tetrachlorkohlenstoff in Lösung gebracht. Man erzielt eine praktisch ausreichende Trennung der Kalkseifen von Fetten und Ölen, indem man das Fett zuerst mit Azeton auszieht, dann die Probe bei 95—100° C trocknet und schließlich mit heißem Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder einem Benzol-Alkoholgemisch extrahiert. Hierzu eignet sich am besten der BESSON-Kolben², bei dem mit warmem Lösungsmittel ausgezogen wird. Man verdampft dann den Auszug zur Trockne, wagt und bestimmt notigenfalls die Fettsäure nach der Zersetzung der Kalkseife mit Salzsäure und den Kalk nach einem der üblichen Verfahren (s. S. 83). Sollen Fette und Kalkseifen zusammen bestimmt werden, so wird das vorge-trocknete Muster direkt im BESSON-Kolben mit Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff extrahiert.

Zinkseifen. Bei größeren Mengen kann man das Zink nach üblichen Verfahren bestimmen (s. a. u. Zink auf der Faser). Bei Gegenwart kleinster Mengen, z. B. in Zinkseifenflecken, bestimmt KEHREN³ Zinkseifen wie folgt. Man löst 1 g Diphenylamin in 60—80 ccm 96%ig. Alkohol und füllt mit 10%ig. Essigsäure auf 100 ccm auf. Etwaige Trübung wird mit etwas Alkohol wieder beseitigt. Betupft man nun Zinkseifenflecke nacheinander mit obiger Diphenylaminlösung und dann mit 0,5%ig. wässriger Ferrizyankaliumlösung, so tritt bei Gegenwart von Zink sofort eine violette bis schwarze Färbung oder Umrandung der Flecke auf. Die Entfärbung erfolgt durch einfaches Spülen mit Wasser, kurze Behandlung mit 10%ig. Ammoniak und nochmaliges Spülen. Kalkseifen und Eisenoxydflecke (die leicht zu erkennen sind) stören dabei nicht. Nach KEHREN läßt sich auf diese Weise etwa 0,000014 g Zinkoxyd in Zinkseifenflecken oder 0,0014 g Zinkoxyd in 100 ccm Lösung nachweisen.

Schweflige Säure in Wolle. Geschwefelte Wolle enthält in der Regel noch adsorbierte schweflige Säure. Man bestimmt sie, indem man sie mit Dampf übertreibt und in eine Vorlage mit gemessenem Wasserstoff-

¹ SALM u. PRAGER: Chemiker-Ztg. 1918, S. 463.

² Erhaltlich bei Dr. Göckel, Berlin NW 6, Luisenstraße 21.

³ KEHREN: Melliand Textilber. 1928, S. 687. S. a. CONE u. CADY: Analyst 1927, S. 730.

superoxyd leitet. Die dabei infolge Oxydation gebildete Schwefelsäure wird dann in üblicher Weise als Bariumsulfat bestimmt (s. S. 42). Man zerschneidet etwa 10 g der Probe in kleine Stücke, wagt diese, bringt sie in einen Destillierkolben von etwa 1 l Inhalt, setzt etwas Wasser und einige Tropfen Phosphorsaure zur Zersetzung etwa vorhandener Sulfite zu und destilliert etwa 20 Min. mit Wasserdampf. Das Destillationsrohr taucht in eine Vorlage mit gemessenem Wasserstoffsuperoxyd ein, das absolut schwefelsäure- und sulfatfrei sein soll. An Stelle von Wasserdampf kann auch ein Strom von Kohlensäure zum Vertreiben und Überleiten der schwefligen Säure verwendet werden. Die ermittelte Menge Bariumsulfat, mit 0,274 multipliziert, ergibt die entsprechende Menge schweflige Säure.

Chloride auf der Faser oder in der Appretur. Man verfährt nach NEALE¹ in der Weise, daß man etwa 5 g des Musters mit 20 ccm 2 n-Salpetersäure und 150—200 ccm Wasser 1 Std. behandelt, dann dekantiert oder filtriert und die Extraktion mit 100 ccm frischen Wassers wiederholt. Beide Auszüge werden vereinigt und zu 250 ccm aufgefüllt (=Extrakt A). Bei Schlichten oder Appreturen erhitzt man 1 g der Probe über Nacht mit etwa 10 ccm 2 n-Salpetersäure auf etwa 90° C. Die nötigenfalls filtrierte Lösung wird dann für die Chloridbestimmung verwendet (=Extrakt B). Man versetzt nun 100 ccm des Auszuges A oder die ganze Lösung B mit einem Überschuß von gemessener $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung, kocht, filtriert und wäscht den Niederschlag von Chlorsilber gründlich aus. In dem Filtrat titriert man den Überschuß des zugesetzten Silbernitrates mit Rhodanlösung zurück (s. S. 44) und berechnet den Silberverbrauch durch die Chloride.

Gesamtechlor in Wolle. Man trankt eine gewogene Probe im Porzellantiegel mit verdünnter Lösung von reiner Soda, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne und verbrennt die Wolle bis zur kohligen Masse, die keinen gefärbten wasserigen Extrakt mehr liefert, filtriert, wäscht das Ungelöste nach, bringt letzteres in den Tiegel zurück und verascht nun bei niedriger Temperatur endgültig zu Asche. Diese laugt man nochmals mit dest. Wasser aus, vereinigt die Auszüge, sauert mit wenig verdünnter Salpetersäure an und bestimmt das Chlorid nach einer der beschriebenen Methoden (s. S. 44), gewichtsanalytisch als Chlorsilber oder titrimetrisch mit $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung.

Aktives Chlor, aktiver Sauerstoff. Rückstände dieser Art sind bei normaler Bleiche und ausreichendem Wässern selten nachweisbar, da sie sich schnell verflüchtigen; am ehesten findet man sie noch zwischen den Nähten und in den Doppellagen der Stoffe. Nach HERBIG sollen sie hier innerhalb 3 Wochen nach der in Frage kommenden Behandlung erkennbar sein. Der Nachweis geschieht durch Aufdrücken von Jodkaliumstarkepapier auf mineralisaure, angefeuchtete Ware bzw. durch einen entsprechenden Wickelversuch zwischen zwei Glasplatten (s. w. u. Wickelversuche bei Sulfidschwefel) od. dgl. Gegebenenfalls tritt stellenweise oder punktförmig Blaufärbung auf. In mit Antichlor sachgemäß behandelter Ware ist der Nachweis naturgemäß nicht zu erbringen.

¹ NEALE: J. Textile Ind. 1926, S. 511.

In besonderen Fällen, z. B. bei der sog. Kaltbleiche oder bei Gegenwart von Schlichte u. dgl., enthält die frisch gechlorte Ware nicht unerhebliche Mengen unausgewaschenes aktives Chlor¹. DURST fand z. B. bis zu 0,19% Aktivchlor. Merkwürdigerweise konnte DURST trotz deutlichen Chloramingeruchs das aktive Chlor bzw. das Chloramin (s. w. u.) durch Jodkaliumstarkepapier nicht nachweisen. Er schlug deshalb den Umweg über die Bestimmung des Gesamtchlors (s. Gesamtchlor in Wolle, S. 341) ein, indem er das chlorhaltige Gewebe mit überschüssiger Sodalösung versetzte, die salpetersaure Asche mit wenig Silbernitrat versetzte und das Gesamtchlor nephelometrisch (durch Messung des Trübungsgrades) bestimmte. Hierbei werden auch Chloride miterfaßt und müssen in Abzug gebracht werden.

Chloramine. Chloramine können in Baumwollbleichwaren oder in gechlorter Wolle vorkommen. Sie machen, ebenso wie aktives Chlor (d. h. freies Chlor, Hypochlorite und freie unterchlorige Saure), aus einer mineralisauren Jodkaliumlösung Jod frei; unterscheiden sich aber vom aktiven Chlor dadurch, daß sie durch Wasserstoffsuperoxyd nicht zersetzt werden, während aktives Chlor umgesetzt wird. Zum Nachweis von Chloraminen verfährt man deshalb nach TROTSMAN in der Weise, daß man das aktive Chlor erst mit überschüssigem, verdünntem und angesauertem Wasserstoffsuperoxyd zerstört, dann das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd mit $\frac{1}{10}$ n-Chamaleonlösung vorsichtig entfernt (ein etwaiger Überschuß von Permanganat wird wieder mit etwas Oxalalösung entfernt) und schließlich die Faser in schwefelsaure Jodkaliumlösung einlegt. Bei Gegenwart von Chloraminen wird in der Kalte langsamer, beim Erhitzen schneller Jod frei, das man nun weiter mit $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{100}$ n-Thiosulfatlosung abtitrieren kann. Bei Wolle wird das Jod noch langsamer in Freiheit gesetzt als bei Baumwolle, so daß hier eine Anwarmung notwendig ist.

Sulfidschwefel. Außer dem üblichen Nachweis von Sulfidschwefel mit Hilfe von Bleiazetatpapier (s. u. Schwefelfarbstoffe, Viskoseseide u. a.) und mit Nitroprussidnatrium fuhr man in der Praxis häufig die sog. Wickelversuche aus. Man legt zu diesem Zwecke die (evtl. angefeuchtete, angedämpfte oder schwach angesäuerte) Probe zwischen zwei Stücke Blattsilber und dann zwischen zwei saubere Glasplatten, beschwert diese mit einem Gewicht und lagert das Ganze in einem Exsikkator oder unter einer luftdicht abgeschlossenen Glasglocke. Sulfidartige Verbindungen verursachen innerhalb weniger Tage deutliche Braunfärbung des Blattsilbers. Ist in 2 Wochen keine Reaktion eingetreten, so sind nennenswerte Mengen Sulfidschwefel nicht vorhanden. Das Braunanlaufen des Blattsilbers ist unter Umständen auch auf Wollschädigung zurückzuführen (s. d.). Bettet man die Probe zwischen Blattsilber und unechtes Blattgold, so kann gleichzeitig durch das Grünanlaufen des unechten Blattgoldes Saure bzw. sauer reagierende Substanz in dem Muster nachgewiesen werden (s. a. Saure auf der Faser S. 332).

Proteine in gebleichten Baumwollerzeugnissen u. dgl. ergeben mit MILLONs Reagens und mit PAULYs Reagens Farbenreaktionen.

² DURST u. ROTH: Melhiand Textilber. 1925, S. 23. — RISTENPART: Leipzig. Mschr. Textilind. 1928, S. 481. — BAUCH: Leipzig. Mschr. Textilind. 1928, S. 484, 523. — DURST: Leipzig. Mschr. Textilind. 1929, S. 264.

Arsen auf der Faser. Die Arsenfrage ist heute ohne Bedeutung, da die Farbstoffe arsenfrei hergestellt werden und auch arsenhaltige Chemikalien kaum verwendet werden.

Nachweis von Arsen auf der Faser. Bei größeren Mengen Arsen in Form von arseniger Säure versetzt man die Probe im Reagensglas mit metallischem Zink und verdünnter Schwefelsäure und bedeckt das Probierrohr mit Filtrierpapier, das mit konz. Silbernitratlösung (1:1) frisch getränkt worden ist. Bei Gegenwart von arseniger Säure in der Faser (oder auch in der Substanz, z. B. im Farbstoffpulver) färbt sich konz. Silbernitratlösung oder festes Silbernitrat zuerst gelb und bald darauf schwarz (bzw. nach dem Anfeuchten mit Wasser schwarz). Die Reaktion ist nicht eindeutig, weil auch Phosphorwasserstoff (Zink enthält oft geringe Mengen Phosphor) und Antimonwasserstoff mit Silbernitrat ganz ähnliche Reaktionen geben. Das Zink soll deshalb absolut frei von Arsen und Phosphor sein. In dieser Beziehung ist die BETTENDORFSche Reaktion (s. w. u.) zuverlässiger, da Phosphor und arsenige Säure durch Zinnchlorür nicht reduziert werden.

Nachweis in Lösungen und Trockensubstanz. BETTENDORFS Reagens: Man löst 10 g frisches Zinnchlorür in 100 ccm konz. Salzsäure und läßt einige Tage stehen. 5 Vol. des Reagens und 1 Vol. der Probesubstanz oder -lösung erzeugen bei Gegenwart von arseniger Säure (bis 0,001 g im Liter) braunliche Färbung. Bei größeren Mengen tritt die Reaktion sofort in der Kälte auf, bei geringen Mengen innerhalb 30 Min., bei Spuren nach dem Erwärmen, evtl. bis zum Aufkochen. Nach einigem Stehen scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von metallischem Arsen aus. In wässriger Lösung findet keine Reaktion statt, da nur das Arsentrichlorid (durch konz. Salzsäure entstehend), nicht aber die arsenige Säure durch Zinnchlorür reduziert wird.

Forensischer Nachweis. Kleinste Spuren von Arsen werden durch den MARSHSchen Silberspiegel nachgewiesen. Dieser beruht darauf, daß alle Arsenverbindungen durch naszierenden Wasserstoff zu Arsenwasserstoff reduziert werden und letzterer weiter in einer mit Wasserstoff gefüllten glühenden Glasrohre metallisches Arsen in Form eines braunschwarzen Spiegels ablagert. Das Verfahren ist äußerst empfindlich (Nachweis von 0,0007 mg Arsen) und erfordert deshalb für das Gelingen genaues und peinlichstes Arbeiten nach konventioneller Methode.

Faserschädigungen.

Geschädigte Baumwolle.

Chemische und mechanische Baumwollschädigung. Baumwollerzeugnisse prüft man in der Regel zunächst auf faserschädigende Substanzen, z. B. auf Säure-, Alkali- oder Bleichmittelreste (s. S. 322). Fallen diese Untersuchungen negativ aus, so untersucht man weiter auf chemisch veränderte Zellulose vom Typus der Oxy- oder Hydrozellulose (s. S. 345) oder auf Quellvermögen nach dem Natronverfahren (s. S. 344). Führen sämtliche Verfahren zu keinem positiven Ergebnis und ist trotzdem auf Grund der makro- oder mikroskopischen Betrachtung, vielleicht auch auf Grund von Vergleichsreißversuchen, eine Veränderung oder Schädigung der Baumwolle festgestellt worden, so nimmt man das Vorhandensein einer mechanischen Schädigung an. Mitunter können aber auch die bisher

bekanntgewordenen Nachweisverfahren für geschädigte Baumwolle versagen (s. w. u.), so daß die Frage nach der Art der Schädigung der Baumwolle, ob auf chemischem oder mechanischem Wege zustande gekommen, nicht immer durch den Versuch eindeutig beantwortet werden kann. Mit in den letzten Jahren verfeinerten und neu aufgefundenen Verfahren kommen wir aber der Lösung des Problems allmählich immer näher.

Natron-Quellverfahren.

Nach den Beobachtungen von WILLOWS und ALEXANDER¹ zeigen Baumwollfaserabschnitte, die man mit Natronlauge von etwa 19° Bé (13—14% ig. Natronlauge, spez. Gew. rund 1,15) behandelt, bei chemisch ungeschädigter Baumwolle unter dem Mikroskop an den Faserenden wulstartige Ausstülpungen; chemisch merklich geschädigte Baumwollfasern zeigen diese charakteristischen Ausstülpungen dagegen nicht oder nur wenig. Diese Erscheinung hat neuerdings MARKERT² zu einer qualitativen Unterscheidung von chemischem und mechanischem Faserangriff sowie zu einem quantitativen Verfahren zur Messung des Schädigungsgrades der Baumwolle ausgebaut.

Qualitative Prüfung. Rohe, merzerisierte, gebleichte oder gefärbte Baumwollfasern (andere Faserarten nicht) werden nach MARKERT mit einer scharfen Schere glatt und rechtwinklig zur Faserrichtung abgeschnitten, so daß sie unter dem Mikroskop völlig glatt und unbeschädigt erscheinen. Man legt die Probe auf ein Objektglas, bedeckt sie mit einem Deckglaschen und läßt von der Seite her etwas Natronlauge von rund 19° Bé zutreten. Bei 150facher Vergrößerung werden nun die Faserenden der Schnittflächen auf wulstartige Ausstülpungen hin beobachtet, wobei zwischen solchen Faserenden unterschieden wird, welche die Reaktion a) vollständig zeigen (gute, ungeschädigte Fasern), b) unvollständig zeigen (Fasern mittlerer Güte) und c) gar nicht zeigen (schlechte, geschädigte Fasern). Nach dem Auftreten der wulstartigen Ausstülpungen wird auf chemisch ungeschädigte oder auf chemisch geschädigte Baumwollfaser geschlossen, wobei noch zu bemerken ist, daß sich gebleichte, merzerisierte und merzerisiert-gebleichte Baumwolle anders verhalten als Rohbaumwolle (s. w. u.).

Quantitative Bestimmung des Schädigungsgrades. Die Probe wird in die Einzelfasern zerlegt, so daß ein Faserbart von etwa 10 mm Breite entsteht. Diesen schneidet man (wie bei der qualitativen Prüfung) mit einer scharfen Schere rechtwinklig zur Faserrichtung ab, behandelt unter dem Mikroskop bei 150facher Vergrößerung mit Natronlauge von rund 19° Bé und zählt nach kurzer Zeit, möglichst unter Benutzung eines geeigneten Netzmikrometers oder einer anderen Zahlvorrichtung, die guten (a), die mittleren (b) und die schlechten (c) Fasern aus. Die Gesamtdauer der Auszählung von ungefähr 200 Faserenden beträgt bei vorhandener Zahlvorrichtung etwa 15 Min. Schließlich werden die Ergebnisse der Zählung durch die „Gütezahl“ zum Ausdruck gebracht, indem die Zahl der guten Fasern (a) durch 1, die der mittleren Fasern (b) durch 2 und die der schlechten Fasern (c) durch 3 geteilt wird und die einzelnen so erhaltenen Werte addiert werden

¹ WILLOWS u. ALEXANDER: J. Text. Inst., Manchr. 1922, S. 240.

² MARKERT: Text. Forsch. 1933, S. 1; Mschr. Textilind. 1933, S. 13, 33, 54.

Beispiel: Ermittelt wurden 60% gute, 22% mittlere und 18% schlechte Fasern. Die Gutezahl beträgt dann = $\frac{60}{1} + \frac{22}{2} + \frac{18}{3} = 77$.

Die Hauptschwierigkeit des Verfahrens besteht darin, daß die Gutezahl der an sich ungeschädigten Baumwollfaser von der Vorbehandlung der Baumwolle abhängt, so daß nicht bei allen Baumwollerzeugnissen von einer normalen, gleichbleibenden Gutezahl ausgegangen werden kann und so auch die gefundene Gutezahl an sich allein nicht viel besagt. MARKERT fand z. B. bei unbehandelte Rohbaumwolle die Gutezahl zu 94,5, bei unbehandelte (d. h. nicht absichtlich geschädigte) gebleichte Baumwolle zu 92,2 bei unbehandelte (nicht abnorm geschädigte) merzerisierte Baumwolle zu 83, bei unbehandelte merzerisierte und gebleichte zu 78,2. Man hat also in jedem einzelnen Falle die jeweils ermittelte Gutezahl mit der für die Vorbehandlung charakteristischen Gutezahl zu vergleichen, um den Guterückgang oder den Schädigungsgrad zu erhalten.

Beim Vergleich der nach dem Natronquellverfahren erhaltenen Ergebnisse mit denjenigen nach der Methylenblau- und Silberprobe erhaltenen konnte MARKERT keine Übereinstimmung finden. Die Methylenblauprobe spricht nach seinen Versuchen bei zunehmender Schädigung der Faser zu wenig an, während die SOMMERSCHE Silberprobe zwar sehr schöne Farbunterschiede bei zunehmender Schädigung zeigt, stellenweise aber tiefrotbraune Färbung liefert, wo die Natronlaugenreaktion und auch die Reißversuche noch keine Schädigung anzeigten. Beim Vergleich zwischen den aus den Festigkeitsversuchen und den aus den Gutezahlen ermittelten chemischen Schädigungen kommt MARKERT zu folgender ungefähre Beurteilung der Gutezahlen:

Rohbaumwolle. Gutezahl	70—100	ungeschädigt bis leicht geschädigt
„ „	50—70	leicht geschädigt bis geschädigt
„ „	33—50	geschädigt bis stark geschädigt
Merzerisierte Baumwolle. Gutezahl	50—100	ungeschädigt bis leicht geschädigt	
„ „	„ „	40—50	leicht geschädigt bis geschädigt
„ „	„ „	33—40	geschädigt bis stark geschädigt

An Stelle von Natronlauge verwendet LEWIS¹ zum Quellen Natriumzinkatlösung und FLEMING und THAYSEN² ein Reagens aus 1 T. 15% ig. Natronlauge und 1 T. Schwefelkohlenstoff.

Oxy- und Hydrozellulose.

Allgemeines.

Oxy- und Hydrozellulose können heute nicht mehr als chemische Individuen aufgefaßt werden. Vielmehr hat man sich vorzustellen, daß das ursprüngliche Zellulosemolekül, das eine lange Kette mit vielen Hunderten von Glukoseresten bildet, an verschiedenen Stellen angegriffen (anoxydiert oder anhydrolysiert) und in verschiedene, kleinere und größere Bruchstücke aufgespalten ist und somit zahlreiche Arten und Grade von Oxyzellulose bilden kann³. Neben diesen Bruchstücken dürfte meist auch noch unveränderte Zellulose vorhanden sein. Dadurch wird es verständlich, daß die Oxyzellulose nicht immer in gleicher Weise reagiert, z. B. in einem Falle ausgesprochen Silber reduzierende, im andern mehr Methylenblau bindende Eigenschaften besitzt. Auf Grund dieser Beobachtungen hat man schon seit langer Zeit 2—3 Modifikationen von Oxyzellulose unterschieden, z. B. α -, β -, γ -Oxyzellulose, wobei die α -Oxyzellulose in Alkalien und Ammoniak unlöslich, die β -Modifikation in verdünnten Alkalien und Ammoniak löslich und die γ -Modifikation sogar in Wasser löslich ist. Neuerdings unterscheiden manche Forscher Modifikation I (in Alkali unlöslich, erhöhte Affinität zu Methylenblau und erhöhte Alkaliadsorption) und Modifikation II (alkalilöslich, erhöhtes Reduktionsvermögen, größerer Gewichtsverlust beim Abkochen). Beim alkalischen

¹ LEWIS: J. Textil. Inst. 1933, S. 122. Ref. Melliand Textilber. 1933, S. 514.

² HALL: Am. Dyest. Rep. 1932, S. 105. Ref. Melliand Textilber. 1932, S. 381.

³ Nach STAUDINGER laufen bei der Oxyzellulosebildung drei Prozesse nebeneinander: Eine Aufspaltung geordneter Gitterbezirke, eine Sprengung von Sauerstoffbrücken und Veränderungen am Glukopyranoserest.

Bleichen soll vorwiegend Modifikation I und beim sauren Bleichen vorwiegend Modifikation II entstehen. Hydrozellulose entsteht dagegen vorwiegend durch Säuren.

Die Unterscheidung von Oxy- und Hydrozellulose ist nicht einfach, da beide fast die gleichen Reaktionen geben. Nur wenige Reaktionen bleiben bei Hydrozellulose aus (s. w. u.). In solchen Fällen kann man indirekt auf Hydrozellulose schließen. Zu bemerken ist noch, daß auch Hydratzellulose (die zwar eine veränderte, aber keine geschädigte Zellulose darstellt), also auch merzerisierte Baumwolle erhöhte Affinität zu Methylenblau zeigt, daß also in gewissen Fällen die Methylenblaureaktion mit Vorsicht auszulegen ist. Eine weitere Abart geschädigter Zellulose ist die Photo- oder Pyrozellulose, die durch Einwirkung von Licht und Hitze auf Zellulose entsteht. Auch diese zeigt im wesentlichen die gleichen Reaktionen wie Oxyzellulose. Man kann sie aber häufig daran erkennen, daß sie oft nur auf der dem Licht zugewandten Seite nachweisbar ist, während die Oxy- und Hydrozellulose (die meist in Tauchbadern entstehen) meist durchgängig in der Ware auftreten.

Außer den chemischen und farberischen Nachweis- und Bestimmungsverfahren der Oxyzellulose seien hier auch kurz die beiden wichtigsten physikalischen Verfahren¹ erwähnt: a) die Viskositätsmethode und b) die Festigkeitsprüfungen. a) Die Messung der Viskosität hat in den letzten Jahren immer größere Bedeutung erlangt, verursacht hauptsächlich wohl durch die zahlreichen Arbeiten von STAUDINGER, der den Nachweis von engen Beziehungen zwischen Molekülgröße (bzw. Kettenlänge) und Viskosität erbracht hat. Jeder Angriff der Zellulose verursacht danach eine Aufspaltung der langen Kettenmoleküle zu kürzeren Ketten, was sich durch die Viskositätsmessungen in vorzüglicher Weise kontrollieren läßt. Mit Hilfe feinsten Präzisionsviskosimeter und unter Ausschaltung störender Begleitumstände (z. B. des Luftsauerstoffes) gelangt man zu äußerst exakten und reproduzierbaren Ergebnissen². Für den täglichen Gebrauch im Betriebslaboratorium dürfte dieses Verfahren aber zu kostspielig, umständlich und schwierig sein und hat deshalb bis heute nur in wissenschaftlichen Laboratorien die erforderliche Beachtung gefunden. b) Festigkeitsprüfungen. Diese sind in erster Linie bei systematischen Schädigungsversuchen am Platze, wo ausreichend viel Material zur Verfügung steht, um bei der bekannten Ungleichmäßigkeit textiler Erzeugnisse ausreichende Mittelwerte zu erlangen und sie mit denjenigen des ursprünglichen Originalstoffes in Vergleich zu setzen. Andernfalls kommen diese Versuche in den weitaus meisten Fällen der Laboratoriumspraxis nicht in Betracht. Sie sind sehr zeitraubend, kostspielig und erfordern spezielle Erfahrung.

Von den chemischen und farberischen Untersuchungsverfahren sind nach SOMMER und MARKERT³ als Vorprüfung besonders zu empfehlen: 1. An erster Stelle die Probe mit ammoniakalischer Silberlösung; 2. die mit Vorsicht beurteilte Methylenblauprobe; 3. die Berlinerblauprobe. Auch die Natronabkochung ist als Vorprobe zu empfehlen. Zur besonderen Unterscheidung von Oxy- und Hydrozellulose eignen sich nach HALLER⁴ am besten die Blei-Cochenille- und die Goldpurpurreaktion

¹ Die nicht in den Rahmen dieses Buches gehören und zum Teil abgehandelt sind in: HEERMANN u. HERZOG: Mikroskopische und mechanisch-technische Textiluntersuchungen.

² Vgl. z. B. SCHELLER, E.: Die Einwirkung von elementarem und aktivem Sauerstoff auf Zellulose auf Grund von Viskositätsmessungen. Melliand Textilber. 1935, S. 787.

³ SOMMER u. MARKERT: Mschr. Textilind. 1931, S. 132, 173.

⁴ HALLER: Melliand Textilber. 1931, S. 257, 517.

(s. w. u.), die noch besonders dadurch an Wert gewinnen, daß sie auch nach alkalischer Kochung auftreten, wo die meisten übrigen Nachweisreaktionen versagen.

Zu beachten ist noch, daß in der Faser enthaltene Fremdkörper (Baumwollwachs, Lignin- und Pektinstoffe, Abbauprodukte der Stärke, Dextrin, Glukose, Zuckerarten) aber auch beizenartige Mineralstoffe (die z. B. bei Methylenblau als Beize wirken können) unter Umständen sehr wohl Oxyzellulose vorzutauschen in der Lage sind. Derartige Begleitkörper sind deshalb vor Ausführung der Reaktionen möglichst zu entfernen; die Probe ist also gründlich vorzureinigen, z. B. mit Äther-Alkohol zu entfetten, mit heißem Wasser zu waschen, mit Diastafor zu entschlichten usw. Scharfe chemische Eingriffe (Bleichmittel, alkalische Kochungen u. a.) sind dabei zu vermeiden, da dadurch unter Umständen Oxyzellulose eingeführt werden könnte. Nicht minder zu beachten ist, daß ursprünglich in der Faser gebildete Oxyzellulose durch alkalische Nachbehandlung entfernt sein kann (s. Natronabkochung).

Qualitative chemische und färberische Nachweisverfahren¹.

1. Natronabkochung. Als Vorprüfung kocht man in der Praxis vielfach mit 10%ig. Natronlauge kurz ab oder kocht auch 3 Min. in 3%ig. Lauge. Oxy- und Hydrozellulose liefern mehr oder weniger intensive Gelb- bis Braungelbfärbungen der Lauge. Aus der Tiefe der Gelbfärbung wird dann ungefähr auf höheren oder geringeren Gehalt an Oxyzellulose geschlossen. Im übrigen besteht keine Einigkeit über Konzentration und Menge der Lauge sowie über Kochdauer. HEINRICH kocht 1 g der Probe in 20 ccm Natronlauge von 1° Bé (=6 g NaOH im Liter) genau 1 Std unter Nachfüllen der verdampften Wassermenge und stellt die Gelbfärbung der Lauge fest. RISTENPART kocht 1 g der Probe in 100 ccm n-Natronlauge $\frac{1}{2}$ Std. LENZE, PLEUS und MÜLLER bestimmen den löslichen Anteil der Probe durch Kochen in 17%ig. Natronlauge. HALLER warnt vor der Überschätzung der Reaktion, weil auch Fremdstoffe (Pektine u. a.) die Reaktion hervorrufen können und weil alkalische Nachbehandlung die Oxyzellulose entfernt haben konnte. Weniger befriedigend als die Natronabkochung ist das verschiedentlich vorgeschlagene Trocknungs- und Dampfverfahren, bei denen auch Gelb- bis Braunfärbung der Oxyzellulose eintreten soll.

2. Methylenblauprobe. Basische Farbstoffe, wie Methylenblau, Safranin u. a. m., färben Oxy- und Hydrozellulose (auch Hydratzellulose) ohne Vorbeize in kalter wässriger Lösung stark an, während gut gebleichte Baumwollware nur wenig angeschmutzt wird und in kochendem Wasser wieder nahezu farblos wird. Man färbt die Faser entweder 20 Min. in kalter oder einige Min. in 60—80—100° C heißer, 0,1%ig wässriger Methylenblaulösung und wäscht dann mit heißem Wasser, bis die Faser keinen Farbstoff mehr abgibt. Reine Zellulose verliert beim

¹ Vgl. auch die zusammenfassenden Studien und Literaturzusammenstellungen von HALLER u. LORENZ: Die Eigenschaften der Zellulose und die Methoden zu ihrer Bestimmung. Bull. internat. Föderation text.-chem. u. kol. Vereine 1932, Heft 1, S. 16. — HERZOG, A. u. KOCH P. A.: Methoden zum Nachweis von Zellulose- und Wollschädigungen. Melliand Textilber. 1938, S. 785.

Waschen den Farbstoff sehr schnell, Oxy- und Hydrozellulose halten ihn hartnäckig fest. Je nach Tiefe der Anfärbung läßt sich so auf den Grad des Oxy- bzw. Hydrozellulosegehaltes schließen (s. a. u. Methylblauzahl S. 353). Lignin- und Pektinstoffe, verholzte Fasern usw. reagieren in gleicher Weise. Auch merzerisierte Baumwolle wird deutlich angefarbt. Es ist deshalb bei der Beurteilung Vorsicht geboten. Die gefärbten und gewaschenen Proben können als Beleg aufbewahrt werden.

Andere Anfarbereaktionen.

Diaminblauprobe nach KNECHT. Substantive Farbstoffe, wie Diaminblau 2B, färben dagegen Oxy- und Hydrozellulose im Gegensatz zu reiner Zellulose sehr wenig an. Zeigen sich beim Anfarben von Baumwollstoff mit Diaminblau schwach angefarbte lokale Stellen, so sind diese unter Umständen auf Oxy- oder Hydrozellulose (oder beide) zurückzuführen. Zur Unterscheidung dieser beiden kocht KNECHT ein frisches Stückchen des Stoffes mit 5%ig. Natronlauge, wäscht gründlich und färbt wie zuvor mit Diaminblau. Färben sich nun die vorher schwach angefarbten Stellen stark an, so war Oxyzellulose anwesend (die durch die Natronabkochung entfernt worden ist), färben sich die Stellen wieder nicht oder nur sehr schwach an, so war Hydrozellulose zugegen.

Kongoprobe nach KNAGGS. Man färbt das Muster in kochender Lösung mit Kongo oder Benzopurpurin, bringt es in ein Becherglas mit wenig Wasser und läßt vorsichtig verdünnte Salzsäure zulaufen, bis die Färbung nach Blau umschlägt. Nun wäscht man in hartem Wasser: Hydrozellulose wird zuerst wieder rot, dann die reine Zellulose und zuletzt die Oxyzellulose, die längere Zeit blau-schwarz bleibt. Die Unterschiede reichen aber für eine eindeutige Bestimmung nicht aus.

Rutheniumrot soll oxyzellulosehaltige Baumwolle im Gegensatz zu reiner Zellulose stark anfärben (s. a. u. verholzten Fasern, S. 255).

3. Ammoniakalische Silberlösung. Man verwendet z. B. eine Lösung von 10 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser, der man vorsichtig so viel Ammoniak zusetzt, bis sich der erst entstandene Niederschlag eben wieder gelöst hat. Man erwärmt das Reagens auf etwa 80° C und behandelt darin die Probe. An den Stellen, die Oxy- bzw. Hydrozellulose enthalten, tritt gut erkennbare, dem Schädigungsgrade entsprechende Gelb- bis Braunfärbung auf. Besonders schön treten die Unterschiede nach SOMMER und MARKERT¹ auf, wenn nach dem Spülen im Wasser mit verdünntem Ammoniak nachgewaschen wird. Das normale Gewebe verliert dabei gänzlich seine gelbe Färbung, während Oxy- und Hydrozellulose ihrer Menge nach in feinsten Abstufungen scharf hervortreten. Die Proben können als Belege zurückgelegt werden. Andere Silberlösungen, z. B. die ätzalkalische Lösung nach RHODES (s. S. 243), sind weniger empfindlich.

4. Berlinerblaureaktion. Nach dem von ERMEN² verbesserten Verfahren arbeitet man mit zwei Lösungen: A) 14%ig. Eisenammoniakalaunlösung, B) 7%ig. Kaliumferrizyanidlösung. 2 ccm Lösung A und 1 ccm Lösung B werden mit 8 ccm Eisessig und Wasser auf 100 ccm verdünnt. Man übergießt die Probe mit dieser verdünnten Mischung, bringt die Probe alsdann 5 Min. in kochendes Wasser, spült kalt gut und kocht einige Sek. in mit Schwefelsäure angesauerter 10%ig. Ferrosulfatlösung. Die Tiefe der Blaufärbung entspricht dem Oxyzellulosegehalt. Tanninhaltige Faser liefert auch Blaufärbung.

¹ SOMMER u. MARKERT: Mschr. Textilind. 1931, S. 174.

² ERMEN: J. Dy. Col. 1928, S. 303; 1935, S. 127.

HALLER¹ führt die Berlinerblaureaktion wie folgt aus. Man legt die Probe etwa 1 Std. in eine 1%ig. Lösung von Ferrosulfat kristallisiert ein, wäscht dann gründlich aus und bringt die Probe in eine 1%ig. Lösung von Ferrozyankalium. Bei Vorhandensein von Oxyzellulose färben sich die betreffenden Stellen, entsprechend dem Oxyzellulosegehalt, blau an.

5. FEHLINGSche Lösung. Man kocht die mit Ätheralkohol entfettete und gut entschlichtete bzw. entappretierte Probe 3—5 Min. in FEHLINGScher Lösung (s. S. 15), besser in der mit dem doppelten Vol. Wasser verdünnten FEHLINGSchen Lösung, und spült gut. Die Oxy- bzw. Hydrozellulose enthaltenden Stellen werden durch abgeschiedenes Kupferoxydul rosa bis braunlichrot angefärbt. Nach SOMMER findet deutliche Reaktion erst bei größerem Oxyzellulosegehalt statt. Durch Eintauchen der behandelten und gespulenen Proben in verdünnte Essigsäure wird nur die normale Zellulose farblos, so daß die Reaktion dadurch kontrastreicher wird.

6. NESSLERs Reagens. Nach SOMMER (s. S. 346) spricht NESSLERs Reagens (s. S. 26) auch nur bei starkerer Schädigung an. Normale Zellulose färbt sich mit dem Reagens kaum gelb, Oxyzellulose gelb (bald ins Graue gehend), Photozellulose dunkelgrau, Hydrozellulose mehr gelborange. Durch Nachbehandeln mit verdünnter Essigsäure werden die Reaktionen kontrastreicher, und das normale Gewebe wird farblos, die geschädigten Stellen erscheinen gelb. Die Reaktionen sind in ammoniakfreier Luft vorzunehmen.

7. Blei-Cochenille-Reaktion². Diese ist für Oxyzellulose spezifisch und beruht darauf, daß nur Oxyzellulose (nicht aber Hydrozellulose) aus wässriger Bleiazetatlösung Blei fixiert und durch Spuren von Bleioxyd die rote Farbe der Cochenille nach Blau in Purpurrot umschlagt. Man zieht das gut genetzte Muster etwa $\frac{1}{2}$ Std. in 1%ig. Bleiazetatlösung häufiger um, wäscht in fließendem Wasser bis zum Klarlauf und legt viermal je 10 Min. in dest. Wasser (auf 10 g Ware etwa 1 l) oder zweimal je 5 Min. in 80° heißes Wasser. Schließlich wird die Probe mit einer 0,05%ig, 50° warmen Aufschlammung von Cochenille 5 Min. ausgefärbt. Oxyzellulose verrät sich durch purpurrote Färbung, während ungeschädigte Zellulose völlig ungefärbt bleibt, und zwar zeigt sich eine dem Grade der Schädigung entsprechende Anfarbbarkeit. Die Reaktion tritt auch nach alkalischer Kochung auf und stimmt mit der Goldpurpurreaktion (s. w. u.) überein.

Nach ULRICH³ kann das absorbierte Metall (Blei bzw. Zinn, s. w. u. Goldpurpurreaktion von HALLER) auch durch Bildung von Alizarin-farblack kenntlich gemacht werden.

8. Goldpurpurreaktion auf Oxyzellulose nach HALLER⁴. Die Reaktion ist nach HALLER besonders wertvoll, weil sie Oxy- und Hydrozellulose scharf unterscheidet und auch dann eintritt, wenn die Ware vorher mit Natronlauge abgekocht worden ist. Hydrozellulose liefert die Reaktion

¹ HALLER: *Melliand Textilber.* 1937, S. 403.

² HALLER u. LORENZ: *Melliand Textilber.* 1933, S. 449. — HALLER: *Melliand Textilber.* 1937, S. 403.

³ ULRICH, H.: *Melliand Textilber.* 1933, S. 347.

⁴ HALLER: *Melliand Textilber.* 1931, S. 257, 517; 1937, S. 403.

nicht. Ausführung: Nach evtl. Entschlichtung legt man die nasse Probe 1—2 Std. in eine 1%ig. schwach essigsäure Zinnchlorürlösung ein, bewegt die Probe häufiger, spult dann gründlich in fließendem Wasser und legt in verdünnte Goldlösung (1—2 Tropfen einer konz. Goldchloridlösung auf 1 l Wasser) ein. Die oxyzellulosehaltigen Stellen fixierenzunächst in der Stannolösung Zinnoxidul und liefern dann mit der Goldlösung sehr rasch die Goldpurpurreaktion. Diese ist so empfindlich, daß selbst normale Bleichware eine blaßrosa Tönung durch Spuren von Oxyzellulose ergibt.

9. Verkupungsprobe nach SCHOLL. Man legt die Probe in eine Aufschlammung von feinverteiltem Flavanthren in 10%ig. Natronlauge ein, drückt gut aus und dampft. An den durch Oxy- und Hydrozellulose geschädigten Stellen tritt durch Verkupung schwache Blaufärbung auf; deutlich nur bei größerer Schädigung. Die schwache Blaufärbung verschwindet bald an der Luft.

10. Phenylhydrazinprobe. Man setzt einer wasserigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin Natriumazetatlösung zu und erwärmt die Probe in dieser Lösung. Bei Gegenwart von Oxy- oder Hydrozellulose tritt zitronengelbe Färbung auf. Nach TROTMAN ist Paranitrophenylhydrazin, in Essigsäure gelöst, wirksamer und liefert gleichfalls Gelbfärbung.

11. Azofarbstoffbildung¹. In Gegenwart von Oxy- bzw. Hydrozellulose wird Baumwolle mit Diazoverbindungen, namentlich mit diazotiertem Benzidin oder Tolidin, in schwach alkalischer Lösung tiefbraun gefärbt. Nach SOMMER (s. S. 346) ist aber in dieser Weise eine Schädigung kaum zu erkennen, da kein großer Unterschied zwischen reiner und geschädigter Zellulose vorhanden ist. Erheblich besser läßt sich die Färbung nach SOMMER erkennen, wenn die Proben nach der Behandlung in verdünnte Salzsäure getaucht werden, wobei an den geschädigten Stellen ein Farbenumschlag nach Orange eintritt, welches beim Nachbehandeln mit heißem Wasser in Braunorange übergeht, während das normale Gewebe fast ungefärbt bleibt.

12. Phlorogluzinprobe². Die Probe wird mit Salzsäure von 26,6% übergossen und mit einigen Tropfen alkoholischer Phlorogluzinlösung 1 Min. gekocht. Dann läßt man noch 1 Min. stehen. Überbleichte Baumwolle wird mehr oder weniger rot. Nach SOMMER (s. S. 346) ließ sich die Reaktion bei der Nachprüfung nicht bestätigen.

Quantitative Bestimmung von Oxyzellulose.

Für die quantitative Bestimmung der Oxyzellulose kommen (außer der Schätzung aus den vorbeschriebenen qualitativen Reaktionen) von physikalischen Methoden vor allem die Viskositätsmethode, von chemischen Methoden die Kupferzahlmethode und die Permananatmethode in Betracht.

1. Kupferzahl. Die „Kupferzahl“ gibt die Menge Kupfer, Cu, an, die von 100 g absolut trockenem Versuchsmaterial unter konventionellen Bedingungen reduziert wird. Es ist eine rein empirische Zahl, die außer Oxyzellulose auch noch Hydrozellulose sowie eine Reihe von Begleitkörpern zusammen erfaßt und die wesentlich von den Arbeitsbedingungen abhängt. Die vereinbarten Bedingungen sind deshalb peinlich einzuhalten. Reine Zellulose hat die Kupferzahl von 0,2—0,3, KNECHTS Oxyzellulose die Zahl 14,2.

Die ursprünglich von SCHWALBE³ geschaffene Kupferzahl-Methode hat im Laufe der Jahre mancherlei Abwandlungen erfahren, so von

¹ EVEREST u. HALL: J. Soc. Dy. Col. 1923, S. 47.

² GOTZE: Die Seide 1926, S. 472; Mitt. Kref. Textilforsch., 1926.

³ Vgl. SCHWALBE: Cellulosechemie. — SCHWALBE-SIEBER: Chemische Betriebskontrolle usw.

HAGGLUND¹, BRAIDY², DOKKUM³ u. a. m. Die Faserstoff-Analysenkommission hat schließlich die Methode SCHWALBE-HÄGGLUND⁴ als Einheitsmethode gewählt, die sich nicht nur als genau, sondern auch als schnell und einfach durchführbar in der Praxis bewährt hat.

Ausführung der Einheitsmethode SCHWALBE-HÄGGLUND.

Erforderliche Lösungen: a) 60 g reinstes Kupfersulfat, zu 1 l gelöst. b) 200 g reinstes Seignettesalz und 100 g reinstes Natriumhydroxyd, zu 1 l gelöst. c) 50 g Ferrisulfat und 200 g (=108,7 ccm) Schwefelsäure 1,84, zu 1 l gelöst. Diese Ferrisulfatlösung wird durch Zugabe von einigen Tropfen $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung bis zum Farbenumschlag nach Rosa zwecks Oxydation etwa vorhandenen Ferrosulfats gebrauchsfertig gemacht.

Man befreit, soweit erforderlich, das Versuchsmaterial von Fremdstoffen, vor allem von reduzierenden Fremdstoffen, trocknet an der Luft, zerkleinert mit der Grobraspel⁵ (Flockenraspel) oder notfalls auch von Hand, wagt dann 1 g der so zerkleinerten, lufttrockenen Fasermasse ab (die Feuchtigkeit wird in einer Sonderprobe ermittelt), bringt die genau abgewogene Menge in eine siedende Lösung von 40 ccm der Lösung a) (Kupfersulfatlösung) + 40 ccm der Lösung b) (Seignettesalzlösung) und hält die Mischung genau (Stoppuhr!) 3 Min. im starken Sieden (Kontrolle durch eingehängtes Thermometer, 100—101° C). Man benutzt hierzu ein Jenaer Becherglas hoher Form von 150 ccm Inhalt (oder zweckmäßig eine Porzellankasserolle mit Ausguß, mit Uhrglas bedeckt). Nach Ablauf einer Kochdauer von 3 Min. wird die mit Kupferoxydul beladene Fasermasse durch Filtration auf einer mit Filter Nr. 597 (SCHLEICHER und SCHÜLL) versehenen Porzellannutsche⁶ von 8 cm Durchmesser sorgfältig vom Filtrat getrennt und mit je $\frac{3}{4}$ l dest. Wasser, erst heiß, dann kalt erschöpfend gewaschen. Die gut abgesaugte Fasermasse wird (mitsamt dem Filter vorsichtig zusammengerollt) in das gut nachgespulte Kochgefäß zurückgebracht und mit 25 ccm der kalten Ferrisulfatlösung c) übergossen, die man so lange einwirken läßt, bis das Kupferoxydul vollständig gelöst ist und man keine roten bis schwarzblauen Partikelchen in der Fasermasse sieht. Man filtriert wieder wie vorhin, saugt oder drückt gut ab, wäscht erschöpfend mit heißem und kaltem Wasser und titriert das Filtrat mit $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung.

Die sich hierbei abspielenden Vorgänge sind folgende: Zunächst bildet sich eine der Oxyzellulose entsprechende Menge Kupferoxydul durch Reduktion des

¹ HAGGLUND: Papierfabrikant 1919, S. 301.

² BRAIDY: Rev. Gén. Mat. Col. 1921, S. 35. — S. a. CLIBBENS u. GEAKE: J. Text. Inst., Manchr. 1924, S. 27; sowie KORTE: Melliand Textilber. 1925, S. 663.

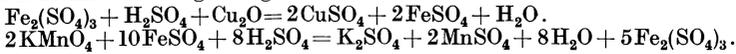
³ DOKKUM: Mitt. niederl. Reichsfaserforsch. inst. 1925, Nr. 14; Leipzig. Mschr. Textilind. 1925, S. 212. — S. a. SMITH u. PEPPER: Melliand Textilber. 1934, S. 218, 263.

⁴ Merkblatt 8 des Ver. d. Zellst. u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. Fachauschuß. U.-A. für Faserstoffanalysen. Sonderdruck aus „Der Papier-Fabrikant“ 1935. Erhältlich beim Verlag Otto Elsner, Berlin SW 68.

⁵ Bei Textilfasern genügt in der Regel Zerlegung in Kette und Schuß und Zerschneiden in kurze Stücke.

⁶ Diese Vorschrift ist für Papierbrei bestimmt, der durch ein Metallsieb teilweise hindurchgeht. Bei Textilfasern arbeitet man zweckmäßiger und schneller mit geeigneten Metallsieben (s. a. S. 265).

Kupfersulfats. Das Kupferoxydul reduziert eine aquivalente Menge Ferrisulfat zu Ferrosulfat, wobei 1 at Eisen 1 at Kupfer aquivalent ist. Schließlich wird das Ferrosulfat mit Permanganat gemessen.



Berechnung. Die stets auf 100 g absolut trockene Probe bezogene Kupferzahl errechnet sich dann folgendermaßen, wobei n = verbrauchte Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung, a = angewandte Menge Versuchsmaterial in Gramm absolut trockener Substanz:

$$\text{Kupferzahl} = \frac{n \cdot 100 \cdot 0,00636}{a} = \frac{0,636 \cdot n}{a}$$

Die Fehlergrenze beträgt $\pm 0,1$.

Gefarbte Waren nehmen nach RISTENPART beträchtliche Mengen Kupfer auf, auch wenn sie oxyzellulosefrei sind. Mit Hydrosulfit entfärbte Ware nimmt noch mehr Kupfer auf, so daß die Entfärbung von gefärbten Stoffen zwecklos ist. Auf einen Oxyzellulosegehalt kann deshalb nur durch Vergleich der Probe mit einer ungeschädigten Probe der gleichen Farbungsart geschlossen werden.

Kolorimetrische Schnellmethode¹. Man kocht genau $\frac{1}{2}$ g der Probe im Probierglas 1 Min. mit 5 ccm FEHLINGScher Lösung, spült gut und lost das auf der Faser niedergeschlagene Kupferoxydul mit 5 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 in 10 Min. unter kräftigem Schütteln. Dann dampft man die Lösung im Porzellantiegel zur Trockne, befreit durch Gluhen von organischen Bestandteilen und schmilzt das Kupferoxyd mit 1 g Kalumbisulfat, wobei das Oxyd in Sulfat übergeht. Dieses lost man in 5 ccm Wasser auf dem Wasserbade, übersättigt tropfenweise mit konz. Ammoniak und kolorimetriert (s. S. 287). Ein blinder Versuch mit reiner Zellulose und bei gefärbten Proben mit der gleichen Farbeart ist zu empfehlen.

2. Permanganatzahl von KAUFFMANN². Die Bestimmung besteht darin, daß man die Oxyzellulose des Versuchsmaterials in mehreren Abkochungen mit Natronlauge von der Faser ablöst und die Permanganatmenge bestimmt, die notwendig ist, die gelöste organische Substanz zu oxydieren. Als „Permanganatzahl“ bezeichnet man hierbei die Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n-Kaliumpermanganatlösung, die von 1 g Versuchsmaterial verbraucht wird.

Ausführung. Das Versuchsmaterial wird nötigenfalls von storenden Fremdkörpern durch Ätherextraktion, kochendes Wasser, Diastaförderung usw. von Fett, Schlichte, Appretur usw. befreit. Hat man mit Diastaför gearbeitet, so wird dies besonders sorgfältig ausgewaschen, weil es selbst Permanganat verbraucht. Man wäscht so lange aus, bis das mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte und mit 2 Tropfen $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung versetzte Filtrat sich bei 10 Min. langem Kochen nicht entfärbt. Dann kocht man ein nach dem Trocknen gewogenes rechteckiges Stoffstückchen von genau 1,000 g 30 Min. unter Ersatz des verdampfenden Wassers mit 150 ccm Natronlauge von 5° Bé (=3,35% NaOH) und füllt die Lauge nebst Waschwasser in einen 500 ccm-Kolben auf Marke. 100 ccm der Lösung sauert man nun mit 25 ccm 10%ig. Schwefelsäure an, versetzt hierauf mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Permanganatlösung und kocht 10 Min. Nach dem Abkühlen auf 70° C versetzt man mit überschüssiger gemessener Oxalsäurelösung und titriert mit Permanganatlösung zurück. Das so behandelte Muster von 1 g kocht man nun das

¹ RISTENPART: Melliand Textilber. 1925, S. 830.

² KAUFFMANN: Melliand Textilber. 1923, 333, 385.

2., 3., 4. Mal usw. mit Natronlauge in der gleichen Weise und bestimmt jedesmal die Permanganatzahl, und zwar so oft, bis der immer geringer werdende Permanganatverbrauch die letzten zwei Male unverändert geblieben, also konstant geworden ist. Diesen konstanten Wert nennt KAUFFMANN den Grundwert, der auch der reinen Zellulose eigen ist, da sie in geringem Grade alkalilöslich ist. Dieser auf Rechnung der reinen Zellulose kommende Grundwert wird von dem Gesamtpermanganatverbrauch in Abzug gebracht. Die Differenz stellt die Permanganatzahl dar. Ein Beispiel möge dies erläutern:

Die 1. Auskochung von 1 g Muster verbrauchte insgesamt 37,8 ccm $\frac{1}{10}$ n-Permanganat.

Die 2. Auskochung verbrauchte insgesamt 15,6 ccm $\frac{1}{10}$ n-Permanganat.

Die 3. Auskochung verbrauchte insgesamt 7,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Permanganat.

Die 4. Auskochung verbrauchte insgesamt 7,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Permanganat.

Der Grundwert von 7,5 ist überall in Abzug zu bringen. Es verbleiben dann = $(37,8 - 7,5) + (15,6 - 7,5) = 38,4$ ccm = Permanganatzahl. Beste Ware läßt Werte bis zu Null finden, gute Handelsware bis unter 10, während schlecht gebleichte Stoffe Zahlen bis zu 233,8 finden lassen. Zu bemerken ist, daß auch Hydrozellulose mit erfaßt wird.

3. Methylenblauzahl von RISTENPART¹. Die Bestimmung beruht auf der Affinität der Oxy- und Hydrozellulose (im Gegensatz zu reiner Zellulose) zu Methylenblau.

Der Weißgehalt oder Bleichgrad einer Ware kann nach OSTWALD im „Hasch“ bestimmt werden, indem man die Ware auf „Normalweiß“ (matte Oberfläche von Bariumsulfat) bezieht und in Hundertsteln von Normalweiß ausdrückt. Gut gebleichte Ware hat so den Weißgrad von 70—80%. RISTENPART bezieht nun den Weißgehalt einer Methylenblauanfarbung auf den Weißgehalt der Ware vor der Anfarbung und wählt diesen Quotienten (nicht den absoluten Weißgehalt selbst) zum Maßstab:

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

Dieser Quotient beträgt bei gewöhnlicher und merzerisierter Baumwolle = 3. Nur oxyzellulosehaltige Baumwolle wird vermöge ihrer Affinität zu Methylenblau einen größeren Quotienten aufweisen, und zwar einen um so größeren, je größer der Gehalt an Oxyzellulose ist. Liegt ein ungebleichtes Vergleichsmuster vor, so brauchen beide Proben von je 5 qcm nur ganz gleich gefärbt zu werden, liegt kein Vergleichsmuster vor, so müssen die Arbeitsbedingungen peinlich genau gleich gehalten werden. RISTENPART färbt zu diesem Zweck je 5 qcm Stoff in 500 ccm Methylenblaulösung von 0,001% in der Kalte, bewegt 10 Min. fleißig, spült und trocknet. Er benutzt für die Messung des Weißgehaltes den „Hasch“ (nicht den „Pomi“) und legt auf das Schrohr ein Gelbfilter auf, um den blauen Ton aufzuheben. Ein Beispiel möge dies erläutern.

	Ungebleicht	Gebleicht (0,5° Bé Chlorkalklösung)
Ungefärbter Stoff	52% Weißgehalt	56% Weißgehalt
Mit Methylenblau gefärbt	17,1% „	17,4% „
Quotienten Q_u und Q	3,04 Q_u	3,23 Q
Methylenblauzahl M	—	6,2

Die Methylenblauzahl M errechnet sich aus der prozentualen Zunahme des Quotienten der gebleichten (Q) gegenüber der ungebleichten (Q_u) Ware:

$$M = \frac{100(Q - Q_u)}{Q_u} = \frac{100(3,23 - 3,04)}{3,04} = 6,2 \text{ Methylenblauzahl.}$$

¹ RISTENPART: Leipz. Mschr. Textilind. 1923, S. 84.

Nach RISTENPART kann man eine Ware bis zu dem Wert von 20 für M als praktisch oxyzellulosefrei ansehen. Bei ganz reinen Zellulosen wird M den Wert = Null haben. Dieser Wert wird dann mit dem Ansteigen des Oxyzellulosegehaltes auch steigen. So fand RISTENPART für M Werte bis zu 100. Wenn ungebleichte Vergleichsware fehlt, so kann der konstante Wert von 3 als konstanter Wert für M bei ungebleichter Ware eingesetzt werden. Statt Methylenblau können auch andere Farbstoffe verwendet werden, nach RISTENPART z. B. Diaminschwarz BH in 1%ig. Lösung. Man farbt in dieser Lösung in 300facher Flottenmenge (1 T. Baumwolle: 300 T. Farblösung 1:1000). Besondere Vorteile bieten die anderen Farbstoffe aber nicht.

Kolorimetrisches Methylenblauverfahren. Man zerschneidet nach BIRTWELL, CLIBBENS und RIDGE¹ 1—2 g des Versuchsmaterials in kleine Stücke und behandelt sie 18 Std. unter häufigem Schütteln (oder im Schüttelapparat) bei Zimmertemperatur in einer Glasstöpselflasche mit 50 ccm einer Lösung von 0,4 Millimol von reinem Methylenblau-Chlorhydrat im Liter. Nach dieser Zeit bestimmt man den Methylenblaugehalt der Farblösung kolorimetrisch im Vergleich zu einer Methylenblaulösung von 0,2 Millimol Methylenblau-Chlorhydrat im Liter. Aus dem restierenden Gehalt wird die Absorption durch die Faser bestimmt. Man rechnet die Farbstoffabsorption alsdann in Millimol pro 100 g Versuchsmaterial um, die den gesuchten Methylenblauwert ergibt. 0,5—0,6 sind als Normalwerte für Baumwolle anzusehen.

Bemerkungen zum Methylenblauverfahren. Das Verfahren versagt mitunter aus unbekanntem Grund, auch nach den Beobachtungen von RISTENPART selbst, z. B. bei der Superoxydbleiche, wo sich vielleicht eine loslichere Oxyzellulose bildet oder der Zelluloseabbau über Oxyzellulose hinausgeht. KIND² und KAUFFMANN³ lehnen das Verfahren grundsätzlich ab; insbesondere fand KAUFFMANN, daß Zellulose, die durch alkalisches Kochen von Oxyzellulose befreit worden ist, ebenso stark von Methylenblau angefarbt wird wie vor dem alkalischen Abkochen. Nach SCHWALBE⁴ ist das Verfahren allenfalls geeignet, in laufender Fabrikation den normalen Gang der Bleiche zu kontrollieren, sofern stets die gleiche Rohbaumwolle vorliegt. BIRTWELL, CLIBBENS und RIDGE⁵ (s. a. u. kolorimetrische Methylenblauverfahren) kommen bei ihren ausführlichen Untersuchungen zu folgenden Schlüssen: 1. Der Aschengehalt bzw. Alkaligehalt der Asche beeinflußt stark die Methylenblauabsorption. 2. Verschiedene Baumwollsorten verhalten sich verschieden, ägyptische Baumwolle zeigt höhere Absorption als amerikanische. 3. Bei gleichem Rohstoff spielt die Art der Beuche und Bleiche eine große Rolle; insbesondere ist es von großem Einfluß, ob alle Nichtzellulosestoffe (Inkrusten) vollständig entfernt worden sind oder nicht. Inkrusten tauschen Oxyzellulose vor. 4. Rückstände von Seifen, Olein, Metallseifen usw. erhöhen die Methylenblauabsorption und tauschen gleichfalls Oxyzellulose vor. 5. Kalandern und Merzerisieren beeinflussen nicht die Methylenblauaufnahme. KNECHT⁶ hatte schon vorher gezeigt, daß auch ein Schwefelgehalt der Zellulose die Methylenblauaufnahme erhöht. Nach PELET-JOLIVET⁷ steigt die Methylenblauaufnahme mit dem Steigen der Hydroxylionen und sinkt mit dem Ansteigen der Wasserstoffionen.

4. Silberzahl. GOTZE⁸ bezeichnet als „Silberzahl“ die von 100 T. Versuchsmaterial reduzierte Menge Silber. Das Verfahren ist der Kupferzahlmethode analog, hat sich aber bisher nicht eingeführt.

Als Silberlösung wird 1%ig. Silberazetatlösung verwendet. Man stellt diese her, indem man 7 g Natriumazetat in einer 1%ig. Silbernitratlösung löst und das in geringen Mengen dabei ausfallende Silberazetat⁹ durch Filtrieren entfernt.

¹ BIRTWELL, CLIBBENS u. RIDGE: J. Text. Inst., Manchr. 1923, S. 297.

² KIND: Melliand Textilber. 1926, S. 172.

³ KAUFFMANN: Melliand Textilber. 1925, S. 591.

⁴ SCHWALBE: Papier-Fabrikant 1927, S. 157.

⁵ BIRTWELL, CLIBBENS u. RIDGE: s. oben.

⁶ KNECHT: J. Soc. Dy. Col. 1921, S. 270.

⁷ PELET-JOLIVET: Die Theorie des Farbeprozesses.

⁸ GOTZE: Melliand Textilber. 1927, S. 624, 696; Seide 1926, S. 429, 470; Mitt. Textilf. Krefeld 1925, S. 37; 1926, S. 85.

⁹ 1000 ccm Wasser lösen bei 20° C 10,4 g Silberazetat.

Man zerschneidet 0,5 g Versuchsmaterial mit der Schere in 2—3 mm große Stückchen und kocht diese mit 20 ccm Wasser 3 Min. in einem 500 ccm fassenden Rundkolben. Dann gibt man 50 ccm der etwa 1%ig. Silberazetatlösung hinzu, erhitzt den Kolben $\frac{1}{2}$ Std. auf siedendem Wasserbade unter häufigerem Umrühren (oder mit Ruhrwerk), saugt dann die Fasern von der Lösung ab, wäscht mit dest. Wasser bis zum Verschwinden der Silberreaktion, bringt die braunefarbenen Fasern in ein Becherglas und übergießt mit verdünnter Salpetersäure. Nachdem die Fasern entfärbt und silberfrei geworden sind, werden sie an der Saugflasche abgenutzt und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit dest. Wasser gewaschen. Schließlich wird nach Zugabe von 10 ccm Eisenammonlösung als Indikator das Silber mit $\frac{1}{100}$ n-Ammoniumrhodanatlösung (s. d. S. 44) titriert und auf 100 T. Probematerial berechnet (= Silberzahl, SZ).

Korrigierte Silberzahl. Da auch reine Zellulose auf Silberlösung einwirkt, kann für genaue Bestimmungen eine Korrektur angebracht werden, indem diese von reiner Zellulose reduzierte Silbermenge als Grundwert (ähnlich wie bei der Permanganatmethode, s. d.) in Abzug gebracht wird. Die korrigierte Silberzahl = Silberzahl abzüglich Grundwert. Zur Ermittlung dieses Grundwertes muß das Versuchsmaterial so oft je $\frac{1}{2}$ Std. mit der 1%ig. Silberazetatlösung weiterbehandelt werden, bis eine gleichbleibende Menge Silber reduziert wird (= Grundwert). Dies tritt bei normal gebleichten Waren von der dritten halben Std., bei überbleichten Waren aber erst bei der elften halben Std. ein. Der Grundwert ist jedesmal in Abzug zu bringen. Die Summe der verbleibenden Reste, auf 100 T. Versuchsmaterial bezogen, ergibt die „korrigierte Silberzahl“. In der Praxis kommt es meist auf Vergleichsversuche an, so daß dort meist die einfache Silberzahl ausreicht. Ein Beispiel möge dies erläutern:

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

Die „Silberzahl“ wurde also 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 GOTZE folgende Silberzahlen (SZ) und korrigierte Silberzahlen (korr. SZ in Klammern angegeben).

	Ostindische Baumwolle	Amerik. Baumwolle	Ägyptische Baumwolle
Roh	4,75 (4,82)	5,09 (5,42)	6,83 (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)

Aus den Vergleichswerten geht hervor, daß nicht nur Oxyzellulose, sondern in hohem Grade auch die veränderten Inkrusten der Baumwolle Silber reduzieren; ferner, daß das Abkochen keine nennenswerte Änderung der Silberzahl bedingt, wohl aber das Beuchen.

5. Die **Ferrizanzahl** nach FREIBERGER¹ ist ein Maß für diejenige Menge Sauerstoff, welche die veränderten Zellulosegruppen für die Oxydation verbrauchen und wird ausgedrückt in Grammen Ferrizyankalium, die 100 g Substanz benötigen. Das Verfahren ist reichlich umständlich, verlangt peinlichste Einhaltung gleicher Arbeitsbedingungen und hat sich bisher nicht eingebürgert.

6. **Alkalilöslichkeit.** Bei Kunstfasern aus regenerierter Zellulose sind die Schädigungen häufig anderer Art als bei Baumwolle und daher nicht immer durch die Oxyzellulosereaktionen erfaßbar. Hingegen hat sich die Alkalilöslichkeit als brauchbares Maß für bestimmte Schädigungen der Kunstfasern erwiesen, und zwar liegt das Optimum scheinbar bei niedrigen Temperaturen (15—20°) und einer Alkalikonzentration von 10%ig. Natronlauge. Hier besitzt also die Kunstfaser aus regenerierter Zellulose im allgemeinen ein Maximum der Alkalilöslichkeit.

¹ FREIBERGER: Melliand Textilber. 1930, S. 127, 775.

Ursprünglich kochten CROSS und BEVAN 1 g Versuchsmaterial während 5 bzw. 60 Min. in 1%ig. Natronlauge und bestimmten dann den Gewichtsverlust bzw. die „Löslichkeitszahl“ (L.Z.). Andere Arbeitsvorschriften schreiben halbstündiges Kochen von 1 g der Probe in 100 ccm n-Natronlauge vor (40:1000); dann wieder mehrstündiges Stehenlassen in 5%ig. kalter Natronlauge usw. NODDER¹ bestimmte schließlich als „Löslichkeitszahl“ den prozentualen Anteil der Zellulose, der bei Behandlung der Baumwolle oder Kunstfaser mit 10%ig. Natronlauge bei 15° in Lösung geht. BIRTWELL sowie NODDER ermittelten weiter, daß rohe Baumwollgarne auf solche Weise die Löslichkeitszahl von etwa 1,8 finden lassen und daß diese Zahl, L.Z., mit dem Grade der Schädigung der Faser wächst.

Nach neueren Untersuchungen von SCHIEBER, EISENHUT u. a.² steht die Alkaliloslichkeit (in 10%ig. Natronlauge bei 20° C) im umgekehrten Verhältnis zu dem Polymerisationsgrad der Faser, der ein Maß für die Molekülgröße darstellt. Je größer also das Molekül, desto weniger alkalilöslich die Faser und umgekehrt. Das Verhältnis der Polymerisationsgrade von ungeschädigter Baumwolle zu Spezialzellwolle und Normalzellwolle ist etwa 1000:400:120. Beste Baumwolle ließ eine Alkaliloslichkeit von 1,5—2, Spezial-Zellwolle aus Linters von 3,5—4 und Normal-Zellwolle aus Holzzellstoff von 20 und mehr finden, wobei allerdings Ausgangsmaterial, Fertigung, Titer usw. große Unterschiede verursachen.

Geschädigte Wolle.

Vorprüfung. Es ist immer von Nutzen, als Vorprüfung erst einmal eine pH-Prüfung auf kolorimetrischem Wege vorzunehmen und die geschädigten Stellen (soweit diese als solche erkennbar sind) einmal bei 200—300facher Vergrößerung unter dem Mikroskop zu besichtigen, daneben auch auf die Reaktion der geschädigten Stellen, namentlich etwaiger Lochränder, zu achten. In vielen Fällen ist es schon genügend, wenn man vorsichtig herauspräparierte Garnstücke auf trockenem, chemisch sauberem Objektträger ausbreitet, mit einem Tropfen dest. Wasser vorsichtig befeuchtet, nahezu entrocknen läßt und ein rotes bzw. blaues Lackmuspapier und anderes Indikatorpapier (Kongopapier) darüberlegt, mit einem zweiten Objektträger bedeckt und leicht belastet. Nach 5—10 Min. ist die Wirkung auf das Lackmuspapier festzustellen. Bei gefärbten Proben, die oft Farbstoff an das Indikatorpapier abgeben, ist mitunter ein Auszug mit absolut neutralem Alkohol, Äther oder Äther-Alkohol von Nutzen. — Außer dieser Prüfung auf Reaktion wird gleichzeitig im Vergleich mit ungeschädigten Stellen der Probe festgestellt, ob die Schuppenschicht der Wolle noch völlig erhalten ist. Sind die Schuppen schon aufgelockert oder nur noch teilweise vorhanden, so ist schon auf merkliche Schädigung zu schließen. Wenn die Wolle schon ein aufgesplittertes Aussehen zeigt und schon einzelne Spindelzellen auftreten, dann ist die Schädigung schon sehr stark. Bei Kunstwollen (Reißwollen) oder kunstwollhaltigen Waren ist die Beurteilung dadurch sehr erschwert, daß Faserschädigungen genannter Art bei Kunstwollen auch ohnehin vorzuliegen pflegen. Bei dieser oberflächlichen mikroskopischen Betrachtung wird man unter Umständen auch Motten- und sonstigen Insektenfraß durch etwa aufgefundene angefressene Fasern erkennen; seltener auch durch noch vorhandene Kocher (Rohrchen), die die Motte sich zum Verpuppen selbst spinnt. Eine derartige Beobachtung ist insofern besonders wichtig, als diese Schädigungsarten der Wolle auf chemischem Wege nicht erkannt werden können. Auf die nähere mikroskopische Untersuchung kann hier nicht eingegangen werden.

¹ NODDER: J. Text. Inst., Manchr. 1931, S. 416.

² SCHIEBER: Melliand Textilber. 1939, S. 617f. — EISENHUT: Melliand Textilber. 1939, S. 625f.

Die chemischen Verfahren zum Nachweis von Wollschädigungen beruhen a) auf dem Freilegen und dadurch Reaktionsfähigwerden gewisser Elemente bzw. Molekulgruppen auf der Faser (Anfarbverfahren, Schwefelreaktion, Diazoreaktion), b) auf dem Labilwerden gewisser in bestimmter Menge vorhandener Wollbestandteile (Bestimmung des löslichen Stickstoffes, Bichromatverfahren), c) auf dem Nachweis gewisser Abbau- und Umwandlungsprodukte außerhalb der Faser (Biuretreaktion) u. a. m.

Über den Wert und Unwert der verschiedenen Verfahren gehen die Ansichten der Beobachter sehr auseinander. FOLGNER und SCHNEIDER¹ z. B. empfehlen als Vorprobe die ALLWÖRDENSche Reaktion (zeigt alkalische Schädigung an) und die KRAISSche Quellungsreaktion (zeigt saure Schädigung an). Zur Erlangung eines zahlenmäßigen Ausdrucks sollte nach ihnen dann der lösliche Stickstoff ermittelt werden. Die Anfarbereaktionen sollen nach ihnen dagegen sehr abhängig sein vom p_H -Wert der Farblösung (besonders bei Baumwollrot, weniger bei Methylenblau, am wenigsten bei Indigokarmin) und anderen Arbeitsbedingungen, so daß erst einmal p_H -Wert, Zeit, Temperatur und Flottenlange konventionell festgelegt sein mußten. Zu bemerken ist schließlich, daß auch bei geschädigten Wollen im Laufe der Fabrikation die abgebauten Fasern entfernt sein könnten, so daß gegebenenfalls nur der positive Ausfall eindeutig ist.

1. Diazoreaktion nach PAULY-BINZ und MARK-VON BRUNSWICK².

Diese empfindliche und einzige zuverlässige Schnellreaktion beruht darauf, daß das Tyrosin der Wollsubstanz sich nur im Keratin C (in der Faser- oder Rindenschicht), nicht aber in dem Keratin A (in der Schuppenschicht) des Wollhaares befindet, und daß dieses Tyrosin eine schöne Farbenreaktion mit sodaalkalischen Diazolösungen eingeht. Auf solche Weise kann nur dann die Diazolösung mit dem Tyrosin in Reaktion treten, wenn eine Wolle mechanisch oder chemisch geschädigt ist, d. h. wenn die Oberhautzellen gelockert sind, die Kittsubstanz zwischen den Schuppen herausgelöst und die Rindenschicht an die Oberfläche getreten, das Tyrosin also bloßgelegt ist. Je nach dem Grade der Schädigung wird dann eine mehr oder weniger tiefe Anfarbung von orangegelb bis dunkelrot ausgelöst. Der einzige Nachteil dieses Verfahrens ist die schnelle Zersetzlichkeit der Diazolösung. Dies bedingt ein schnelles Arbeiten, möglichst unter Eiskühlung, und eine jedesmalige frische Herstellung der Lösung, was besonders bei Serienversuchen sehr lastig sein kann.

Ausführung. Man bringt ein oder verschiedene normal lange, vorher entfettete Wollhaare der Probe mit einer glatten Pinzette in ein kleines Glasnapfchen oder auf ein Uhrglas und übergießt die Haare mit der schon fertigmachenden frischen, möglichst eisgekühlten Diazobenzolsulfosäure derart, daß die ganzen Haare von der Flüssigkeit benetzt werden. Nach etwa 15 Min. spult man die Haare gut ab, läßt sie trocknen und durchsucht sie bei etwa 40—50facher Vergrößerung. Gute, unbeschädigte Wolle bleibt bis auf die tiefrot anlaufenden Schnittflächen völlig ungefärbt. Je nach dem Grade der Schädigung tritt aber eine mehr oder weniger intensive Orange- bis Rotfärbung auf, wobei sich etwaige Alkalischädigung noch schärfer zu erkennen gibt als Säureschädigung.

¹ FOLGNER u. SCHNEIDER: Mellian Textilber. 1938, S. 366.

² PAULY und BINZ: Z. Farb. u. Textilind. 1904, S. 373. — MARK, H.: Beiträge zur Kenntnis der Wolle und ihrer Verarbeitung, S. 41.

Mit Wollschutzmitteln behandelte Wolle zeigt eine Farbvertiefung, wodurch eine größere Schädigung vorgetäuscht werden konnte.

Herstellung der Diazobenzolsulfosaure. Man schwemmt 2 g Sulfanilsaure in 3 ccm kaltem Wasser (möglichst Eiswasser) auf, gibt 2 ccm konz. Salzsäure zu und diazotiert ganz langsam, möglichst mit Hilfe einer Tropfburette, mit einer Lösung von 1 g Natriumnitrit in 2 ccm kaltem Wasser (möglichst Eiswasser). Die sich hierbei ausscheidende Diazobenzolsulfosaure wird auf dem Filter gesammelt, leicht mit kaltem Wasser gewaschen und dann durch Übergießen mit wenig 10%ig., möglichst eisgekühlter Sodalösung in Lösung gebracht. Wegen der Zersetzlichkeit dieser Lösung soll die Reaktion sofort ausgeführt werden; auch ist die Probe schon vorher für die Prüfung zurechtzustellen. Die Zersetzungsprodukte färben auch ganz gesunde Wolle rot an, so daß man sich vor Trugschlüssen sichern muß. FRANZ und HARDTMANN¹ empfehlen für die Reaktion das monatelang haltbare Diazoniumborfluorid der Sulfanilsäure. Man erhält es durch Ausfällen der wie oben hergestellten diazotierten Sulfanilsäure mit Borfluorwasserstoffsäure. Die Verbindung kristallisiert in schönen langen Nadeln und ist auch trocken völlig ungefährlich, so daß man stets fertige Diazoniumverbindung zur Hand hat.

Quantitative Schätzung. Nach der Behandlung einer Wollprobe mit obiger Diazobenzollosung zählt man 100 Einzelhaare mikroskopisch aus und teilt sie in 5 Gruppen: 1. Vollig ungefärbte Haare (außer den Schnittenden), 2. stellenweise angefarbt (lokal geschädigt), 3. gleichmäßig gelb angefarbt (leicht geschädigt), 4. gleichmäßig orange-hellrot angefarbt (geschädigt) und 5. gleichmäßig dunkelrot gefärbt (stark geschädigt). Die Gutezahl wird ermittelt, indem man die Werte der 1. Gruppe durch 1, die Werte der 2. Gruppe durch 2, der 3. Gruppe durch 3 dividiert usw. und die so erhaltenen Zahlen addiert. Ein Beispiel möge dies erläutern.

Den verschiedenen Gruppen gehören in % an:

Wollprobe	Gruppe					Gutezahl
	1	2	3	4	5	
Rohwolle	49	41	10	—	—	72,8
Mit Alkali geschädigt	6	20	58	12	4	39,1
Mit Saure geschädigt	—	19	44	26	11	32,5

Nach RIMINGTON kann die Reaktion auch kolorimetrisch ausgewertet werden, indem die angefarbte Wolle vorsichtig in Natronlauge gelöst wird und die entstandene Färbung mit einer Standardlösung von z. B. Neusäurebraun S (0,1%ig) kolorimetrisch verglichen wird.

1a. Diazotat-Titrationsverfahren. In dem Bestreben, die Wollschädigung exakt-analytisch zu erfassen, haben in neuerer Zeit PATAT² sowie GROSS, v. ROLL und SCHREIBER³ die PAULYSche Grundidee zu einem titrimetrischen Verfahren umgestaltet. Anstatt, wie bei PAULY, die Wollschädigung nach der Tiefe der Ausfärbung zu beurteilen, wird hier der nicht gekuppelte Teil der Diazolösung zurücktitriert und so der von der Wolle verbrauchte Teil der Diazolösung ermittelt. Dieser gibt einen Maßstab für die Schädigung der Wolle ab. Ein besonderer Vorteil dieser Arbeitsart ist u. a. noch, daß auch gefärbtes Material der Prüfung unterzogen werden kann und daß man über verschieden angefarbte

¹ FRANZ u. HARDTMANN: Melliand Textilber. 1934, S. 489, Fußnote 6.

² PATAT: Melliand Textilber. 1939, S. 277.

³ GROSS, v. ROLL u. SCHREIBER: Melliand Textilber. 1939, S. 357.

Haare hinweg einen besseren Mittelwert der Schädigung erhält. Es bedurfte nur einer in alkalischer Lösung einigermaßen stabilen Diazolösung und für die Rücktitration der Diazolösung eine Kupplungskomponente, die auch in großen Verdünnungen rasch auskuppelt. Nachstehend sei das von GROSS, v. ROLL und SCHREIBER empfohlene Verfahren kurz mitgeteilt.

Erforderliche Lösungen.

A. Beta-Naphthollösung. $\frac{1}{100}$ Mol. = 1,44 g β -Naphthol chemisch rein werden mit 15 ccm n-Natronlauge versetzt und in 400 ccm dest. Wasser aufgelöst. Nach Zugabe von 25 ccm einer 10%ig. Sodalösung wird auf 500 ccm aufgefüllt und filtriert.

B. Diazolösung. 2—2,5 g Echtscharlachsatz R der I.G. (etwa 25%ig. Einstellung von diazotiertem m-Nitro-o-Anisidin) werden in dest. Wasser gelöst, auf 500 ccm aufgefüllt und filtriert. Diese Lösung ist stets frisch herzustellen, da sie sich, richtig behandelt, nur mehrere Std. bei Zimmertemperatur halt. Die Filtration ist möglichst unter Ausschluß von Tageslicht vorzunehmen und die gebrauchsfertige Lösung ist, weil auch staubempfindlich, in geschlossener brauner Flasche aufzuheben.

C. Jod-Jodkaliumlösung. Man löst 1 g Jod und 15 g Jodkalium in dest. Wasser und füllt auf 1000 ccm auf.

D. Starkelösung. 5%ig. Lösung von löslicher Stärke in dest. Wasser.

Titration der Diazolösung B. Man beschickt ein 600 ccm-Becherglas mit 200 ccm Wasser, versetzt mit 1 g Natriumbikarbonat, 1—2 ccm Starkelösung D, 2 ccm Jodlösung C, setzt ein Ruhrwerk in Gang und füllt dann 100 ccm der einzustellenden bzw. zu prüfenden Diazolösung ein. Unter ständigem Ruhren läßt man aus einer Burette die Naphthollösung A erst rascher, dann langsamer zulaufen. Auf die erste Naphtholzugabe macht die blaue Farbung der Lösung einer schmutzibraunen, dann einer hellorange-braunen Farbung Platz. Zuletzt wird tropfenweise weitertitriert, bis keine weitere Aufhellung mehr eintritt und die Lösung schön rein orange-rot wird. Dieser Endpunkt ist bei einiger Übung genau (bis auf 0,05—0,1 ccm Naphthollösung) feststellbar. Um den Farbumschlag deutlicher erkennbar zu machen, wird die Lösung von unten durchleuchtet. Je 1 ccm β -Naphthollösung A entspricht = 2,88 mg β -Naphthol bzw. = 4,38 mg m-Nitro-o-Anisidin-Diazotat.

Behandlung der Wolle. Man netzt 3 g der zu prüfenden Wolle in einem 300 ccm-Schliffkolben mit einer Lösung von etwa 0,5 g Natriumazetat in 150 ccm Wasser von Zimmertemperatur 10 Min. vor, setzt alsdann 50 ccm der Diazolösung B zu und läßt unter öfterem Umschütteln weitere 10 Min. stehen. Dann werden 100 ccm des Kolbeninhaltes, entsprechend 25 ccm der ursprünglichen Echtscharlachsatz-R-Lösung, mit einer Pipette entnommen und, wie oben bei der Titration der Diazolösung, mit β -Naphthollösung A titriert. In gleicher Weise wird ein Blindversuch mit 25 ccm der ursprünglichen Diazolösung B durchgeführt.

Beispiel: Blindversuch im Mittel, Verbrauch	6,50 ccm
Hauptversuch mit Wolle im Mittel, Verbrauch	4,67 ccm
	<hr/>
	Differenz 1,83 ccm

Bei der Differenz von 1,83 ccm Naphthollösung ergibt sich, daß die untersuchte Wolle = $1,83 \times 4,38 = 8,015$ mg Diazotat verbraucht hat.

Bei einem Verbrauch bis zu 2,5 mg Diazotat von 3 g Wolle kann nach Ansicht der Beobachter die Wolle als „nicht geschädigt“, bei 2,5—3,5 mg als „leicht angegriffen“, bei 3,5—6,0 mg als „geschädigt“ und bei mehr als 6,0 mg Diazotat als „stark geschädigt“ angesprochen werden.

Die konstante von der Jod-Jodkaliumlösung verbrauchte Menge Naphthollösung tritt nicht in Erscheinung, da es sich um eine Differenzmethode handelt. Bei stärkeren Schädigungen kann die Wolle Abbauprodukte enthalten, die Jod verbrauchen. Wenn daher aus Zeitmangel nicht genügend gespult wurde, so ist vor Zugabe der konstanten Jodmenge mit der Jodlösung bis zu eben bleibender Blaufärbung zu titrieren.

2. Bestimmung des löslichen Stickstoffs in Wolle. Das Verfahren beruht darauf, daß bei der Wollschädigung der lösliche Stickstoff ansteigt. Man hat also den löslichen Stickstoff in der Rohwolle, wenn solche zur Verfügung steht, und in der bearbeiteten Wolle zu bestimmen und die Zunahme des löslichen Stickstoffs als Maß der Wollschädigung anzusehen. Fehlt die Rohwolle, so bestimmt man den Gesamtstickstoff der zu prüfenden Probe und den löslichen Stickstoff der gleichen Probe. Der prozentuale Anteil an löslichem Stickstoff (in Prozent vom Gesamtstickstoff) gibt den Grad der Schädigung an. Der Feuchtigkeitsgehalt der Probe kann unberücksichtigt bleiben, wenn beide Wägungen hintereinander erfolgen. Auch durch längere Lichtwirkung, z. B. Sonnenwirkung geschädigte Wolle (sonnenkranke Wolle) zeigt ein ähnliches Verhalten (s. w. u.).

a) Ausführung nach KRAIS und Mitarbeitern¹. A. Bestimmung des löslichen Stickstoffs. Man übergießt 0,1 g lufttrockene Wolle in einem 50 ccm-Erlenmeyerkolben mit 8 ccm dest. Wasser, 10 ccm 1%ig. Wasserstoffsuperoxyd und 2 ccm $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge, verschließt den Kolben mit einem Gummistopfen mit wassergefülltem Peligotrohr, laßt unter häufigerem Umschütteln genau 3×24 Std. bei gewöhnlicher Temperatur stehen, filtriert dann in einen Kjeldahlkolben, kjeldahlisiert, destilliert und titriert das Destillat (wie weiter unter B angegeben). B. Bestimmung des Gesamtstickstoffs. Man versetzt 0,1 g Wolle in einem Kjeldahlkolben mit 10 ccm konz. Schwefelsäure, 2 ccm 10%ig. Kupfersulfatlösung, 5 g Kaliumsulfat und 10 ccm 30%ig. Wasserstoffsuperoxyd, erhitzt 3—4 Std. auf dem Sandbade, bis die Masse klar grün geworden ist, bringt dann die Lösung in einen Destillierapparat, versetzt mit 180 ccm 10%ig. Natronlauge und einigen Siedesteinchen und destilliert in 20—30 Min. das Ammoniak in eine Vorlage mit 15 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure über. Durch Rücktitration der unverbrauchten Salzsäure in der Vorlage mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge gegen Para-Nitrophenol als Indikator wird der Säureverbrauch durch das überdestillierte Ammoniak und daraus der Stickstoff berechnet.

¹ KRAIS u. SCHLEBER: Forschungsheft 9 d. Dtsch. Forschg. Textilind. 1929; Leipz. Mschr. Textilind. 1929, S. 165, 211. — KRAIS, MARKERT u. VIERTTEL: Forschungshefte 14 u. 15 d. Dtsch. Forsch.-Textilind. Dresden 1933. — FOLGNER u. SCHNEIDER: Mschr. f. Textilind. 1934, S. 181. — SAUER: Z. angew. Chem. 1916, S. 424.

Je 1 ccm verbrauchte $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure = 0,0014 g N.

Der nach A ermittelte Gehalt an löslichem Stickstoff wird schließlich in Prozent des nach B ermittelten Gesamtstickstoffs ausgedrückt.

KRAIS und Mitarbeiter fanden z. B. auf solche Weise:

Wollprobe	Gesamtstickstoff %	Losl. Stickstoff %	Anteil an löslichem Stickstoff
Rohwolle	15,89	2,0	12,3
Mit Soda geschädigt	16,03	4,2	26,2
Mit Saure geschädigt	15,95	8,0	50,0

Der Wert für die mit Alkali geschädigte Wolle ist unerwartet niedrig, weil ein Teil der Stickstoffsubstanz herausgelöst ist. Das Verfahren gibt also nur die Säureschädigung quantitativ an, ist aber für den qualitativen Nachweis von Alkalischädigungen auch noch brauchbar.

b) Ausführung nach FOLGNER und SCHNEIDER. Da die Temperatur bei der dreitägigen Einwirkung der alkalischen Wasserstoffsperoxydlösung von außerordentlichem Einfluß auf die Ergebnisse ist, und eine dreitägige Einwirkung der Anwendung des Verfahrens äußerst hinderlich ist, kürzen FOLGNER und SCHNEIDER das Verfahren auf 24 Std. ab und halten die Temperatur auf 25° C konstant. Hiernach arbeitet man wie folgt:

0,5 g Wolle werden in einem 200 ccm fassenden Meßkolben mit 50 ccm 2%ig. Wasserstoffsperoxyd, 10 ccm $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge und 40 ccm Wasser versetzt, gut umgeschüttelt und während 24 Std. (Peligotrohr zwecklos) in einem Thermostaten bei 25° C belassen, wobei man nach 3 Stunden noch einmal kräftig umschüttelt. Dann wird bis zur Marke aufgefüllt, durch ein gewöhnliches Filter filtriert und nach Verwerfung der ersten 30 ccm in 100 ccm des Filtrats der Stickstoff in der Weise bestimmt, daß man diese 100 ccm mit 10 ccm konz. Schwefelsäure, 2 ccm einer 10%ig. Kupfersulfatlösung, 10 ccm 30%ig. Wasserstoffsperoxyd und 5 g Kaliumsulfat versetzt und bis zum Erstarren in der Kälte kjeldahlisiert. Der Prozentgehalt des im Filtrat gefundenen Stickstoffs vom Gesamtstickstoff der gleichen Probe wird als löslicher Stickstoff angegeben und gilt als Maß für die Beurteilung der Schädigung.

3. Quellung mit ammoniakalischer Kalilauge¹. Diese Quellung soll speziell für den Nachweis von Säureschädigungen der Wolle geeignet und sehr empfindlich sein, insbesondere soll sie bereits Anfangsstadien der Schädigungen auch nachbehandelter und gefärbter Wolle erkennen lassen. Aber auch für den Nachweis von Alkalischädigungen ist das Verfahren brauchbar, insofern als bei solchen eine Verzögerung der Reaktion eintritt (gegenüber ungeschädigter Wolle), während bei Säureschädigungen eine Beschleunigung stattfindet.

Herstellung des Quellmittels. Man löst 20 g Ätzkali in Stangenform in 50 ccm konz. Ammoniak unter vorsichtigem Schütteln und guter Kühlung und läßt dann noch einige Zeit stehen. Die Lösung ist längere Zeit haltbar. In Ermangelung dieser Lösung genügt im Notfalle auch 10%ig. Natron- oder Kalilauge.

Ausführung. Man läßt einige Tropfen des obigen Reagens bei etwa 300facher Vergrößerung unter dem Mikroskop an ein paar Wollhaare, die mit einem Deckgläschen bedeckt sind, seitlich herantreten und

¹ KRAIS, MARKERT u. VIERTTEL: s. S. 360. — KRAIS u. VIERTTEL: Textile Forsch. 1933, S. 35; Mschr. Textilind. 1933, S. 153.

beobachtet die vor sich gehenden Quellungserscheinungen. Ungeschädigte Wolle zeigt nach 8—10 Min. kleine Ausstülpungen an der Faser, welche sich langsam vergrößern. Säuregeschädigte Wolle zeigt den Reaktionsverlauf beschleunigter, etwa in 1—2 Min. Zu beachten ist, daß gröbere Wolle langsamer reagiert als feinere. Bei alkaligeschädigter Wolle tritt dagegen Verzögerung der Reaktion gegenüber ungeschädigter Wolle ein (Reaktion in 15—30 Min. und später). Die Reaktion ist also spezifisch für säuregeschädigte Wolle.

Diese Kaliammoniakreaktion hat auf den ersten Blick große Ähnlichkeit mit der Elastikumreaktion von ALLWORDEN (s. w. u.). Letztere tritt indessen bei unbehandelter, d. h. ungeschädigter Wolle ein, während die Kaliammoniakquellungserscheinungen umgekehrt bei säuregeschädigter Wolle positiv, bei alkaligeschädigter und ungeschädigter Wolle negativ verlaufen. Die Blasen bei der ALLWORDENSchen Reaktion sind dicht aneinander gereiht, wie die Perlen einer Perlenschnur, und sind homogen, glasig-durchsichtig, von feiner Membran umgeben. Die Wülste bei der Kaliammoniakquellung sind dagegen unregelmäßige Gebilde von schwankender Form und Größe mit kleineren bis größeren Bläschen im Innern, ohne klare Durchsicht. Die ALLWORDENSche Reaktion tritt auch vorzugsweise an bestimmten Teilen des Haares auf, die Kaliammoniakreaktion durchgehend am ganzen Haar.

4. Bichromatzahl nach KRAHN¹. Das Verfahren beruht darauf, daß eine säuregeschädigte Wolle eine erhöhte Sodalöslichkeit hat. Die zur Oxydation dieser Sodalösung erforderliche Bichromatmenge ist ein Maß der Säureschädigung. Als „Bichromatzahl“ bezeichnen dabei KRAIS und Mitarbeiter die Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n-Bichromatlösung, welche erforderlich sind, die von 1 g Wolle mit Sodalösung gelöste Substanz zu oxydieren.

Ausführung. Man legt 2,5 g Wolle 2 Std. bei Zimmertemperatur in 100 ccm 0,5%ig. Sodalösung ein, nimmt die Wolle dann heraus, preßt sie aus, filtriert, versetzt 25 ccm des Filtrats mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ n-Bichromatlösung (s. S. 14) und 30 ccm konz. Schwefelsäure und kocht 20 Min. gelinde in einem 200 ccm fassenden Jenaer Rundkolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler. Dann fuhr man den Inhalt quantitativ in einen 500 ccm-Erlenmeyerkolben über, läßt in Eiswasser auf 0° abkühlen und bestimmt das verbrauchte Bichromat durch Rücktitration des überschüssigen Bichromats mit Natriumthiosulfatlösung (s. S. 11), indem man der Lösung 10 ccm 10%ig. Jodkaliumlösung zusetzt, gut durchschüttelt, mit 150 ccm Wasser verdünnt, 1 ccm Stärkelösung (1 g lösliche Stärke in 200 ccm kochendem Wasser gelöst) zusetzt und mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung titriert, bis das Blau in Hellgrün umschlägt. Die verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung werden durch $2\frac{1}{2}$ dividiert, d. h. der Verbrauch auf 1 g Wolle umgerechnet (= Bichromatzahl). Nach diesem Verfahren wird eine Alkalischädigung der Wolle nicht nachgewiesen, sondern nur eine Säureschädigung, wie folgende Beleganalysen zeigen.

Wollprobe	Bichromatzahl
Unbehandelte Wolle	2,8
Mit Soda geschädigte Wolle	1,8
Mit Säure geschädigte Wolle	16,8

¹ MARK, H.: Beiträge zur Kenntnis der Wolle und ihrer Bearbeitung, 1925, S. 39. — KRAIS, MARKERT u. VIERTTEL: s. S. 360.

5. Anfärbemethoden.

Diese leicht durchführbaren Reaktionen beruhen auf einer höheren Farbstoffaufnahme des Wollhaares, das in seiner Struktur chemisch oder mechanisch verletzt worden ist. Die bekannteste Anfärbemethode ist diejenige mit Methylblau nach KRONACHER und LODEMANN¹. Außerdem sind Anfärbeverfahren mit Baumwollrot 10B² (bzw. Benzopurpurin 10B), mit Saurescharlach 4R³, mit Indigokarmin⁴, mit Sudanrot 7B⁵, mit Diamantfuchsin, Kristallviolett, Saureviolett 4B mit Laktophenol-Baumwollbau (s. w. u.) usw. in Vorschlag gebracht worden. Alle diese Farbstoffe werden in gesteigertem Maße von chemisch und mechanisch geschädigter Wolle aufgenommen. Lokal geschädigte Wolle läßt auch höhere Lokalanfärbungen finden, z. B. an den Riß- oder Schnittenden des Wollhaares. Bei gefärbtem Material versagt das Verfahren. — Nach ELOD und REUTTER⁶ können selbst relativ geringe Wollschäden aus der Geschwindigkeit der Aufnahme von geeigneten sauren Farbstoffen ermittelt werden.

a) Ausführung des Methylblauverfahrens. Man legt 1 g Wolle in 100 ccm einer 0,1%ig. Lösung von Methylblau 2B neu bei Zimmertemperatur ein, nimmt nach 3 Min. heraus, spült in fließendem Wasser unter häufigerem Ausdrücken, trocknet an der Luft und prüft die Farbtiefe. Wenn man eine bestimmte Zahl, z. B. 100 Fasern, mikroskopisch auszählt und in 3 Klassen teilt (gefärbt, teils gefärbt und ungefärbt), so kommt man zu einer quantitativen Bestimmung. Für eine solche quantitative Auswertung hat sich eine einheitliche und festnormierte Spulzeit von 1 Std. als zweckmäßig erwiesen. Bei längerer Spuldauer verlieren sich die Farbunterschiede immer mehr, bei kürzerer Spuldauer sind die Farbunterschiede dagegen noch nicht ausreichend vorhanden.

Nach den Versuchen von KRAIS und Mitarbeitern ist, wie untenstehende Zahlen zeigen, sowohl bei der Alkali- als auch bei der Säureschädigung gesteigertes Anfärben zu beobachten. Aber das Verfahren versagt bei Anwendung von Wollschutzmitteln, in welchem Falle fast alle Fasern nach einstündigem Wässern einen blauen Schein behalten.

Wollprobe	Ungefärbte Wollhaare %	Teils gefärbte Wollhaare %	Ganz gefärbte Haare %
Rohwolle	92	4	4
Mit Soda geschädigt	61	21	18
Mit Saure geschädigt	72	19	9
Mit Soda und Wollschutzmittel.	—	79—82	18—21

Ähnlich werden die Anfärberversuche mit anderen Farbstoffen ausgeführt. Mit Benzopurpurin arbeitet man bei Siedehitze und kocht die zu prüfenden Haare in einer 1%ig. wässrigen Lösung ohne alle Zusätze wenige Min. Dann wird solange wiederholt mit Wasser ausgekocht, bis das Wasser gänzlich farblos bleibt. Zuletzt prüft man unter dem Mikroskop.

¹ KRONACHER u. LODEMANN: Z. Tierzuchtg Bd. 6, Heft 3. — S. a. KRAIS, MARKERT u. VIERTTEL: s. S. 360.

² SIEBER: Melliand Textilber. 1928, S. 326.

³ BLACKSHAW: J. Soc. Dy. Col. 1928, S. 298.

⁴ HERZOG, A.: Melliand Textilber. 1931, S. 768.

⁵ MARK, H.: Beiträge zur Kenntnis der Wolle und ihrer Bearbeitung.

⁶ ELOD u. REUTTER: Melliand Textilber. 1938, S. 67.

b) Laktophenol-Baumwollblauverfahren¹.

Herstellung des Reagens. a) Laktophenollosung. Man mischt 20 ccm Milchsäure, 20 g Phenol, 40 ccm Glycerin und 20 ccm Wasser zusammen. b) Baumwollblaulösung. 2 %ig. wasserige Lösung von Baumwollblau II der Firma Th. Schuchardt, Görlitz. 50 ccm der Lösung a und 10 ccm der Lösung b werden gemischt.

Ausführung. Nach NOPITSCH schneidet man die verdächtigen Stellen der Probe aus, bringt sie auf einen Objektträger, zerfasert sie, trankt mit dem obigen Reagens und beobachtet unter dem Mikroskop bei etwa 150facher Vergrößerung. Dabei werden nur die geschädigten Teile der Wolle blau angefarbt, während die ungeschädigten Haare ungefarbt bleiben. Auf diese Weise lassen sich sowohl die durch Alkali und Mineralsäuren als auch durch Schimmelpilz- und Bakterientätigkeit (Stock) geschädigten Wollen nachweisen. Behandelt man Wolle nur mit der Laktophenollösung (ohne Baumwollblauzusatz), so verändert sich nach den Beobachtungen von NOPITSCH das alkaligeschädigte Haar nicht wesentlich, während beim sauregeschädigten Haar nach kurzer Zeit ein immer starker werdender Zerfall in die Spindelzellen stattfindet.

Mit obigem Reagens lassen sich nach NOPITSCH auch Baumwollschaden nachweisen, die durch Schimmelpilze entstanden sind. Man wird hierbei im allgemeinen beobachten, daß Myzelgeflecht sich blau anfarbt. Die Sporenträger und Sporen färben sich zum Teil deutlich blau an, zum Teil gelb bis dunkelbraun, je nach der natürlichen Färbung derselben, d. h. dunkle Sporenträger nehmen das Blau nicht weiter mehr an. Die gesunden Baumwollfasern färben sich im allgemeinen nicht an, soweit sie nicht von Myzelfäden bedeckt sind oder diese in das Lumen der Faser eingedrungen sind.

6. Elastikumreaktion nach v. ALLWÖRDEN². Wenn man gesunde, entfettete Wolle mit Chlorwasser (weniger gut mit Bromwasser) befeuchtet und unter dem Mikroskop beobachtet, zeigen sich bald eigenartige Quellungerscheinungen unter Bildung von glasig-durchsichtigen Bläschen, Perlen oder ganzen Perlenschnuren. Dieselbe Erscheinung tritt auch bei anderen Tier- und Pelzhaaren auf, nur nicht bei Federn. Das Optimum der Bläschen- bzw. Perlenbildung liegt in der Mitte des Haares, das Minimum an der Haarspitze. Bis zu einem gewissen Grade alkali-behandelte bzw. -geschädigte Wolle zeigt diese Erscheinung weniger und schließlich überhaupt nicht. Die Grenze liegt nach NAUMANN bei einer Behandlung der Wolle mit 10%ig. Sodalösung bei 35° C, bzw. bei 0,1%ig. Natronlauge bei 40 bis 50° C. Ähnlich wirkt auch scharfe Dekatur bei etwa 2½ Atm. Druck. Saure Bäder sind dagegen auf die Reaktion ohne Einfluß. Nach SPEAKMAN und GOODINGS³ bleibt die Reaktion aber auch bei gesunder Wolle manchmal aus. Nach STIRM und COLLÉ trifft die Annahme v. ALLWÖRDENs zu, daß in der Wollsubstanz eine kohlehydratähnliche Gruppe enthalten ist. Doch handelt es sich bei der Reaktion nicht — wie v. ALLWÖRDEN annahm — um die Sichtbarmachung dieses Körpers, vielmehr um die Abspaltung, Aufquellung und Auflösung der Aminosäuren Zystin und Tyrosin.

Ausführung. Man entfettet die Wollprobe mit Äther od. dgl. und benetzt einzelne Wollhaare unter dem Mikroskope mit halbgesättigtem Chlorwasser (1 T. gesättigtes Chlorwasser + 1 T. dest. Wasser). Unter dem Mikroskop wird nun die etwaige Quellung und Perlenbildung bei mittlerer Vergrößerung beobachtet. Das Chlorwasser ist im Dunkeln aufzubewahren und soll nicht älter als 8 Tage sein.

Auswertung der Reaktion. Nach heutiger Auffassung besagt die Reaktion nichts Bestimmtes über die Güte der Wolle; sie zeigt meist nur die Überschreitung einer bestimmten Alkalitätsgrenze, Temperatur der Behandlungsbäder und der Druckdampfung. Ein Vergleich mit dem zugehörigen Rohmaterial erhöht deshalb den Wert der Reaktion sehr erheblich. Im übrigen ist die Reaktion bei einiger Übung schnell durchzuführen.

¹ GALLOWAY: J. Textile Inst. 1930, S. 277. — NOPITSCH: Melliand Textilber. 1933, S. 139.

² ALLWÖRDEN, v.: Z. angew. Chem. 1916, S. 77; 1917, S. 125, 297. — KRAIS: Ebenda 1917, S. 85. — NAUMANN: Ebenda 1917, S. 135, 297, 305. — KRAIS u. WAENTIG: Ebenda 1919, S. 65. — STIRM u. COLLÉ: Melliand Textilber. 1935, S. 585, 667, 795.

³ SPEAKMAN u. GOODINGS: J. Textile Inst. 1926, S. 607.

7. Schwefelbestimmung in Wolle. Da der Schwefelgehalt der Wolle zwischen 2—4% schwankt, kann der absolute Schwefelgehalt nicht als Maßstab für eine Wollschädigung dienen. In Frage kommt lediglich der Vergleich zwischen dem Schwefelgehalt einer bearbeiteten und der zugehörigen Rohwolle¹.

Verfahren nach **BENEDIKT-DENIS**. Reagens: Man löst 25 g Kupfernitrat, 25 g Kochsalz und 10 g Ammoniumnitrat zu 100 ccm mit dest. Wasser. Alle Reagenzien müssen absolut schwefelfrei sein.

Ausführung. Man bringt 0,2—0,5 g absolut trockene, sulfatfreie Wolle in 10 ccm angewarmte Salzsäure (2 T. konz. Salzsäure und 1 T. Wasser) ein, die sich in einem Porzellantiegel von 40 ccm Inhalt befindet und ruht vorsichtig bis zur Lösung. Alsdann gibt man 1 ccm obiger **BENEDIKT-DENIS-Lösung** zu, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, gibt weitere 4 ccm der gleichen Lösung zu, dampft wieder ein, verschließt den Tiegel mit einem Deckel und erwärmt vorsichtig von oben nach unten. Sobald die einsetzende Reaktion (Verpuffungen) nachgelassen hat, erhitzt man 2—3 Min. mit der ganzen Flamme von unten und läßt abkühlen. Nun erhitzt man den Tiegel bei entferntem Deckel noch 10 Min. auf Rotglut, läßt abkühlen und löst den Inhalt in 10 ccm 10%ig. Salzsäure und 10 ccm Wasser unter Erwärmung auf dem Wasserbade. In gleicher Weise befreit man den Deckel mit 5 ccm 10%ig. Salzsäure von etwaigen Spritzern und bringt diese Lösung zur Hauptlösung, in der sich keine ungelösten Teile befinden dürfen. Schließlich wird die Schwefelsäure in bekannter Weise mit 25 ccm 10%ig. Bariumchloridlösung kochend gefällt und als Bariumsulfat (s. S. 42) bestimmt.

Nach den erwähnten Versuchen von **KRAIS** und Mitarbeitern verliert z. B. Wolle durch zweistündige Behandlung mit 0,3%ig. Sodalösung 36% ihres Schwefels (von 3,02 auf 1,93 heruntergehend). Da jedoch die Wollschutzmittel oft Schwefel enthalten und Wolle, die mit solchen behandelt ist, Schwefel aufzunehmen vermag, kann eine stattgefundenen Schädigung verschleiert werden.

Im Gegensatz zur Bestimmung des Zystinschwefels in Wolle bestimmt man den Sulfatschwefelgehalt in Wolle nach **MEASE**², indem man eine Probe in konz. Salzsäure lost und dann die Schwefelsäure unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln (damit die geloste Wolle nicht stört) als Bariumsulfat fällt.

8. Biuretreaktion nach BECKE³. Das Verfahren beruht darauf, daß in Lösung gegangene, abgebaute Teile der Wollsubstanz durch die bekannte Biuretreaktion nachgewiesen werden. Die qualitative Probe kann durch kolorimetrische Messung der Violettfärbung zu einem quantitativen Verfahren ausgebaut werden. Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens ergaben sich aber merkliche Schwierigkeiten, da es in bestimmten Fällen, selbst bei starken alkalischen Schädigungen, vollkommen versagt⁴. Die Reaktion ist deshalb vorsichtig auszuführen.

Ausführungsform nach **KERTESS**⁵. Man netzt eine Wollprobe, übergießt dann im Reagensglas mit 1%ig. Sodalösung, läßt 1 Std. bei 60—65° stehen, gießt die Sodalösung dann möglichst ab und versetzt die Wollprobe mit 10 ccm n-Natronlauge und 2 ccm $\frac{1}{20}$ n-Kupfervitriolösung. Nach einiger Zeit tritt gegebenenfalls die Biuretreaktion, d. h. violette Färbung der Lösung auf. Die Stärke dieser Färbung kann nach 1 Std. skalenmäßig verglichen werden. — Ausführungsform nach

¹ **KRAIS, MARKERT u. VIERTTEL**: Forschungshefte 14 u. 15 d. Dtsch. Forschg. Textilind. Dresden 1933. Hier findet sich auch eine erschöpfende Zusammenstellung aller bisherigen Arbeitsverfahren und eine Kritik derselben. S. a. J. Textile Inst. 1932, S. 135 und **VIERTTEL**: Melliand. Textilber. 1936, S. 868.

² **MEASE**: Ref. Melliand Textilber. 1935, S. 369. ³ **BECKE**: s. S. 366.

⁴ **MARK**: Beiträge zur Kenntnis der Wolle und ihrer Bearbeitung, S. 51.

⁵ **KERTESS**: Z. angew. Chem. 1919, S. 169.

JUSTIN-MUELLER¹. Man bringt eine kleine Stoffprobe in ein Reagensglas, setzt 5 ccm 10—11%ig. Natronlauge zu, netzt durch Umschütteln oder Herunterdrücken mit dem Glasstabe und traufelt 10—12 Tropfen einer 1%ig. Kupfersulfatlösung vorsichtig mit der Pipette auf die Oberfläche. Nach 5 Min. stellt man fest, ob sich schon die Biuretreaktion durch eine nach Violett oder Rosa neigende Färbung an der Verbindungszone beider Schichten bemerkbar macht. Nun schüttelt man den oberen Teil des Glases leicht, um beide Zonen leicht zu mischen bzw. eine Mischung zu erzeugen und beobachtet nach 5 Min. wiederum einen etwaigen Farbenumschlag nach Violett oder Rosa. Zuletzt schüttelt man den ganzen Inhalt des Glases durcheinander, stellt nochmals die Färbung fest, gibt nochmals 15 Tropfen Kupferlösung unter Schütteln zu und stellt die Endfärbung fest. Je früher und je intensiver die Violett- oder Rosafärbung auftritt, desto größer ist der Gehalt an Abbauprodukten.

Will man die Reaktion quantitativ auswerten, so führt man kolorimetrische Vergleichsversuche aus. Als Standard-Vergleichslösung verwendet man die Lösung von 1 g Wolle im Liter. Man löst genau 1 g Wolle erst vorsichtig in 50 ccm n-Natronlauge auf dem Wasserbade, verdünnt mit 200 ccm Wasser, neutralisiert mit 50 ccm n-Salzsäure, kocht $\frac{1}{4}$ Std. zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffes und füllt auf 1 l mit Wasser auf. Alsdann pipettiert man 1, 2, 3 usw. ccm der Wollösung in die Vergleichszylinder, fugt 1 ccm $\frac{1}{20}$ n-Kupfervitriollösung und 5 ccm n-Natronlauge zu, bringt alle Proben auf gleiches Vol., laßt 1 Std. stehen und vergleicht die Stärke der aufgetretenen Biuretreaktion, die man mit der zu untersuchenden Probe erhalten hat. Zweckmäßig wird ein Blindversuch nebenher ausgeführt. Je kraftiger die Violettfärbung, desto stärker geschädigt ist die Wolle. Die Wollösung halt sich mindestens 14 Tage.

9. Zinnsalzreaktion nach BECKE². Behandelt man ungeschädigte Wolle in geeigneter Weise mit Zinnsalz, so bleibt die Wolle ungefärbt. War die Wolle aber durch Alkali stark angegriffen, so färbt sie sich infolge Schwefelabspaltung aus der Wollfaser durch Bildung von Zinnsulfur um so intensiver braun, je stärker die Wolle geschädigt war. Bleiazetat gibt eine weniger klare und abgestufte Reaktion.

Ausführung der Reaktion. Man behandelt etwa 5 g Wolle in 200 ccm Flotte, die 10% Essigsäure und 5—10% Zinnsalz vom Gewicht der Wolle enthält, $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Std. bei 90—95° auf dem Wasserbade. Je nach dem Grade der alkalischen Schädigung tritt Braunfärbung der Wolle auf (auch nach vorausgegangener Spulung und saurer Kochung der geschädigten Wolle). Sauregeschädigte Wolle gibt keine positive Reaktion.

10. Phosphorwolframsäurefällung³. Das Verfahren beruht auf einer Fällung von Eiweißabbauprodukten durch komplexe Säuren, wie Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Borwolframsäure usw. Es ähnelt insofern dem Biuretverfahren, als auch dort Abbauprodukte des Wollmolekuls in Reaktion gebracht werden.

Ausführung. Erforderliche Lösung: 9 g kristallisierte Phosphorwolframsäure, 10 g konz. Schwefelsäure, 81 g Wasser. Man versetzt 5 ccm des mit Sodaauszug erhaltenen Wollauszuges (wie er auch bei dem Bichromatverfahren erhalten wird) in einem dazu bestimmten Gläschen der Handzentrifuge mit 1 ccm obiger Phosphorwolframsäure; ebenso in einem zweiten Gläschen 5 ccm einer Lösung von WITTE-Pepton, die genau 1 g im Liter enthält, mit 1 ccm der gleichen Phosphorwolframsäurelösung. Beide Gläschen werden mit dem Daumen verschlossen, einmal kraftig durchgeschüttelt und dann so lange zentrifugiert, bis der Niederschlag in der Peptonlösung den Teilstrich 0,300 ccm erreicht hat. Der Teilstrich, bis zu dem dann der im Sodaauszug entstandene Niederschlag reicht, wird abgelesen. Man nimmt dann die Mittelwerte von je 3 Versuchen, und zwar sowohl der zu prüfenden Probe als auch der zugehörigen Rohware bzw. der Ware vor der in Frage stehenden schädigenden Behandlung.

11. Ammoniakalische Silberlösung (s. u. Oxyzellulose, S. 348) färbt je nach Art und Stärke der Wollschädigung die Wolle auch schon in

¹ JUSTIN-MUELLER: Melliand Textilber. 1939, S. 72.

² BECKE: Farb.-Ztg. 1912, S. 45, 305; 1919, S. 101, 116, 128.

³ MARK: s. S. 365.

der Kälte hellbraun bis schwarz. Die Reaktion kann nach A. HERZOG durch Bestimmung als Schwefelsilber des abgeschiedenen bzw. reduzierten Silbers auch quantitativ ausgestaltet werden. Nach SOMMER sind auch Lichtschäden auf diese Weise nachweisbar.

Geschädigte Kunstseide.

Oxyzellulose in Kunstseiden. Im allgemeinen gelten hier die gleichen Nachweis- und Bestimmungsverfahren wie für Baumwolle (s. S. 345). Für den qualitativen Nachweis eignet sich nach TATU¹ am besten die Ferrizyanid- bzw. Berlinerblaureaktion (s. S. 348) sowie die Silberreaktion nach GOETZE (s. S. 354); letztere aber nicht bei Viskosekunstseide, da hier unter Umständen etwa vorhandener Schwefel Oxyzellulose vortäuschen könnte. Für die quantitative Bestimmung wird von TATU die Kupferzahl (s. S. 350) empfohlen, während die KAUFFMANNsche Permanganatmethode als wertlos beurteilt wird. S. a. unter Oxyzellulose 6 Alkalilöslichkeit auf S. 355.

Säurefraß. Nitrokunstseide kann infolge fehlerhafter Fabrikation an Zellulose labil gebundene Schwefelsäure enthalten, die im späteren Verlauf der Verarbeitung, der Lagerung oder des Transports (Heißbehandlung, tropisches Klima u. a. m.) allmählich als freie Schwefelsäure abgespalten wird und dann die Faser in Mitleidenschaft zieht. Man nennt diese Erscheinung nach HEERMANN „Säurefraß“². Die von Säurefraß befallene Kunstseide verliert an den Stellen der Schwefelsäureabspaltung ihren ursprünglichen Glanz und wird kalkig. Gefarbte Kunstseiden werden außerdem stellenweise oft entfärbt oder mißfarbig. Die Faser verliert ferner an Festigkeit und wird allmählich vollständig mürbe und bei fortschreitendem Prozeß sogar pulverisierbar. Diese Erscheinung der Vermorschung der Faser ist nicht mit einer solchen zu verwechseln, die von einem Schwefelsäuregehalt der Faser von der Färberei herrührt. Färbereischwefelsäure ist auswaschbar und neutralisierbar, die an Zellulose als labiler Ester od. a. gebundene Schwefelsäure nicht. Bereits eingetretener Säurefraß ist nach Obigem leicht zu erkennen. Durch die Stabilitätsprobe kann aber auch festgestellt werden, ob die Faser labil gebundene Schwefelsäure enthält, die später einmal zu Säurefraß Anlaß geben kann.

Stabilitätsprobe. Man erhitzt nach HEERMANN die neutral reagierende bzw. neutral gewaschene und an der Luft langsam wieder getrocknete und sulfatfreie Probe 1 Std. im Trockenschrank bei 135 bis 140° C und prüft dann die Faser auf Schwefelsäureabspaltung (mineralsäure Reaktion, Schwefelsäurenachweis mit Chlorbarium). Nebenbei geht gegebenenfalls Bräunung (Karbonisation) der Kunstseide vor sich; doch ist diese Bräunung allein (ohne Schwefelsäureabspaltung) nicht ausschlaggebend, obgleich gute Nitrokunstseide bei vorbeschriebener Erhitzung kaum merkliche Bräunung zeigt. Tritt bei vorher neutraler Faser durch die Stabilitätsprobe Schwefelsäureabspaltung ein,

¹ TATU: Chem. Zbl. Bd. 2 (1931) S. 2806.

² HEERMANN: Mitt. Mat.-Prüf. 1910, S. 227; 1912, S. 437; Farb.-Ztg. 1913, Heft 1.

so ist die Möglichkeit gegeben, daß die Kunstseide bei ungünstigen Verhältnissen (s. o.) dem Säurefraß anheimfällt.

RISTENPART¹ empfiehlt die verschärfte Stabilitätsprobe, indem er die Kunstseide erst mit 1%ig. Essigsäure trinkt, mindestens 24 Std. an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur hängen läßt, dann erst 1 Std. bei 135—140° C erhitzt und weiter prüft.

Die gesamten Schwefelsäureester der Zellulose kann man durch Kochen der Kunstseide mit verdünnter Salzsäure aufspalten und dann die abgespaltene Schwefelsäure nach dem Chlorbariumverfahren bestimmen. Für die Beurteilung der Säurefraßgefahr einer Kunstseide ist dieses Verfahren aber nicht maßgebend, da nur die labilen Schwefelsäureester eine Gefahr für die Kunstseide bilden, während durch kochende Salzsäure auch die stabilen (unbedenklichen) Ester mit aufgespalten werden.

Stabile und instabile Nitrozellulose. TOMONARI² hat eine interessante Reaktion gefunden, die vielleicht auch für Nitrokunstseide brauchbar ist. Bringt man Nitrozellulose in Methanol oder methanolhaltiges Wasser, das mit Methylrot versetzt ist, so erfolgt bei stabiler Nitrozellulose keine, bei instabiler Nitrozellulose schnell Rötung. Quantitativ bestimmt TOMONARI den Stabilitätsgrad, indem er 1 g der instabilen Nitrozellulose in 50 ccm Methanol einlegt, 15 Min. kocht und nach dem Abkühlen mit $\frac{1}{100}$ n-Natronlauge gegen Methylrot titriert. Die dabei von 1,000 g Nitrozellulose verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{100}$ n-Natronlauge wird als Saurezahl bezeichnet. Weiter fand TOMONARI, daß kleine Saurezahl hoher Verpuffungstemperatur und großer Stabilität entspricht (Sauregrad 0—5, Verpuffungstemperatur 180—200°), und umgekehrt große Saurezahl niedriger Verpuffungstemperatur und geringer Stabilität (Sauregrad 10—16, Verpuffungstemperatur 140—150°). Da der reziproke Wert der Saurezahl dem Stabilitätsgrad parallel geht, wird vorgeschlagen, als Maß der Stabilität das 100fache des reziproken Wertes der Säurezahl als „Stabilitätszahl“ zu bezeichnen. Nitrozellulosen von der Saurezahl 5, bzw. der Stabilitätszahl 20 ab sind praktisch stabil.

Auch bei Azetatseide trat zeitweise eine dem „Säurefraß“ bei Nitro- seide ähnliche Erscheinung auf, die sich im Bruchigwerden der Fäden äußerte. Soweit das Zelluloseazetat mit Schwefelsäure als Katalysator hergestellt worden ist, kann auch hier, z. B. bei ungenügender Aus- waschung, die adsorbierte freie und die in Esterform als Sulfazetat gebundene Schwefelsäure die Stabilität des Produktes ungünstig be- einflussen³. Beim Lagern wird dann die gebundene Schwefelsäure unter Verseifung des Azetates abgespalten und der Faden infolge Hydrolyse der Zellulose murbe. Genügende Stabilität besitzen erst Produkte mit weniger als 0,1% Schwefelsäure. Freie Schwefelsäure kommt in guten technischen Azetaten nicht vor. Analog der Prüfung bei Nitro- seide kann auch bei Azetatseide eine Stabilitätsprobe durchgeführt werden, welche die Widerstandsfähigkeit gegen Hitze und im weiteren Sinne auch gegen Lagerung erfaßt. Bei über 0,6% Schwefelsäuregehalt des Triazetats tritt schon beim Erhitzen auf 100—120° eine Bräunung des Produktes auf⁴ (s. a. u. Bugelechtheit der Azetatseide).

¹ RISTENPART: Z. ges. Textilind. 1925, S. 614; Melliand Textilber. 1926, S. 774, 950; Leipzig. Mschr. Textilind. 1928, S. 310. — S. a. STADLINGER: Melliand Textil- ber. 1926, S. 685, 770, 861; Kunstseide 1926, S. 214. — KRAIS: Leipzig. Mschr. Textilind. 1928, S. 114, 257; Textile Forschg. 1928, S. 4.

² TOMONARI: Angew. Chem. 1934, S. 47.

³ S. a. HERZOG, A. u. KOCH, P. A.: Fehler in Textilien, S. 22 und Melliand Textilber. 1935, S. 566.

⁴ OST, H.: Angew. Chem. 1919, S. 68 u. 83.

Zur Bestimmung des gesamten Schwefelsäuregehaltes ist auch die alte Methode von ZÄNKER und WEYRICH¹ noch gut brauchbar. Nach diesem Verfahren übergießt man 2,5 g der Seide in einem Porzellantiegel mit 10 ccm konz. Salpetersäure und verdampft diese fast zur Trockne. Nach Zusatz von 5 g reinem sulfatfreiem Ammoniumnitrat wird vollständig eingedampft und auf der Asbestplatte vorsichtig erhitzt. Nach kurzer Zeit brennt der Tiegelinhalt ruhig und ohne Verpuffen ab. Man erhitzt auf freier Flamme weiter, bis der Tiegelinhalt weiß erscheint, löst die Schmelze in Wasser und bestimmt die Schwefelsäure in bekannter Weise mit Bariumchlorid als Bariumsulfat (s. S. 42).

Verseifte Azetatkunstseide. Azetatseide ist mitunter durch partielle Verseifung (besonders infolge alkalischer Behandlung) geschädigt und verhält sich dann im Aussehen (verminderter Glanz, veränderte Lichtreflexion u. ä.)² und farberisch (fleckige, ungleichmäßige Färbung) abweichend von der ursprünglichen, ungeschädigten Azetatkunstseide. Man bestimmt eine etwa eingetretene partielle oder vollständige Verseifung der Azetatkunstseide sowie den Grad der Verseifung wie folgt.

1. Azetonlöslichkeit. Man extrahiert eine gewogene Menge der Probe von etwa 0,5—1,0 g während 2—3 Std. im Soxhletapparat am Rückflußkühler mit Azeton, wobei sich die unverseifte Azetatkunstseide vollständig auflöst, während die regenerierte Zellulose ungelöst bleibt. Dann verdampft man im Auszug das Azeton, trocknet und wägt den Rückstand (= unverseifte Azetatkunstseide). Oder man wägt den ungelösten Teil (= verseifte Azetatkunstseide bzw. regenerierte Zellulose) nach dem Trocknen und bestimmt den Ester durch Differenz.

2. Kupferoxydammoniakverfahren. Man extrahiert bei Zimmertemperatur etwa 0,5 g der in kleine Stücke geschnittenen Probe 3—4mal in einer Porzellanschale unter fleißigem Zerkneten mit kleinen Mengen frischen Kupferoxydammoniaks (s. S. 242), filtriert den ungelösten Teil durch einen gewogenen Goochtiegel, wascht mit verdünnter Salzsäure kupferfrei, dann mit Wasser saurefrei, trocknet und wägt den Rückstand (= unverseifte Azetatkunstseide).

3. Essigsäurebestimmung. Man verseift etwa 1 g der Probe am Rückflußkühler mit alkoholischer Kalilauge, destilliert nach beendeter Verseifung den Alkohol auf dem Wasserbade ab, bringt den Rückstand mit Wasser in einen geräumigen Destillierkolben, sauert vorsichtig mit Phosphorsaure an (die frei von flüchtigen Säuren sein soll), weniger gut mit Schwefelsäure, destilliert mit Wasserdampf etwa 600 ccm über und titriert im Destillat die Essigsäure mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge gegen Phenolphthalein (s. a. u. Bestimmung der Essigsäure, S. 48). Normale unverseifte Azetatkunstseide des Handels hat einen festen Essigsäuregehalt von 54—55%.

4. Anfarbereaktionen.

a) Mit Baumwollfarbstoffen. Verseifte Azetatkunstseide wird durch direkte Baumwollfarbstoffe (z. B. Kongo, Benzopurpurin u. dgl.) deutlich angefarbt, während unverseifte Zellulose nicht angefarbt wird³

¹ ZÄNKER u. WEYRICH: *Farb.-Ztg.* 1915, S. 338.

² Entgegen aller Erwartung stehen indessen Glanzminderung und Verseifung nach den Feststellungen von STAHL (s. w. u.) in keinem ursachlichen Zusammenhang zueinander. Stark verseifte Azetatkunstseide kann z. B. ihren unveränderten Glanz beibehalten (braucht es aber nicht); ebenso zeigen unverseifte Fasern unter Umständen starke Glanzabnahme.

³ Vgl. a. HALLER u. RUPERT: *Leipzig. Mschr. Textilind.* 1925, S. 353, 399.

b) Mit Jodschwefelsäure. Man behandelt nach STAHL¹ einige Fasern auf dem Objektglas etwa 1 Min. mit einem Tropfen nicht zu starker Jodjodkaliumlösung, saugt den Überschuß mit Filtrierpapier gut ab und bringt einen Tropfen Glycerin-Schwefelsäure (HÖHNELS Papierschwefelsäure: 1 T. Glycerin, $1\frac{1}{2}$ —2 T. konz. Schwefelsäure, 1 T. Wasser) hinzu. Bei Anwendung der richtigen Konzentration färben sich die vollständig verseiften Teile der Kunstseide alsbald tiefblau an, während die unverseiften Teile (und Zwischenprodukte der Verseifung) eine hellgelbe Farbe annehmen. Ist die Glycerinschwefelsäure sehr stark, so wird nach mehrstündiger Einwirkung der Säure auch der Azetylzellulosekern infolge Verseifung blau. Es empfiehlt sich deshalb, die Reaktion sofort unter dem Mikroskop zu verfolgen. Zwischenprodukte des Abbaues (von dem Tri- zu dem Di- und Monoessigsäureester) sind nach HALLER und RUPERTI (s. S. 369) auf diese Weise nicht und nach STAHL (s. S. 369) nur ausnahmsweise feststellbar.

c) Mit Cellitechtfarbstoffen. Bei unvollständiger Verseifung, z. B. bei den Zwischenprodukten von Di- und Monoazetat, wo das HÖHNELSche Reagens versagt, gelingt nach STAHL (s. S. 369) der Nachweis durch Anfarbung mit Cellitechtfarbstoffen, indem sich das farberische Verhalten der Azetatkunstseide schon durch ganz schwache Alkalien (z. B. $\frac{1}{100}$ n-Natronlauge) beträchtlich ändert; z. B. färbt Cellitechtblau A die partiell verseiften Stellen viel dunkler an als die unverseiften.

Quellungserscheinungen. Man hat auch versucht, aus den Quellungsvergängen von Kunstseiden in Wasser und Ätzkali Schlüsse auf die abnorme Behandlung oder Schädigung einer Kunstseide zu ziehen. Die bisherigen Erfahrungen² sind aber noch nicht zu einem exakten Laboratoriumsverfahren ausgebildet, so daß hier auf diese Beobachtungen nicht näher eingegangen werden kann.

Viskositätsmessungen. Durch Messung der Viskosität der Zelluloselösungen kann der Degradationsgrad genau bestimmt werden. Hierzu sind besondere Einrichtungen erforderlich, auf die nicht näher eingegangen werden kann.

Merzerisationsfehler.

Fehler in Merzerisationswaren (vor allem in Florstrumpfen) können sehr verschiedener Natur sein; sie können z. B. durch Schuld des Spinners, des Merzeriseurs, des Zwirners, des Farbers, des Wirkers usw. entstehen und sind in ihren Zusammenhängen vielfach sehr verwickelt und nicht immer restlos laboratoriumsmäßig zu klären. Oft ist dazu die Prüfung des Betriebes notwendig. In den letzten Jahren sind die Untersuchungsverfahren erheblich gefördert³.

Nachstehend aufgeführte Fehlerquellen mit ihren Folgeerscheinungen beziehen sich vor allem auf die eigentliche Ausrüstung der Merzerisationsware.

¹ STAHL: Text. Forschg. 1931, Forsch.heft 13; Mschr. Textilind. 1932, S. 139, 161.

² Siehe z. B. WELTZIEN: Melland Textilber. 1926, S. 338. — FAUST u. LITTMANN: Zellulosechemie 1926, S. 166. — RHODES: J. Text. Inst., Manchr. 1929, S. 55.

³ KRAIS: Textile Forschg. 1931, S. 3; Mschr. Textilind. 1931, S. 21. — CLIBBENS u. GEAKE, CALVERT u. CLIBBENS: J. Text. Inst., Manchr. 1933, S. 233, 255. — KRAIS: Textile Forschg. 1933, S. 82. — SCHRAMEK: Mschr. Textilind. 1934, S. 241, 257, 289; 1935, S. 13. — SCHWERTASSEK: Melland Textilber. 1939, S. 433; s. a. u. Merzerisationsnachweis.

Ursachen	Wirkungen	Erkennung und Prüfung
a) Vorbehandeltes Garn ist ungleichmäßig naß auf die Merzerisiermaschine gekommen. b) Das Garn war beim Imprägnieren oder Entlaugen ungleichmäßig gespannt (mitunter vom Merzeriseur bei kreuzgeweiftem Strang nicht ausgleichbar)	Keine gleichmäßige und vollkommene Durchtränkung des Materials mit der Lauge; deshalb keine gleichmäßige Durchmerzerisation. Sichtbare Absätze von Hell zu Dunkel nach dem Färben, Ringelerscheinungen u. dgl. Im Falle b meist in periodischer Wiederkehr in Übereinstimmung mit dem Weifenumfang	Unter der Ultralampe erscheint gut durchmerzerisiertes Makogarn dunkler braun; nicht oder schlecht merzerisiertes Garn hell gelblichbraun. Auszahlverfahren nach KRAIS oder Entwindungsprüfung nach CALVERT und CLIBBENS (s. w. u.) Schrumpfungsdigramm nach CLIBBENS und GEAKE (s. w. u.). Der Fehler läßt sich durch Abziehen und Wiederfarben nicht beseitigen. Röntgenanalyse nach SCHRAMMEK (s. w. u.)
Lokales oder ungleichmäßiges Antrocknen des Garnes nach dem Merzerisieren	Verschiedene Entquellungsformen des Garnes. Unequale Färbungen, Absätze u. dgl.	Durch nochmaliges Merzerisieren ist der Fehler zu beseitigen
Verunreinigungen (Gebrauchswasser, Zersetzungen, Sengstaub, verharzende Weichmachmitttel, Ölflecke, Fettsauren, Kalkseifen)	Ungleichmäßige Einwirkung der Lauge auf das Material; deshalb unegale Färbungen	Nachweis von lokal gelagerten Kalkseifen, Kalk, Fettsauren, Öl usw.

Auszählverfahren bzw. Entwindungszahl. Das Verfahren beruht darauf, daß die äußere Struktur der Baumwollfaser durch den Merzerisationsprozeß verändert wird, indem die Faser die bekannten Windungen und Faltungen verliert und die Form eines glatten Zylinders annimmt. Je nach der Gründlichkeit der Laugeneinwirkung u. a. wird die Überführung des ursprünglichen Baumwollhaares in die glatte Form des merzerisierten Haares mehr oder weniger vollkommen sein. Durch Prüfung der stattgehabten „Entwindung“ kann man auf diese Weise a) den Grad der Merzerisation in einer Ware, b) die Gleichmäßigkeit der Entwindung in einer Ware (also die Gleichmäßigkeit der Merzerisation) feststellen.

Da die Entwindungsprobe von CALVERT-CLIBBENS (s. w. u.) sicherer und mindestens ebenso schnell ausführbar ist wie die Auszahlprobe von KRAIS (s. S 372), sei erstere hier wiedergegeben.

Ausführung der Entwindungsprobe. Man stellt sich zunächst eine große Zahl (etwa 800) von 0,1—0,2 mm langen Faserstückchen quer zur Garnrichtung her. Handelt es sich um die Feststellung der Entwindungszahl z. B. bei ringligen merzerisierten Florstrumpfen, so entnimmt man diese Faserstücke vergleichsweise aus den helleren und dunkleren Stellen des Strumpfes od dgl. Die Faserstücke werden in einfacher Weise durch zwei entsprechend eingestellte Sicherheitsrasierklingen hergestellt. Alsdann bettet man die Faserabschnitte in Paraffinöl ein und zählt unter dem Mikroskop bei etwa 150facher Vergrößerung

a) die vollständig glatten, glasstabartigen, „entwundenen“ Faserstücke und b) die Faserstücke aus, die noch Anzeichen von bandartigen Windungen der Rohbaumwolle erkennen lassen. Der Prozentgehalt von glatten Stücken wird „Entwindungszahl“ genannt. Da die Entwindungszahl nichtmerzerisierter Baumwolle nach diesem Verfahren etwa 9—15 beträgt, während sie bei gut merzerisiertem Garn meist auf 60—70 und mehr ansteigt (bei Stückmerzerisation auf 25—40 und weniger), kann man auf diese Weise ermitteln, ob das Garn gut durchmerzerisiert bzw. ob zwischen den helleren und dunkleren Stellen in einem gefärbten Strumpf Unterschiede in der Merzerisation vorliegen und ob also die hellen Stellen infolge unzureichender Merzerisation hell geblieben sind. Hierbei ist nur ein positives Ergebnis eindeutig, d. h. wenn bei festgestellten Farbenunterschieden auch Unterschiede in der Entwindungszahl gefunden worden sind.

Das Auszählverfahren von KRAIS unterscheidet sich von dem beschriebenen Entwindungsverfahren vor allem dadurch, daß man bei ihm nicht kurze Faserstückchen, sondern etwa 1000—1200 ganze Fasern auspft und auf bandartige Windungen unter dem Mikroskop prüft, wobei KRAIS 65% glatter Fasern als Norm für gut merzerisiertes Baumwollgarn annimmt.

Schrumpfungsdigramm. Das Verfahren beruht darauf, daß ein ungleichmäßig merzerisiertes Garn bei nochmaliger Impragnation mit starker Natronlauge ohne Spannung, also bei ungehinderter Schrumpfungsmöglichkeit, ungleichmäßig schrumpft und diese ungleichmäßige Schrumpfung durch ein Diagramm, das Schrumpfungsdigramm, zum Ausdruck kommt. Wenn bei der Merzerisation ein Teil des Garnes mehr gestreckt worden ist als der übrige Teil oder mehr eingeschrumpfen konnte als der andere Teil, so wird sich das stärker gestreckte Garn heller, das mehr geschrumpfte dunkler anfärben als das normal gestreckte Garn. Dies dürfte die häufigste Ursache für die Ringel in merzerisierten Florstrümpfen sein.

Ausführung nach CLIBBENS und GEAKE (s. S. 370). Man bestimmt a) erst an einem kleinen Teil des Garnes die Schrumpfung, die das Garn erleidet, wenn man es ohne Spannung mit Natronlauge von 30° Bé erneut merzerisiert. Beispielsweise wird eine Schrumpfung von 12% festgestellt. Dann wickelt man b) die Hauptmenge des Garnes auf einen runden Stab von genau bekanntem Umfang dicht nebeneinander auf und zieht einen geraden Querstrich parallel zur Längsachse des Stabes mit schwarzer Tusche oder laugenbestandiger Farblosung (nach KRAIS bei sehr dunkler Färbung besser mit starker alkalischer Hydro-sulfitlösung). Es entsteht so auf dem Garn eine Reihe von Punktmarkierungen in ganz gleichmäßigem Abstände, der dem Umfang des Stabes entspricht. Nun windet man das Garn wieder ab, merzerisiert ohne Spannung in 30gradiger Natronlauge unter Zusatz von einem guten Netzmittel, wäscht aus, trocknet und windet in dichten Windungen auf einen neuen Stab von einem Umfange, welcher der nach a) festgestellten Schrumpfung entspricht. Hat man z. B. bei der Vorprobe a) gefunden, daß das Garn um 12% eingeschrumpft ist (merzerisierte Garne schrumpfen naturgemäß weniger als nichtmerzerisierte),

und hat man die erste Aufwindung b) z. B. auf einen Stab von genau 10 cm Umfang gemacht, so muß man das Garn jetzt c) auf einen Stab von genau 8,8 cm Umfang unter genau gleicher Spannung aufwinden (solche Stäbe kann man sich leicht durch Aufwinden von Papier auf Glasröhren od. dgl. herstellen). War nun die Spannung im Strang bei der ursprünglichen Fabrikmerzerisation gleichmäßig, so entsteht bei der neuen Aufwindung c) wiederum eine nahezu gerade Linie des gezogenen Tuschestriches oder eine regelmäßig verlaufende Spirale. War die Fabrikmerzerisation aber nicht unter gleichmäßiger Spannung des Stranges vor sich gegangen, so bilden die einzelnen Markierungspunkte keine gerade Linie mehr, sondern das Schrumpfungsdiagramm zeigt eine ausgesprochene Zickzacklinie. Damit ist dann ungleichmäßige, und zwar meist periodisch ungleichmäßige Spannung des Garnes als Ursache der Fehler in der Ware bzw. der unegalen Färbung nachgewiesen. Man kann das entscheidende Diagramm der zweiten Aufwindung zwecks aktenmäßigen Beleges derart herstellen, daß man das Garn beim Aufwickeln auf eine Papierunterlage aufklebt und später die gesamte mit Garn bedeckte Fläche langs der Stabachse aufschneidet und aufklappt.

Nach SCHRAMEK ist nur der positive Befund (das Auftreten der Zickzacklinie) beweisend für einen Fehler in der Merzerisation, während das Ausbleiben der Zickzacklinie kein Beweis dafür ist, da der Entlaugungsprozeß nach der Imprägnierung das Schrumpfungsdiagramm so beeinflussen kann, daß die Zickzacklinie nicht auftritt. Außerdem zeigt das Diagramm nicht an, ob Imprägnierung oder Entlaugung den Fehler verursacht hat. Erst durch die Röntgenanalyse (s. w. u.) können diese Zusammenhänge mitunter restlos geklärt werden.

Periodische Spannungsunterschiede und Länge des Maschenabzuges nach CLIBBENS und GRAKE. Die periodische Wiederkehr hellerer und dunklerer Stellen (meist in Form von Ringeln) läßt sich in gefärbten merzerisierten Stranggarnen oder in daraus hergestellten Waren rechnerisch aus der Natur der Weifung erklären und ableiten (Naheres s. Originalarbeit).

Röntgenanalyse. Durch neuere Arbeiten von SCHRAMEK (s. S. 370) gibt die röntgenographische Methode in Zweifelsfällen guten Aufschluß über die Ursache des Fehlers, z. B. auch darüber, ob der Merzerisationsfehler in der Imprägnierung oder in der Entlaugung zu suchen ist. Die Röntgenanalyse unterstützt also die beschriebenen Verfahren sehr wesentlich, kann aber auch allein für sich die Zusammenhänge klären. Indessen kann hier auf diese Verfahren nicht näher eingegangen werden.

Farbechtheitsbestimmungen.

Allgemeines.

Die Echtheit der Färbungen oder die „Farbechtheit“ bezieht sich immer auf eine bestimmte Färbung (oder Druck) und nicht auf den zugehörigen Farbstoff. Denn: Die Echtheit der Färbung ist ein feststehender Wert, während die Echtheit des Farbstoffes eine Variable ist, weil der Farbstoff über die Färbung geprüft wird und die verschiedenen Farbemethoden verschiedene Echtheitsgrade ergeben.

In bezug auf Art unterscheidet man die Echtheit einer Färbung nach ihrem Widerstand gegen bestimmte, genau festgelegte Einflüsse, z. B. gegen Licht, Luft, Wetter, Wasser, Wasche usw. Hieraus ergeben

sich die verschiedenen Echtheitsarten, wie Licht-, Wasser-, Waschechtheit usw.

Der Echtheitsgrad einer Farbung oder die Echtheitsstufe ist kein absoluter Wert, wie z. B. der prozentuale Gehalt einer Substanz an einem Bestandteil, sondern ein relativer Vergleichswert. D. h. man setzt eine Farbung in Vergleich zu bestimmten Vergleichsfarbungen oder Typen, deren Echtheitsgrad bekannt ist. Wählt man als Vergleichstypen eine Serie von Farbungen, die in ihrer Echtheit voneinander möglichst weit, aber gleichabständig untereinander entfernt sind, so ist man in der Lage, die Probefarbungen unmittelbar in eine bestimmte Echtheitsklasse einzureihen.

Eine Farbung, die schlechtweg als „echt“ oder „farbecht“ bezeichnet wird, gilt im allgemeinen als widerstandsfähig gegen die wichtigsten Einflüsse im praktischen Gebrauch, wie Licht, Wasser, Wasche. Damit ist aber nicht gesagt, daß die Farbungen nun auch in jeder Beziehung echt sind, z. B. also auch echt sind gegen Reibung, Straßenschmutz usw. Aus diesem Grunde pflegt man bei der Echtheitsdefinierung auch die Echtheitsart, also z. B. die Lichtechtheit usw. anzugeben.

Zwecks Aufstellung, Definition und Normierung der Echtheitsarten und Echtheitsbestimmungen mit dem Ziele einer eindeutigen, reproduzierbaren und zahlenmäßigen Ausdrucksweise für die Echtheitseigenschaften von Farbungen, ist in Deutschland die „Echtheitskommission“ gebildet worden, welche die Echtheitsprüfungen normiert und von Zeit zu Zeit überprüft¹. Diese Kommission hat im strengen System die erforderlichen Prüfungen genormt: Sie hat die Vergleichstypen mit den zugehörigen Farbeverfahren, die in Frage kommenden Arten der Echtheit, die zugehörigen Normen, die Anzahl der Echtheitsstufen usw. festgelegt. Sie hat es weiterhin ermöglicht, daß für die Prüfung der Lichtechtheit im Großbetriebe einheitlich hergestellte Vergleichsfarbungen von Interessenten bezogen werden können, nachdem es sich herausgestellt hat, daß sich diese Farbungen im kleinen zum Teil sehr schwer gleichmäßig herstellen lassen².

Die ersten bekanntgewordenen Anregungen zur Schaffung von Echtheitsnormen gab 1903 auf dem Chemie-Kongreß in Berlin H. LANGE. Auf dem Chemie-Kongreß in London 1909 veranstaltete dann HEERMANN eine besondere Versammlung mit dem Zwecke, die Echtheitsnormierung auf internationaler Grundlage in die Wege zu leiten. Aber erst 1911 vermochte es DUISBERG als Vorsitzender des Vereins Deutscher Chemiker die zuständige Fachgruppe zu bewegen, praktische Schritte in der Angelegenheit zu unternehmen und die deutsche Farbenindustrie dafür zu interessieren. Die daraufhin gebildete Echtheitskommission hat dann noch im Jahre 1911 ihre Arbeiten aufgenommen und unter Leitung von KRAIS so weit gefördert, daß bereits 1914 der erste Bericht und 1939 die 8. Auflage der „Verfahren, Normen und Typen“ erscheinen konnten.

¹ Im Jahre 1939 erschien die letzte 8. Ausgabe der „Verfahren, Normen und Typen für die Prüfung und Beurteilung der Echtheitseigenschaften von Farbungen auf Baumwolle, Wolle, Seide, Viskosekunstseide und Azetatkunstseide“. Herausgegeben von der Echtheitskommission der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie im Verein Deutscher Chemiker. Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35.

² Gegen Erstattung der Portokosten zur Zeit zu beziehen von Herrn Dr. NAUMANN, I.G. Farbenindustrie A.G., Koloristische Abteilung, Frankfurt a. M.

Auch im Auslande haben sich nach dem Vorbilde der deutschen Bestrebungen Kommissionen zur Normierung der Echtheitsprüfungen gebildet, die u. a. folgende Berichte herausgegeben haben:

1. England. Report of the Society of Dyers and Colorists on the work of its Fastness Committee in fixing standards for Light, Perspiration and Washing. Marz 1934, 30/32 Piccadilly, Bradford, England, 51 Seiten.

2. Amerika. 1933 und 1934 Year Book of the American Association of Textile Chemists and Colorists. Howes Publishing Co., 440 Fourth Ave, New York City, USA. Juni 1934, 474 Seiten.

3. Frankreich. Hier ist nur zu der betreffenden Frage eine Abhandlung von Abbé PINTÉ und TOUSSAINT erschienen, nach der die Normierung der Lichtechtheit nach einem photometrischen Verfahren empfohlen wird.

Nachstehend seien einige Abweichungen der ersten beiden Berichte von den deutschen Normen wiedergegeben¹:

1. England. Es werden hier nur Vorschläge in bezug auf Licht-, Schweiß- und Waschechtheitsprüfung gemacht. Für die Lichtechtheitsprüfung werden zwei Typreihen (Typ Nr. 2—8), eine rote und eine blaue, aufgestellt. Von den sieben blauen Typfarbungen stimmen nur zwei mit den deutschen Typfarbungen überein: Blaue Typfarbung III = 0,6% Brillant-Indozyanin 6 B (I.G.) und blaue Typfarbung VIII = 3% Indigosolblau AGG (Durand und Huguenin).

2. Amerika. Viele Prüfungen sind auf die amerikanischen Verhältnisse und Farbstoffe eingestellt. Bei den Lichtechtheitsprüfungen wird, wie bei den deutschen Normen, nur gegen Wollfarbungen verglichen, jedoch teils gegen rote, teils gegen blaue, die durchweg mit amerikanischen Farbstoffen hergestellt werden. Auf Reibechtheit wird trocken und naß geprüft. Für die Schweißechtheitsprüfung werden zwei Lösungen vorgeschlagen: a) saure Lösung, enthaltend 10 g Kochsalz, 1 g Milchsäure 85%ig und 1 g Dinatriumphosphat im Liter Kondenswasser; b) alkalische Lösung, enthaltend 10 g Kochsalz, 4 g Ammoniumkarbonat und 1 g Dinatriumphosphat im Liter Kondenswasser. Geprüft wird bei 37° C. Auf Seewasserechtheit wird mit einer Lösung von 30 g Kochsalz und 5 g Chlormagnesium im Liter Kondenswasser geprüft.

Erläuterungen zu den Echtheitsbestimmungen.

Für die verschiedenen Echtheitsarten sind je 5 Normen und Echtheitsstufen, nur für die Lichtechtheit sind 8 Normen und Echtheitsstufen aufgestellt worden. Hierbei bedeutet immer I = die geringste und V = die höchste Echtheitsstufe, nur bei der Lichtechtheit bedeutet sinngemäß VIII die höchste Echtheitsstufe. Im einzelnen bedeuten:

a) Bei Lichtechtheit: I = geringe, III = mäßige, V = gute, VI = sehr gute, VII = vorzügliche, VIII = hervorragende Lichtechtheit.

b) Bei allen anderen Echtheitsarten: I = geringe, II = mäßige, III = genügende, IV = gute, V = sehr gute Echtheit.

Für die Herstellung von Flechten u. a. wird die Probefärbung, wenn nichts anderes vermerkt, stets mit ungefärbtem Material, und zwar je nach Vorschrift mit abgekochter Baumwolle, gewaschener Zephyrwolle, entbasteter Naturseide, weißer Viskosekunstseide oder weißer Azetatkunstseide verflochten. Die Flechten bzw. Stoffproben sind in der Weise herzurichten, daß jedes der ungefarbten Materialien, mit dem die Probefärbung verflochten bzw. zusammengelegt wird, mit dieser in innige Berührung kommt.

Das Flottenverhältnis (oder die „Flotte“) bei Ausführung der Echtheitsproben bezieht sich immer auf das Gesamtgewicht von Probe-

¹ Eine vergleichende Gegenüberstellung und Kritik der deutschen, der englischen und der schweizerischen Methoden der Schweißechtheitsbestimmung gab BRASS: Leipzig. Mschr. Textilind. 1927, S. 354.

färbung und Weißmaterial (Färbung + Weiß). Flotte 1:30 bedeutet: 1 T. Gesamtfaser zu 30 Vol. Farbebad bzw. Flotte.

Alle Echtheitsproben sind mit destilliertem oder Kondenswasser auszuführen. Bei längerem Kochen ist das verdampfte Wasser zu ersetzen, und zwar wieder mit destilliertem oder Kondenswasser.

Die vorgeschriebenen Farbeverfahren zum Färben der Typen finden sich hinter den Tabellen und sind in den Tabellen abgekürzt mit „F.V.“ bezeichnet, mit den entsprechenden Nummern, z. B. „F.V.A. 1.“ = Färbvorschrift für Baumwollfärbungen Nr. 1.

Die eingeklammerten Zahlen hinter den Farbstofftypen beziehen sich auf die 7. Auflage der Farbstoff-Tabellen von G. SCHULTZ, Leipzig 1931.

Farbton und Farbtiefe unter der Rubrik „Normen“ sind abgekürzt als „Ton“ und „Tiefe“ wiedergegeben.

Die nachstehend wiedergegebenen, von der Echtheitskommission festgelegten Prüfnormen sind durch ein Sternchen (*) kenntlich gemacht.

Alkaliechtheit (Straßenschmutzechtheit)*.

Gefärbte Baumwolle.

Man betupft die Färbung mit einer Mischung aus 10 g Ätzkalk und 10 ccm 24%ig. Ammoniak im Liter, läßt bei gewöhnlicher Temperatur trocknen und burstet gut ab.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe stark verändert.
- III. Ton oder Tiefe etwas verändert.
- V. Ton und Tiefe unverändert.

Typen:

- I. 3% Brillantgelb, F.V.A. 4.
- III. 1% Direkttiefschwarz EW extra (671), F.V.A. 2.
- V. 8% Diaminschwarz BH (393), F.V.A. 6 (mit Metatoluylen-diamin entwickelt).

Gefärbte Wolle.

Man behandelt die Färbung wie bei Baumwolle.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe stark verändert.
- III. Ton oder Tiefe etwas verändert.
- V. Ton und Tiefe unverändert.

Typen:

- I. 2% Säuregrün konz. S (765), F.V.B. 2.
- III. 2% Patentblau V (826), F.V.B. 2.
- V. 3% Säurealizarinblauschwarz R konz. (240), F.V.B. 8.

Gefärbte Viskosekunstseide.

Man behandelt die Färbung wie bei Baumwolle.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe stark verändert.
- III. Ton oder Tiefe etwas verändert.
- V. Ton und Tiefe unverändert.

Typen:

- I. 1% Phosphor 5R, F.V.D. 1.
- III. 0,5% Direkttiefschwarz E extra (671), F.V.D. 3.
- V. 2% Indanthrenblau GCD Plv. fein f. Fbg. (1234), F.V.D. 9.

Gefärbte Azetatkunstseide.

Man behandelt die Färbung wie bei Baumwolle.

Normen:	Typen:
I. Ton oder Tiefe stark verändert.	I. 0,5% Rhodamin B extra (864), F.V.E. 1.
III. Ton oder Tiefe etwas verändert.	III. 0,25% Cellitazol B, F.V.E. 6 (mit 1,5% Entwickler ON entwickelt).
V. Ton und Tiefe unverändert.	V. 3,3% Cellitazol STN konz., F.V.E. 5.

Avivierechtheit*.

Gefärbte Baumwolle.

Man behandelt die Färbung 5 Min. bei gewöhnlicher Temperatur in einer Lösung von 5 g Milchsäure im Liter Wasser (Flotte 1:30), quetscht ab und trocknet ohne Spülen.

Normen:	Typen:
I. Ton stark verändert.	I. 3% Benzopurpurin 4B (448), F.V.A. 2.
III. Ton etwas verändert.	III. 3% Benzooliv (642), F.V.A. 2 ohne Soda.
V. Ton unverändert.	V. 2,5% Indanthrenblau RSN Plv. (1228), F.V.A. 14.

Gefärbte Viskosekunstseide.

Behandlung wie bei Baumwolle.

Normen:	Typen:
I. Ton stark verändert.	I. 3% Benzopurpurin 4B (448), F.V.D. 3.
III. Ton etwas verändert.	III. 3% Benzooliv (642), F.V.D. 3 ohne Soda.
V. Ton unverändert.	V. 3% Indanthrenblau GCD Plv. fein f. Fbg. (1234), F.V.D. 9.

Gefärbte Azetatkunstseide.

Behandlung wie bei Baumwolle.

Normen:	Typen:
I. Ton stark verändert.	I. 5% Metachromorange 3R dopp., F.V.E. 2.
III. Ton etwas verändert.	III. 3% Cellitechtröt BB, F.V.E. 2.
V. Ton unverändert.	V. 3,3% Cellitazol STN konz., F.V.E. 5.

Beuchechtheit*. Gefärbte Baumwolle.

a) Man verflücht die Färbung mit gleicher Menge rohen Baumwollgarnes, kocht 4 Std. bei 1,5 atü in einer Lösung von 4 ccm Natronlauge 40° Bé (=35%ig) und 4 g Ludigol (I.G.) im Liter Wasser (Flotte 1:30), spült, chlort 1 Std. in Natriumhypochloritlösung (Herstellung s. u.

Chlorechtheit) mit 1 g wirksamem Chlor und 0,2 g Natriumbikarbonat im Liter Wasser bei gleichem Flottenverhältnis, spült, sauert und spült wieder.

b) Wie bei a, nur ohne Ludigolzusatz.

Normen:		Typen:	
I. a)	Tiefe bzw. Weiß stark verändert.	I.	Pararot (60), F.V.A. 16.
III. a)	Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.	III.	4 g Naphthol AS-TR im Liter, entwickelt mit 2 g Echrot TR Base im Liter nach Vorschrift I.G. 1015 (Naphthol AS-Anwendungsvorschriften).
b)	Ton oder Tiefe bzw. Weiß verändert.		
V. b)	Ton, Tiefe und Weiß fast unverändert.	V.	3 g Naphthol AS-G und 15 g Kochsalz im Liter, entwickelt mit 1,65 g Echtgelb GC Base im Liter nach Vorschrift I.G. 1015 (Naphthol AS-Anwendungsvorschriften).

Bleichechtheit*.

Gefarbte Wolle.

Man durchnäht die auf leichtem Wollstoff hergestellte Farbung mit weißen Woll- und Seidenfaden und bleicht in einem Wasserstoffsperoxydbade aus 20 ccm 30%ig. Wasserstoffsperoxyd und 980 ccm Wasser, dem zum Alkalisieren 5 g Trinatriumphosphat oder 5 g Natriumpyrophosphat zugesetzt worden sind ($p_H=10$). Während der Bleichdauer soll das Bad alkalisch bleiben (Prüfung mit rotem Lackmuspapier). Man legt die Probe, die dauernd unter der Flotte zu halten ist, in das etwa 45—50° warme Bad ein (Flotte 1:50), läßt 8 Std. im allmählich erkaltenden Bade ohne starkes Umrühren liegen, spült und trocknet.

Normen:		Typen:	
I.	Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.	I.	2% Metanilgelb extra (169), F.V.B. 2.
III.	Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.	III.	2% Supranolbrillantrot 3B F.V.B. 5.
V.	Ton, Tiefe und Weiß unverändert.	V.	10% Indigosol O (1303), F.V.B. 11.

Gefärbte unerschwerte Seide.

Man verflicht 2 T. Farbung mit je 1 T. Wolle und Schappeseide und bleicht mit Wasserstoffsperoxyd wie bei Wolle.

Normen:		Typen:	
I.	Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.	I.	4% Echrot AV (206), F.V.C. 5.
III.	Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.	III.	8% Säureanthrazenbraun KE mit 1,5% Bichromat nachbehandelt, F.V.C. 7.
V.	Ton, Tiefe und Weiß unverändert.	V.	10% Indanthrenblau GCD Plv. fein f. Fbg. (1234), F.V.C. 9.

Gefarbte Viskosekunstseide.

Man verflicht 2 T. Färbung mit je 1 T. Wolle und Seide und bleicht mit Wasserstoffsperoxyd wie bei Wolle.

Normen:	Typen:
I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.	I. 1% Rhodamin B extra (864), F.V.D. 1.
III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.	III. 3% Benzorot 10B, F.V.D. 3.
V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.	V. 3% Indanthrenblau GCD Plv. fein f. Fbg. (1234), F.V.D. 9.

Gefarbte Azetatkunstseide.

Man verflicht 3 T. Färbung mit je 1 T. Baumwolle, Wolle und Seide und bleicht wie bei Wolle mit Wasserstoffsperoxyd.

Normen:	Typen:
I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.	I. 1% Methylenblau BGX (1038), auf Vorbeize gefärbt, F.V.E. 1.
III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.	III. 2,5% Cellitonechtrotviolett RN, F.V.E. 4.
V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.	V. 3,3% Cellitazol STN konz., F.V.E. 5.

Bügelechtheit*.

Gefarbte Baumwolle.

Man bedeckt die Färbung mit doppeltgelegtem, dünnem, weißem, unappretiertem Baumwollappen, der mit Wasser angefeuchtet ist (100% Feuchtigkeit) und bügelt mit heißem Bügeleisen (das einen weißen Wollfilz eben nicht mehr sengt) so lange, bis der feuchte Lappen ganz trocken ist. Dann beobachtet man etwaige Veränderungen der Färbung sowie das raschere oder langsamere Zurückkehren des ursprünglichen Farbtons an den noch heißen Stellen im Vergleich zu dem danebenliegenden Teil der Färbung sowie das etwaige Bluten am aufliegenden weißen Lappen.

Normen:	Typen:
I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert. Ursprünglicher Ton kehrt beim Erkalten nur allmählich oder nicht ganz zurück.	I. 1% Brillantbenzoviolett B, F.V.A. 2.
III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert. Ursprünglicher Ton kehrt beim Erkalten bald zurück.	III. 1% Benzopurpurin 4B (448), F.V.A. 2.
V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.	V. 1,25% Indanthrengrün BB Plv. (1239), F.V.A. 14.

Gefärbte Wolle.

Man preßt die Färbung 10 Sek. mit einem heißen Bügeleisen, das bei gleicher Pressung einen weißen Wollfilz eben nicht mehr senkt, und macht die gleichen Feststellungen wie bei Baumwolle.

Normen:

- I. Veränderungen usw. wie bei
Baumwolle.
III. Wie bei Baumwolle.
V. Wie bei Baumwolle.

Typen:

- I. 2% Säurefuchsin O (800),
F.V.B. 2.
III. 2% Viktoriarubin O (212),
F.V.B. 2.
V. 2% Tartrazin (737), F.V.B. 2.

Gefarbte unerschwerte Seide.

Behandlung wie bei Baumwolle; nur bedeckt man die Färbung außer mit einem Baumwollappen noch mit einem in gleicher Weise angefeuchteten, doppeltgelegten weißen Seidenlappen.

Normen:

- I. Wie bei Baumwolle.
III. Wie bei Baumwolle.
V. Wie bei Baumwolle.

Typen:

- I. 4% Säurefuchsin O (800),
F.V.C. 5.
III. 5% Naphthylaminbraun,
F.V.C. 1.
V. 5% Indanthrenblau GCD Plv.
fein f. Fbg. (1234), F.V.C. 9.

Gefarbte erschwerte Seide.

Behandlung wie bei Baumwolle.

Normen:

- I. Wie bei Baumwolle.
III. Wie bei Baumwolle.
V. Wie bei Baumwolle.

Typen:

- I. 6% Säurefuchsin O (800),
F.V.C. 5.
III. 4% Supranolbrillantrot 3B,
F.V.C. 1.
V. 3% Coerulein S (899),
F.V.C. 3.

Gefärbte Viskosekunstseide.

Man bedeckt die Färbung wie bei Baumwolle mit einem Baumwollappen und bugelt bei etwa 185° C bis zur Trockne usw. wie bei Baumwolle. Die Temperatur wird gemessen, indem man auf die Bügelfläche des Eisens ein Kriställchen von Bernsteinsäure (Schmelzpunkt 185° C) auflegt und abwartet, bis dieses eben schmilzt.

Normen:

- I. Wie bei Baumwolle.
III. Wie bei Baumwolle.
V. Wie bei Baumwolle.

Typen:

- I. 6,5% Benzorhodulinrot B,
F.V.D. 3.
III. 3% Benzoechtscharlach
6BSS, F.V.D. 3.
V. 2% Indanthrenblau GCD Plv.
fein f. Fbg. (1234), F.V.D. 9.

Gefarbte Azetatkunstseide.

Man bedeckt die Färbung wie bei Baumwolle mit einem Baumwolllappen und bugelt bei etwa 100° bis zum Trockenwerden des Lappens usw. wie bei Baumwolle. Die Temperatur des Eisens wird mit Hilfe von Alpha-Naphthol (Schmelzpunkt 96° C) und Brenzkatechin (Schmelzpunkt 104° C) festgelegt¹.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.
 V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 3% Cellitechtblau A, F.V.E. 2.
 III. 5% Cellitonrot R Plv., F.V.E. 2.
 V. 3,3% Cellitazol STN konz., F.V.E. 5.

Chlorechtheit*.

Gefarbte Baumwolle.

Man verflucht die Färbung mit der gleichen Menge Baumwolle, netzt in heißem Wasser und bleicht je einen Teil der Flechte 1 Std. bei 15° (Flotte 1:20) in:

a) frisch bereitetem Bade von unterchlorigsaurem Natron (Chlor-soda) mit 1 g wirksamem Chlor (durch Titration einstellen) und 0,2 g Natriumbikarbonat im Liter, spult, sauert ab und trocknet;

b) frisch bereitetem Bade von Kalziumhypochlorit (Perchloron mit 70—75% wirksamem Chlor, erhältlich bei der I.G., Verkaufsgemeinschaft Chemikalien, Frankfurt a. M.) mit 3 g wirksamem Chlor (durch Titration einstellen) und 0,2 g Natriumbikarbonat im Liter Wasser usw. wie unter a. Man bleicht in bedecktem Porzellanbecher.

Herstellung des unterchlorigsauren Natrons. 100 g Perchloron werden mit 400 ccm Wasser angeteigt; ferner lost man 80 g kalz. Soda in 200 ccm kochendem Wasser, gibt noch 100 ccm kaltes Wasser zu, mischt diese Lösung mit dem Perchloronbrei durch halbstündiges Rühren und läßt absetzen. Die klare Lösung wird abgezogen und notigenfalls mit 2 g kalz. Soda zur Entfernung der letzten Kalkreste versetzt. Man läßt wieder absetzen und zieht die klare Lösung ab.

Normen:

- I. a) Ton oder Tiefe stark verändert.
 III. a) Ton oder Tiefe nicht oder wenig verändert.
 b) Ton oder Tiefe stark verändert.
 V. b) Ton und Tiefe unverändert.

Typen:

- I. 1% Methylenblau B neu (1038), F.V.A. 1.
 III. 20% Algobillantgrün BK Tg., F.V.A. 12.
 V. 2,5% Indanthrenbraun R Plv. (1227), F.V.A. 13.

¹ Nach „British Launderers' Association“ darf beim Bugeln von Azetatkunstseide bzw. Azetatkunstseidegehalt die Temperatur nicht über 160° C betragen. Diese wird durch Benzanilid vom Schmelzpunkt 160° C kontrolliert, und zwar wird das Benzanilid in Stiffform (25 × 4 mm) gegossen und der Stift auf das Bugelisen aufgesetzt. Bei Temperaturen über 160° C bleibt Benzanilid geschmolzen, bei Abkühlung unter 160° tritt ein weißer Fleck von kristallinem Benzanilid auf.

Gefarbte Viskosekunstseide.

Man verflücht 2 T. Färbung mit je 1 T. Baumwolle und Viskosekunstseide, netzt in heißem Wasser und bleicht 1 Std. bei 15° (Flotte 1:20) in:

- a) frischem unterchlorigsauren Natron wie bei Baumwolle,
 b) frischem Perchlortonbade mit 1 g wirksamem Chlor und 0,2 g Natriumbikarbonat im Liter; sonst wie bei Baumwolle.

Normen:

Typen:

- | | |
|--|---|
| I. a) Ton oder Tiefe stark verändert. | I. 1,5% Diaminbraun M (412), F.V.D. 3. |
| III. a) Ton oder Tiefe nicht oder wenig verändert. | III. 1,5% Hydronblau R Plv. (1111), F.V.D. 8. |
| b) Ton oder Tiefe stark verändert. | |
| V. b) Ton oder Tiefe unverändert. | V. 2 g Naphthol AS-TR und 2 g Ehtrot TR Base, gefärbt nach Vorschrift I.G. 1015 (Naphthol AS-Vorschriften). |

Gefarbte Azetatkunstseide.

Herstellung der Flechte wie bei Baumwolle, Bleichversuche wie bei Viskosekunstseide.

Normen:

Typen:

- | | |
|---------------------------------------|--|
| I. a) Ton oder Tiefe stark verändert. | I. 2,25% Cellitonblau extra, F.V.E. 4. |
| III. a) Ton oder Tiefe unverändert. | III. 1% Cellitazol ORB, entwickelt mit 1,5% Phenol, F.V.E. 9. |
| b) Ton oder Tiefe ziemlich verändert. | |
| V. b) Ton und Tiefe unverändert. | V. 0,5% Cellitazol B, entwickelt mit 2,5% Entwickler ON, F.V.E. 6. |

Dekaturechtheit*

Gefarbte Wolle.

- a) Man umwickelt einen Dekaturzylinder in 6 Lagen mit dem üblichen Stoff, legt die zu prüfende Färbung auf, umwickelt sie noch mit drei weiteren Lagen Stoff, bindet zu und dampft 10 Min. bei 1/2 atü.
 b) Wie bei a, nur dampft man 10 Min. bei 1 1/2 atü.

Normen:

Typen:

- | | |
|---------------------------------------|--|
| I. a) Ton oder Tiefe stark verändert. | I. 2% Thioflavin T (934), F.V.B. 6 |
| III. a) Ton oder Tiefe unverändert. | III. 2% Sulfoncyanin GR extra (552), F.V.B. 7. |
| b) Ton oder Tiefe stark verändert. | |
| V. b) Ton und Tiefe unverändert. | V. 6% Naphtholblauschwarz S (299), F.V.B. 2. |

Gefarbte Viskosekunstseide.

a) Man naht die Probe in Wolltuch ein und dekatiiert 10 Min. im Dekaturapparat bei $\frac{1}{2}$ atu.

b) Wie bei a, nur dekatiiert man bei $1\frac{1}{2}$ atu.

Normen:

Typen:

- | | |
|---|---|
| I. a) Ton oder Tiefe stark ver-
ändert. | I. 3% Sulfoncyanin G (552),
F.V.D. 4. |
| III. a) Ton oder Tiefe nicht oder
wenig verändert. | III. 3% Diaminechtviolett BBN
(611), F.V.D. 3. |
| b) Ton oder Tiefe stark ver-
ändert. | |
| V. b) Ton und Tiefe unverändert. | V. 2% Indanthrenblau GCD Plv.
fein f. Fbg. (1234), F.V.D. 9. |

Entbastungsechtheit*. Gefarbte unerschwerete Seide.

a) Man verflucht die Farbung mit der gleichen Menge unerschwerter Seide und kocht 1 Std. in einer Lösung von 5 g Marseillerseife und 0,5 g kalz. Soda im Liter Wasser (Flotte 1:40).

b) Wie bei a, nur kocht man 3 Std.

Normen:

Typen:

- | | |
|---|---|
| I. a) Ton oder Tiefe bzw. Weiß
stark verändert. | I. 4% Echtröt AV (206),
F.V.C. 5. |
| III. a) Ton oder Tiefe bzw. Weiß
nicht oder wenig verändert. | III. 5% Algoscharlach RB Plv,
F.V.C. 8. |
| b) Ton oder Tiefe stark bzw.
Weiß ziemlich verändert. | |
| V. b) Ton, Tiefe und Weiß un-
verändert. | V. 10% Indanthrenblau GCD
Plv. fein f. Fbg. (1234),
F.V.C. 9. |

Formaldehydechtheit.

Bisweilen erleiden in Kartons od. dgl. verpackte Textilwaren Farbenänderungen bzw. Verfärbungen durch Formaldehyd, das aus dem Verpackungsmaterial stammt¹. Über den direkten Nachweis von Formaldehyd s. u. Formaldehyd u. S. 303. Auf Echtheit gegen Formaldehyd prüft man die Probe, indem man ein Schalchen mit Formaldehyd unter eine Glasglocke od. a. bringt, die zu prüfende Probe darin über Nacht aufhängt oder locker auslegt und dann etwaige Verfärbungen feststellt. Zum Vergleich können formaldehydepfindliche Farbungen z. B. mit Toluylenbraun, Orange R u. a. gefarbte Muster, mit aufgehängt werden².

Hitzebeständigkeit.

Nach Vorschlag von K. SCHWERTASSEK³ können Farbungen auf Hitzebeständigkeit geprüft werden, indem langliche Musterstreifen der Farbungen in mit Autoöl beschickten Proberöhren langsam erhitzt werden. Besonders im Prüfgebiet von 250° an soll die Temperatur nur langsam ansteigen. Der Farbumschlag zeigt sich an der Berührungsstelle des Musterstreifens mit der Glaswand

¹ RISTENPART: Melhand Textilber. 1921, S. 213; 1922, S. 27.

² Melliand Textilber. 1935, S. 225.

³ SCHWERTASSEK, K.: Melliand Textilber. 1937, S. 373.

des Proberohrs und wird am Thermometer (das bis 400° reicht) abgelesen. Einige Färbungen wiesen mehrere Umschlagsgebiete auf. Bei substantiven Färbungen auf Baumwolle, Leinen und Kunstseide wurden Farbenumschläge bei 270°, bei Naphthol-AS-Färbungen bei 335 und 338° beobachtet.

Karbonisierbarkeit*.

Gefärbte Wolle.

Man legt die Färbung $\frac{1}{2}$ Std. in 5,7%ig. Schwefelsäure (5° Bé), preßt die Probe dann auf 100% Feuchtigkeitsgehalt ab, trocknet 1 Std. bei 80°, wäscht dann $\frac{1}{4}$ Std. mit der 200fachen Menge Wasser, preßt ab, neutralisiert $\frac{1}{4}$ Std. in der 200fachen Menge Sodalösung (2:1000) und wäscht mit Wasser gegen Lackmuspapier neutral.

Normen:

Typen:

- | | |
|--------------------------------------|--|
| I. Ton oder Tiefe stark verändert. | I. 2% Alizarinrot W Plv. (1145), F.V.B. 9. |
| III. Ton oder Tiefe etwas verändert. | III. 2% Amidonaphtholrot G (40), F.V.B. 2. |
| V. Ton und Tiefe unverändert. | V. 2% Palatinscharlach A (94), F.V.B. 2. |

Kochechtheit (Entbastungsechtheit)*.

Gefärbte Viskosekunstseide.

a) Man verflücht 2 T. Färbung mit je 1 T. Naturseide und Baumwolle und kocht 1 Std. in einer Lösung von 5 g Marseillerseife und 0,5 g kalz. Soda im Liter Wasser (Flotte 1:40).

b) Wie bei a, nur kocht man 3 Std.

Normen:

Typen:

- | | |
|---|---|
| I. a) Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert. | I. 2% Chrysophenin G (726), F.V.D. 3. |
| III a) Ton oder Tiefe nicht bzw. Weiß nicht oder wenig verändert. | III. 3,5% Indanthrenmarineblau G Plv. fein f. Fbg., F.V.D. 9. |
| b) Ton oder Tiefe bzw. Weiß ziemlich verändert. | |
| V. b) Ton, Tiefe und Weiß nicht oder wenig verändert. | V. 3% Indanthrenblau GCD Plv. fein f. Fbg. (1234), F.V.D. 9. |

Lichtechtheit*.

Färbungen sämtlicher Fasern.

Für die Bewertung der Lichtechtheit von Färbungen sind von der Echtheitskommission acht Echtheitsgrade (gegenüber fünf bei den übrigen Echtheitsarten) aufgestellt worden. Die Übertragung dieser Bewertungsziffern 1—8 in Worte bedeutet:

1 = gering	5 = gut	7 = vorzüglich
3 = mäßig	6 = sehr gut	8 = hervorragend.

Samtliche Probefärbungen, gleichgültig auf welchem Faserstoff und gleichgültig in welchem Farbton und welcher Farbtiefe gefärbt, werden

immer nur gegen die acht vorgeschriebenen blauen Typfarbungen verglichen, welche den acht Echtheitsklassen angehoren. Die Probefarbungen werden so lange neben den Typfarbungen im Tageslicht belichtet, bis ein deutlicher Angriff des zu prüfenden Musters erkennbar wird. Die Echtheitsklasse der Probefärbung wird dann durch Vergleich mit den gleichzeitig belichteten Typfarbungen ermittelt: Die Probefärbung hat dann die gleiche Lichtecktheit, wie diejenige Typfärbung, die die gleiche Ausbleichung bei der Belichtung aufweist wie die Probefärbung selbst.

Die Einführung dieser neuen Typskala erlaubt, die Lichtecktheit von Farbungen jeglicher Farbtiefe, jedes Farbtones und auf den verschiedensten Materialien vergleichend zu belichten¹.

Liegt statt einer Probefärbung ein Farbstoff zur Beurteilung seiner Lichtecktheit vor, so ist es nicht gleichgültig, in welcher Farbtiefe die zu prüfende Färbung hergestellt wird, da z. B. schwache Ausfarbungen mitunter unverhältnismaßig unechter sind als mittlere oder satte Ausfarbungen, so daß zur genauen Charakterisierung der Lichtecktheit eines Farbstoffes mehrere Kennzahlen erforderlich sind. Die Farbenfabriken Deutschlands und der Schweiz sind übereingekommen, die Farbstoffe in drei Farbtiefen auszufärben, die im Verhältnis von $\frac{1}{3}:1:2$ stehen. Die in der Farbtiefe 1 hergestellten Farbungen sind so gewählt, daß sie in allen Farbtönen und auf allen Materialien in der Farbtiefe miteinander übereinstimmen, ausgenommen Marineblau und Schwarz, die nur in volleren Tönen bewertet werden. Die Lichtecktheitszahlen für die Farbtiefe 1 werden in den Veröffentlichungen der genannten Farbenfabriken durch Fettdruck hervorgehoben und sind untereinander vergleichbar. Zur Erleichterung der Herstellung von Farbungen in dieser Farbtiefe sind sog. Hilfstypen in den wichtigsten Farbtonen auf den verschiedensten Faserarten aufgestellt worden, die nur diesem Zweck, nicht aber etwa der Feststellung der Lichtecktheit dienen. Diese Hilfstypen finden sich in vielen Musterkarten der Farbenfabriken und werden an Interessenten gratis abgegeben.

Die neuen Lichtecktheitstypen auf Wolle sind:

Echtheitsklasse	Farbstoff	Farbe - Vorschrift
1	0,8% Brillantwollblau FFR extra	B3
2	1% Brillantwollblau FFB extra	B3
3	1,2% Brillantindocyanin 6B	B4
4	1,2% Supraminblau EG	B3
5	1% Cyananthrol RX	B2
6	3% Alizarinlichtblau 4GL	B2
7	3% Indigosol 06B	B12, zuletzt dekatieren
8	3% Indigosolblau AGG	B12

¹ Vgl. a. Veröffentlichungen der I.G., zum Teil mit den schweizerischen Farbenfabriken: Melliand Textilber. 1932, S. 539; 1935, S. 725; Angew. Chem. 1935, S. 641; Chemiker-Ztg. 1935, S. 864. — REIN: Melliand Textilber. 1933, S. 27. — RIS, H.: Melliand Textilber. 1937, S. 93, 161.

Der Einheitlichkeit der Prüfung wegen wird empfohlen, die Typfärbungen nicht selbst herzustellen, sondern die von der I.G. einheitlich hergestellten Typfärbungen fertig zu beziehen¹.

Technik der Ausführung. Man deckt die Probefärbungen und die Vergleichstypfärbungen zur Hälfte gut mit lichtundurchlässigem Karton ab und setzt sie der Tagesbelichtung aus, und zwar hinter sauberem, normalem Fensterglas von etwa 2—2,5 mm Stärke. Die Proben sollen unter einem Winkel von 45° nach Süden gerichtet sein; sie sollen ferner von besonderen Gasen und Dämpfen unbeeinflusst, von Schattenwirkungen (Fensterkreuzen od. dgl.) geschützt sein und unter genau gleichen Bedingungen so lange durch Tageslicht belichtet werden, bis ein deutlicher Angriff des zu prüfenden Musters erkennbar ist.

Merzerisiererechtheit*.

Gefärbte Baumwolle.

Man näht die Färbung in gebleichten, unappretierten Baumwollstoff ein, legt 2 Min. in kalte 23,5%ig. Natronlauge (=30° Bé) ein, welcher pro Liter 20 ccm Prastabilöl KG (Stockhausen, Krefeld) zugesetzt sind, spült, säuert ab, spült wieder und trocknet.

Normen:

- I. Färbung bzw. Weiß stark verändert.
- III. Färbung bzw. Weiß etwas verändert.
- V. Färbung und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 3% Isaminblau 6B (817), F.V.A. 4.
- III. 3% Dianilorange G (743), F.V.A. 2.
- V. 2,5% Indanthrenbraun R Plv. (1227), F.V.A. 13.

Metallechtheit.

Manche Textilwaren greifen unedle Metalle (z. B. Eisen, Messing, aber auch Silber) an. Die Ursache des Metallangriffs kann in der Gegenwart bestimmter korrosiver Stoffe in der Faser liegen. Man prüft die Probe (wenn die Einwirkung von Atmosphärien auf die Metalle ausgeschlossen ist) auf korrosive Rückstände von der Faserveredelung (s. d. S. 332) oder fuhr Wickel- bzw. Preßversuche mit der Probe aus (s. d. S. 342), wobei man unechtes (leonisches) Blattgold, blank polierte Stahlplatten und Blattsilber für die Wickelversuche verwendet.

Pottingechtheit*.

Gefärbte Wolle.

Man spült die Färbung gründlich, wickelt sie mit einem ungefarbten Wollappen so um einen Glasstab, daß sie innen liegt, verschnürt gut, kocht 1 Std. in Wasser (Flotte 1:70), spült und trocknet.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
- III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.
- V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 2% Patentblau A (827), F.V.B. 2.
- III. 5% Diamantschwarz F (614), F.V.B. 8.
- V. 5% Diamantschwarz PV (234), F.V.B. 8.

¹ Die Typfärbungen werden gegen Erstattung der Portounkosten abgegeben von Herrn Dr. NAUMANN, I.G. Farbenindustrie A.G., Koloristische Abteilung, Frankfurt a. M.

Gefarbte Viskosekunstseide.

Man verflucht 2 T. Färbung mit je 1 T. Wolle und Baumwolle, legt für 2 Std. in Wasser von 90° (Flotte 1:70) ein, spült und trocknet.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.
 V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 2% Chrysofenin G (726), F.V.D. 3.
 III. 2% Diazoindigoblau 3RL, entwickelt mit Beta-Naphthol, F.V.D. 7.
 V. 3% Indanthrenblau GCD Plv. fein f. Fbg. (1234), F.V.D. 9.

Gefarbte Azetatkunstseide.

Man naht die Färbung in weißes Wollgewebe ein, behandelt 2 Std. in Wasser von 90° (Flotte 1:70), spült und trocknet.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.
 V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 1% Cellitechtorange G, F.V.E. 2.
 III. 0,75% Cellitazol RB, entwickelt mit 1,5% Phenol, F.V.E. 8.
 V. 0,25% Cellitazol B, entwickelt mit 1,5% Entwickler ON, F.V.E. 6.

Reibechtheit*.

Gefarbte Baumwolle.

Man reibt mit einem über den Zeigefinger gespannten, trockenen, unappretierten, weißen Baumwollappen auf der trockenen Färbung 10mal kräftig hin und her. Die Reibfläche beträgt etwa 10 cm.

Normen:

- I. Färbung reibt stark ab.
 III. Färbung reibt etwas ab.
 V. Färbung reibt fast nicht ab.

Typen:

- I. 2% Diamantgrün BXX (754), F.V.A. 1.
 III. 4% Primulin O (932), entwickelt mit Beta-Naphthol, F.V.A. 6.
 V. 3% Naphthogenblau RR (608), entwickelt mit Beta-Naphthol, F.V.A. 6.

Gefarbte Wolle.

Behandlung wie bei Baumwolle.

Normen:

- I. Färbung reibt stark ab.
 III. Färbung reibt etwas ab.
 V. Färbung reibt fast nicht ab.

Typen:

- I. 2% Diamantgrün GX (760), F.V.B. 1.
 III. 2% Patentblau A (827), F.V.B. 2.
 V. 2% Alizarinrubinol R (1210), F.V.B. 2.

Gefarbte unerschwerte Seide.

Behandlung wie bei Baumwolle.

Normen:

- I. Färbung reibt stark ab.
 III. Färbung reibt etwas ab.
 V. Färbung reibt fast nicht ab.

Typen:

- I. 8% Diamantgrun GX (760),
 F.V.C. 1.
 III. 5% Azoflavin 3G extra spe-
 zial, F.V.C. 5.
 V. 2% Amidogelb E (16),
 F.V. C. 5.

Gefarbte erschwerte Seide.

Behandlung wie bei Baumwolle.

Normen:

- I. Färbung reibt stark ab.
 III. Färbung reibt etwas ab.
 V. Färbung reibt fast nicht ab.

Typen:

- I. 6% Diamantgrun GX (760),
 F.V.C. 1.
 III. 4% Azoflavin 3G extra spe-
 zial, F.V.C. 5.
 V. 3,5% Amidogelb E (16),
 F.V.C. 5.

Gefarbte Viskosekunstseide.

Behandlung wie bei Baumwolle.

Normen:

- I. Färbung reibt stark ab.
 III. Färbung reibt etwas ab.
 V. Färbung reibt fast nicht ab.

Typen:

- I. 1,5% Rhodamin B extra
 (864), F.V.D. 1.
 III 5% Primulin O (932),
 F.V.D. 7.
 V. 2% Chrysophenin G (726),
 F.V.D. 3.

Gefarbte Azetatkunstseide.

Behandlung wie bei Baumwolle.

Normen:

- I. Färbung reibt stark ab.
 III. Färbung reibt etwas ab.
 V. Färbung reibt fast nicht ab.

Typen:

- I. 0,5% Methylviolett B extra
 hochkonz., auf Vorbeize,
 F.V.E. 1.
 III. 3% Cellitechtviolett ER,
 F.V.E. 3.
 V. 0,25% Cellitazol B, mit 1,5%
 Entwickler ON entwickelt,
 F.V.E. 5.

Säureechtheit*.

Gefärbte Baumwolle.

Man betupft die Färbung a) mit 30%ig. Essigsäure, b) mit 10%ig. Schwefelsäure und stellt nach 10 Min. die etwaige Farbtonänderung im Vergleich zu einer mit Wasser betupften Stelle fest.

Normen:

- I. a) Ton stark verändert
 III. a) Ton unverändert.
 b) Ton stark verändert.
 V. b) Ton unverändert.

Typen:

- I. 3 % Benzopurpurin 4B (448),
 F.V.A. 2.
 III. 0,5% Chrysophenin G (726),
 F.V.A. 2.
 V. 2,5% Indanthrenblau RSN
 Plv. (1228), F.V.A. 14.

Gefärbte unerschwerete Seide.

Man betupft die Färbung wie bei Baumwolle nach a) und b).

Normen:

- I. a) Ton stark verändert.
 III. a) Ton unverändert.
 b) Ton stark verändert.
 V. b) Ton unverändert.

Typen:

- I. 3% Diaminbraun ATC (412),
 F.V.C. 1.
 III. 3% Diamantgrün GX (760),
 F.V.C. 1.
 V. 3% Supramingelb R,
 F.V.C. 5.

Gefärbte erschwerte Seide.

Man betupft die Färbung wie bei Baumwolle nach a) und b).

Normen:

- I. a) Ton stark verändert.
 III. a) Ton unverändert.
 b) Ton stark verändert.
 V. b) Ton unverändert.

Typen:

- I. 3% Diaminbraun ATC (412),
 F.V.C. 1.
 III. 3% Diamantgrün GX (760),
 F.V.C. 1.
 V. 3% Supramingelb R,
 F.V.C. 5.

Gefärbte Viskosekunstseide.

Man betupft die Färbung mit 10%ig. Weinsaurelösung, sonst wie bei Baumwolle.

Normen:

- I. Ton stark verändert
 III. Ton etwas verändert.
 V. Ton unverändert.

Typen:

- I. 2% Benzopurpurin 4B (448),
 F.V.D. 3.
 III. 1,5% Direkttiefschwarz E extra (671), F.V.D. 3.
 V. 2% Indanthrenblau GCD Plv.
 fein f. Fbg. (1234), F. V. D. 9.

Gefärbte Azetatkunstseide.

Man betupft wie bei Viskosekunstseide mit 10%ig. Weinsaurelösung.

Normen:

- I. Ton stark verändert.
 III. Ton etwas verändert
 V. Ton unverändert.

Typen:

- I. 1% Cellitechtgelb R, F.V.E. 2.
 III. 2,5% Cellitonechtrotviolett
 RN Plv., F.V.E. 4.
 V. 3,3% Cellitazol STN konz.,
 F.V.E. 5.

Schwefelechtheit*.

Gefarbte Baumwolle.

Man verflucht 2 T. Färbung mit je 1 T. Wolle und unerschwerter Seide, netzt gut in einer Lösung von 5 g Marseillerseife im Liter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, quetscht ab, hängt die Flotte über Nacht in einen durch Verbrennen von Schwefel mit Schwefeldioxyd gefüllten Raum, spült gut in kaltem Wasser, quetscht ab und trocknet.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.
 V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 3 % Benzobraun BX (694), F.V.A. 2.
 III. 2% Siriuslichtblau B, F.V.A. 2.
 V. 2,5% Indanthrenbraun R Plv. (1227), F.V.A. 13.

Gefarbte Wolle.

Herstellung der Flechte und Behandlung wie bei Baumwolle.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.
 V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 2% Fuchsin kl. Krist. (780), F.V.B. 1.
 III. 3% Saureviolett 4RA, F.V.B. 2.
 V. 3% Supraminbraun R, F.V.B. 3.

Gefarbte unerschwerter Seide.

Herstellung der Flechte und Behandlung wie bei Baumwolle.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.
 V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 4% Saureviolett BB, F.V.C. 5.
 III. 3% Alizarinreinblau B (1199), F.V.C. 2.
 V. 10% Indanthrenblau GCD Plv. fein f. Fbg. (1234), F.V.C. 9.

Gefarbte erschwerter Seide.

Herstellung der Flechte und Behandlung wie bei Baumwolle.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.
 V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 4% Saureviolett BB, F.V.C. 5.
 III. 3% Säureanthrazenrot G (430), F.V.C. 1.
 V. 2% Janusrot B (557), F.V.C. 4.

Gefärbte Viskosekunstseide¹.

Herstellung der Flechte und Behandlung wie bei Baumwolle.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.
 V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 3% Orange RO (198), F.V.D. 4.
 III. 3% Diaminbraun 3G (412), F.V.D. 3.
 V. 3% Indanthrenblau GCD Plv. fein f. Fbg. (1234), F.V.D. 9.

Gefärbte Azetatkunstseide¹.

Herstellung der Flechte und Behandlung wie bei Baumwolle.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.
 V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 1% Methylenblau BGX (1038), auf Vorbeize gefarbt, F.V.E. 1.
 III. 8% Cellitonechtblau R Plv., F.V.E. 4.
 V. 3,3% Cellitazol STN konz., entwickelt mit 4% Entwickler ON, F.V.E. 5.

Schweißechtheit*².

Gefärbte Baumwolle.

Man legt die Färbung zwischen gebleichten Baumwollnessel und leichten Wollstoff und rollt zusammen oder man verflücht 2 T. Färbung mit je 1 T. Baumwolle und Wolle und behandelt $\frac{1}{2}$ Std. bei 45° in einer Lösung von 5 g Kochsalz und 6 ccm 24%ig. Ammoniak im Liter Wasser ($p_H=11,1$; Flotte 1:10), indem man alle 10 Min. 10mal mit der Hand durchknetet. Dann setzt man 7,5 ccm Eisessig auf 1 l Lösung ($p_H=4,7$) zu und behandelt in der gleichen Weise $\frac{1}{2}$ Std. weiter. Schließlich quetscht man ab und trocknet ohne Spülen bei gewöhnlicher Temperatur.

Da der menschliche Schweiß mit dem Ermüdungsstadium sich ändert, außerdem bei den Menschen verschieden ist, insbesondere auch bei den verschiedenen Menschenrassen, so wird obige Prüfung nicht allen Verhältnissen gerecht werden können. Außer der schematischen Prüfung wird deshalb empfohlen, in besonders wichtigen Fällen praktische Tragversuche auszuführen.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.
 V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 4% Brillantreinblau 8 G extra (817), F.V.A. 4.
 III. 2% Benzoformrot GGF, mit 2% Formaldehyd nachbehandelt, F.V.A. 5.
 V. 2,5% Indanthrenbraun R Plv. (1227), F.V.A. 13.

¹ Die bisweilen angewandte Prüfung mit Bisulfidlösung ist auf die hier genannten Typen nicht übertragbar.

² S. a. das über die amerikanische Prüfung auf S. 375 Gesagte.

Gefarbte Wolle.

Behandlung wie bei Baumwolle.

Normen:		Typen:	
I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.		I. 2% Azogrenadin S (105), F.V.B. 2.	
III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.		III. 2% Brillantwolkrot B, F.V.B. 3.	
V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.		V. 8% Diamantschwarz PV (234), F.V.B. 10.	

Gefarbte unerschwerte Seide.

Behandlung wie bei Baumwolle.

Normen:		Typen:	
I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.		I. 4% Viktoriarubin O (212), F.V.C. 5.	
III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.		III. 1% Astracyanin B, F.V.C. 1.	
V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.		V. 5% Indanthrenblau GCD Plv. fein f. Fbg. (1234), F.V.C. 9.	

Gefärbte erschwerte Seide.

Behandlung wie bei Baumwolle.

Normen:		Typen:	
I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.		I. 4% Viktoriarubin O (212), F.V.C. 5.	
III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.		III. 1% Astracyanin B, F.V.C. 1.	
V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.		V. 2% Janusblau G (286) mit Tannin und Brechweinstein, F.V.C. 4.	

Gefarbte Viskosekunstseide.

Behandlung wie bei Baumwolle.

Normen:		Typen:	
I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.		I. 4% Brillantreinblau 8 G extra (817), F.V.D. 5.	
III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.		III. 3% Diaminechtrot F (410), mit Fluorchrom nachbehandelt, F.V.D. 6.	
V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.		V. 2% Indanthrenblau GCD Plv. fein f. Fbg. (1234), F.V.D. 9.	

Gefärbte Azetatkunstseide.

Man legt die Färbung zwischen Azetatkunstseidenstoff, gebleichten Baumwollnessel, unerschwertem Seidenstoff und Damentuch und rollt zusammen, oder man verflücht 4 T. der Färbung mit je 1 T. Azetatkunstseide, Baumwolle, unerschwerter Seide und Wolle und behandelt wie bei Baumwolle.

Normen:	Typen:
I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.	I. 1% Methylenblau BGX (1038), auf Vorbeize, F.V.E. 1.
III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.	III. 2,5% Cellitonechtblau BF konz., F.V.E. 4.
V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.	V. 1% Cellitazol SR, entwickelt mit 1,5% Phenol, F.V.E. 7.

Seewasserechtheit*.

Gefärbte Wolle.

Man legt die auf leichtem Wollstoff hergestellte Färbung zwischen weißen Woll- und Baumwollstoff, beschwert sie mit einer Glasplatte, legt 24 Std. in eine Lösung von 30 g Kochsalz und 6 g wasserfreiem Chlorkalzium im Liter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (Flotte 1:40) ein, spült und trocknet.

Normen:	Typen:
I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.	I. 2% Azogrenadin S (105), F.V.B. 2.
III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.	III. 1% Patentblau A (827), F.V.B. 2.
V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.	V. 5% Diamantschwarz PBB (234), F.V.B. 8.

Sodakochechtheit*.

Gefärbte Baumwolle.

Man verflucht die Färbung mit gleicher Menge unabgekochter Baumwolle und kocht 1 Std. in einer Lösung von 10 g kalz. Soda im Liter Wasser (Flotte 1:20).

Normen:	Typen:
I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.	I. 4% Benzopurpurin 4B (448), F.V.A. 2.
III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.	III. 1,5% Algolviolett R Plv. (1111), F.V.A. 10.
V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.	V. 2,5% Indanthrenkhaki GG Plv., F.V.A. 15.

Superoxydechtheit*.

Gefärbte Baumwolle.

a) Superoxydechtheit. Man verflucht 2 g der schlichtefreien Färbung mit 2 g Baumwolle und legt die Flechte in 200 ccm einer Lösung von 3 g Natriumsuperoxyd im Liter Wasser, indem man zunächst innerhalb $\frac{3}{4}$ Std. bis auf 75° erwärmt und dann noch $\frac{3}{4}$ Std. bei dieser Temperatur behandelt. Dann spült man, sauert und spült wieder.

b) Kombinierte Bleiche (Chlor-Superoxydechtheit). Man legt die Flechte 1 Std. in eine frisch bereitete Chlorkalklösung (s. u. Chlordechtheit S. 381) mit 1 g aktivem Chlor (durch Titration einstellen) und

0,2 g Natriumbikarbonat im Liter Wasser ein, spült, säuert, spült wieder und bleicht dann mit Natriumsuperoxyd wie bei a.

Normen:

- I a) Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. a) Ton, Tiefe und Weiß nicht oder nur wenig verändert.
 b) Ton oder Tiefe ziemlich bzw. Weiß etwas verändert.
 V b) Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 15% Immedialgrün GG extra (1117), F.V.A. 8.
 III. 1,5 g Naphthol AS-SW im Liter, entwickelt mit 1,5 g Echttrot RBE-Base im Liter (Neutral-Entwicklungsverfahren) nach Vorschrift I.G. 1015.
 V. 1% Indanthrengoldorange 3G Plv., F.V.A. 13.

Überfärbecchtheit (Säurekochechtheit)*.

Gefarbte Baumwolle.

Man verflucht 2 T. Färbung mit je 1 T. Wolle und Baumwolle, kocht 1 Std. mit 10% Natriumbisulfat (Flotte 1:40), spült gut, quetscht ab und trocknet.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.
 V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 1% Fuchsin gr. Krist. (718), F.V.A. 1.
 III. 2% Sambesirof B (46), entwickelt mit Beta-Naphthol, F.V.A. 6.
 V. 4% Indanthrenblau BC Plv. fein f. Fbg., F.V.A. 14.

Gefarbte Wolle.

Man verflucht gleiche Teile Färbung und Wolle, behandelt die Flechte 1½ Std. bei etwa 90° mit einer Lösung von 2,5 g Natriumbisulfat im Liter Wasser (Flotte 1:70), spült und trocknet.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.
 V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 2% Patentblau V (826), F.V.B. 2.
 III. 2% Supranolscharlach G, F.V.B. 5.
 V. 5% Indigosolbraun IRRD, F.V.B. 12.

Gefärbte Viskosekunstseide.

Behandlung wie bei Baumwolle.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.
 V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 1% Rhodamin B extra (864), F.V.D. 1.
 III. 3% Diazobraun 3R, entwickelt mit Beta-Naphthol, F.V.D. 7.
 V. 3% Indanthrenblau GCD Plv. fein f. Fbg. (1234), F.V.D. 9.

Gefärbte Azetatkunstseide.

Man näht die Färbung in weißes Wollengewebe ein, behandelt 1½ Std. bei 90° mit einer Lösung von 2,5 g Natriumbisulfat im Liter Wasser (Flotte 1:70), spült gut und trocknet.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.
 V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 3% Cellitechtblau A, F.V.E. 2.
 III. 1% Cellitazol SR, entwickelt mit 1,5% Resorzin, F.V.E. 7.
 V. 3,3% Cellitazol STN konz., entwickelt mit 4% Entwickler ON, F.V.E. 5.

Überfärbecchtheit neutral*.

Gefärbte Azetatkunstseide.

Man näht die Färbung in weißes Halbwollgewebe ein, behandelt 1 Std. mit 20% kalz. Glaubersalz (Flotte 1:50) bei 85—90°, spült und trocknet.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.
 V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 1% Methylenblau BGX(1038), auf Vorbeize, F.V.E. 1.
 III. 1% Cellitazol SR, entwickelt mit 1,5% Resorzin, F.V.E. 7.
 V. 3,3% Cellitazol STN konz., entwickelt mit 4% Entwickler ON, F.V.E. 5.

Walkechtheit*.

Gefärbte Wolle.

a) Neutrale Walke. Man verflucht 3 T. Färbung mit je 1 T. Wolle, Seide und Baumwolle bzw. Viskosekunstseide und behandelt bei 30° mit einer Lösung von 20 g Marseillerseife im Liter Wasser (Flotte 1:40), indem man erst mit der Hand gut durchwalkt, dann 2 Std. einlegt, nochmals durchwalkt, auswascht und trocknet.

b) Alkalische Walke. Man stellt die Flechte wie bei a her und behandelt sie 2½ Std. bei 50° in einer Lösung von 50 g Marseillerseife und 5 g kalz. Soda im Liter Wasser (Flotte 1:40) derart, daß man in Abständen von 15 Min. 5—6mal auf dem Walkbrett walkt, dann spült und trocknet.

Normen:

- I. a) Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. a) Ton, Tiefe und Weiß unverändert.
 b) Ton oder Tiefe bzw. Weiß ziemlich verändert.
 V. b) Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 2% Orange II (189), F.V.B. 2.
 III. 6% Sulfonzyaninschwarz BB (594), F.V.B. 4.
 V. 5% Diamantschwarz PBB (234), F.V.B. 8.

Gefarbte unerschwerte Seide.

a) Neutrale Walke. Behandlung wie bei Wolle, nur wird die Flechte aus 3 T. Färbung und je 1 T. unerschwerter Seide, Wolle und Baumwolle hergestellt.

b) Alkalische Walke. Behandlung wie bei a, nur bei 50° mit 20 g Seife und 5 g Soda im Liter.

Normen:		Typen:	
I. a)	Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.	I.	4% Echtrot AV (206), F.V.C. 5.
III. a)	Ton oder Tiefe bzw. Weiß nicht oder wenig verändert.	III.	2% Janusgelb G (292), F.V.C. 1.
	b) Ton oder Tiefe etwas, Weiß ziemlich verändert		
V. b)	Ton, Tiefe und Weiß unverändert	V.	10% Indanthrenblau GCD Plv. fein f. Fbg. (1234), F.V.C. 9.

Gefarbte Viskosekunstseide.

a) Neutrale Walke. Behandlung wie bei Wolle.

b) Alkalische Walke. Wie bei a, nur bei 50° mit einer Lösung von 20 g Marseillerseife und 5 g kalz. Soda im Liter.

Normen:		Typen:	
I. a)	Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.	I.	1% Rhodamin B extra (864), F.V.D. 1.
III. a)	Ton oder Tiefe bzw. Weiß nicht oder wenig verändert.	III.	4% Diazobraun 3R, entwickelt mit Beta-Naphthol, F.V.D. 7.
	b) Ton oder Tiefe etwas, Weiß ziemlich verändert.		
V. b)	Ton, Tiefe und Weiß unverändert.	V.	3% Indanthrenblau GCD Plv fein f. Fbg. (1234), F.V.D. 9.

Gefarbte Azetatkunstseide.

Behandlung wie bei unerschwerter Seide

Normen:		Typen:	
I.	Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.	I.	1% Methylenblau BGX (1038), auf Vorbeize, F.V.E. 1.
II.	Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.	III.	2,25% Cellitonblau extra, F.V.E. 4.
V.	Ton, Tiefe und Weiß unverändert.	V.	3,3% Cellitazol STN konz., entwickelt mit 4% Entwickler ON, F.V.E. 5.

Waschechtheit*.

Gefärbte Baumwolle.

a) Bei 40°. Man verflücht 2 T. Färbung mit je 1 T. Baumwolle und Kunstseide, behandelt 1/2 Std. bei 40° mit 5 g Marseillerseife (ätzalkali-frei) und 3 g kalz. Soda im Liter Wasser (Flotte 1:50), knetet die Flechte dann nach jedesmaligem Eintauchen in die Flotte in der Hand durch, drückt gut aus, spült gründlich in kaltem Wasser und läßt trocknen.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.
 V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 4% Heliotrop BB (960), F.V.A. 2.
 III. 3% Siriuslichtblau 3R, F.V.A. 2.
 V. 2,5% Indanthrenblau R Plv. (1227), F.V.A. 13.

b) Bei 100°. Man kocht die Flechte $\frac{1}{2}$ Std. in der gleichen Seifen-Soda-Flotte wie bei a, läßt innerhalb $\frac{1}{2}$ Std. auf 40° abkühlen und behandelt wie bei a weiter.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.
 V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert

Typen:

- I. 3% Diaminorange B (405), F.V.A. 2.
 III. 6% Immedialindonviolett B konz., F.V.A. 9.
 V. 2,5% Indanthrenbraun R Plv. (1227), F.V.A. 13.

Gefärbte Wolle.

a) Bei 40°. Man verflicht 2 T. Färbung mit je 1 T. Wolle bzw. Seide und Baumwolle bzw. Viskosekunstseide, behandelt die Flechte $\frac{1}{4}$ Std. bei 40° mit 10 g Marseillerseife (atzalkalifrei) und 0,5 g kalz. Soda im Liter Wasser (Flotte 1:50) usw. wie bei Baumwolle.

b) Bei 80°. Wie bei a, nur bei 80°, läßt dann die Flotte $\frac{1}{4}$ Std. abkühlen usw. wie bei a.

Normen:

- I. a) Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. a) Ton oder Tiefe bzw. Weiß unverändert.
 b) Ton oder Tiefe bzw. Weiß ziemlich verändert.
 V. b) Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 1% Fuchsin kl. Krist. (780), F.V.B. 1.
 III. 2% Walkrot 6BA, F.V.B. 3.
 V. 3% Saurealizarinblauschwarz R konz. (240), F.V.B. 8.

Gefärbte unerschwerte Seide.

Man verflicht die Färbung mit gleicher Menge unerschwerte Seide, behandelt $\frac{1}{4}$ Std. bei 40° mit 5 g Marseillerseife (atzalkalifrei) im Liter Wasser (Flotte 1:50) usw. wie bei Baumwolle.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.
 V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 4% Kristallponceau 6R extra (126), F.V.C. 5.
 III. 3% Saureanthrazenrot 3B (488), F.V.C. 1.
 V. 10% Indanthrenblau GCD Plv. fein f. Fbg. (1234), F.V.C. 9.

Gefarbte erschwerte Seide.

Man verflucht mit gleicher Menge erschwelter Seide und behandelt wie unerschwerte Seide.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.
 V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 5% Kristallponceau 6R extra (126), F.V.C. 5.
 III. 4% Benzogrün FFG, F.V.C. 1
 V. 1% Viktoriablau B hochkonz. (822), mit Tannin und Brechweinstein, F.V.C. 4.

Gefarbte Viskosekunstseide.

Man verflucht 4 T. Färbung mit je 1 T. Wolle, Baumwolle, Seide und Viskosekunstseide, behandelt $\frac{1}{2}$ Std. bei 40° mit 5 g Marseillerseife (atzalkalifrei) im Liter Wasser (Flotte 1:50) usw. wie bei Baumwolle.

Normen.

- I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.
 V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 3% Benzobraun G (688), F.V.D. 3.
 III. 2% Dianillichtrot 12BW, F.V.D. 3
 V. 3% Indanthrenblau GCD Plv. fein f. Fbg. (1234), F.V.D. 9.

Gefärbte Azetatkunstseide.

Man verflucht 4 T. Färbung mit je 1 T. Baumwolle, Azetatkunstseide, Wolle und Seide, behandelt $\frac{1}{2}$ Std. bei 40° mit 2 g Marseillerseife (atzalkalifrei) im Liter Wasser (Flotte 1:50) usw. wie bei Baumwolle.

Normen:

- I. Ton oder Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. Ton oder Tiefe bzw. Weiß etwas verändert.
 V. Ton, Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 1% Methylenblau BGX (1038), auf Vorbeize, F.V.E. 1.
 III. 2,25% Cellitonblau extra, F.V.E. 4.
 V. 3,3% Cellitazol STN konz., entwickelt mit 4% Entwickler ON, F.V.E. 5.

Wasserechtheit*.

Gefarbte Baumwolle.

Man stellt eine Flechte her aus 3 T. Färbung und je 1 T. Baumwolle bzw. Viskosekunstseide, Wolle und Seide, legt über Nacht in Wasser von etwa 20° (Flotte 1:20), drückt aus und trocknet an der Luft.

Normen:

- I. Tiefe deutlich bzw. Weiß stark verändert.
 III. Tiefe wenig, Weiß etwas verändert.
 V. Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 2,5% Baumwollbraun A (694), F.V.A. 2.
 III. 3% Siriuslichtbraun BRS, F.V.A. 2.
 V. 8% Immedialkarbon B (1077) F.V.A. 7.

Gefarbte Wolle.

Herstellung der Flechte und Behandlung wie bei Baumwolle.

Normen:

- I. Tiefe deutlich bzw. Weiß stark verändert.
 III. Tiefe bzw. Weiß wenig verändert.
 V. Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 2% Diamantgrün GX (760), F.V.B. 1.
 III. 3% Echtrot AV (206), F.V.B. 2.
 V. 3% Saurealizarinblauschwarz R konz. (240), F.V.B. 8.

Gefarbte unerschwerte Seide

a) Verflechten der Probe mit gleicher Gewichtsmenge unerschwerter Seide, 1 Std. in Wasser einlegen usw. wie bei Baumwolle.

b) Wie bei a, nur über Nacht in Wasser einlegen.

Normen:

- I. a) Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. a) Tiefe nicht bzw. Weiß nicht oder wenig verändert.
 b) Tiefe bzw. Weiß verändert.
 V. b) Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 5% Chinolingelb O (918), F.V.C. 5.
 III. 2% Saureviolett 4BL, F.V.C. 5.
 V. 3% Janusgelb R (292), mit Tannin und Brechweinstein nachbehandelt, F.V.C. 4.

Gefarbte erschwerte Seide.

a) Verflechten der Probe mit gleicher Gewichtsmenge erschwerter Seide, 1 Std. in Wasser einlegen usw. wie bei Baumwolle.

b) Wie bei a, nur Flechte über Nacht in Wasser einlegen.

Normen:

- I. a) Tiefe bzw. Weiß stark verändert.
 III. a) Tiefe nicht bzw. Weiß nicht oder wenig verändert.
 b) Tiefe bzw. Weiß verändert.
 V. b) Tiefe und Weiß unverändert.

Typen:

- I. 5% Amidonaphtholrot G (40), F.V.C. 5.
 III. 5% Dianiljaponin G, F.V.C. 2.
 V. 2% Janusgelb R (292), mit Tannin und Brechweinstein nachbehandelt, F.V.C. 4.

Gefarbte Viskosekunstseide.

a) 4 T. Färbung mit je 1 T. Wolle, Baumwolle, Seide und Viskosekunstseide verflechten, 1 Std. in Wasser einlegen usw. wie bei Baumwolle.

b) Wie bei a, nur über Nacht in Wasser einlegen usw.

Normen:

Typen:

- | | |
|--|--|
| I. a) Tiefe bzw. Weiß stark verändert. | I. 0,5% Rhodamin B extra (864), F.V.D. 2. |
| III. a) Tiefe und Weiß unverändert. | III. 1,5% Benzobraun D 3 G extra (561), F.V.D. 3. |
| b) Tiefe bzw. Weiß verändert. | |
| V. b) Tiefe und Weiß unverändert. | V. 3% Indanthrenblau GCD Plv. fein f. Fbg. (1234), F.V.D. 9. |

Gefarbte Azetatseide.

a) 4 T. Färbung mit je 1 T. Baumwolle, Azetatkunstseide, Wolle und Seide verflechten, 1 Std. in Wasser einlegen usw. wie bei Baumwolle.

b) Wie bei a, nur über Nacht in Wasser einlegen usw.

Normen:

Typen:

- | | |
|---|--|
| I. a) Tiefe deutlich bzw. Weiß stark verändert. | I. 1% Methylenblau BGX (1038), auf Vorbeize, F.V.E. 1. |
| III. a) Tiefe nicht bzw. Weiß wenig verändert. | III. 2,5% Cellitonscharlach B, F.V.E. 4. |
| b) Tiefe bzw. Weiß verändert. | |
| V. b) Tiefe und Weiß unverändert. | V. 3,3% Cellitazol STN konz., entwickelt mit 4% Entwickler ON, F.V.E. 5. |

Färbvorschriften*.

Erläuterungen. Flottenverhältnis und alle Prozentangaben beziehen sich auf das Warengewicht (Farbegut). Man färbt und seift in Kondenswasser bzw. in dest. Wasser. Wenn nicht besonders erwähnt, so wird zum Schluß immer gespült und getrocknet.

Wenn nichts anderes gesagt, so bedeuten stets: Warmegrade = °C; Schwefelsäure = Schwefelsäure von 96% bzw. 66° Bé; Soda = kalz. Soda; Salzsäure = Salzsäure von 20° Bé; Essigsäure = Essigsäure von 30% oder 6° Bé; Ameisensäure = Ameisensäure von 85%; Natronlauge = Natronlauge von 38° Bé; Nitrit = Natriumnitrit; Seife = Marseillerseife od. dgl.; l = Liter. Verfahren IW, IN usw. betreffen Farbverfahren, von der I.G. aufgestellt und veröffentlicht.

A. Baumwolle. 1. Man beizt die Baumwolle in 20facher Flottenmenge mit 3% Tannin, indem man in das 60° warme Bad eingeht und in dem erkaltenden Bade 3 Std. beläßt. Darauf wird abgequetscht, kalt mit 1½% Brechweinstein ½ Std. behandelt und gut gespült. Zuletzt färbt man unter Zusatz von 3% Essigsäure zunächst ½ Std. kalt, dann ½ Std. unter langsamem Erwärmen auf 80°.

2. Man färbt mit 20% kalz. Glaubersalz und 2% Soda 1 Std. nahezu kochend (Flotte 1:20).

3. Man färbt mit 20% kalz. Glaubersalz, 2% Dinatriumphosphat und 2% Seife (Flotte 1:20) 1 Std. nahezu kochend.

4. Man färbt mit 20% kalz. Glaubersalz und 2% Essigsäure (Flotte 1:20) 1 Std. nahezu kochend.

5. Man farbt mit 20% kalz. Glaubersalz und 2% Soda (Flotte 1:20) 1 Std. nahezu kochend, spult, behandelt auf frischem Bade 20 Min. bei 60° mit 2% Formaldehyd nach und spult.

6. Man farbt mit 20% kalz. Glaubersalz und 2% Soda 1 Std. nahezu kochend (Flotte 1:20), spult, diazotiert 30 Min. kalt mit 2,5% Nitrit und 7,5% Salzsäure, spult, entwickelt $\frac{1}{4}$ Std. bei gewöhnlicher Temperatur mit 1,5% Betanaphthol und seift mit 3 g Seife im Liter 20 Min. bei 45°.

7. Man farbt mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge kristallisiertem Schwefelnatrium, 3 g Soda und 25 g Kochsalz im Liter (Flotte 1:20) 1 Std. nahezu kochend, quetscht ab und spult lauwarm.

8. Man farbt mit der doppelten Menge Schwefelnatrium, 6% Soda und 30% Kochsalz 1 Std. bei 50—60° (Flotte 1:20), quetscht ab und spult lauwarm.

9. Man farbt mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Schwefelnatrium, 6% Soda und 30% Kochsalz 1 Std. bei 50° (Flotte 1:20), windet gleichmäßig ab, oxydiert die Farbung 20 Min. an der Luft und spult lauwarm.

10. Man farbt mit 3 ccm Natronlauge und 3 g Hydrosulfit konz. Plv. im Liter 1 Std. bei 50—60° (Flotte 1:20), spult, sauert, spult wieder und seift $\frac{1}{2}$ Std. kochend heiß mit 5 g Seife im Liter, spult gründlich und trocknet.

11. Man farbt mit 4 ccm Natronlauge und 3 g Hydrosulfit konz. Plv. im Liter 1 Std. bei 25—30° (Flotte 1:20), indem man den Farbstoff vorher in kurzer Flotte bei 30 bis 40° verküpt; man spult, sauert, spult wieder, seift $\frac{1}{2}$ Std. kochend heiß mit 5 g Seife im Liter und spult gründlich.

12. Man farbt 1 Std. bei 25°, mit 4,5 ccm Natronlauge, 3,5 g Hydrosulfit konz. Plv., 40 g kalz. Glaubersalz und 2 g Monopulseife im Liter (Flotte 1:20), indem man den Farbstoff vorher in kurzer Flotte bei 75° verküpt, spult, sauert, spult wieder und seift kochend heiß 30 Min. mit 5 g Seife im Liter.

13. Man farbt nach Verfahren IW¹ (Flotte 1:20), spult, sauert, spult wieder, seift $\frac{1}{2}$ Std. kochend mit 5 g Seife im Liter und spult gründlich.

14. Man farbt nach Verfahren IN¹ (Flotte 1:20), spult, sauert, spult wieder, seift $\frac{1}{2}$ Std. kochend mit 5 g Seife im Liter und spult gründlich.

15. Man farbt nach Verfahren IN¹ unter Zusatz von 2 g Leim und 2 g Monopulseife im Liter (Flotte 1:20), spult, sauert, spult wieder, seift kochend mit 5 g Seife im Liter und spult gründlich.

16. Man lost 30 g Beta-Naphthol und 30 ccm Natronlauge in 400 ccm kochendem Wasser, setzt 80 ccm Turkschrotol, dann 200 ccm einer 10%ig. Lösung von Tonerdenatron zu und stellt auf 1 l em. In dieser Lösung beizt man das Garn im Flottenverhältnis 1:10 zweimal, indem man nach jeder Behandlung bei etwa 50—60° trocknet und danach in einer Lösung von diazotiertem Parantranilin entwickelt: 2,25 g Parantranilin werden mit 8 ccm konz. Salzsäure und 12 ccm kochendem Wasser gelöst, diese Lösung wird langsam in kaltes Wasser gegossen und schnell 1,25 g Natriumnitrit, in 20 ccm kaltem Wasser gelöst, zugegeben. Die Diazolosung wird mit Soda und Natriumazetat abgestumpft, auf 1 Liter gestellt und das gebeizte Garn in dieser Lösung (Flotte 1:20) gut umgezogen. Nach dem Farben wird mit 2 g Seife im Liter 20 Min. bei 60—70° geseift und gespult.

B. Wolle. 1. Man farbt mit 1% Essigsäure (30%ig) 1 Std. bei 80° (Flotte 1:40).

2. Man farbt mit 10% kristallisiertem Glaubersalz und 4% Schwefelsäure 1 Std. kochend (Flotte 1:40).

3. Man farbt an mit 10% kristallisiertem Glaubersalz und 5% Essigsäure, kocht $\frac{3}{4}$ Std., setzt zum Erschöpfen des Bades 2% Schwefelsäure nach und kocht noch $\frac{1}{4}$ Std. (Flotte 1:40).

4. Man farbt an mit 10% kristallisiertem Glaubersalz und 3% Essigsäure, kocht $\frac{3}{4}$ Std., setzt zum Erschöpfen des Bades 1% Ameisensäure nach und kocht noch $\frac{1}{2}$ Std. (Flotte 1:40).

5. Man farbt an mit 10% kristallisiertem Glaubersalz und 3% Essigsäure, kocht $\frac{3}{4}$ Std., setzt zum Erschöpfen des Bades 3% Essigsäure nach und kocht noch $\frac{1}{2}$ Std. (Flotte 1:40).

6. Man farbt neutral $\frac{3}{4}$ Std. bei 50° (Flotte 1:40).

7. Man farbt unter Zusatz von 10% kristallisiertem Glaubersalz, 5% essigsäurem Ammonium, 2% Essigsäure und 0,25% Chromkali 1 Std. bei 95° (Flotte 1:40).

¹ Siehe Ratgeber für das Färben von Baumwolle usw. 1933, S. 161, I.G.

8. Man farbt an mit 10% kristallisiertem Glaubersalz und 5% Essigsäure, kocht $\frac{3}{4}$ Std., setzt zum Erschöpfen des Bades 2% Schwefelsäure nach, kocht noch $\frac{1}{2}$ Std., kühlt auf 70° ab, setzt 1,5% Chromkali zu und kocht noch 40 Min. schwach (Flotte 1:40).

9. Wie 8, nur behandelt man mit 1% Chromkali nach.

10. Wie 8, nur behandelt man mit 2% Chromkali nach.

11. Man farbt an mit 10% kristallisiertem Glaubersalz, 1% Rongalit C und 5% Essigsäure bei 40°, treibt langsam zum Kochen, kocht $\frac{1}{2}$ Std., setzt dann noch 2% Schwefelsäure nach, kocht nochmals $\frac{3}{4}$ Std. und spült. Darauf behandelt man die Ware 10 Min. in dem mit 7 g Schwefelsäure im Liter beschickten Entwicklungsbade, gibt dann 1,6% Nitrit in Lösung zu und entwickelt die Färbung 1 Std. bei 25°. Hierauf spült man, neutralisiert mit 2 g Soda im Liter und spült nochmals (Flotte 1:40).

12. Man geht unter Zusatz von 5% Ammonsulfat bei 40° ein, treibt in $\frac{1}{2}$ Std. zum Kochen und kocht $\frac{1}{2}$ Std. Hierauf gibt man 8% Essigsäure zu, kocht wieder 1 Std. und spült. Darauf behandelt man die Ware $\frac{1}{4}$ Std. bei 30° in dem mit 3% Rhodan ammonium und 3,5% Chromkali beschickten Entwicklungsbade, setzt dann 10 g Schwefelsäure auf 1 l zu, erwärmt in $\frac{1}{2}$ Std. auf 85° und entwickelt $\frac{1}{2}$ Std. bei 85°. Man spült, neutralisiert mit 2 g Soda im Liter und spült nochmals (Flotte 1:40).

C. Seide. 1. Man farbt in einem mit 6% Essigsäure gebrochenen Bastseifenbade (Bastseife 1:5) 1 Std. bei 95° (Flotte 1:50) und spült.

2. Man farbt in einem mit 6% Essigsäure gebrochenen Bastseifenbade (Bastseife 1:5) 1 Std. bei 95° (Flotte 1:50), indem man gegen Ende des Färbens noch etwa 6% Ameisensäure nachsetzt und zuletzt spült.

3. Man farbt wie unter 1 angegeben, spült, seift mit 5 g Seife im Liter Wasser $\frac{1}{2}$ Std. bei 90° und spült gründlich.

4. Man farbt in einem mit 6% Essigsäure gebrochenen Bastseifenbade (Bastseife 1:5) 1 Std. bei 95° (Flotte 1:50). Nach dem Färben beizt man 2 Std. bei 50° (Flotte 1:50) mit 10% Tannin, drückt aus und behandelt ohne Spulen mit 5% Brechweinstein $\frac{1}{2}$ Std. kalt nach, seift mit 5 g Seife im Liter Wasser $\frac{1}{2}$ Std. bei 50° und spült.

5. Man farbt in einem mit 6% Schwefelsäure gebrochenen Bastseifenbade (Bastseife 1:5) 1 Std. bei 95° (Flotte 1:50) und spült.

6. Man farbt in einem mit 6% Essigsäure gebrochenen Bastseifenbade (Bastseife 1:5) 1 Std. bei 95° (Flotte 1:50), spült, diazotiert kalt mit 2,5% Nitrit und 7,5% Salzsäure, spült und entwickelt kalt mit 1,5% Beta-Naphthol und spült wieder.

7. Man farbt in einem mit 6% Schwefelsäure gebrochenen Bastseifenbade (Bastseife 1:5) 1 Std. bei 95° (Flotte 1:50), behandelt mit 1,5% Bichromat und 6% Schwefelsäure bei 95° $\frac{1}{2}$ Std. nach, seift mit 5 g Seife im Liter Wasser $\frac{1}{2}$ Std. bei 60° und spült.

8. Man verküpt 1 g Farbstoff bei 60—80° mit 3 ccm Monopolbrillantol, 7 ccm Natronlauge und 3 g Hydrosulfat konz. Plv. in 100 ccm Wasser, setzt diese Stammkupe dem mit 1,5 ccm Natronlauge und 1 g Hydrosulfat im Liter vorgeschärften, 50° warmen Bade zu und farbt darin 1 Std. (Flotte 1:50). Man drückt dann aus, verhängt, spült, sauert, spült, seift mit 5 g Seife im Liter Wasser 1 Std. bei 90° und spült wieder.

9. Man farbt nach Verfahren IN¹ unter Zusatz von 60 g kalz. Glaubersalz (Flotte 1:50) $\frac{3}{4}$ Std. bei 50°, drückt aus, spült, oxydiert, sauert, spült wieder, seift mit 5 g Seife im Liter Wasser 1 Std. bei 90° und spült.

D. Viskosekunstseide. 1. Man beizt in 20facher Flottenmenge mit 1,5% Tannin und 1% Essigsäure zunächst 1 Std. bei 60° und dann noch weitere 2 Std. im erkaltenden Bade, wringt ab und behandelt kalt auf frischem Bade $\frac{1}{2}$ Std. mit 0,75% Brechweinstein nach. Dann spült man, farbt zuerst $\frac{1}{2}$ Std. kalt unter Zusatz von 2% Essigsäure, dann $\frac{1}{2}$ Std. unter langsamem Erwärmen auf 80°.

2. Man farbt mit 1% Essigsäure 1 Std. bei 50—60° (Flotte 1:40) und spült.

3. Man farbt unter Zusatz von 10% kristallisiertem Glaubersalz, 0,5% Soda und 2% Monopoleseife 1 Std. bei 85° (Flotte 1:30) und spült.

¹ Siehe Ratgeber für das Färben von Seide usw., 1933, S. 26, I.G.

4. Man farbt unter Zusatz von 10% kalz. Glaubersalz 1 Std. bei 50° C (Flotte 1:30) und spült.

5. Man farbt unter Zusatz von 20% kalz. Glaubersalz und 2% Essigsäure 1 Std. bei 85° (Flotte 1:30) und spült.

6. Man farbt unter Zusatz von 10% kristallisiertem Glaubersalz, 0,5% Soda und 2% Monopoleiseife 1 Std. bei 85° (Flotte 1:30), spült und behandelt auf frischem Bade mit 3% Fluorchrom und 3% Essigsäure $\frac{1}{2}$ Std. bei 85° nach und spült gründlich.

7. Man farbt mit 10% kristallisiertem Glaubersalz, 0,5% Soda und 2% Monopoleiseife 1 Std. bei 85° C (Flotte 1:30), spült, diazotiert kalt 30 Min. mit 2,5% Nitrit und 7,5% Salzsäure, spült und entwickelt $\frac{1}{4}$ Std. mit 1,5% Beta-Naphthol. Zuletzt seift man noch die Färbung 20 Min. mit 3 g Seife im Liter Wasser bei 50–60° und spült wieder.

8. Man farbt unter Zusatz von 4 ccm Natronlauge und 2,5 g Hydrosulfit konz. Plv. im Liter (Flotte 1:30) 1 Std. bei 70° und spült erst heiß und dann kalt.

9. Man farbt nach dem Verfahren IN¹ (Flotte 1:30), spült und seift 30 Min. mit 3 g Seife im Liter Wasser bei 90°.

E. Azetatkunstseide. 1. Man beizt in der 20fachen Flottenmenge mit einer 8%ig. Lösung von Beize für Azetatkunstseide 10 Min. bei 50–60°, drückt aus und farbt ohne zu spülen auf frischem Bade unter Zusatz von 2% Essigsäure (Flotte 1:30) 1 Std., indem man bei gewöhnlicher Temperatur eingeht und allmählich auf 70° erwärmt.

2. Man farbt unter Zusatz von 30% kalz. Glaubersalz (Flotte 1:30) 1 Std. bei 70°.

3. Man farbt unter Zusatz von 50% Chlorammonium (Flotte 1:30) 1 Std. bei 60–70°.

4. Man farbt unter Zusatz von 3 g Seife im Liter (Flotte 1:30) 1 Std. bei 70° und spült in weichem Wasser.

5. Man teigt den Farbstoff mit warmem Wasser an, verdünnt noch ausreichend, setzt den Farbstoffteig dem auf 40–50° angewärmten Farbbade (welches noch 3 g Seife im Liter enthält) durch ein feines Sieb zu, geht mit der Ware (Flotte 1:30) bei etwa 40° ein und erwärmt langsam auf 75°, farbt im ganzen 1 Std. und spült dann in weichem Wasser. Danach diazotiert man mit 2 g Nitrit und 5 ccm Salzsäure im Liter Wasser kalt 20 Min., spült kurz und entwickelt mit 4% Entwickler ON bei 60–70°. Zuletzt wird noch mit 3 g Seife im Liter Wasser bei etwa 40–45° 20 Min. geseift und gespült.

6. Man löst 1 T. Cellitazol B in 50 T. kochendem Wasser und 2 T. Salzsäure, farbt dann bei 40–70° (Flotte 1:30) 1 Std., indem man nach $\frac{1}{4}$ Std. noch 10% essigsaures Natron zusetzt. Nach dem Färben spült man, diazotiert, seift wie unter 5 angegeben und spült.

7. Man löst 1 T. Cellitazol SR in 50 T. kochendem Wasser und 2 T. Salzsäure, farbt 1 Std. bei 40–70° (Flotte 1:30), indem man nach $\frac{1}{4}$ Std. noch 10% essigsaures Natron nachsetzt, spült, diazotiert (wie bei 5), entwickelt kalt mit 1,5% Resorzin, seift dann mit 3 g Seife im Liter Wasser 20 Min. bei 40–45° und spült.

8. Man löst 1 T. Cellitazol RB in 10 T. Ameisensäure bei gewöhnlicher Temperatur, gießt die Lösung in heißes Wasser, dem man vorher auf 100 T. Cellitazol RB etwa 0,8 l Salzsäure zugesetzt hat, farbt ohne weiteren Zusatz 1 Std. bei etwa 40–70° (Flotte 1:30) und spült. Anschließend wird (wie bei 5) diazotiert, gespült und kalt mit 1,5% Phenol entwickelt. Danach wird mit 3 g Seife im Liter Wasser 20 Min. bei 40–45° geseift und gespült.

9. Man löst den Farbstoff in heißem Wasser und farbt mit 30% kalz. Glaubersalz und 5% Essigsäure 1 Std. bei 75°. Zuletzt spült man, diazotiert, entwickelt und behandelt nach (wie bei 8).

Anhang.

Die wichtigsten Atomgewichte (1940).

	Symbol	Atomgewicht		Symbol	Atomgewicht
Aluminium	Al	26,97	Molybdan	Mo	95,95
Antimon	Sb	121,76	Natrium	Na	22,997
Arsen	As	74,91	Nickel	Ni	58,69
Barium	Ba	137,36	Phosphor	P	30,98
Blei	Pb	207,21	Platin	Pt	195,23
Bor	B	10,82	Quecksilber	Hg	200,61
Brom	Br	79,916	Sauerstoff	O	16,0000
Cadmium	Cd	112,41	Schwefel	S	32,06
Calcium	Ca	40,08	Selen	Se	78,96
Chlor	Cl	35,457	Silber	Ag	107,880
Chrom	Cr	52,01	Silizium	Si	28,06
Eisen	Fe	55,84	Stickstoff	N	14,008
Fluor	F	19,00	Strontium	Sr	87,63
Gold	Au	197,2	Tellur	Te	127,61
Jod	J	126,92	Titan	Ti	47,90
Kalium	K	39,096	Vanadin	V	50,95
Kobalt	Co	58,94	Wasserstoff	H	1,0081
Kohlenstoff	C	12,01	Wismut	Bi	209,00
Kupfer	Cu	63,57	Wolfram	W	183,92
Magnesium	Mg	24,32	Znk	Zn	65,38
Mangan	Mn	54,93	Zinn	Sn	118,70

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.

Twaddell-Grade.

Zur Umrechnung von (° Tw. = Twaddell-Grade, spez. Gew. = spezifisches Gewicht):

° Tw. in spez. Gew. multipliziert man mit 5, addiert 1000 und dividiert durch 1000,

spez. Gew. in ° Tw. multipliziert man mit 1000, zieht 1000 ab und dividiert durch 5.

Beispiele: $32^\circ \text{ Tw. } 32 \times 5 = 160; 160 + 1000 = 1160; 1160 : 1000 = 1,16$ spez. Gew.

$1,16$ spez. Gew. $1,16 \times 1000 = 1160; 1160 - 1000 = 160; 160 : 5 = 32^\circ \text{ Tw.}$

Baumé-Grade.

Das Verhältnis von Baumé-Graden (° Bé) zu den spez. Gew. erhellt aus der Schwefelsäure-Tabelle S. 43.

Sachverzeichnis.

Die **Salze** sind unter der zugehörigen *Base* zu suchen (z. B. unter Natriumbisulfat, Zinnchlorid, Kalumbitartrat); daneben aber auch unter den *Sauren* dort, wo es sprachüblich ist (z. B. Chlorzinn, essigsäure Tonerde, Rhodankalium). Außerdem sind auch die in der Technik üblichen Vulgarnamen im Verzeichnis zu finden (z. B. Glaubersalz, Wemstem, Brechweinstein, Pinke). Auf solche Weise sind zwecks schnelleren Auffindens manche Produkte an 2—3 Stellen verzeichnet (z. B. Zinnchlorid, Chlorzinn, Pinke). — Die frühere Zusammenfassung der wichtigsten **Reagenzien** und **Reaktionen** unter der Sammelrubrik „Reagenzien und Reaktionen“ ist fallen gelassen worden. Statt dessen findet man die wichtigsten Reagenzien und Reaktionen direkt, also z. B. unter Allwordensche Reaktion, Fehlingsche Lösung, Nessler's Reagens usw. — Namen mit **C** suche man auch unter **K** und **Z** und umgekehrt. — Die **Abkürzung** „a. d. F.“ bedeutet: „auf der Faser“.

Abkochverlust 282.
Abmustern 218.
Abziehprobe 321.
Acetin 184.
ADAMKIEWCZ'S Reagens 215.
Adsorptionszahl 251.
Agar 200.
Agar-Agar 200.
Agger 200.
Aggressive Gase 17.
Aggressive Kohlensäure 28.
Agressol 184.
Akrolein-Reaktion 301, 302.
Aktives Chlor a. d. F. 341.
— — Bestimmung 67, 85.
Aktivin 116, 210.
Aktivinzylinder 116.
Alaune 91.
Albumin 206.
Aldehyd s. Formaldehyd.
Alizarin gelb R2 2.
Alkali a. d. F. 332.
Alkali i. Seifen 155ff.
Alkalibeständigkeit 180.
Alkaliechtheit 376.
Alkalilöslichkeit 355.
Alkalität d. Wassers 27.
Alkalitätsgrade 27.
Alkalizahl 158.
Alkohole 123, 126, 183.
Alkoholnachweis 126.
Alkoholometer 126.
ALLWORDENS Reaktion 364.
Alphanaphtholphthalein 2.
Aluminium- s. a. Tonerde-
— a. d. F. 284, 285, 307, 309, 317.
— -azetat 92.
— -bestimmung 88.
— -chlorid 93.

Aluminium-sulfat 89.
— -sulfazetat 92.
— -triformiat 92.
— -verbindungen 88.
Ameisensäure 47.
Amidosäuren 201.
Ammoniak 51.
— kolorimetrisch 26.
— -alaun 91.
Ammonium-azetat 54.
— -bichromat 98.
— -chlorid 53.
— -karbonat 53.
— -rhodamid 54.
— -salze 53.
— -sulfat 53.
— -vanadinat 54.
— -verbindungen 52, 53.
Amylasen 208.
Amylazetat 128.
Amylose 184.
Anfarbeprobe 247, 248, 249, 251, 363.
Anfarbereaktionen 240, 261, 348, 369.
Anhydrid 85.
Anilinol 119.
Anilinsalz 122.
Anilinschwarz a. d. F. 329.
Anilinsulfat 241.
Anschmutzung, künstliche 168.
Antichlor 60.
Antimon a. d. F. 284, 285, 307.
— -Ammoniumfluorid 114.
— -bestimmung 112.
— -fluorid-Ammoniumsulfat 114.
— -Kaliumoxalat 113.
— -Laktate 114.
— -Natriumfluorid 114.
— -Natriumoxalat 113.
— -oxalat 113.

- Antimon-salz 114.
 — -trichlorid 113.
 — -trifluorid 114.
 — -verbindungen 112.
 Antimonin 114.
 Antimonyl-Kaliumtartrat 113.
 Appretan 184.
 Appret-Avirol 181.
 Appretur a. d. F. 290, 294.
 — Analysengang 297.
 — anorganische Salze 298.
 — Gummistoffe 300.
 — Heißwasserauszug 292.
 — Kaltwasserauszug 292.
 — Klebemittel 299.
 — Konservierungsmittel 302.
 — Leim 300.
 — Petrolatherauszug 291.
 — Sauren 298.
 — Sonderreaktionen 298.
 — Starkebestimmung 295.
 — Verdickungsmittel 299.
 — waschebestandige 295.
 — Weichmachmittel 301.
 Appreturmassen 211.
 — Analysengang 214, 215.
 — Gruppenreaktionen 210.
 Appreturmittel, neuartige 184.
 Appreturol 181.
 Arabin 196, 197, 198.
 Arabinsaure 197.
 Arachisol 150.
 Arosin 183.
 Arsennachweis 74.
 — a. d. F. 343.
 Asbesterzeugnisse 277.
 — Baumwollbestimmung 277.
 — Seidenbestimmung 278.
 Aschengehalt 248, 280, 283, 291, 294,
 309.
 Aschenuntersuchung 283, 317, 318.
 Ätherextrakt 138, 279.
 Äthylalkohol 126, 128.
 Äthylazetat 128.
 Äthylentetrachlorid 125.
 Atomgewichte 404.
 Ätzalkalität d. Wassers 27.
 Ätzkali 78.
 Ätzkalk 84.
 Ätznatron 54.
 Auflegemethode 179.
 Aufschließen 312, 337.
 Ausfarbungen 217.
 Ausklaubeverfahren 272.
 Auslegeverfahren 265.
 Auswaschverlust 282.
 Auszahlverfahren 273, 371, 372.
 Autochrombeize 98.
 Avirol 182, 183.
 Avivagemittel 185.
 Avivierechtheit 377.
 Azetate 48.
 Azetatkunstseide 258, 368, 369.
 — Farbungen 328.
 — verseifte 263, 368, 369.
 Azeton 127, 128.
 Azetonlöslichkeit 369.
 Azetylzahl 142.
 Aziditat 1.
 Azofarbstoffbildung 350.
 Azolithmin 6.
 Azolon 184.
 Bakterien-Diastasen 208.
 — -Schaden 364.
 Barium a. d. F. 307.
 — -bestimmung 88.
 — -chlorid 88.
 — -karbonat 88.
 — -sulfat 88.
 — -superoxyd 88.
 — -verbindungen 87.
 Barytreinigung d. Wassers 38.
 Basische Farbstoffe 225, 226.
 — — a. d. F. 326.
 Basizität 91.
 Basizitätszahl 91, 101, 111.
 Bassorin 196, 197.
 Bastgehalt d. Seide 282, 308.
 BAUDOINSche Reaktion 140.
 Baumégrade 43.
 Baumolprobe 249, 268, 269, 270.
 Baumwolle 249, 267, 269, 270, 277.
 — geschädigte 343.
 — Mako 255.
 — merzerisierte 249.
 — tote 254.
 Baumwollsaatol 150.
 BECKES Reaktion 366.
 Beizen a. d. F. 283.
 Beizenfarbstoffe 225, 226.
 Beizenprobe 325.
 BENEDIKT-DENIS-Lsg. 365.
 Benzimidlosung 177.
 Benzin 123, 124.
 Benzinoform 125.
 Benzol 123, 124.
 Berlinerblau 134.
 — a. d. F. 288, 309, 318.
 — -reaktion 348.
 Beschwerung 309.
 Betriebswasser 17.
 BETENDORFS Reagens 146, 343.
 Beuchehtheit 377.
 Bichromat-Schwefelsaure 118.
 Bichromatzahl 362.
 Bienenwachs 150.
 Biolase 208.
 Bittersalz 82.
 Bittersalzbestandigkeit 180.
 Biuretreaktion 213, 365.
 Bixin 238.

- Blanc fixe 88.
 Blankit 61.
 Blasprobe 221.
 Blauholz 233.
 — a. d. F. 329.
 — -erschwerung 310.
 — -extrakt 232.
 — Oxydationsgrad 233.
 Blaukalk 80.
 Blaumittel 133.
 Blaustein 105.
 Blei a. d. F. 284, 286.
 — -azetat 107.
 — -azetatprobe 129.
 — -bestimmung 106.
 — -Cochenillereaktion 349.
 — -essig 107.
 — -Fuchsmilch 243.
 — -Lösung, alkalische 243.
 — -nitrat 107.
 — -Pikrinsäurelösung 243.
 — -rhodamid 144.
 — -sulfat 107.
 — -verbindungen 106.
 — -zucker 107.
 Bleibende Harte d. Wassers 29.
 Bleichechtheit 378.
 Bleichflüssigkeit 66.
 Bleichkalk 85.
 Bleichlauge 66.
 Blufajo 184.
 Blume 236.
 Blotalbumin 206.
 Bluteiweiß 206.
 Blutlaugensalz, gelbes 80.
 — rotes 80.
 Borax 75.
 Boraxmethode 335.
 Boraxperle 284, 285.
 Borsäure a. d. F. 285, 303.
 — -bestimmung 76.
 — Verhalten 76.
 Brasilein 236.
 Brasilin 236.
 Brechweinstein 113.
 Brechweinstemmersatz 113.
 Brennprobe 246, 258, 277.
 Brenzkatechin 128.
 Brillantavirol 182, 183, 185.
 Bromkresolpurpur 2.
 Bromphenolblau 2.
 Bromprobe 129.
 Bromthymolblau 2, 333.
 Bugelechtheit 379.
 Burmol 61.
 Burnus 208, 210.
 Butylazetat 128.

 Calgon 40, 185.
 Carrageenmoos 201.
 Cerasin s. Zerasin.

 Cellappret 184.
 CFD 183.
 Chamaleon 79.
 Chlor a. d. F. 341.
 — aktives 67, 85.
 — bleichendes 67, 85.
 — freies 68.
 Chloraluminium 93.
 Chloramin 69, 116.
 — a. d. F. 342.
 Chlorchrom 95.
 Chlorenchtheit 381.
 Chlorid a. d. F. 341.
 Chloridbestimmung 44.
 Chloralkali 85.
 Chloralkalium 87.
 Chlormagnesium 82.
 Chlornatrum 56.
 Chloroform 125.
 Chlorometer 67.
 Chlorprobe 322.
 Chlorsoda 66.
 Chlorzink 104.
 Chlorzinkjodlösung 241, 249, 250.
 Chlorzinn 110.
 Cholesterin 135.
 Chrom a. d. F. 284, 286.
 — -alaun 95.
 — -azetat 96.
 — -beizen, techn. Prüfung 98.
 — -bestimmung 93.
 — -bisulfit 96.
 — -chlorid 95.
 — -fluorid 95.
 — -fluordreagens 225.
 — -formiat 96.
 — -gelb a. d. F. 330.
 — -kali 96.
 — -Khaki a. d. F. 330.
 — -natron 98.
 — -nitrat 96.
 — -nitrazetat 96.
 — -orange a. d. F. 330.
 — -sulfat 95.
 — -sulfazetat 96.
 — -verbindungen 93.
 Chromate 94.
 Chromsäure, halbgesättigte Lsg. 256.
 — -bestimmung 94, 97.
 — freie 97.
 Cochenille 237.
 Cochenillelaus 237.
 Colloresin 184.
 Cottonol 145, 146, 150.
 Cuspidan 184.
 Cyklanon 183.
 Cyklohexanol 124.

 Dampf gummi 195.
 Dampfspaltung 17.
 Degomma 185, 208.

- Dekahydronaphthalin 124.
 Dekalin 123, 124.
 Dekaturechtheit 382.
 Dekolorierungsgrad 133.
 Dekrolin 61.
 Deniertiter 311.
 Destillation, trockene 247.
 Destillatolein 147.
 Dextrin 194, 196.
 Dextrimerungsprodukte 194.
 Dextrose 196.
 Diaminblauprobe 348.
 Dianisidinblau a. d. F. 330.
 Diastafor 208.
 Diastasen, Bakterien- 208.
 — pflanzliche 208.
 — Schimmelpilz- 208.
 — tierische 208.
 Diazobenzolsulfosaure, Herstellung 358.
 Diazoreaktion nach PAULY 357.
 Diazotatitration 358.
 Diazotierprobe 325.
 Dichloräthylen 125.
 Dichlorazetylen 125.
 Digestorien 218, 219.
 Digitonidmethode 145.
 Dimethylgelb 2.
 Diphenylamin-Essigsäure 340.
 — -Schwefelsäure 25, 241.
 Diphenylkarbazidlosung 95.
 Direktfarbstoffe 226.
 Direktrot a. d. F. 330.
 Dissoziationsgrad 1.
 Dispergiemittel 183.
 Donssoupe 310.
 Doppelantimonfluorid 114.
 Doppelchlorzinn 110.
 DREAPERS Reagens 243.
 Dullit 185.
 DURON-Schmalze 184.
- Eau de Javelle 66.
 Echte Farbstoffe 327.
 Echtheitsarten 374.
 Echtheitsbestimmungen 373, 375.
 Echtheitsgrad 374.
 Echtheitskommission 374.
 Echtheitsstufe 374.
 Eceru 314.
 Egahsal 184.
 Egalisierungsmittel 184.
 Egalisierungsvermögen 216.
 Eialbumin 205.
 Eiereiweiß 205.
 Einheitlichkeit 221.
 Eisen a. d. F. 284, 286.
 Eisen-ammoniakalaun 101.
 — -beize 100.
 — -bestimmung 99.
 — -chamois a. d. F. 330.
 — -chlorid 101.
- Eisen, holzessigsäures 101.
 — — a. d. F. 288.
 — holzsaures 101.
 — -Kalkalaun 101.
 — -oxydsulfat 100.
 — -oxydulsulfat 99.
 — -probe 129.
 — salpetersaures 100.
 — -verbindungen 99.
 — -vitriol 99.
 Eisessig-Schwefelsäure 215, 328.
 Eisfarben a. d. F. 330.
 Eiweißstoffe 205.
 — a. d. F. 216, 292, 296, 297.
 Elastikum-Reaktion 364.
 Emulgatoren 184.
 Emulphor 184.
 ENGLER-Grade 17.
 Entbastung der Seide 282.
 Entbastungsrechtheit 383, 384.
 Entbastungsmittel 184.
 Enthartung des Wassers 36.
 Enthartungskontrolle 40.
 Entwickeln 325.
 Entwindungsprobe 371.
 Entwindungszahl 371.
 Enzymatische Wirkung 208.
 Enzyme s. a. Fermente 207.
 Enzympräparate 207.
 Enzymolin 208, 210.
 Erdnußöl 146, 150.
 Erhitzungsbäder 218, 219.
 Erschwerung der Seide 308.
 Erschwerungsberechnung 311.
 Erschwerungsbestimmungen 311 ff.
 Erschwerungshöhe 310.
 Erschwerungsnachweis 308.
 Erstarrungspunkt 165.
 Essigäther 128.
 Essigester 128.
 Essigsäure 48.
 — in Äzetatseide 258, 369.
 Esterzahl 141.
 Eulan 185.
 — a. d. F. 304.
 Eulysin 184.
 Eunaphthol 184.
 Extraktion mit Ätznatron 280.
 — mit Benzin oder dgl. 279.
 — mit Wasser 280.
- Farbbäder, stehende 220.
 Farbeapparate 218, 219.
 Farbedigestorien 218, 219.
 Farbechtheitsbestimmungen 373.
 Farben, fraktioniertes 222.
 Farbekupen 216.
 Farbeversuche 216.
 Farbevorschriften 400.
 Farbgehalt 216.
 Farblosungsmittel 183.

- Farbstoff, nutzbarer 216.
 — -Dispergiermittel 183.
 Farbstoffe s. Teer- und Naturfarbstoffe.
 — a. d. F. 319.
 Farbstoffgruppen 224.
 Farbstoffruckbildung 227.
 Fasern s. a. Gespinnstfasern.
 Faser-Analyse 239.
 — Anfarbeprobe 247.
 — Brennprobe 246.
 — Einzelunterscheidungen 248.
 — Filtration 264.
 — Gehalt, technischer 281.
 — Kennzahlen 279.
 — Laugenprobe 247.
 — Schädigungen, Baumwolle 343.
 — — Kunstseide 367.
 — — merzerisierte Baumwolle 370.
 — — Wolle 356.
 — Schutzmittel 184.
 — Schwachung 336.
 — Schwefelprobe 247.
 — Spezialreagenzien 240.
 — Stickstoffprobe 247.
 — -trennungen 263.
 — trockene Destillation 247.
 — Trocknungen 265.
 — Unterscheidungen 248.
 — Vorprüfungen 246.
 — Vorreinigung 264.
 FEHLINGSche Losung 15, 349.
 Feinmattierung 305.
 Feinsoda 56.
 Feltron 184.
 Fermente s. a. Enzyme 207.
 Fermentpräparate 207.
 — amylolytische 208.
 — diastatische 208.
 — tryptische 208.
 — Wirkung 208.
 Ferri-ammoniumsulfat 101.
 — -ammoniumsulfat-Rotkahlösung 348.
 — -chlorid 101.
 — -Kaliumsulfat 101.
 — -sulfat 100.
 — -zyankalum 80.
 — -zyanzahl 355.
 Ferro-sulfat 99.
 — -zyankalum 80.
 — -zyannatrium 80.
 Festigkeitsprüfungen 336, 346.
 Fettalkoholprodukte 183.
 Fettalkoholsulfonate 183.
 — Bestimmung 177.
 Fette und Ole 135.
 — a. d. F. 307, 330.
 — Aschengehalt 137.
 — Ätherextrakt 138.
 — Azetylzahl 142.
 — Beschwerungsmittel 137.
 — chemische Kennzahlen 140.
 Fette und Ole, Erweiß 137.
 — Esterzahl 141.
 — freie Fettsäuren 141.
 — freies Alkali 137.
 — Fullmittel 136.
 — gehärtete 147.
 — Gesamtfettsäuren 140.
 — gesättigte 135.
 — Halogene 137.
 — Hauptbestandteile 138.
 — Hexabromidzahl 145.
 — Jodzahl 142.
 — Kennreaktionen 145.
 — Mineralsäuren 137.
 — mittl. Molek. Gew. 141.
 — Nebenbestandteile 136.
 — Neutralfett 141.
 — Neutralisationszahl 140.
 — POLENSKE-Zahl 142.
 — Rhodanzahl 143.
 — REICHERT-MEISSL-Zahl 142.
 — Saurezahl 140.
 — Schleim 137.
 — Schwefel 137.
 — ungesättigte Fettsäuren 135.
 — Unverseifbares 139.
 — Verseifungszahl 141.
 — Verunreinigungen 136.
 — Wasserbestimmung 136.
 Fetterweißkondensate 182.
 Fettloser 122 ff.
 Fettsäurekondensations-Produkte 182.
 Fettsulfonate 181.
 Feuchtigkeit a. d. F. 265, 279, 291.
 Fibrin 184.
 Filtertrichter 265.
 Fisetin 238.
 Fisettholz 238.
 Flachs s. Leinenfaser 249.
 Flechten 375.
 Flexin 185.
 Fließpunkt 165.
 Fließschmelzpunkt 165.
 Fließzeit 17.
 Flohsamen 201.
 Floranit 183, 184.
 Florinat 253.
 Flottenverhältnis 217, 375.
 Fluorchrom 95.
 Fohntrocknung 266.
 Formaldehyd 121.
 — a. d. F. 263, 296, 303.
 Formaldehydechtheit 383.
 Formaldehydprobe 129.
 Formaldehyd-Sulfoxyolat 62.
 Formalin 121.
 Formiate 47.
 Formol 121.
 Fraktionierte Adsorption 222.
 — Destillation 122 ff.
 — Färbung 222.

- Fraktionierte Losung 221.
 — Sublimation 222.
 Fremdkörper 347.
 Fremdstickstoff 312.
 Fuchsinlösung, alkoholische 245.
 Fuchsin-schweflige Saure 127, 303.
 Funori 201.
 Fustin 238.

 Gallertfestigkeit 204.
 Gallussaurefaktor 132.
 Gallussaurelösung 131.
 Gallussaurezähl 131.
 Garanzinestreifen 236.
 Gardinol 183.
 Gechlorte Wolle 256.
 Gelatine 201.
 Gelatinelösung 131.
 Gelatineprobe 129.
 Gelatose 201.
 Gelbbeeren 238.
 Gelbholzextrakt 236.
 Gelbkali 80.
 Gelometer 205.
 Gerbo 184.
 Gerbsaure a. d. F. 289.
 Gerbstoffbestimmungen 130.
 Gerbstoffe 128.
 Gerbstoffgehalt 130.
 Gerbstoffgruppen 130.
 Gerbstoffreaktionen 129.
 Gerbstoffzahl 132.
 Gesamtalkalität d. Wassers 27.
 Gesamtappretur a. d. F. 294.
 Gesamtchlor i. Wolle 341.
 Gesamtfettsauren 141, 152.
 Gesamtharte d. Wassers 28, 30, 33, 34, 35.
 Gesamttiter d. Ätznatrons 54.
 Gespinnstfasern s. a. Fasern.
 — chemische Charakterisierung 239.
 — Spezialreagenzien 240.
 — Spezialreaktionen 240.
 — Trennungen 263.
 — Unterscheidungen 248.
 — Vorprüfungen 246.
 Gips 85.
 Gips-harte d. Wassers 29.
 Gipslösung von 12° d. H. 32.
 Glasfasern 239, 240.
 Glaubersalz 56.
 Glimmprobe 248.
 Glukose 196.
 — -bestimmung 15.
 Glutin 201, 202.
 Glutnometer 205.
 Glutose 201.
 Glycin 184.
 Glykolderivate 183.
 Glykose 196.
 Glycerin 117.

 Glycerin a. d. F. 301, 302.
 — i. Seifen 163.
 Gomme d'Alsace 195.
 Gommeline 195.
 Gradigkeit d. Ätznatrons 54.
 — d. Chlorkalks 85.
 — d. Soda 57.
 Grenzflächenspannung 16.
 GRIESS-CASARES-Nitritreagens 25.
 Grobmattierung 305.
 Grunspan 106.
 Guajakpapier 7.
 Gummi a. d. F. 293, 300.
 — arabicum 197.
 — britisches 195.
 — kunstliches 195.
 — Senegal- 199.
 — Sirup- 195.
 — -Tragant 199.
 Gummierte Stoffe 336.
 Gutezahl 344.

 Halbwolle 283.
 HALPHENSche Reaktion 145.
 Hamatein 232.
 Hamateinkristalle 232.
 Hamatin 233.
 Hamatoxylin 232.
 Hamatoxylinpapier 7.
 Hammeltalg 150.
 Handlungsgewicht 279, 281.
 Hanf 255.
 Harte d. Wassers 28.
 Harte-berechnung 29.
 — -bestimmungen 30.
 — -bezeichnungen 29.
 — -grade 29.
 Harzsaure 152, 154.
 Hautpulvermethode 130.
 Helogenblau 135.
 Hexabromidzahl 145.
 Hexachlorathan 125.
 Hexahydrophenol 124.
 Hexalin 124.
 Hilfsbeizen 98.
 Hilfstypen 385.
 Hirschhornsalz 53.
 Hitzebeständigkeit 383.
 Holzgeist 126.
 Holzsaures Eisen a. d. F. 288.
 Hortol 184.
 Humectol 182.
 Hydrokresol 124.
 Hydrolysiszahl 254.
 Hydroperoxyd 114.
 Hydrophenol 124.
 Hydrophoberungsmittel 185.
 Hydroskopizitätsprobe 254.
 Hydrosulfit 60, 61.
 Hydrosulfitlösungen 231, 324.
 Hydrosulfitprobe 323.

- Hydrozellulose 345.
Hystabil 184.
- I.G.-Anfarbungen 246.
Igepon 182.
Immofil 185.
Impragnierungsmittel 185.
Impragnol 185.
Indanthrenblau 135.
— a. d. F. 329.
Indigo 229.
— a. d. F. 328.
Indigoide a. d. F. 329.
Indigolosung 62, 131, 230, 231.
Indigosole a. d. F. 329.
Indigotest 329.
Indigotin 229.
Indigozahl 131.
Indikatoren 2, 3.
Inferol 184.
Ionisationsgrad 1.
Isolichenin 201.
Isolsaureprobe 147.
Isopropylalkohol 128.
- Japanwachs 150.
Jodabsorptionszahl 251.
Jodazid 241.
Jodbromlosung 142.
Jodlosungen 212, 240, 249, 250.
Jodschwefelsaure 241, 370.
Jodzahl 142.
Jodzinkstarkelosung 25.
Jumel-Baumwolle 255.
Jute 255.
Jute-Reagens 244.
- Kali, kaustisches 78.
Kali-Alaun 91.
Kali-Ammoniak-Lsg. 255.
Kalihydrat 78.
Kalium-bichromat 14, 96.
— -bitartrat 81.
— -bromat 14, 78.
— -chlorat 78.
— -chromat 13.
— -ferrizyanid 80.
— -ferrozyanid 80.
— -hydroxyd 78.
— -jodatstarkepapier 6.
— -jodidstarkepapier 6.
— -karbonat 78.
— -palmitatlosung 35.
— -permanganat 79.
— -rhodanid 80.
— -verbindungen 78.
- Kalk 84.
— a. d. F. 307, 340.
— -bestandigkeit 180.
— -brei 84.
- Kalk-harte d. Wassers 29.
— -milch 84.
— -seife a. d. F. 340.
— -seifelosungsmittel 184.
— -Soda-Reinigung d. Wassers 36.
— -wasser 84.
- Kalzium a. d. F. 307, 340.
— -azetat 87.
— -bestimmung 83.
— -chlorid 87.
— -karbonat 84.
— -rhodamidlosung 271.
— -sulfat 85.
— -verbindungen 83.
- Kapillarisation 222.
Kapak 249.
Karbazollosung 303.
Karbonatharte d. Wassers 29, 30.
Karbonisierbarkeit 384.
Karbonisierverfahren 268, 274, 276.
Karbonisierungsverlust 283.
Karminsaure 238.
Karthamin 238.
Kartoffelstarke 186.
Kasein 206.
Kaseinkunstfaser 240, 257, 262, 275, 276.
Kaseinkunstseide 257, 258.
Kaseinlosung 211.
Kaseinwolle 262.
Kasestoff 206.
Katanol a. d. F. 289.
Katechubraun a. d. F. 330.
Katechuerschwerung 310.
Kaustisches Kali 78.
Kaustische Soda 54.
Kautschukgift 336.
Kennreaktionen, Farbstoffe 320, 326.
— Fette und Öle 145.
Kennzahlen, Fette und Öle 140.
— Textilerzeugnisse 279.
Kernfett 154.
Kesselspeisewasser 19.
Kesselsteinbildung 19.
Kieselsaure a. d. F. 285, 317, 318.
Kjeldahlisieren 312.
Klarschmelzpunkt 165.
Klebmittel a. d. F. 299.
Klimaanlage 266.
Knitterfestausrüstung 303.
Kochechtheit 384.
Kochsalz 56.
Kohlensaure i. Wasser 27, 28.
Kohlenwasserstoffe 122, 123, 124.
— chlorierte 122, 125.
— hydrierte 122, 124.
Kokosnußöl 150.
Kollagene 201.
Kolorimetrie 223.
— Ammoniak 26.
— Blei 107.
— Eisen 23, 90.

- Kolorimetrie, Formaldehyd 125.
 — Kupfer 287, 337.
 — Magnesia 82.
 — Mangan 24.
 — Oxyzellulose 254.
 — Salpetrige Saure 25.
 — Starkeabbau 209.
 Konditionierapparate 279.
 Kongopapier 6.
 Kongoprobe 348.
 Königsblau 135.
 Konservierungsmittel a. d. F. 302.
 Korrosionsschaden 17.
 Kreide 84.
 Kremierte Garne 248.
 Kresolrot 2.
 Kristallgummi 195.
 Kunstharz-Appretur 295.
 Kunstharz-Austauscher 40.
 Kunstseide, geschadigte 367.
 — Unterscheidungen 257.
 Kunstwolle 283.
 Kuoxam 242.
 Kuoxamlosung 242.
 Kuoxamverfahren 274.
 Kupenfarbstoffe 224, 226.
 — a. d. F. 327, 328, 329.
 Kupfer a. d. F. 259, 284, 287.
 — i. Spuren 336, 337, 338.
 Kupfer-azetat 106.
 — -azetatlosung 215.
 — -bestimmung 104.
 — -chlorid 106.
 — -Glyzerin-Natronlosung 243.
 — -Kunstseide 257, 259, 261.
 — -losung, vergleichende 287.
 — -nitrat 106.
 — -nitrat-Kochsalz-Ammonnitrat 365.
 — -oxydammoniak 242.
 — -probe 244.
 — -sulfat 105.
 — -sulfid 106.
 — -verbindungen 104.
 — -vitriol 105.
 — -zahl 350.
 Kupometer 232.
 Kurkumapapier 6.
 Kurkumawurzel 238.
 Kurkumin 242.

 Lackmuspapier 6.
 Lackmustinktur 6.
 Lacmoid 333.
 Lactimon 114.
 Laktarin 206.
 Laktate 49.
 Laktophenolverfahren 364.
 Lamepon 184.
 Lanaclarin 183.
 Lanital 257, 262.
 Laugenabsorption 254.

 Laugenprobe 247.
 Laugensalz, fluchtiges 53.
 Leim 201.
 — a. d. F. 300.
 — chemische Prufung 202.
 — Erstarrungspunkt d. Gallerte 205.
 — Gallertfestigkeit 204.
 — physikal. Prufungen 204.
 — Quellungsvermogen 204.
 — Schaumprobe 205.
 — Schmelzpunkt d. Gallerte 204.
 — Viskositat 204.
 Leimfett 154.
 Leimsiederfett 154.
 Leinenfaser 248, 249, 255.
 Leinol 150.
 Lemsamen 201.
 Leiogomme 195.
 Leonil 182.
 Leopphen 184.
 Leukoverbindungen 224, 226.
 Lichenin 201.
 Lichtechtheit 384.
 LIEBERMANN-STORCHSche Reaktion 154.
 Ligroin 123.
 Loshlichkeitszahl 356.
 Losungsmittel, organische 122ff.
 Lumineszenzerscheinung 252.
 Luteolin 238.
 Lyphan-Indikatorpapier 3.

 MACKEY-Apparat 149.
 MACKEY-Zahl 151.
 Magnesia a. d. F. 288, 307, 340.
 Magnesiabeständigkeit 180.
 Magnesiahartes des Wassers 29, 34, 36.
 Magnesiainxtur 72.
 Magnesium-chlorid 82.
 — -bestimmung 82.
 — -sulfat 82.
 — -verbindungen 82.
 Maisstarke 186.
 Maizena 186.
 Maklurin 236.
 Makobaumwolle 253.
 Mangan a. d. F. 285, 287, 338.
 — i. Spuren 338.
 — i. Wasser 24.
 Manganbister a. d. F. 330.
 Maniokstarke 188.
 Mattierung der Kunstfasern 305.
 Mattierung Z. & S. 185.
 Mattierungsstoffe 185, 306.
 Maulbeerseide 256.
 Medialane 181.
 Mehle 194.
 Merzerisationsdiagramm 250, 252, 253,
 254.
 Merzerisationsfehler 370.
 Merzerisationsgrad 250.
 Merzerisationsnachweis 249.

- Merzerisierbarkeit 386.
 Merzerisierhilfsmittel 184.
 Merzerisierte Baumwolle 249.
 Metachrombeize 98.
 Metallechtheit 386.
 Metallfaden 239.
 Metaphenylendiamin-Reagens 24.
 Metaphosphat 38, 70.
 Metazimnsäure 111.
 Methanol 126, 128.
 Methylalkohol 126, 128.
 Methylcyclohexanol 124.
 Methylenblau 142.
 Methylenblauprobe 347.
 Methylenblauzahl 353.
 Methylenchlorid 125.
 Methylhexalm 124.
 Methylorange 2, 3, 333.
 Methylorangepapier 6.
 Methylrot 2, 333.
 Methylviolett 2.
 Mikrodestillation 257.
 Mikro-Elektrolyse 338.
 Mikro-Konditionierapparat 266.
 Milchsäure 49.
 — a. d. F. 299.
 MILLON^s Reagens 213, 215, 243.
 Milorblau 134.
 Mineralfarben a. d. F. 330.
 Mineralsäureharte d. Wassers 29.
 Mineralsäuren a. d. F. 333.
 Mineralweiß 88.
 Mischindikatoren 1.
 Modinal 184.
 Molekulargewichte d. Fettsäuren 141.
 Mondamin 186.
 Monochlorbenzol 125.
 Monopolbrillantol 181, 182.
 Monopolseife 181.
 Moos, irisches 201.
 — irisches 201.
 — islandisches 201.
 Morin 236.
 Moringerbsäure 236.
 Morinsäure 236.
 Mottenechtheit 185.

 Nachmattierung 305.
 Nachmerzerisierungsprobe 252, 371, 372.
 Nachzuge 220.
 Naphthalinsulfosäuren, alkylierte 182.
 Naphthol AS a. d. F. 330.
 Naphthylaminbordeaux a. d. F. 330.
 Natrium-aluminat 93.
 — -azetat 77.
 — -biborat 75.
 — -bichromat 98.
 — -bikarbonat 57.
 — -bisulfat 56.
 — -bisulfit 58.
 — -brechweinstein 113.

 Natrium-chlorat 66.
 — -chlorid 56.
 — -ferrozyanid 80.
 — -formiat 77.
 — -hydrosulfit 60.
 — -hydrosulfit-Formaldehyd 61.
 — -hydroxyd 54.
 — -hypochlorit 66.
 — -Kalzium-Antimonyl-Laktat 114.
 — -karbonat 56.
 — -metabisulfit 58.
 — -metaphosphat 70.
 — -metasilikat 75.
 — -nitrit 69.
 — -orthophosphat 70.
 — -oxalat 9.
 — -perborat 77.
 — -permutit 39.
 — -peroxyd 55.
 — -phosphate 70.
 — -polyphosphat 70.
 — -pyrophosphat 70.
 — -pyrosulfit 58.
 — -salze 55.
 — -silikat 74.
 — -stannat 112.
 — -sulfat 56.
 — -sulfid 65.
 — -sulfit 58.
 — -sulfoxylat 61.
 — -sulfoxylat-Formaldehyd 61.
 — -superoxyd 55.
 — -thiosulfat 60.
 — -verbindungen 54.
 Natron s. a. Natrium.
 Natronabkochung 347.
 Natronalaun 91.
 Natronaluminat 93.
 Natronbleichlauge 66.
 Natronlauge 54.
 Natronlosliches 280.
 Natron-Quellverfahren 344.
 Natron-Quetschverfahren 272.
 Natronverfahren 267, 268, 274, 275.
 Natronwasserglas 74.
 Natronzahl d. Wassers 17.
 Naturfarbstoffe 229.
 Naturseide 246, 255, 256, 268, 269, 276,
 278.
 Nekal 182, 184.
 Neokarmün B 244, 261.
 Neokarmün W 244.
 Neomerpin 182.
 Neo-Permutit 39.
 NESSLER^s Reagens 26, 349.
 NESSLER^s Reagenspapier 7.
 Netzfähigkeit 179.
 Netzmittel 178.
 Netzprobe 248.
 Netzzeiten 179.
 Neutralfett 141.

- Neutralisationszahl 140.
 Neutralviolett-Reagens 245.
 Newalol 184.
 Nichtgerbstoffe 131, 132.
 Nichtkarbonatharte d. Wassers 29, 30.
 Nickel a. d. F. 288.
 Nickeloxydammoniak 243.
 Nickelprobe 147.
 Ninhydrinmethode 304.
 Nitratbeize 93.
 Nitrazetat 93.
 Nitrierung 124.
 Nitrit 69.
 Nitritreagens 25.
 Nitrokunstseide 258.
 Nitronmethode 25.
 Nitroprussidnatrium 241.
 Nitrozellulose, stabile 368.
 Normal-Arsenigsäurelösung 12.
 — -Chamaleonlösung 10.
 — -Jodlösung 11.
 — -Kaliumbichromatlösung 14.
 — -Kalumbromatlösung 14.
 — -Kalumpalmitatlösung 35.
 — -Losungen 7.
 — -Natronlauge 10.
 — -Permanganatlösung 10.
 — -Rhodanlösung 12.
 — -Salzsaure 9.
 — -Silberlösung 12.
 — -Thiosulfatlösung 11.
 Novo-Fermasol 208.
 Nutrilan 184.
 Nylonfaser 262.

Oberflächenspannung 16.
 Öle s. Fette und Öle.
 Oleine 147.
 Olgon 185.
 Olmor 184.
 Olivenol 150.
 Ölsaure 135, 147.
 Ölsaurebeize a. d. F. 288.
 Ölsulfonate 181.
 Oranit 182.
 Orléan 238.
 Orseilleextrakt 237.
 Orthokresolphthalein 2.
 Orzein 237.
 Orzin 237.
 Ossein 201.
 Oxalate 50.
 Oxalsäure 50.
 Oxinlösung 318.
 Oxometer 115.
 Oxycarnit 184.
 Oxydationsgrad 233, 235.
 Oxyfettsäuren 135.
 Oxyzellulose 345, 367.
 — qualitativer Nachweis 347.
 — quantitative Bestimmung 350.

 Palatinechtsalz 184.
 Palmitatlösung 35.
 Palmitinsäure 135.
 Palmkernol 150.
 Palmol 150.
 Pankreas-Amylasen 208.
 Paraffin 123, 185.
 Paraffinprobe 322.
 Paraffion 185.
 Paralin 185.
 Paranitranilin 121.
 — a. d. F. 330.
 Pariserblau 134.
 Patentsalz 114.
 PAULYs Diazoreaktion 357.
 Pelikan-Perltusche 168.
 Pelikantinte 245, 261.
 Pentachlorathan 125.
 Pepsinverfahren 275.
 Peptone 201.
 Peraktivin 116, 117.
 Perborat 77, 169, 210.
 Perborax 77.
 Perchlorathylen 125.
 Perchloron 322, 381.
 Peregäl 184.
 Perhydrol 114.
 Persäure 186.
 Perltusche 168.
 Permanente Harte d. Wassers 29.
 Permanganatzahl 352.
 Permutitverfahren 39.
 Persansoupe 310.
 Persil 77.
 Persistol 185.
 Persulfat 169, 170.
 Petroleum 123.
 Petroleumather 123, 124.
 Pflanzenfasern 239, 246, 247, 248.
 Pflanzengummi 196.
 — a. d. F. 292, 293.
 Pflanzenschleime 196.
 — a. d. F. 292, 293.
 pH-Messung 1.
 Photozellulose 346.
 Phytosterin 135.
 Pigmentfarbstoffe 226.
 — a. d. F. 330.
 Pikrokarmarin S 244, 261.
 Pinke 110.
 Pinksoupe 310.
 Platinsieb 265.
 Plexileim 184.
 Plextol 184.
 POLENSKE-Zahl 142.
 Polymerisationsgrad 356.
 Pottasche 78.
 Pottingechtheit 386.
 Praedgen 185.
 Preparat 56.
 Prapariersalz 112.

- Prastabitol 182.
 Preisfarbung 217, 221.
 Preußischblau 134.
 Probeerschwerung 133.
 Probefarbung 216.
 Produkt 1485, 185.
 Protectol 184.
 Proteine a. d. F. 342.
 Protokatechugerbstoffe 128.
 Prozentigkeit d. Farbung 217.
 Pyridin 127, 128.
 Pyridinbasen 183.
 Pyridinmethode 334.
 Pyridinprobe 322.
 Pyrogallolgerbstoffe 128.
 Pyrokatechingerbstoffe 128.
 Pyrozellulose 346.
- Quellung i. Kalilauge 361.**
 Quellungserscheinungen 370.
 Quellungsvermögen 204.
 Querzetin 237.
 Quersitrim 237.
 Quersitronextrakt 237.
- Radium-Mattine 185.**
 Ramasit 188.
 Rapidase 208.
 Reagenspapiere 6.
 Reduktionsprobe 323.
 Reibechtheit 387.
REICHERT-MEISSL-Zahl 142.
 Reinheitsgrad 169.
 Reinigungsmaß 169.
 Reinigungswirkung 169.
 Reinigungszusätze 37, 42.
 Reinwasserkontrolle 40.
 Reisstarke 187, 188.
 Reoxydation 226.
 Reprise 281, 308.
 Resorzinprobe 303.
 Restharte 29.
 Rhamnetin 238.
 Rhodanammonium 54.
 Rhodamidverfahren 270.
 Rhodankalium 79.
 Rhodanlosung 144.
 Rhodanzahl 143.
RHODES-Reagens 243.
 Rindstalg 150.
 Rizinusöl 150.
 — Nachweis 146.
 Rohfasern 248.
 Rohseide, Bastgehalt 282.
 Rongalit 61.
 Röntgenanalyse 373.
 Rosolsaure 241.
 Rostbeize 100.
 Rostgelb a. d. F. 330.
 Rostgummi 195.
 Rotholzextrakt 236.
- Rotkali 80.
 Rotol 170.
 Rotsalz 77.
 Rückstände a. d. F. 330.
 Rubol 150.
 — Nachweis a. d. F. 146.
 Ruthenumrotlosung 244.
- Safflor 238.**
 Sagostarke 188.
 Salep 201.
 Salmiak 53.
 Salmiakgeist 51.
 Salpetersaure 45.
 Salpetrige Saure i. Wasser 24.
 Salzbestandigkeit 180.
 Salzfarbstoffe 226.
 Salzsäure 43.
 Sandelholz 237.
 Santalim 237.
 Sapidan 183.
 Sapometer 153.
 Saponifikatolein 147.
 Sauerstoff, aktiver a. d. F. 341.
 — i. Seife 169.
 Sauerstoffzahl 280.
 Sauerungsversuch 191.
 Saurebestandigkeit 180.
 Saureechtheit 388.
 Saurefarbstoffe 225, 226.
 — a. d. F. 327.
 Saurefraß 367, 368.
 Saureprobe 326.
 Saurekochechtheit 394.
 Sauren 42.
 — a. d. F. 299, 332.
 Saurezähl 145.
SAVEREUX-Reagens 245.
 Schädigung d. Baumwolle 343.
 — d. Kunstseide 367.
 — d. Merzerisationsware 370.
 — d. Wolle 356.
 Schaumprobe 305.
 Schiebefestmittel 185.
SCHIFFS Reagens 127, 303.
 Schimmelpilze 364.
 Schlammkreide 84.
 Schleimstoffe 196.
 — a. d. F. 300.
 Schlichtmassen 211.
 — a. d. F. 290.
 Schlichtemittel, neuartige 184.
 Schmalzmittel 184.
 Schmelzpunkt d. Fettsäuren 165.
 — d. Leimgallerten 205.
 Schnelltrochnungsverfahren 266.
 Schrumpfdiagramm 372.
 Schwarzbeize 100, 101.
 Schwefel a. d. F. 308.
 — i. Kunstseiden 260.
 — i. Wolle 365.

- Schwefelammoniumprobe 130.
 Schwefeldioxyd 45.
 Schwefelechtheit 390.
 Schwefelfarbstoffe 224.
 — a. d. F. 323.
 Schwefelkohlenstoff 128.
 Schwefelkupfer 106.
 Schwefelnatrium 65.
 Schwefelprobe 243, 247.
 Schwefelsaure 42.
 — zum Aufschließen 312.
 Schwefelsaureprobe 249.
 Schwefelsaureverfahren 267.
 Schwefelwasserstoffprobe 323.
 Schweflige Saure 45, 46, 59.
 — i. Wolle 340.
 Schweinefett 150.
 Schweißechtheit 391.
 SCHWEITZERS Reagens 242.
 Schwerbenzol 124.
 Schwerspat 88.
 Sebazinsäurereaktion 146, 301.
 Seewasserechtheit 393.
 Seidenbast 282, 308, 312.
 Seidenerschwerung 308.
 Seidenfibrin 256.
 Seidenserizin 256.
 Seidentiter 311.
 Seifen 151.
 — a. d. F. 308, 331.
 — Alkali, freies 156.
 — — gebundenes 155.
 — — gesamtes 155.
 — — kohlen-saures 158.
 — Ammoniak 160.
 — Basenbestandteile 155.
 — Borate 163.
 — Chloride 162.
 — Erstarrungspunkt d. Fettsaure 166.
 — Fettsaure, freie 155.
 — — gesamte 152.
 — Fließpunkt d. Fettsaure 166.
 — Glyzern 163.
 — Harzsauren 154.
 — Kaliumbasen 159.
 — Kalziumgehalt 160.
 — Natriumbasen 159.
 — Nebenbestandteile 161, 162, 163, 164.
 — Rohrzucker 164.
 — Schmelzpunkt d. Fettsaure 165.
 — Spinn-temperatur 167.
 — Starke 164.
 — Sulfate 163.
 — Titer d. Fettsaure 165.
 — Tropfpunkt d. Fettsaure 166.
 — Trubungspunkt 166.
 — Unverseifbares 154.
 — Unverseiftes 154.
 — Waschwirkung 167.
 — Wassergehalt 160.
 — Wasserglas 162.
 Seifenlösung für Hartebest. 31, 32.
 Seifenolein 148.
 Seifenpulver 169.
 — aktiver Sauerstoff 169.
 — Perborat 169.
 — Persulfat 169.
 — Sodagehalt 170.
 Seifentitration d. Wassers 30.
 Selbstentzündlichkeit d. Oleins 148.
 Senegalgummi 199.
 Sesamol 146, 150.
 Servital 184.
 Setilon 185.
 Silberlösung, alkalische 243, 348, 366.
 Silberzahl 354.
 Silikatsteine 17.
 Silkovan 184.
 Siriusblau-Eosinlösung 245.
 Sirup 196.
 Smalte 135.
 Soda 56.
 — als Ur-titersubstanz 8.
 — kaustische 54.
 — neben Ätznatron 5.
 — neben Bikarbonat 5.
 Sodaechtheit 393.
 Solvent-Naphtha 123, 124.
 Sonnenblumenöl 150.
 Soromn 185.
 Souple 314.
 Spannungsunterschiede 373.
 Spezial-Appreturen 294.
 Spinnmattierung 305.
 Spinn-temperatur 167.
 Sprit 126.
 Stabilitätsprobe 367.
 Stalagmometer 16.
 Stammprobe 217.
 Starke 185.
 — a. d. F. 295.
 — i. Seife 164.
 — Alkalige-halt 191.
 — Aschengehalt 190.
 — Blaumittel 192.
 — Farbe 191.
 — gebrannte 195.
 — Gehalt 192.
 — Kaltwasserlosliches 191.
 — losliche 194.
 — Mikroskopie 185.
 — Morphologie 189.
 — organische Fremdkörper 191.
 — reduzierende Substanz 192.
 — Sauerungsversuch 191.
 — Sauregehalt 191.
 — schweflige Saure 192.
 — Steifungsvermögen 194.
 — technische Versuche 193.
 — Verkleisterungstemperatur 188.
 — Viskosität 190.
 — Wassergehalt 190.

- Starkegummi 195.
 Stearinsäure 135.
 Steigschmelzpunkt 165.
 Stenolat 184.
 Stenolatschmalze 184.
 Sterne 135.
 Stickstoff, löslicher i. Wolle 360.
 Stickstoffbestimmung i. Seide 312.
 Stickstoffgehalt d. Seide 311.
 — d. Wolle 268, 361.
 Stickstoffprobe 247.
 Stockotal 185.
 Stockschaden 364.
 Straßenschmutzechtheit 376.
 Sublimationsprobe 222, 323.
 Substantive Farbstoffe 226.
 — a. d. F. 327.
 Sulfamilsäurelösung 358.
 Sulfatbestimmung 43.
 Sulfate 56.
 Sulfidschwefel a. d. F. 342.
 Sulfonierte Öle 170.
 Sulfurolivinol 146.
 Superoxydechtheit 393.
- Tageslichtlampe 218.
 Taka-Diastase 208.
 Tallosan 182, 185.
 Tannin 130.
 — a. d. F. 289.
 Tanninfarbstoffe 225.
 Tanninprobe 326.
 Tanninreagens 225.
 Tapioka 188.
 Tartrate 51.
 Teerfarbstoffe 216.
 — Einheitlichkeit 221.
 — Fremdstoffe 223.
 — Gruppenzugehörigkeit 224, 226, 227.
 — Probefärbung 216.
 — Sonderprüfungen 216.
 — Reduktion 226, 227.
 — wasserlösliche 225.
 — wasserunlösliche 224.
 Telesil 115.
 Temporäre Härte 29.
 Terephthalsauremethode 335.
 Terpentinol 123, 124.
 Tetra 125.
 Tetracarnit 184.
 Tetrachlorathan 125.
 Tetrachlorazetylen 125.
 Tetrachlorkohlenstoff 125.
 Tetrahydronaphthalin 124.
 Tetralin 123, 124.
 Tetrapol 182.
 Textilerzeugnisse, Aschengehalt 279.
 — Ätherlösliches 279.
 — Benzinlösliches 279.
 — Feuchtigkeit 279.
 — Kennzahlen 279.
- Textilerzeugnisse, Natronlösliches 280.
 — Wasserlösliches 280.
 Textilhilfsmittel 178.
 Textil-Oleine 147.
 Textilveredlungsmittel 178.
 Thermometerskalen 404.
 Thymolblau 2, 333.
 Thymolphthalein 2.
 Tierische Fasern 239, 246, 247, 267 ff.
 Tiolan 257, 262.
 Titan a. d. F. 288, 306.
 Titanmattierung 306.
 Titer d. Atznatrons 54.
 — d. Fettsäure 165.
 — d. Seide 311.
 — d. Soda 57.
 Titerest d. Fettsäuren 166.
 Titon 184.
 Titrierte Lösungen 7.
 Toluol 123, 124.
 Ton 89.
 Tonerde s. a. Aluminium.
 — a. d. F. 284, 285, 309, 317.
 — en pâte 89.
 — -gelee 89.
 — -hydrat 89.
 — -natron 93.
 — -verbindungen 88.
 Tote Baumwolle 254.
 Tragantgummi 199.
 — a. d. F. 293.
 Tragasol 200.
 Traubenzucker 196.
 Tri 125.
 Trichloräthylen 125.
 Trilon 40, 185.
 Triumphavivage 182.
 Trockengewicht 279, 281.
 Trocklin 185.
 Trocknungsverfahren 266.
 Tropaolin 00 2.
 Tropaolin 000 2.
 Tropfengeschwindigkeit 17.
 Tropfengewichte 17.
 Tropfenzahl 17.
 Trubungspunkt 165.
 Tryptasepräparate 210.
 Türkischrot a. d. F. 330.
 Türkischrotöl 170.
 — Alkalität 170.
 — Azidität 174.
 — Fettsäuren 171.
 — Lösungsmittel 176.
 — Neutralfett 175.
 — Schwefelsäure 173.
 — Sulfonierungsgrad 173.
 — Unverseifbares 176.
 — Wassergehalt 171.
 Tussahseide 256.
 TWADDEL-Grade 404.
 Tylose 184.

- Typ 217, 223.
 Typfärbung 215.
 Typkonformität 216.
 Typstarke 223.
- Überfärbbarkeit** 394.
 — neutral 395.
 Ultramarin 133.
 Umschlagsgebiet d. Indikatoren 2.
 Umziehen 218.
 Universalindikator Merck 2.
 Universalindikator-Papier Merck 2.
 Untertauchmethode 179.
 Unverseifbares 139.
 Uranylprobe 259.
 Urtitersubstanzen 8.
- Vegetabilische s. pflanzliche.**
 Verdickungsmittel 185, 194, 196, 201, 211.
 — a. d. F. 290, 299.
 Verdünnungsmittel 223.
 Veredelte Fasern 248.
 Verflüssigungsvermögen 210.
 Vergleichsfärbung 217.
 Verholzte Fasern 255.
 Verkleisterungstemperatur 188.
 Verkupungsprobe 350.
 Verschnittmittel 223.
 Verseifte Azetatseide 263, 368, 369.
 Verseifungszahl 141, 200.
 Verzuckerung 209.
 Viktoriablau-Reagens 245.
 Viscosil 182.
 Viskosekunstseide 239, 257, 261.
 Viskosimeter 18.
 Viskosität 17, 190, 204, 210, 346, 370.
 Vitriol, grüner 99.
 Vival 208.
 Vorübergehende Harte 29.
- Wachskuchenmethode** 153.
 Walkechtheit 395.
 Walkerde 89.
 Walkmittel 184.
 Walrat 150.
 Waschblau 134.
 Waschblauersatz 134.
 Waschebestandige Appretur 295.
 Waschprobe 321.
 Waschprozeß 168.
 Waschverlust d. Seide 282.
 — d. Wolle 281.
 Waschversuche 167.
 Waschwirkung 168.
 Wasser 19.
 — Ammoniak 26.
 — Anforderungen 19.
 — chemische Untersuchungen 20.
 — Chloride 23.
- Wasser, Eisen 21, 23.
 — Kalk 21.
 — Kieselsäure 20.
 — Kohlensäure, aggressive 28.
 — — halbgebundene 27.
 — — freie 28.
 — Magnesia 21.
 — Mangan 24.
 — organische Substanz 22.
 — Salpetersäure 25.
 — Salpetrige Säure 24.
 — Sauerstoff 26.
 — Schwefelsäure 21.
 — Tonerde 21.
 — Unlösliches 22.
 — Wasserbadruckstand 22.
 Wasserechtheit 398.
 Wasserenthärtung 36, 40.
 Wasserenthärtungsmittel 41.
 Wasserextrakt d. Pflanzenfasern 248.
 Wasserglas 74.
 Wasserharte 28.
 — Gesamtharte 29.
 — Karbonatharte 29.
 — Nichtkarbonatharte 29.
 Wasserkontrolle 40.
 Wasserlösliches a. d. F. 331.
 Wasserreinigung 36.
 — Ätznatronverfahren 37.
 — Barytverfahren 38.
 — Basenaustauschverfahren 39.
 — Kalk-Soda-Verfahren 36.
 — Kunstharzaustauscher 40.
 — Neo-Permutitverfahren 39.
 — Permutitverfahren 39.
 — Phosphatverfahren 38.
 — Sauerstoffbeseitigung 38.
 — Wofatitverfahren 40.
 Wasserstoffionenkonzentration 1.
 Wasserstoffsperoxyd 114.
 Wau 238.
 Waude 238.
 Weichmachmittel 185.
 — a. d. F. 301.
 Weingeist 126.
 Weinsäure 50.
 Weinstein 81.
 Weinsteinpräparat 56.
 Weißgehalt 353.
 Weizenstärke 186.
 Wickelversuche 332, 341, 342.
 Wizoff 138.
 Wofatitverfahren 40.
 Wolle 239, 246, 247, 255, 267 ff.
 — gechlorte 256.
 — geschädigte 356.
 — Waschverlust 281.
 Wollfett 150.
 Wollöl 148.
 Wollolprüfer 149.
 Wollschmalzöl 148.

- Wollschweißfett 150.
WURSTERS Ozonpapier 7.
WURSTERS Tetrapapier 7.
- Xanthorhammin 238.
Xylol 123, 124.
- Zahigkeit 17.
ZARTS Reagens 245.
Zellulose, regenerierte 257.
Zellulose-Appretur 295.
Zelluloseather a. d. F. 296.
Zellwollen 257.
Zellwolle, Unterscheidungen 257.
— hydrophobierte 263.
Zeolith 39.
Zerasin 196, 197, 198.
Zink a. d. F. 288, 340.
— -bestimmung 102.
— -chlorid 104.
— -seifen 340.
- Zink-staub 102.
— -sulfat 104.
— -Sulfoxylat-Formaldehyd 61, 63.
— -verbindungen 102.
— -vitriol 104.
Zinn a. d. F. 285, 287, 288, 307, 317.
— -aschen 109.
— -bader 111.
— -bestimmung 107.
— -chlorid 110.
— -chlorur 109.
— -pasten 109.
— -salz 109.
Zinnsalz-Reaktion nach BECKE 366.
Zinnsalz-Salzsäurelösung 146.
Zinnsoda 112.
Zinnverbindungen 107.
Zitronensaft 51.
Zitronensaure 51.
Zuckerinversion 16.
Zyaninlösung 245.
Zyaninprobe 245.