

W. Massot □ □ □ □
Appretur - und
Schlichte-Analyse

Zweite Auflage

Anleitung zur qualitativen
Appretur- und Schlichte-Analyse.

ISBN 978-3-642-90081-5 ISBN 978-3-642-91938-1 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-642-91938-1

Softcover reprint of the hardcover 2st edition 1911

Anleitung zur qualitativen Appretur- und Schlichte-Analyse

von

Dr. Wilhelm Massot,

Professor an der Färberei- und Appreturschule Krefeld.

Zweite, erweiterte und verbesserte Auflage.

Mit 42 Textfiguren und 1 Tabelle.



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH
1911

Vorwort zur ersten Auflage.

Das vorliegende kleine Bändchen, welches als kurzer Leitfaden bei Appreturuntersuchungen dienen soll, ist aus dem Bedürfnis herausgewachsen, meinen Schülern beim Unterricht im Laboratorium auf diesem Gebiete eine gedruckte, systematische, einheitliche Zusammenstellung und Gruppierung des Stoffes zu bieten, um ihnen die Arbeit und mir selbst die Anleitung zu erleichtern, namentlich das lästige und zeitraubende Abschreiben von Tabellen und zerstreuten Literaturangaben, oder das Diktieren von langen und für alle Fälle oft nicht zutreffenden Vorschriften unnötig zu machen. Das kleine Werkchen verfolgt daher in erster Linie den Zweck, Studierenden an Färberei- und Appreturschulen oder ähnlichen Anstalten, welche sich mit dem hier dargelegten Gegenstande eingehender zu beschäftigen haben, als Gerippe, wenn ich so sagen darf, bei der zunächst schulmäßigen Ausführung von Appreturuntersuchungen zu dienen, einen allgemeinen Überblick zu gewähren über die wichtigsten chemischen Reaktionen der gebräuchlichsten Appreturmittel und über die Methoden, wie man dieselben in Gemischen, sei es unabhängig von der Faser, sei es auf der Faser, auffinden und ihrer Zugehörigkeit nach bestimmen kann. Von diesem Standpunkte aus habe ich meine mehrjährigen praktischen Erfahrungen bei den Untersuchungen einer beträchtlichen Anzahl der verschiedenartigsten technischen Appreturgemische und von appretierten Geweben aus der Industrie, wie sie im technisch chemischen Laboratorium der Anstalt fast tagtäglich ausgeführt werden, zur Aufstellung eines systematischen Prüfungsganges zu verwerten gesucht, welcher in einigermaßen zielbewußter, übersichtlicher Weise dazu führen soll, mit Sicherheit die möglichen Substanzen in einem fabrikmäßig hergestellten Gemische der gebräuchlichsten Appreturmittel aufzufinden und das bloße Umherprüfen mit

Hilfe einer Reihe von Reaktionen, wobei oft der eine oder der andere Körper übersehen werden kann, zu vermeiden. So sehr ich im Rahmen des Nachfolgenden bestrebt gewesen bin, dem Notwendigen und Wichtigem, welches in diesem Sinne zu erörtern ist, gerecht zu werden, so kann es doch nicht in der Aufgabe eines kurzen Leitfadens liegen, allen nur irgend möglichen Fällen auf einem ziemlich ausgebreiteten und dazu fortwährenden Schwankungen und Grenzerweiterungen unterworfenen Gebiete Rechnung zu tragen, die Zusammenfassung ist eine derartige, daß bei eingehenderem Studium die Fachliteratur und etwas Kenntnis in der Technik der Appretur die Untersuchungsergebnisse fördern und unterstützen müssen. Nur die wichtigsten Appreturmittel, namentlich gilt dies von den organischen Körpern, sind in den Untersuchungsgang hereingezogen worden und es ist von einer näheren Besprechung der einzelnen Formen der technischen Appreturmassen und ihrer Bezeichnungen abgesehen worden.

Wenn nun auch die kleine Arbeit zunächst zum Schulzwecke selbst bestimmt ist, so hoffe ich doch, daß sie auch den in der Praxis Stehenden, auf Appreturuntersuchungen Angewiesenen, nützlich sein werde, namentlich denjenigen, welche mit einschlägigen Verhältnissen in Berührung kommend, einen genügenden oder abschließenden chemischen Unterricht nicht genossen, oder durch langjährige, allgemeine praktische Tätigkeit, das früher Erlernte wieder vergessen haben. Von letzterer Auffassung geleitet, habe ich es daher für nötig gehalten, einen kurzen Abschnitt über die Analyse der anorganischen Bestandteile von Appreturgemischen vorzuschicken, in welchem das Notwendigste enthalten ist, um dem in der allgemeinen qualitativen Analyse nicht mehr ganz sicheren Praktiker die Arbeit zu erleichtern. Vor dem Abschnitte, in welchem die Prüfung der Fette und ähnlicher Substanzen abgehandelt ist, wurde eine kurze Erklärung der chemischen Beschaffenheit dieser Körper, sowie die Beschreibung der wichtigsten physikalischen Untersuchungsmethoden eingefügt, welche dazu bestimmt sind, das Verständnis für die vorzunehmenden Reaktionen und Bestimmungsweisen dieser Körper zu erweitern. Auf die, für die sichere Erkennung der Zugehörigkeit eines Fettes so wichtigen quantitativen Reaktionen, die näheren Angaben zur Ausführung der Verseifungszahl, Jodzahl, Acetylzahl, konnte im Rahmen eines kurzen Leitfadens nur hingewiesen, nicht aber näher eingegangen werden. Im Anhang sind die zur Analyse notwendigen Reagenzien, soweit es nützlich erschien auch nähere Bereitungangaben, kurz zu-

sammengestellt. — Als Hilfsquellen wurden verwendet: Fresenius, qualitative anorganische Analyse, Barfoed, organische, qualitative Analyse, Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten, Holde, die Untersuchung der Schmiermittel, Künkler, Maschinenschmierung, Grothe, die Appretur der Gewebe, Husemann - Hilger, Pflanzenstoffe.

Obwohl sich das kleine Werkchen wie ich überzeugt bin, beim praktischen Gebrauche als nach manchen Richtungen hin verbesserungs- und wohl auch erweiterungsbedürftig erweisen wird, so übergebe ich es doch schon jetzt, wie es ist, der Öffentlichkeit, weil ich glaube, daß es seinen Hauptzweck, als übersichtlicher Leitfaden bei Appreturuntersuchungen zu dienen, auch in seiner gegenwärtigen Form schon erreichen wird und hoffe von diesem Gesichtspunkte aus auf eine nachsichtige Beurteilung seiner etwaigen Mängel.

Krefeld, im April 1900.

Der Verfasser.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Dem kleinen Werkchen, dessen Aufgabe es sein sollte als Leitfaden bei der Analyse von Appreturmassen und der Bestimmung des Apprets auf Geweben zu dienen, ist nach seinem Erscheinen eine wohlwollende Aufnahme und weitgehende Verbreitung beschieden gewesen. Diese Tatsachen bestätigen die Auffassung des Verfassers, daß ein Bedürfnis für eine systematische Anleitung zur Ausführung analytischer Arbeiten auf diesem Gebiete vorliegt. Es sprechen dafür ferner die Übersetzung des Leitfadens ins Englische durch Herrn Dr. Joseph Harold, Professor an der Textile School in Philadelphia, sowie das Erscheinen einer französischen Ausgabe, welche durch eine Übersetzung des Herrn Gustave Hinard, Direktor der Société Française des Procédés Agostini, ins Leben gerufen wurde.

Unter diesen Umständen machte sich nach Abgang der ersten Auflage, auf Grund einer grossen Anzahl von Nachfragen, die Notwendigkeit geltend, das Werkchen aufs neue, in einer erweiterten und verbesserten Form, der Öffentlichkeit zu übergeben. Die auf dieses Ziel gerichtete Umarbeitung mußte sowohl dem umfangreicher gewordenen Kreise von Chemikalien und Rohmaterialien der modernen Appreturtechnik, als auch der im Laufe einer längeren Zeitspanne erworbenen Erfahrung des Verfassers auf dem Gebiete der Appretur und Schlichte-Analyse möglichst Rechnung zu tragen suchen.

Zunächst war es erforderlich, den Untersuchungsgang zur Auffindung anorganischer Bestandteile zu erweitern, auch einige seltenere Elemente, wie Wolfram und Titan, mit zu berücksichtigen. Um die für die meisten Fälle wünschenswerte Kürze nicht zu beeinträchtigen, wurde ein besonderer, abgekürzter Untersuchungsgang zur Auffindung der anorganischen Bestandteile beigelegt, welcher sich in einem großen Teile der Fälle als ausreichend erweisen dürfte. Auch der analytische Nachweis der anorganischen Bestandteile der Seidenbeschwerung, welche einen so wichtigen Zweig der modernen Textilveredlungstechnik

darbietet und nicht ohne Berechtigung als eine Art von Appretur gelten kann, wurde mit in den Rahmen des Buches hereingezogen.

In dem Abschnitt über die Analyse der organischen Verbindungen haben namentlich die Methoden zur Unterscheidung der Fettkörper, Wachsarten, Paraffine, Harze etc. einen breiteren Boden gefunden als in der ersten Auflage, die Reaktionen zur Erkennung der Pflanzenschleime und verwandter Körper erfuhren wesentliche Änderungen, die Angaben zur Feststellung von Zucker und Glycerin konnten beträchtlich präzisiert werden. Der mikroskopischen Prüfung von festen oder in Wasser unlöslichen Anteilen von Appretur oder Schlichtmassen, sowie von Sedimenten in Abkochungen appretierter Gewebe, wurde eine eingehendere Darstellung, teilweise an der Hand von Figuren, eingeräumt, wie auch einige mikrochemische Reaktionen, da wo sie angebracht erschienen, Berücksichtigung gefunden haben.

Schließlich wurde der Abschnitt, welcher die Feststellung des Apprets auf Geweben behandelt, nicht unbeträchtlich erweitert, namentlich auch durch Hinweise auf die Prüfung von Glanzeffekten, wie sie mit Hilfe der Mercerisation, der Finishkalanderung, durch Verwendung von Kunstseiden etc. bewerkstelligt werden.

Die Darstellung des Verlaufes von 26 einfacheren Appreturanalysen, welche an der Hand des in dem Buche niedergelegten Untersuchungsganges durchgeführt sind, fand, in den Grundzügen wiedergegeben, in einem besonderen Abschnitt ihren Platz. Die angeführten Beispiele haben den Zweck, die Anwendung des Systems, welches dem kleinen Werke zugrunde liegt, für verschiedene, voneinander abweichende Fälle schematisch vor Augen zu führen und dadurch den Gebrauch des Buches zu erleichtern.

Für diejenigen, welche gezwungen sind sich mit Appreturanalysen von Geweben zu beschäftigen, ohne einen genügenden Einblick zu besitzen, welche Materialien in selteneren Fällen in der Technik zu bestimmten Zwecken für die Ausrüstung der Gewebe Verwendung zu finden pflegen und bei der Analyse zu erwarten sind, ist ein darauf bezüglicher kurzer Abschnitt beigegeben, der, wenn auch unvollständig, eine ungefähre Orientierung ermöglichen dürfte.

Da das Werkchen zum großen Teile für Unterrichtszwecke bestimmt ist und von Praktikanten im Laboratorium benutzt wird, die in sehr vielen Fällen einen recht mangelhaften Begriff von der Herkunft und den allgemeinen Charaktereigenschaften der hauptsäch-

lichsten, der organischen Reihe entnommenen Grundsubstanzen der Appreturtechnik besitzen, so schien es dem Verfasser geboten, einen besonderen Abschnitt vorzuschicken, welcher das Wichtigste über die Bedeutung, Einteilung und Abstammung der in Frage kommenden Substanzen enthält. Die im Laufe längerer Jahre gemachten Erfahrungen lassen diese Abrundung des Stoffes erwünscht und gerechtfertigt erscheinen. Dadurch, daß alle Erweiterungen, welche mit der Analyse nicht in direkter Beziehung stehen, in Gestalt besonderer, voneinander unabhängiger Abschnitte angegliedert wurden, ist die Übersichtlichkeit des Ganzen beim praktischen Arbeiten nicht beeinträchtigt worden.

Leider ist der ursprüngliche Plan, der qualitativen Analyse auch eine Anleitung zur Ausführung quantitativer Bestimmungsmethoden bei der Untersuchung von Appretur und Schlichtemassen anzuschließen, nicht mehr zu verwirklichen gewesen, weil sich sonst das Erscheinen der Neuauflage sehr erheblich verzögert hätte. Ein Bändchen des darauf abzielenden Inhaltes muß daher der Zukunft vorbehalten bleiben.

Als Hauptliteraturquellen dienten im wesentlichen die Lehrbücher von Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsorten, Julius Springer, Berlin, 1908, Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse Bd. I, Friedrich Vieweg und Sohn, 1905, K. Dieterich, Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze, Julius Springer 1900, Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, Friedrich Vieweg und Sohn, Medikus, Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse, Tübingen, H. Laupp'sche Buchhandlung, Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse, Heft 4, Leopold Voss 1897, sowie einige längere Abhandlungen des Verfassers in der Leipziger Monatsschrift für Textil-Industrie. Spezielle Hinweise auf wichtige Stellen der modernen Literatur sind dem Text in Gestalt von Fußnoten tunlichst beigegeben.

Möge es dem kleinen Werke auch in seiner neuen Fassung beschieden sein, sich sowohl in den Unterrichtslaboratorien fachtechnischer Lehranstalten, wie auf dem Arbeitstische des Praktikers bei der Ausführung von Appretur und Schlichte-Analysen einen dauernden Platz zu erringen und zu den alten Freunden neue hinzu zu erwerben.

Krefeld im September 1910.

Der Verfasser.

Inhaltsübersicht.

Abschnitt I.

	Seite
Die in der Appretur und Schlichterei gebräuchlichen Grundsubstanzen, ihre Bedeutung und Charakteristik.	
Allgemeine Charakteristik der wichtigsten Klebe- und Steifungs- mittel	5
Allgemeine Charakteristik der Fette, fettähnlicher Körper und Harze und ihre wichtigsten physikalischen und chemischen Be- stimmungsmethoden	26
Physikalische Methoden zur Unterscheidung der Fett- körper etc.	34
Spezifische Gewichte der festen Fette, Öle und Wachsarten	35
Schmelzpunktsbestimmung fester Fette und von Fettsäuren . . .	36
Die Bestimmung des Erstarrungspunktes	37
Tabelle der Schmelz- und Erstarrungspunkte von festen und halbfesten Fetten	40
Tabelle der Schmelz- und Erstarrungspunkte der aus festen und halbfesten Fetten gewonnenen Fettsäuren	40
Tabelle der Erstarrungspunkte der Öle	41
Tabelle der Schmelz- und Erstarrungspunkte von Fettsäuren aus Ölen	41
Tabelle der Schmelz- und Erstarrungspunkte von Wachsarten und von Paraffin etc.	42
Verhalten von festen Fetten und von Ölen gegen Lösungsmittel	42
Chemische Methoden zur Bestimmung der Fettkörper etc.	44
1. Die Verseifungszahl (Köttstorfersche Zahl)	45
2. Die Jodzahl	46
3. Die Acetylzahl	48
4. Die Säurezahl	50
Säurezahlen einiger Fette	50
Übersicht über die Jod-, Verseifungs- und Acetylzahlen der in der Appretur gebräuchlichen Fette und Wachsarten	51
Neutralisationszahlen und mittlere Molekulargewichte der wichtigsten, in Neutralfetten enthaltenen Fettsäuren . . .	52

	Seite
Die als Appreturmittel gebräuchlichen anorganischen Verbindungen	53
Die verschiedenen Formen der Appreturmittel	54
Einleitung zur Analyse	57

Abschnitt II.

Die Bestimmung der anorganischen Appreturmittel.

Die Herstellung der Asche für die Analyse	60
Vorprüfungen	62
1. Die Vorprüfung in der Phosphorsalzperle	63
2. Die Vorprüfungen auf der Kohle	64
3. Prüfung der Reaktion der Asche nach Befeuchten mit Wasser	65
4. Die Vorprüfung mit Hilfe der Flammenfärbung	65
Systematischer Gang der qualitativen anorganischen Analyse	
Gang I. In Wasser, Salpetersäure oder Salzsäure lösliche Körper	66
1. <i>Prüfung auf Basen</i>	67
Gruppe I. Prüfung auf Blei, Kupfer, Zinn, Antimon (Quecksilber)	67
Gruppe II. Prüfung auf Aluminium (Tonerde), Eisen, Mangan, Chrom, Zink, Kobalt, Nickel, phosphorsaure alkalische Erden (Calcium, Baryum, Magnesium bei Gegenwart von Phosphorsäure)	69
Gruppe III. Prüfung auf Calcium, Baryum, Magnesium	76
Gruppe IV. Prüfung auf Kalium, Natrium, Ammonium	78
Der Nachweis von Metallen auf metallisierten Gespinsten und Geweben	79
2. <i>Prüfung auf Säuren, welche mit den aufgefundenen Basen verbunden sind</i>	81
a) <i>Anorganische Säuren</i>	82
b) <i>Organische Säuren.</i>	82
Die Auffindung der anorganischen Säuren	83
Die Auffindung der organischen Säuren	86
Gang II. In Wasser, Salpetersäure oder Salzsäure unlösliche Körper, Silikate (einschliesslich Natriumsilikat)	91
Abgekürzter Untersuchungsgang zur Auffindung anorganischer Verbindungen in Appreturmitteln	94
Der Nachweis von wolframsauren und titansauren Verbindungen in Aschen von appretierten Geweben und sonstigen Mischungen	97
Die qualitative Prüfung auf die mineralischen Bestandteile der Seidenbeschwerung	97
a) Couleurte Seiden	98
b) Schwarze Seiden	98
Der Nachweis von Berlinerblau auf schwarzen Seiden	99
Der Nachweis von holzessigsurem Eisen	99

Abschnitt III.

	Seite
Die Bestimmung der organischen Appreturmittel.	
Vorprüfungen	101
<i>A. Die Untersuchung von Lösungen, welche als Appreturmittel Verwendung finden sollen oder von Lösungen irgendwelcher Art, die für solche Zwecke gebräuchliche Körper enthalten können</i>	101
a) Wässrige Lösungen	102
b) Alkoholische Lösungen	108
c) Lösungen in Äther, Petroläther, Benzin, Benzol, Äther-Alkohol, Amylacetat, Amylformiat, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform	110
<i>B. Die Untersuchung von Pasten, von emulsionsartigen Mischungen, oder auch von festen, eventuell in Pulverform vorliegenden Mischungen, welche für Appreturzwecke Verwendung finden sollen</i>	111
a) Pasten und feste Körper	111
b) Emulsionen	113
<i>C. Die Untersuchung von Ölen, Fetten, Wachsen, Paraffin, Harzen, Seifen, welche für Appreturzwecke dienen sollen</i>	113
a) Flüssige Fette, Öle	113
b) Feste oder halb feste Fette und verwandte Körper (Paraffin, Wachse, Harze)	120
c) Seifen	122
d) Seltener vorkommende Harze	122
Systematischer Untersuchungsgang zur Auffindung der organischen Appreturmittel	123
<i>Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse der Vorprüfungen und Hinweise auf ihre Verwertung beim Untersuchungsgange</i>	123
Hauptanalysengang zur Auffindung der in Wasser löslichen Appreturmittel	134
Gruppe I., Prüfung auf Traubenzucker (Stärkezucker, Glykose), Glycerin, Sulfitcelluloseablaugen	134
Gruppe II., Prüfung auf Stärke, Gummi arabicum, Tragant, Gummi-Tragasol, Pflanzenschleime (Isländisch Moos, Carrageen, Agar-Agar, Flohsamen, Salep, Norgine, Norgine Tragant, Leinsamen), Leim (Gelatine), Albuminkörper (Eieralbumin, Blutalbumin, Kasein, Pflanzenkleber, Diastase), Pflanzengummi, Achroodextrin, Sulfitcelluloseablaugen	138
Gruppe III., Allgemeine Angaben zur näheren Untersuchung von Fetten, Ölen, Fettsäuren, Wachsen, Paraffin, Mineralölen, Harzen, Pech, Asphalt, Teer, Kautschuk	156
1. Aus Seifen abgeschiedene Fettsäuren, eventuell Harzsäuren	156
2. Fette, Öle, fettähnliche Körper (Wachse, Paraffin, Mineralöle, Harzöle, harzartige Substanzen) etc.	158

a) Bei Zimmertemperatur flüssige Körper, Öle	159
b) Bei Zimmertemperatur feste oder halb feste Fette, Wachs, Paraffin	165
c) Harze	171
d) Pech, Asphalt, Teer	175
e) Kautschuk, Paragummi	176

Abschnitt IV.

Die qualitative Analyse der Appretur der Gewebe und der auf Garnen befindlichen Schlichte.

Die Ablösung der Appretur von den Geweben	181
1. Der Auszug mit Äther oder Petroläther	182
2. Der Auszug durch Abkochen mit destilliertem Wasser	184
3. Der in der ätherischen oder wässrigen Lösung suspendierte unlösliche Rückstand	189
Die Entfernung der Appretur von Baumwollgeweben zwecks quantitativer Bestimmung der Gesamtmasse derselben	191
Glanzeffekte auf Geweben	192

Abschnitt V.

Analysen von Appretur- und Schlichtemassen sowie appretierter Gewebe als Beispiele.

1. Analyse eines als Schlichtemittel empfohlenen Präparates	202
2. Analyse eines als Füll- und Beschwerungsmittel für Appretur und Schlichtezwecke empfohlenen Präparates	204
3. Untersuchung eines Schlichtemittels	205
4. Untersuchung einer dickflüssigen Appreturmasse	207
5. Analyse eines als Augusta Stärke bezeichneten Appreturmittels	209
6. Untersuchung eines Handelsappreturmittels	211
7. Untersuchung eines als Softening bezeichneten Appreturmittels	212
8. Untersuchung einer Appreturpaste	213
9. Untersuchung einer zum Lacken von Pegamoidwaren bestimmten Masse	214
10. Analyse einer zu Imprägnierungszwecken empfohlenen festen, elastischen Substanz	215
11. Untersuchung eines Schlichtemittels	216
12. Untersuchung einer Appreturmasse	219
13. Analyse einer Appretur und Schlichtemasse	220
14. Untersuchung einer sirupartigen, braunschwarzen für Appretur- zwecke empfohlenen Masse	222
15. Untersuchung eines als Tragantersatz bezeichneten Präparates	224
16. Untersuchung einer für Appreturzwecke empfohlenen Fettpaste	225
17. Untersuchung eines Schlichtepulvers	228
18. Bestimmung des Apprets eines gerauhten Baumwollstoffes	229
19. Untersuchung des Apprets eines grauen Baumwollnessels (Futter- stoffes)	229
20. Appreturuntersuchung eines wasserdichtgemachten, für Jagdanzüge bestimmten Baumwollgewebes	230

21. Untersuchung eines Pegamoidmusters	231
22. Untersuchung eines als Buchbinderkaliko bezeichneten Musters .	232
23. Appreturprüfung eines gebleichten Leinengewebes	233
24. Untersuchung eines mercerisierten Baumwollgewebes auf Appretur- bestandteile	234
25. Untersuchung eines braunen, wasserdichten Stoffes	235
26. Untersuchung eines für Büchereinbände bestimmten Überzuges .	236

Abschnitt VI.

Bestandteile, welche bei Appreturanalysen in selteneren Fällen zu berücksichtigen sind.

1. Wasserabstossende und wasserdichte Gewebe	237
2. Feuersichere Stoffe	241
3. Appretur von Buchbinderkaliko	241
4. Pegamoidwaren	242
5. Bronzierte Stoffe	243
6. Imprägnierungen von Geweben, welche desinfizierend wirken .	244
7. Steifungen von Krepp	244
8. Hochglanz auf Eisengarnen	244
9. Blauholzfärbungen der Appreturmassen	244
10. Tüllstickereien, Rideauspitzen, Vorhänge	245
11. Schlichten auf Garnen	245

Abschnitt VII.

Der Nachweis von Desinfektionsmitteln in Appretur- gemischen

246

Anhang.

Reagentien, welche zur Auffindung der Appreturmittel Verwendung finden

249

1. Die Reagentien der anorganischen Analyse	249
2. Die Reagentien der organischen Analyse	252
3. Der Soxhletsche Ätherextraktionsapparat	255

Tabelle der qualitativen Reaktionen der organischen Appretur-
mittel (Grundsubstanzen, welche in der Appretur Verwendung finden.)

Abschnitt I.

Die in der Appretur und Schlichterei gebräuchlichen Grundsubstanzen, ihre Bedeutung und Charakteristik.

Die Appretur¹⁾ oder die Ausrüstung der den verschiedensten Zwecken des Gebrauches dienenden Stoffe und Gewebe aller Art umfaßt die Kunst, denselben ein gefälliges, Auge und Gefühl befriedigendes Äußeres zu verleihen, sei es, daß man auf einem Gewebe einen besonderen Grad von Glanz, von Glätte, von Steifheit oder von Rauigkeit anstrebt, oder sei es, daß man sich bemüht, eine bestimmte Weichheit und Geschmeidigkeit, eine gewisse Fülle und Schwere im Griff herbeizuführen, Eigenschaften, welche dem rohen oder gefärbten Gewebe nicht teilhaftig waren.

Außerdem müssen aber auch diejenigen Methoden mit unter den Begriff der Ausrüstungsarbeiten gerechnet werden, welche darauf abzielen, Stoffarten durch Verleihung von Dichte, von Undurchdringlichkeit für Feuchtigkeit, eventuell auch für Gase, durch Erteilung von Unentflammbarkeit usw. für bestimmte Zwecke tauglich zu gestalten, oder durch jeweils geeignete, den Umständen angepaßte Behandlung gegen äußere Einflüsse widerstandsfähiger und dadurch dauerhafter und haltbarer zu machen.

Diese Darstellung ist ein kurzer Ausdruck für eine große Reihe der verschiedenartigsten Prozesse, welche teils vor, teils nach dem Färben mit den in Frage kommenden Warengattungen vorgenommen werden müssen, um die angedeuteten Effekte zu erreichen. Die notwendigen Arbeiten gliedern sich wieder in mechanische und chemische Behandlungsweisen, welchen man Gespinste und Gewebe zu unterwerfen hat, ehe marktfähige, den oft vielseitigen Ansprüchen des Gebrauches entsprechende Produkte zu erhalten sind.

¹⁾ Apprêter = zubereiten, zurechtmachen.

Als besonderer, ziemlich moderner Zweig der Appretur muß auch das allgemein gangbare Verfahren der Seidenbeschwerung betrachtet werden, welches, obwohl ausschließlich in der Färberei ausgeführt und mit den Färbeprozessen der Seide aufs Innigste verbunden, nichts anderes anstrebt, als die allgemeinen Ziele, die der Ausrüstung jedes Gespinstes oder Gewebes zugrunde liegen, die Erhöhung der natürlichen wertvollen Eigenschaften, speziell in diesem Falle die Vermehrung der Fülle, des Glanzes, die Verbesserung des Griffes und die Vergrößerung des Gewichtes.

Aus diesen Andeutungen allgemeiner Art läßt sich entnehmen, daß die Herstellung einer geeigneten Appretur, daß das Ausrüsten der Waren einem sehr wichtigen Zweige der Textiltechnik angehört. Es ist oft für die Verwertung einer Ware gleicher Herkunft bestimmend, ob sie diese oder jene Appreturbehandlung erfahren hat.

Sehen wir von den mechanischen Prozessen ab, deren Durchführung einen sehr erheblichen Teil der Appreturarbeiten bildet, wie z. B. das Sengen, Scheren, Klopfen, Bürsten, ferner das Rauhen, Walken, Kalandern und dergleichen, so stehen für unsere Interessen alle diejenigen Manipulationen im Vordergrund, welche eine Oberflächenbehandlung mit Hilfe gewisser chemischer Körper anstreben, oder welche durch Einverleibung bestimmter Stoffe eine Imprägnierung von Geweben oder Garnen ermöglichen.

Ein dem Appretieren nahe verwandter Prozeß ist derjenige des Schlichtens der zum Verweben bestimmten Garne. Das Schlichten hat zunächst den Zweck, dem Garne eine gewisse Glätte und Geschmeidigkeit zu erteilen, also Vorteile zu verleihen, welche bei dem nachfolgenden Verweben wesentlich sind. Man beabsichtigt aber ferner oft durch das Auftragen von Schlichte eine Verstärkung der Haltbarkeit und nicht zum mindesten Teile eine Vergrößerung des Gewichtes, eine regelrechte Erschwerung der Garne. Durch das dem Verweben vorausgehende Schlichten kann dem fertigen Gewebe schon a priori ein gewisser Grad von Appretur erteilt werden, eine gewisse Steifigkeit oder Griffigkeit, welche eine Nachbehandlung mit Appretursubstanzen zuweilen unnötig macht. Das Geschlichtetsein der Garne ist daher auch der Grund, weshalb auf Waren, welche nachweislich nicht appretiert wurden, kleinere oder größere Anteile von chemischen Körpern, die auch zum Appretieren dienen, nachgewiesen werden können.

Während sich die auf den Appreturprozeß bezüglichen mechanischen Maßnahmen an der fertigen Ware dem Kundigen auf Grund seiner praktischen Erfahrungen offenbaren, oder sich in manchen Fällen durch Prüfen mit dem Vergrößerungsglase, auch unter dem Mikroskop innerhalb gewisser Grenzen feststellen lassen, bedarf es zur Entscheidung der Frage, welche chemischen Körper in diesem oder jenem Falle Verwendung gefunden haben, der Durchführung einer chemischen Analyse. Unter den Körpern, deren sich die Appreturtechnik für ihre

Zwecke bedient, sehen wir einen erheblichen Teil auch als Bestandteile der Zusammensetzung von Schlichtemassen, so daß ein systematischer Analysengang zur Feststellung der Appreturbestandteile auch zur Auf-
findung der Schlichtematerialien dienen kann.

Die Methoden des Appretierens und Schlichtens haben im Gegensatz zu den meisten Prozessen der Färberei in dem größten Teile aller Fälle eine ausschließliche Oberflächenbehandlung zum Ziele, bei welcher das zur Anwendung kommende Substanzgemisch nur mechanisch anhaftet, ihre Maßnahmen veranlassen nur in Ausnahmefällen Vorgänge, welche eine organische Veränderung der Fasermaterialien bewerkstelligen oder welche sich auf den Eintritt chemischer Umsetzungen innerhalb der Textilfaser erstrecken. Dadurch sind wir in der weitaus größten Anzahl aller Fälle imstande, die einem Gewebe applizierten Appreturmittel durch geeignete Behandlungsweise mit lösend wirkenden Körpern abzuziehen und wie jedes andere Substanzgemisch einer chemischen Analyse zu unterwerfen.

Da aber, wo die Appretur sich auf chemische und physikalische Umwälzungen der Faserelemente gründet, wie beispielsweise beim Merzerisierungsprozesse, beim Behandeln von Geweben mit Kupferoxydammoniak, bei der Abscheidung von Zellulose auf Gespinsten nach vorausgegangener Viskosebildung und auch bei der Seidenbeschwerung, wenn wir diese mit einbegreifen, bleiben die Effekte dauernd, die Appretur ist nicht im gewöhnlichen Sinne ablösbar, bei der Untersuchung tritt neben der chemischen Reaktion zuweilen das Mikroskop in den Vordergrund zur Durchführung der Aufgabe, welche den Nachweis der an einer Ware vorgenommenen Arbeitsweise von uns fordert.

Bei der Ausführung einer genauen Analyse ist die Kenntnis der Bestandteile, welche in einem zu untersuchenden Gegenstande in Betracht kommen können, von großer Bedeutung für das sichere Gelingen. Wenden wir daher unsere Aufmerksamkeit zunächst einmal denjenigen Stoffen zu, welche als Appretur- und Schlichtemittel für Gewebe und Gespinste in Betracht zu kommen pflegen.

Im allgemeinen ist die Zahl dieser Körper, welche sowohl der anorganischen, als auch der organischen Reihe technisch gebräuchlicher Produkte entnommen sind, keine sehr große. Eine Erweiterung des Kreises tritt jedoch dadurch ein, daß für Warengattungen mit bestimmten Verwendungstendenzen, bei deren Herstellung besondere Gesichtspunkte in Frage kommen, beispielsweise für wasserdichte, feuersichere, undurchdringliche Gewebe, Lederimitationen, metallisierte Stoffe usw., eine Verallgemeinerung in der Auswahl der praktisch notwendigen Ingredienzien für die Appreturmassen zustande kommt.

Ähnliche Verbindungen wie in der Gewebeappretur finden wir schließlich auch auf Papieren, z. B. denjenigen, welche für die Zwecke der Chromolithographie dienen, oder wir begegnen ihnen in den Imprägnierungsmassen, welche zum Konservieren, Wasser- und Feuer-

sichermachen von Hölzern Anwendung finden, ferner in plastischen Massen, die als Ersatzprodukte für Kautschuk, als Kitte, als künstliche Korkmassen, Kunstholzmassen und dergleichen dienen sollen, sie treten uns als Beimischungen zu Farbstoffpulvern, in lithographischen Massen, oder in technischen Seifenpräparaten entgegen, oder in Gemischen, welche zum Geschmeidigmachen des Leders dienen sollen, ganz allgemein darf man sagen in einer ganzen Fülle von Präparaten, welche dem Markte zugeführt werden, um für die verschiedenartigsten technischen Zwecke zur Anwendung zu kommen.

Man kann die wichtigsten Verbindungen, welche in der Stoffappretur üblich sind, einteilen in solche, welche

1. Den Zwecken des Steifens und Klebens dienen, wie: Stärke, Stärke enthaltende Mehle, Dextrine, Leim, Gummiarten, Glykose, Pflanzenschleime, Albuminkörper, Harze, gewisse Wachsarten;
2. Zum Weich- und Geschmeidigmachen benützt werden, als: Fettkörper, Paraffine, Seifen, Glycerin.

Solche Substanzen werden den Appreturmassen teils zugesetzt, um den durch das Steifen hervorgebrachten harten Griff zu mildern, teils aber auch, um etwaige Füllmittel, also Salze löslicher und unlöslicher Natur, besser und reichlicher binden zu können.

3. Als Füll- und Beschwerungsmittel Anwendung finden und sich teilweise hygroskopisch erweisen: Glykose, Glycerin, namentlich aber anorganische Salze, welche mit Hilfe der oben kurz skizzierten Klebemittel auf den Gespinsten und Geweben festgehalten werden. Zu erwähnen sind besonders Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsilikat (Talk), selten Magnesiumoxyd, Magnesiumkarbonat, Aluminiumsulfat, Alaun, Aluminiumsilikat (China Clay), Aluminiumoxyd (Tonerde), Zinkchlorid, Zinkoxyd, Kalziumsulfat, Kalziumkarbonat, Kalziumphosphat, Kalziumchlorid, Baryumsulfat, Baryumkarbonat, Bleioxyd, Bleisulfat, Bleikarbonat, ferner zuweilen Natriumsulfat, Natriumkarbonat, Natriumsilikat, Natriumtetraborat (Borat), Natriumacetat, Kaliumbitartrat (Weinstein), Natriumchlorid, zuweilen auch Ammonsalze, wie Ammoniumchlorid, -sulfat, oder -phosphat.
4. Als Nuanciermittel zum Blauen kommen in Betracht: Ultramarin, Smalte, Berlinerblau, Indigo, eventuell außer Indigo auch andere Teerfarbstoffe. Zum Nuancieren und gleichzeitig zum Füllen dienen Mineralfarbstoffe, wie Eisenoxyd, Ocker (Mischung aus Eisenoxyden mit Ton), Manganbraun, Chromoxyd, Rinmanns Grün

(Zinkkobaltverbindung), Zinnober (Quecksilbersulfid), Menige (Bleioxyd-Bleisuperoxyd), Bleisuperoxyd, Chromgelb (Bleichromat) und dergleichen mehr.

5. Fäulniswidrige Mittel, welche Appreturmassen der größeren Haltbarkeit wegen zugesetzt werden, sind: Formalin, β -Naphthol, Salizylsäure, seltener Karbolsäure, von anorganischen Salzen kommen als Mittel zum Verhüten von Schimmelbildung Chlorzink, Borax auch Borsäure zur Anwendung, in besonderen Fällen auch Quecksilberchlorid, ab und zu da, wo es zugänglich ist, Überschüsse von Ätznatron.

Auch bei den zum Schlichten angewandten Materialien läßt sich die obige Einteilung mit den angeführten Vertretern der Appretursubstanzen im wesentlichen beibehalten. Als Hauptbestandteile der üblichen Schlichtmassen können Stärke, Getreidemehle, Leim, Dextrin, Fette, Seifen, Füllmittel, wie China Clay, Magnesiumsulfat, auch Magnesiumchlorid gelten.

Pflanzenschleimartige Körper sind seltener, wenn man von der seit einiger Zeit besonders empfohlenen Verwendung von Gummi Tragasol absieht.

Allgemeine Charakteristik der wichtigsten Klebe- und Steifungsmittel.

Das Hauptmittel in der Appretur war von jeher die Stärke, welche als Kartoffel-, Weizen-, Mais- und Reisstärke, Roggen- und Haferstärke, zuweilen auch als Arrowroot und Sagostärke, oder in Gestalt der gleichzeitig Pflanzeneiweiß enthaltenden Getreidemehle (Weizenmehl, Roggenmehl, Hafermehl) zur Anwendung kommt. Kartoffelmehl ist nichts anderes als Kartoffelstärke.

Die Stärke ist einer der wichtigsten Pflanzenstoffe, der sich unter dem Einfluß des Sonnenlichtes in den grünen, chlorophyllhaltigen Pflanzenteilen bildet. Sämtliche Stärkearten treten in Form organisierter Gebilde, der Stärkekörner auf, welche je nach ihrer Herkunft von dieser oder jener Pflanze abweichende Gestalt besitzen. Bei der außerordentlichen Kleinheit dieser Gebilde sind wir nur mit Hilfe des Mikroskops imstande, uns über ihre Form zu orientieren und dadurch festzustellen, um welche Qualität es sich handelt. (Fig. 1—14.) Chemisch bestehen alle Stärkearten aus einem innigen Gemisch von zwei isomeren Körpern, der Granulose, welche die Hauptmasse darstellt und aus der sogenannten Stärkecellulose. Beim Erhitzen mit Wasser auf etwa 50° C quellen die Stärkesorten sämtlich und gehen in einen Zustand über, welcher als Stärkekleister bezeichnet wird. Dieser löst sich auch beim Kochen zunächst nur unvollständig in Wasser auf. Beim Anreiben der unverkleisterten Stärke mit kaltem Wasser entsteht eine milchige Flüssigkeit, welche nur ganz wenig von der Stärkesubstanz in Lösung aufnimmt.

6 Allgemeine Charakteristik der wichtigsten Klebe- und Steifungsmittel.



Fig. 1.
Kartoffelstärke. Vergr. 375/1.

Die Abbildungen der Stärkekörner sind dem Werke von Hager-Mez, Julius Springer, 1908, entnommen.

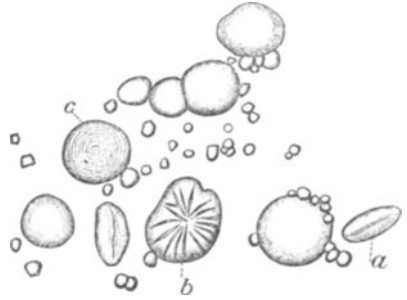


Fig. 2.
Weizenstärke. Vergr. 280/1.
a Korn von der Seite, b gequetschtes Korn, c Korn mit sichtbarer Schichtung.

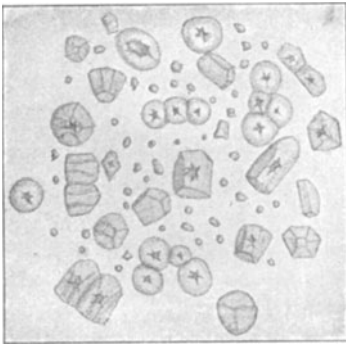


Fig. 3.
Maisstärke. Vergr. 280/1.

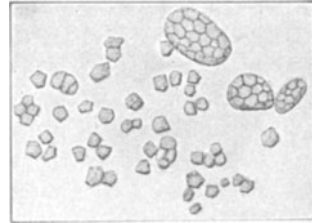


Fig. 4.
Reisstärke. Vergr. 280/1.

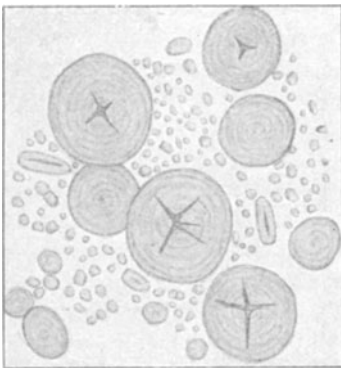


Fig. 5.
Roggenstärke. Vergr. 280/1.

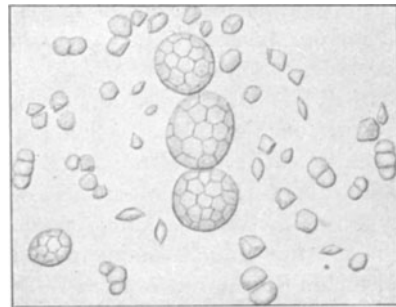


Fig. 6.
Haferstärke. Vergr. 280/1.

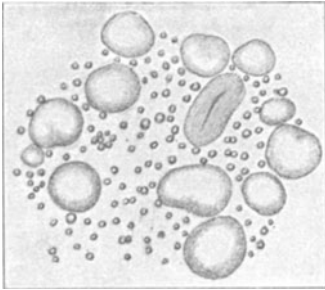


Fig 7.
Gerstenstärke. Vergr. 280/1.

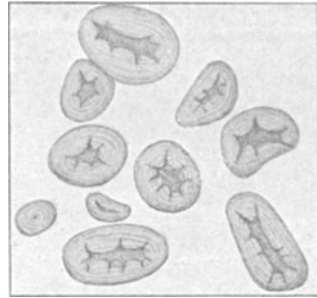


Fig. 8.
Stärke der Erbse.
Vergr. 180/1.

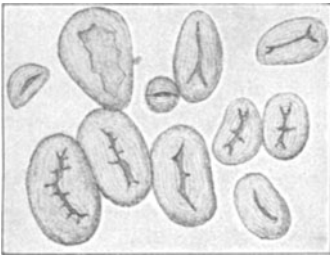


Fig. 9.
Stärke der Bohne.
Vergr. 280/1.

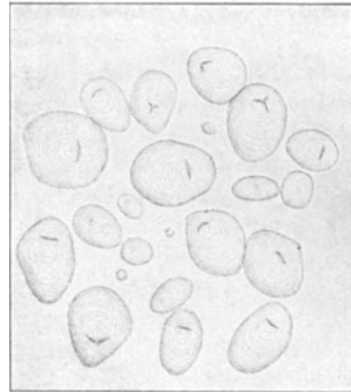


Fig. 10.
Westindische Arrowroot-Stärke
(Marantastärke). Vergr. 280/1.



Fig. 11.
Ostindische Arrowroot-Stärke
(Kurkuma-Stärke). Vergr. 280/1.

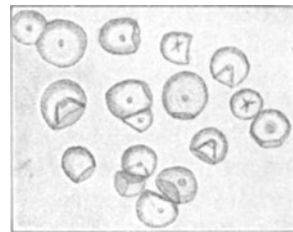


Fig. 12.
Brasilianische Arrowroot-Stärke
(Manihotstärke). Vergr. 280/1.

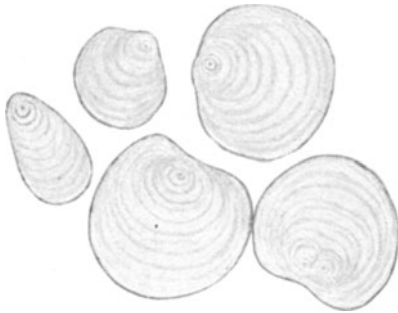


Fig. 13.
Queensland-Arrowroot-Stärke
(Canna-Stärke). Vergr. 200/1.



Fig. 14.
Sago-Stärke. Vergr. 280/1.

Selten nur stößt man bei der Untersuchung des Apprets von Geweben auf die Verwendung von roher, nicht verkleisteter, oder wie der Terminus technicus lautet, auf unaufgeschlossene Stärke. Dieselbe kommt fast ausnahmslos in abgekochtem, halbflüssigem oder dünnflüssigem Zustande zur Anwendung, vielfach nach vorausgegangener Behandlung mit Chemikalien.

Der Stärkekleister erleidet sowohl unter dem Einfluß von verdünnten Säuren, wie unter der Einwirkung gewisser Enzyme, z. B. des Diastasefermentes, welches sich beim Keimen des Getreidekornes bildet, Veränderungen, die in einem Zerfall des Stärkemoleküles in kleinere und einfacher zusammengesetzte Moleküle, unter Aufnahme von Wasser, bestehen und bis zur Zuckerbildung fortschreiten können (Hydrolyse). Anfangs entstehen Dextrine (siehe unten), speziell die sogenannten Erythrodextrine¹⁾, welche durch Jodlösung bräunlichrot bis violett gefärbt werden. Sie sind ebenso, wie die verkleisterte Stärke, in Alkohol schwer löslich. Bei fortschreitender Hydrolyse nimmt die Jodreaktion ab bis sie ganz verschwindet, es bilden sich die sogenannten Achroodextrine, auch Achrodextrine genannt, wobei die Löslichkeit in wässrigem Alkohol wieder etwas zunimmt. Achroodextrine können also mit Hilfe von Jodlösung nicht mehr nachgewiesen werden.

Das Endprodukt der enzymatischen Spaltung oder der Säureeinwirkung ist die Maltose, beziehungsweise Glykose.

Nach Musculus und Gruber²⁾ kommen drei Arten von Achroodextrinen in Betracht. Die α -Modifikation wird durch Diastase schwerer in Zucker übergeführt als Stärke und Erythrodextrin, 1 g reduziert ebensoviel Fehlingsche Lösung wie 0,12 g Glykose. Man erhält diese Form durch Behandlung der Stärke mit Diastase bei 70°. Die β -Modifikation entsteht, wenn Diastase bei 50 bis 60° auf Stärke ein-

¹⁾ Als Hauptbestandteil α -Dextrin.

²⁾ Hoppe-Seylers Zeitschrift für physiologische Chemie. 2, 188.

wirkt. Diastase führt nicht in Zucker über. Das Verhältnis zu Fehlingscher Lösung ist dasselbe wie bei der ersten Form. Die γ -Modifikation endlich entsteht am leichtesten, wenn Stärke mit zweiprozentiger Schwefelsäure erwärmt wird. Bei fortgesetzter Einwirkung der wässrigen Schwefelsäure entsteht Glykose. Alle drei Produkte sind ebenso wie die Stärkelösung optisch aktiv, sie lenken die Ebene des polarisierten Lichtes stark nach rechts ab.

Diese Achroodextrine sind offenbar fast stets Bestandteile der stark zuckerhaltigen Appreturlösungen des Handels, soweit dieselben unter dem Einfluß von Diastase oder von verdünnten Säuren aus Stärkearten hergestellt werden. Meist sind dann solche dickflüssigen Zuckerlösungen noch mit Magnesiumsalzen vermischt. Beim Fällen solcher Flüssigkeiten mit viel Alkohol entstehen milchige, starke Trübungen, oft auch zähe, klebende Fällungen, die auch eintreten, wenn keine Salze zugegen sind. Die Gegenwart von Achroodextrinen in zuckerhaltigen Appreturflüssigkeiten dürfte einen nicht unwesentlichen Faktor der Wirksamkeit solcher Mittel ausmachen. Das im Handel befindliche Präparat Diastafor ist ein Diastase enthaltendes Produkt, welches gleichzeitig viel Zucker und Achroodextrine enthält neben Extraktivstoffen und unwesentlichen mineralischen Bestandteilen. Diastafor ist als Schlichte- und Appreturmittel, sowie infolge seines Diastasegehaltes als Entschlichtungs- und Verzuckerungsmittel in vielseitiger Weise zur Anwendung gekommen. Die längere Einwirkung von Kali- oder Natronlauge in der Wärme auf Stärke führt vermutlich gleichfalls zur Bildung von Dextrinen und von Zucker.

Der Stärkekleister wird beim Stehen an der Luft sauer unter Bildung von Milchsäure, beim Eintrocknen entsteht eine hornartige Masse.

Die Überführung der Stärke in eine flüssige, kleisterartige Form erreicht man in der Appreturtechnik auch ohne dabei den Stärkecharakter zu verwischen, durch geeignete Behandlung mit Chemikalien. Eine der wichtigsten Operationen dieser Art ist das sogenannte Aufschließen mit Natronlauge. Eine große Reihe bekannter Appreturmittel des Handels bestehen nachweislich in ihrer Hauptmasse aus mit Natronlauge aufgeschlossener Stärke, mit oder ohne Zusatz von Appreturfüllmitteln. Beim Behandeln der Stärke mit starker Natronlauge in der Kälte erhält man in kurzer Zeit einen zähen, homogenen, wasserhellen Kleister. Nach mehrstündigem Stehen wird mit Schwefelsäure oder mit Essigsäure neutralisiert. An dem relativ hohen Natriumgehalt oder Natriumsulfatgehalt lassen sich solche Stärkepräparate manchmal erkennen. Nicht allzu selten stumpft man den Überschuß an Ätznatron mit Hilfe von Chlorammonium ab. Dann würde sich Chlornatrium in der Masse vorfinden müssen.

Stärkeaufschließungen werden zu demselben Zwecke auch mit Chlorkalklösungen vorgenommen, wobei man durch Kochen den Überschuß an Hypochlorit zerstört. Diese Präparate enthalten dann Chlor-

kalzium, welches infolge seiner hygroskopischen Eigenschaften die Ware geschmeidig machen hilft. Derartig löslich gemachte oder aufgeschlossene Stärken besitzen eine größere Durchdringungskraft und geben als Schichtemittel verwendet eine größere Widerstandsfähigkeit, sowie einen festeren und härteren Griff auf Geweben.

An Stelle von Chlorkalklösung kann auch Natriumhypochlorit, sogar Chlorwasser oder Chlorgas Verwendung finden. Auch dann erweist sich eine Neutralisation mit Natronlauge notwendig, die die Anwesenheit von Chlornatrium herbeiführt. Die sogenannte Pächtnierflüssigkeit, welche nach einem patentierten Verfahren dazu bestimmt ist, Kartoffel- oder Weizenstärke etc. aufzuschließen, besteht aus einer hellgelblichgrünen Kaliumhypochloritlösung mit etwas Pottasche im Überschuß. Von großer Wichtigkeit ist es, daß alles Hypochlorit durch Kochen zerstört wird. Von seiner etwaigen Gegenwart kann man sich durch Ansäuern einer Probe mit verdünnter Schwefelsäure und Zusatz von Jodkaliumstärkelösung überzeugen, letztere wird durch anwesendes Hypochlorit eine Blaufärbung veranlassen.

Die Verwendung von Natriumsuperoxyd, Natriumpersulfat an Stelle der obengenannten Mittel zum Aufschließen von Stärke, würde für den Analytiker ein von den Ergebnissen der früheren Umstände abweichendes Bild nicht liefern können. Man ersieht daraus, daß die Analyse oft nicht imstande ist, bis in die kleinsten Details der technischen Darstellung oder Vorbehandlung hinein zu leuchten.

Behandlung der Stärke mit Natriumperborat müßte den Nachweis von Borsäure in der Asche ermöglichen¹⁾.

Unter dem Namen lösliche Stärke sind Stärkepräparate im Handel, welche sich beim Erwärmen in Wasser völlig ohne Hinterlassung eines Rückstandes aufzulösen pflegen. Sie besitzen kein so großes Deckvermögen wie die verkleisterte oder aufgeschlossene Stärke und dienen daher mit der Erhaltung eines natürlichen Glanzes von Waren; sie geben dem Gewebe nicht den steifen Griff der gewöhnlichen Stärke. Man verwendet die löslichen Stärkesorten bei weicher Appretur in Verbindung mit Dextrin, mit oder ohne gewöhnliche Stärke, häufig unter Zusatz von Wachs.

Hinsichtlich ihrer allgemeinen chemischen Eigenschaften unterscheiden sich solche Präparate von gewöhnlicher Stärke nicht sehr wesentlich. In den wässerigen Lösungen erzeugt Jod meist keine rein blaue, sondern mehr blauviolette bis violettblaue Färbung. Unter dem Mikroskop betrachtet läßt sich die Herkunft bei manchen Handelspräparaten an den charakteristischen Formen der Stärkekörner nach wie vor feststellen, wenn auch sehr häufige Risse und Sprünge an den kleinen Gebilden auf die Wirkung chemischer Einflüsse hindeuten.

Die Mittel, welche zur Herstellung der löslichen Stärke Anwendung finden können, sind verschiedener Art, sie bestehen in geeigneter vor-

¹⁾ Über Stärkeaufschließung siehe Franz Erban, Appretur-Zeitung 1909, 154.

sichtiger Behandlung der unverkleisterten Stärke mit Säuren, mit Alkalien, mit Chlor oder mit Oxydationsmitteln überhaupt. Von Säuren werden Salzsäure, Schwefelsäure, und auch organische Säuren in den Patentvorschriften genannt, unter den Oxydationsmitteln kommen Hypochlorite, Ammoniumsulfat, Perborate und selbst Ozon in Betracht¹⁾).

Zwei Proben löslicher Stärke gaben bei der Analyse folgende Resultate, die eine Abweichung von der gewöhnlichen Stärke hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nicht erkennen lassen²⁾).

	I	II
Stärke	77,00 %	81,36 %
Wasser	21,45 „	18,30 „
Mineralbestandteile	1,55 „	0,34 „

Dextrin und Traubenzucker fehlten.

Lösliche Stärkepräparate, in welchen eine Struktur der Stärkekörner nicht mehr erkennbar ist, werden auf anderem als dem angeführten Wege erhalten, z. B. durch Erhitzen von Kartoffelstärke mit viel Glycerin eine halbe Stunde lang auf 190°, Abkühlenlassen auf 120° und Eingießen der Flüssigkeit in das zwei- bis dreifache Volumen starken Alkohols³⁾. Noch manche andere Möglichkeiten bieten sich zur Gewinnung ähnlicher Präparate, welche von der gewöhnlichen Stärke chemisch nicht wesentlich verschieden zu sein scheinen.

In neuester Zeit kommen in Wasser lösliche Stärkeprodukte in den Handel, welche aus Estern der Stärke mit organischen Säuren oder mit solchen und gleichzeitig anorganischen Säuren bestehen. Dazu gehört die Fekulose, ein aus Stärke und Eisessig hergestelltes Präparat, sowie die Amylose, ein Produkt, das aus Stärke, Salpetersäure und Eisessig gewonnen werden kann. Die Produkte sollen als Schlichte und als Verdickungsmittel für die Druckerei Eingang gefunden haben⁴⁾. Auch diese Stärkeester geben in Wasser gelöst die Jodstärkereaktion.

Eine in heißem Wasser nicht oder sehr schwer verkleisternde Stärke ist die Formalinstärke. Nach dem D.R.P. 201 436 trägt man 100 gr Kartoffelstärke in 100 g einer 20 %igen Schwefelsäure bei 30° C. ein und fügt 2—3 g 40 %ige Formaldehydlösung hinzu. Man hält einige Stunden in Bewegung, bis eine mit Ammoniak neutralisierte oder schwach alkalisch gemachte Probe beim Kochen nicht mehr verkleistert wird. Das gewaschene und getrocknete Produkt wird für plastische Massen und gewisse Appreturen verwendet, z. B. als Zusatz zu Appreturmassen

¹⁾ Näheres siehe H. Meyer, Über lösliche Stärke und ihre patentierte Herstellungsverfahren. Leipziger Färber-Zeitung 52, 389 und 53, 400.

²⁾ Stocks und White, Leipziger Färber-Zeitung 53, 400.

³⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 13, 1396.

⁴⁾ J. Traquaire, Herstellung und Eigenschaften einiger Stärkeester. Leipziger Färber-Zeitung 58, 346.

wasserdichter Gummimäntel, um auf gefärbtem Grunde durch die feine Zerteilung der weißen Körnchen einen gewissen Effekt zu erreichen.

Durch bloßes Erhitzen der Stärke bis zu 200°, nach anderen Angaben bis zu ca. 149°, oder durch Erhitzen und gleichzeitiges Besprengen mit etwas Salpetersäure, erhält man Produkte, welche unter dem Handelsnamen *Dextrin* auf dem Markte und zu Appreturzwecken gebräuchlich sind.

Wie die lösliche Stärke zur Not als ein Zwischenprodukt zwischen Stärke und *Dextrin* gelten kann, so läßt sich das *Dextrin* als eine Zwischenstufe zwischen Stärke und Glykose ansehen. Je nach dem Grade der bei der Herstellung angewandten Temperatur erscheinen die Handelsprodukte mehr oder weniger gelb bis bräunlich gefärbt. Von der Stärke unterscheiden sich diese gelben *Dextrin*präparate, abgesehen von ihrer vollkommenen Löslichkeit in Wasser, durch die rotbraune Färbung mit Jodlösung, welche dem Körper den Namen *Erythro-dextrin* eingetragen hat, sowie meistens durch die Fähigkeit, *Fehlingsche* Lösung beim Kochen mehr oder weniger zu reduzieren. Die Handelsdextrine sind jedenfalls keine einheitlichen Körper. Die hellen pulverförmigen Sorten oder sogen. weißen Dextrine enthalten oft überwiegend lösliche Stärke neben *Dextrin* und geben mit Jod auch vorwiegend Stärkereaktionen, während die gelben bis braunen Handelsformen in der Regel durch einen Gehalt an Glykose ausgezeichnet sind.

Ein braunes *Dextrin* enthielt beispielsweise ¹⁾:

<i>Dextrin</i>	=	84,60 %
Glykose	=	4,30 „
Wasser	=	10,73 „
Asche	=	0,37 „

Die sogen. *lichtgebrannte* und *dunkelgebrannte* Stärke werden durch Erhitzen von Weizenstärke dargestellt, *Leicom* besteht aus gebrannter Kartoffelstärke, *British Gum* wird als gebrannte Reis- oder Maisstärke aufgefaßt.

Das sogen. *Amylodextrin*, welches man bei der Einwirkung schwacher Salzsäure in der Kälte auf Stärke erhalten kann, oder bei der Einwirkung von Essigsäure bei 160°, ist jedenfalls mit der im Handel befindlichen löslichen Stärke nahe verwandt, wenn nicht identisch, wie überhaupt alle weißen, als Dextrine geltenden Präparate, wohl kaum chemisch irgendwie wesentlich von den löslichen Stärken differieren.

In neuerer Zeit kommt ein durch Erhitzen von Stärke mit wässriger Schwefelsäure unter Druck hergestelltes Präparat dieser Art in den Handel. Die wässrige Lösung färbt sich mit Jod violettrot. Bringt man Stärkekörner in die Lösung, so entfärbt sich dieselbe, während sich die Stärke blau anfärbt, die Affinität derselben zu Jod ist daher größer wie diejenige des *Amylodextrins*.

¹⁾ Stocks und White, Leipziger Färber-Zeitung 53, 400.

Über die Bildung und das Verhalten der Achroodextrine wurde schon oben (S. 8) gesprochen.

Viele der unter dem Namen Kunstgummi Gummi germanicum, in Gestalt von durchsichtigen, gelben bis bräunlichgelben Splintern im Handel befindlichen Präparate, auch Lösungen, welche als flüssiger Leim zu Klebezwecken dienen, enthalten vielfach Dextrin, neben kleinen Anteilen von Zucker.

Von besonderer Wichtigkeit für die Zwecke der Appretur sind die stärkehaltigen Getreidemehle, da denselben infolge ihres Klebers oder Eiweißgehaltes ein hervorragendes Klebe- und Deckungsvermögen zukommt. Die häufiger angewandten Mehle sind Weizen- und Roggenmehl, auch Reismehl, zuweilen Hafermehl. Kartoffelmehl ist kein Mehl in dem genannten Sinne, sondern nur Kartoffelstärke.

Die Getreidemehle bestehen ihrer Hauptmasse nach aus dem fein gemahlenden Endospermkörper der Samen, während Kleien, Haare und Haut sorgfältig entfernt werden. Gewöhnlich enthalten die Mehle jedoch noch so viele Reste von Haaren und Samenhautfragmenten, eben die sogen. Kleie, daß uns diese ein gutes Erkennungszeichen für die Gegenwart von Mehlen überhaupt und ferner Hinweise für die Bestimmung der Herkunft des betreffenden Mehles geben, soweit dieselbe aus der Form der Stärkekörner nicht festgestellt werden kann. Letztere machen den Hauptanteil des Mehles aus. Der Kleber oder Pflanzeneiweißstoff, welcher selbst wieder aus einer Reihe von verschiedenen Pflanzenalbuminstoffen gebildet wird, findet sich in Gestalt kleiner Körnchen quadratischen Zellenreihen eingelagert, welche die Randpartien des Endospermkörpers ausmachen.

Ein Teil der Eiweißstoffe des Mehles ist in kaltem Wasser löslich und ähnelt in seinen Eigenschaften dem Eialbumin. Er gerinnt beim Erhitzen oder bei Zusatz von verdünnter Mineralsäure. Man nennt ihn speziell Pflanzenalbumin oder Phytoalbumin, während der unlösliche Anteil als Kleber bezeichnet wird¹⁾. Dieser besteht, wie oben schon angedeutet wurde, aus einem Gemisch mehrerer Eiweißstoffe.

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes eines Mehles läßt sich nach der Kjeldahlschen Methode durchführen; durch Multiplikation des festgestellten Stickstoffquantums mit dem Faktor 6,25 erhält man annähernd die Menge der Albuminstoffe.

Stocks und White²⁾ geben aus der Untersuchung verschiedener Mehle als Mittel von 14 Analysen folgende Zahlen an:

¹⁾ Vergl. auch Leipziger Färber-Zeitung 53, 390.

²⁾ Leipziger Färber-Zeitung 53, 389.

	Analyse nach Peligot:	Analyse nach Stocks und White:
Stärke	59,7 %	70,45 %
Stickstoffhaltige Bestandteile, löslich in Wasser	1,8 „	2,50 „
Stickstoffhaltige Bestandteile, unlös- lich in Wasser	12,8 „	7,81 „
Fett (Ätherextrakt)	1,2 „	1,40 „
Dextrin {	7,2 „	1,02 „
Zucker }		
Cellulose	1,7 „	0,20 „
Wasser	14,0 „	14,62 „
Mineralstoffe	1,6 „	0,35 „

Zusammensetzung von Weizenmehl nach Thomson:

	Englisches	Chilenisches	Ägyptisches
Stärke	68,09 %	70,05 %	67,71 %
Kleber (trocken)	9,88 „	6,76 „	2,36 „
Glykose	4,93 „	5,17 „	8,55 „
Dextrin	3,51 „	4,11 „	7,39 „
Kleie	Spuren „	Spuren „	Spuren „
Wasser	12,78 „	13,31 „	13,52 „
Asche	0,81 „	0,60 „	0,47 „

Aus den vorstehenden Zahlen ergibt es sich, daß nicht unerhebliche Mengen von Dextrin und Zucker in den Mehlen vorhanden sein können. Die Zahlen zeigen ferner nicht unerhebliche Schwankungen im Stärke- und Eiweißgehalt, welche nicht ohne Einfluß auf die Wirkung beim Appretieren bleiben können.

Seit einigen Jahren wird von einer Triester Gesellschaft ein Pflanzenkleber enthaltendes Reismehl unter dem Namen Protamol in den Handel gebracht, welches neben Reissstärke 9 % Pflanzeneiweißstoffe aufweist und 1 % Fett. Wassergehalt 9 %. Das Protamol ist vollkommen frei von Kleie und jeder mineralischen Beimischung und hat sich als Appreturmittel vielfach Eingang verschafft. Der bei 60—70° mit Wasser entstehende Kleister erteilt dem Gewebe ein steiferes Appret als Kartoffel und Weizenstärke. Auch mit Natronlauge aufgeschlossen hat das Produkt vielfach Anwendung gefunden¹⁾.

Traubenzucker, Glykose, Dextrose kommt in Form derber Stücke, welche sich leicht in Wasser lösen, wie auch in Gestalt eines Sirups (Stärkesirup, Kartoffelsirup) in den Handel.

Die Präparate werden hergestellt durch Kochen von Stärke mit verdünnten Mineralsäuren und enthalten in den meisten Fällen Achroodextrine, worauf oben schon hingewiesen wurde.

¹⁾ H. Walland, Die Verwendung des Protamols in der Textilindustrie und einige bei der Bereitung von Appreturwaren zu beachtende Winke allgemeiner Natur. Österreichische Wollen- und Leinen-Industrie 24,920. 1909.

Charakteristisch ist die leichte Vergärbarkeit der Glykoselösungen, die Fähigkeit, alkalische Kupferlösungen unter Abscheidung von rotem Kupferoxydul in der Wärme zu reduzieren und die Überführbarkeit in ein gut kristallines Phenylglukosazon bzw. Hydrazon beim Behandeln mit Phenylhydrazinchlorhydrat, worauf später noch ausführlich hingewiesen wird. Die Glykose ist, wozu auch ihre etwas hygroskopische Beschaffenheit beitragen mag, ein Entwicklungsboden für Schimmelpilze und gibt daher als wesentlicher Bestandteil eines Apprets auf Geweben häufig Gelegenheit zur Ansiedelung von Gebilden dieser Art, welche zur Entstehung von Flecken auf der Ware Veranlassung geben können. Die Fähigkeit des Zuckers, die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes nach rechts abzulenken, hat dem Körper den Namen Dextrose eingetragen.

Gummi arabicum ist ein Pflanzenexkret, welches aus der Rinde verschiedener Akazien Nordafrikas und Senegambiens ausgeschieden wird und sich langsam in kaltem, schneller in heißem Wasser zu einer stark klebenden Flüssigkeit auflöst. Der arabische Gummi besteht aus zwei Gummiarten, von welchen die eine den polarisierten Lichtstrahl nach rechts, die andere nach links ablenkt. Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure geht die erste Art in einen sirupförmigen Zucker, die zweite in Arabinose über. Der Hauptbestandteil in chemischer Beziehung ist das Arabin oder die Arabinsäure. Der Aschengehalt beträgt 2—3 %, die Asche setzt sich aus Karbonaten des Calciums und Magnesiums und auch etwas von Alkalien zusammen, die genannten Elemente sind im arabischen Gummi an Arabinsäure gebunden.

Außer den in Wasser löslichen Gummisorten hat man in neuerer Zeit die in Wasser zum großen Teile unlöslichen Pflanzenausscheidungen ähnlicher Art, wie wir sie in dem sogen. Kirsch- und Pflanzengummi kennen und als Exkrete mancher Bäume nach zufälligen Verwundungen antreffen, der Technik nutzbar zu machen gesucht. Diese Inlandgummiarten enthalten neben Arabinsäure die unlösliche Metarabinsäure. Durch Einwirkung von Dampf bei Gegenwart ganz verdünnter Salzsäure gelingt es nach einem Verfahren von J. Meyer solche Körper löslich zu machen und mit Chlor zu bleichen. Mehr als die genannten Gummiarten kommen zur Herstellung solcher Handelsprodukte ausländische Gummiarten in Betracht¹⁾.

Die in Wasser halblöslichen Ghattigummisorten und die unlöslichen indischen Gummiarten kommen auf dem afrikanischen, asiatischen und australischen Kontinent vor und lassen sich in lösliche Produkte überführen, welche als Verdickungs- und Klebemittel Anwendung finden können. Präparate dieser Art sind Patentkristallgummi, Industriegummi, Gummi Labiche. Sie kommen in festem Zustande, gelb oder

¹⁾ Vergl. Lehnes Färber-Zeitung 1897, S. 3.

bräunlichgelb aussehend in den Handel, lösen sich sehr langsam in kaltem Wasser, schneller in der Wärme und haben auf den ersten Blick viel Ähnlichkeit mit den aus Dextrin hergestellten künstlichen Gummisorten.

Tragantschleim wird durch Aufquellenlassen einer als Tragant auch Gummi Tragant bezeichneten Droge gewonnen, welche durch Umwandlung des Mark- und Markstrahlengewebes verschiedener strauchartiger Astragalusarten Südeuropas oder Asiens entsteht, als breiartige Masse ausfließt und in charakteristischen Formen erhärtet.

Mit Wasser quillt das Produkt zu einer schleim- oder gummiartigen Masse auf, welche sich mit Wasser verdünnen läßt und alsdann die für Appreturzwecke gebräuchliche Masse darbietet. Hauptbestandteile sind Bassorin, in diesem Falle auch Tragantin genannt, unlöslich in Wasser, darin jedoch in gequollenem Zustande suspendiert, sowie eine in Wasser lösliche Gummiart, die gewöhnlich als Arabin aufgefaßt wird. Die Menge derselben ist in den verschiedenen Handelspräparaten nicht die gleiche, sie kann je nach Umständen sehr bedeutend sein und soll zuweilen 50 % übersteigen. Kleine Anteile von Stärke kommen nicht in Betracht.

Gummi Tragasol ist ein seit einigen Jahren von der Gum. Tragasol Co. Lt. Hooton Chesire für Schlichte und Appreturzwecke in den Handel gebrachtes Präparat, das aus dem Samen des Johannisbrotbaumes gewonnen wird. Der gallertartige Schleim scheint in seiner Zusammensetzung mit dem Tragant einige Ähnlichkeit zu besitzen. Näheres über die Darstellungsweise findet sich im D.R.P. 189 515 Kl. 22 i.

Stocks und White führten Analysen hinsichtlich des Gehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bei Tragasol, Tragant und Carrageen aus und gelangten zu folgenden Ergebnissen:

	Tragasol	Tragant	Carrageen
C	= 43,51 %	42,33 %	30,97 %
H	= 6,23 „	5,59 „	4,83 „
O	= 48,38 „	47,85 „	44,86 „
N	= 0,39 „	0,05 „	0,97 „
Asche	= 1,49 „	4,18 „	18,37 „

Die Pflanzenschleime verschiedener Herkunft gehören zu den in der Appretur sehr häufig angewandten Materialien. Oft entstehen diese Substanzen beim Aufquellen besonderer Zellschichten der Oberhaut gewisser Samen in Wasser, oder sie bilden sich durch Quellungsprozesse von Pflanzenteilen oder ganzer Pflanzen, wie z. B. mancher Meeresalgen oder gewisser Flechten. Ebenso wie bei den Tragant- und Gummi-Tragasolaufquellungen haben wir es hier mit äußerst kolloiden Flüssigkeiten zu tun, welche unter gewissen Umständen in gelatinöse Massen übergehen und durch Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren in der Wärme in Zuckerarten übergeführt werden können. Auch unter

dem Einfluß von Gärungserregern und von Schimmelpilzen treten leicht Veränderungen und Zersetzungen ein, welche den ursprünglichen Charakter verwischen.

Zur Gewinnung der Pflanzenschleime werden die zerkleinerten Pflanzenteile mit warmem oder heißem Wasser längere Zeit behandelt, worauf man die erhaltene schleimige Flüssigkeit durch Kolieren von dem Rückstande trennt.

Samenschleime sind Leinsamen- und Flohsamenschleim, ganz selten könnte für Appreturzwecke auch Quittensamenschleim in Betracht kommen. Aus den Wurzelknollen von Orchisarten gewinnt man den Salepschleim. Das im Handel befindliche Präparat Salepith führt seinen Ursprung auf dieselbe Quelle zurück. Häufig benutzt werden die Schleime aus Carrageen, auch irländisch Moos genannt, sowie aus isländisch Moos, Agar-Agar, in neuerer Zeit auch Präparate, welche unter dem Namen Norgine im Handel sind.

Alle diese Pflanzenschleime werden als Körper angesehen, welche der Cellulose nahe verwandt sind, häufig Gemische ähnlicher Individuen darbieten und ihrer Verwandtschaft mit Cellulose entsprechend in chemischer Beziehung äußerst indifferent sind, so daß wirklich prägnante chemische Reaktionen für den größten Teil derselben nicht bestehen. In Gemischen, mit anderen Appreturmitteln, besonders mit Stärke, welche diesen Körpern chemisch gleichfalls mit am nächsten stehen dürfte, ist es daher oft recht schwierig, die Gegenwart von Pflanzenschleimen mit Sicherheit festzustellen. Der kolloiden Natur dieser Schleime ist eine Schwerfiltrierbarkeit eigen, die das Passieren des gewöhnlichen Filtrierpapieres fast unmöglich macht.

Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren entstehen zuckerartige, Fehlingsche Lösung reduzierende Körper.

Leinsamenschleim stammt aus den Samen von *Linum usitatissimum* ¹⁾, der gewöhnlichen Flachspflanze.

Flohsamenschleim ist erhältlich aus den Samen von *Plantago Psyllium* ²⁾ (Südeuropa). Der Schleim löst sich im Gegensatz zu Leinsamenschleim in Kupferoxydammoniak.

Carrageenschleim wird aus einer Seealge, *Fucus crispus*, welche an der Küste der Nordsee und des atlantischen Ozeans zu Hause ist, gewonnen. Unlöslich in Kupferoxydammoniak. Konzentrierte wässrige Lösungen werden gefällt durch Eintragen von Ammoniumsulfat und Kaliumacetat ³⁾.

¹⁾ Näheres siehe: Liebigs Annalen 51, 50, 175, 215. Journal für prakt. Chemie 95, 484. Ferner Hilger, Zur Kenntnis der Pflanzenschleime. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 36, 3197—3203.

²⁾ Liebigs Annalen 248, 143.

³⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 417; 9, 1158. Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1865, 659; 1868, 805. Hoppe-Seylers Zeitschrift für physiologische Chemie 14, 159.

Isländisch Moosschleim wird aus einer Flechte, *Cetraria Islandica*, Europa, gewonnen. Als Bestandteile kommen in Betracht das Lichenin und das Isolichenin. Das Lichenin quillt in kaltem Wasser und löst sich vollständig in heißem Wasser. Die heiße Abkochung macht daher keinen gallertartigen Eindruck. Löst sich leicht in konzentrierter Salzsäure. Durch Barytwasser, Kalkwasser oder Bleizucker tritt keine Fällung ein, wohl aber durch Bleiessig und Tannin. Durch Jod erfolgt keine Bläuung, obwohl das Lichenin der Stärke sehr nahe steht ¹⁾.

Das Isolichenin dürfte seiner schwereren Löslichkeit in Wasser halber meist nur wenig in den gewöhnlich benützten Auszügen vorhanden sein. Es wird von Jod gebläut. Durch Eisessig tritt keine Veränderung ein, während Lichenin damit eine Gallerte bildet. Lichenin löst sich in Kupferoxydammoniak, Isolichenin nicht ²⁾.

Agar-Agar ist eine aus *Gigartina spinosa*, einer Alge der ostindischen Meere, bereitete Gallerte. Dieselbe enthält als Hauptbestandteil die Gelose, einen in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, wässerigen Alkalien und in verdünnten Säuren unlöslichen Körper. Die Lösung in siedendem Wasser erstarrt beim Erkalten gallertig, dagegen nicht in säurehaltigem Wasser ³⁾.

Salepschleim entsteht beim Übergießen der gepulverten Knollen von *Orchis mascula*, *O. morio* und *O. militaris* ⁴⁾.

Norgine ist ein aus Meeresalgen gewonnenes Produkt, vermutlich aus in Wasser kolloid löslichen Salzen bestimmter organischer Säuren unbekannter Zusammensetzung bestehend, welche vielfach als Tangsäuren bezeichnet werden. Charakteristisch ist die Leichtigkeit, mit welcher die wässrige Schleimaufquellung sowohl durch Essigsäure als auch durch andere verdünnte Säuren, namentlich durch Mineralsäuren, auch durch Schwermetallsalze zum Gelatinieren gebracht werden kann. Es bietet sich so ein Weg, diesen Körper von Stärke und anderen Appreturmitteln, auch von anderen Pflanzenschleimen zu unterscheiden. In Kupferoxydammoniak tritt keine oder nur unvollständige Lösung ein.

Präparate aus Seetang werden neuerdings als Ersatz für Leder und Knochenleim hergestellt. Z. B. werden 500 g Seetang in Wasser gebracht, dem etwas Alaun zugesetzt ist. Man läßt quellen und gießt das Wasser ab. Nun wird die Masse bis zur völligen Auflösung gekocht. Man koliert, fügt 10 g 50 %-ige Essigsäure hinzu und 20 g Tannin.

¹⁾ Liebigs Annalen 55, 165. Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1847/1848, 831; Monatshefte für Chemie 8, 453. Errera, Dissertation. Brüssel 1882, S. 18.

²⁾ Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1873, 848.

³⁾ Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1859, 562; 1880, 1010. Journal für praktische Chemie (2), 30, 375.

⁴⁾ Liebigs Annalen 249, 251. Journal für praktische Chemie 95, 494. Hoppe-Seylers Zeitschrift für physiologische Chemie 14, 161. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 36, 3197—3203.

Nach erfolgter Lösung erwärmt man noch einige Zeit. Die Bildung des Präparates beruht auf der Tatsache, daß durch Einwirkung von schwachen Säuren auf die mit Tannin verbundene Tängsäure ein klebefähiges Produkt entsteht (D.R.P. 222 513).

Norgine-Tragant ist ein nahe verwandtes Produkt, dessen wässrige Aufquellung jedoch im Gegensatz zu Norgineschleim mit einer Mischung aus Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure (Reagens nach Adamkiewicz) keine Ausscheidung gallertartiger Natur erleidet. Auch ist für Norgine die Bildung eines teilweise krystallinen Barytsalzes beim Fällen der Schleimaufquellung mit Barytwasser charakteristisch.

Die vorstehende kurze Übersicht über die in der Appretur am häufigsten angewandten Körper mit einer chemischen Zusammensetzung, welche derjenigen der Cellulose nahe verwandt ist, soll nicht geschlossen werden, ohne einen Blick auf die Cellulose selbst zu werfen, welche zwar als solche in ihrem ursprünglichen, dem Pflanzenreiche entnommenen Zustande für Appreturzwecke nicht zur Verwendung kommt, wohl aber in Gestalt von Abkömmlingen, wie z. B. von Nitrocellulose, Viskose, Kupferoxydamoniakcellulose, auch wohl in ganz seltenen Fällen als Celluloseacetat. Schließlich ist das Versehen von Geweben mit Celluloidüberzügen, wie es bei der Herstellung von Pegamoidwaren¹⁾ vorgenommen wird, auch ein Appreturprozeß. Die Erzeugung von Glanz auf baumwollenen Garnen und Geweben gründet sich auf ein Appreturverfahren, bei welchem die Cellulose unter dem Einfluß chemischer Substanzen physikalische und chemische Änderungen erleidet, wie dies z. B. für die Merzerisation der Baumwolle zutrifft. Auch die Herstellung von Kunstseide ist ein Prozeß, welcher zur Gewinnung glänzender Cellulosefäden führt, also gleichfalls der Erzeugung seiden-glänzender Gewebe dient, der Bildung von Glanzeffekten, welche die Appreturtechnik durch eine große Reihe verschiedenartiger Verfahren anstrebt.

Die Cellulose²⁾ oder der Zellstoff macht einen Hauptbestandteil des Pflanzenkörpers aus. Die jugendlichen Zellen besitzen eine Hülle aus fast reiner Cellulose $(C_6H_{10}O_5)_x$, welche im Alter durch Einlagerungen von Holzsubstanz (Lignin) und von stickstoffhaltigen Produkten Veränderungen erfährt. Die wichtigsten Faserstoffe des Pflanzenreiches, die Baumwolle, Flachs, Ramie, Hanf, bestehen mehr oder weniger aus fast reiner Cellulose.

Da die Cellulose für verschiedene Industrien ein unentbehrliches Ausgangsmaterial geworden ist, so für die Kunstseiden-, Papier-, Cellu-

¹⁾ Unter Celluloid versteht man eine Mischung von Kampher mit Nitrocellulose. Die in der Hitze hergestellte, nach dem Erkalten starre Masse, welche sich leicht formen und färben läßt, findet in der Industrie vielseitige Anwendung.

²⁾ Eine Übersicht des gegenwärtigen Standes der Cellulosechemie findet sich in dem Werk von Karl G. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose, Berlin, 1910.

loid-Industrie etc., so ist ihre Gewinnung aus Hölzern mit Hilfe des Sulfitcelluloseprozesses eine technisch wichtige Operation geworden. Dieselbe besteht in einer Behandlung des zerkleinerten Holzes mit Calciumbisulfidlauge unter Druck, wobei die Einlagerungen entweder gelöst oder zerstört werden und in die Ablaugen, die Sulfitcelluloselaugen, gelangen, auf welche wir weiter unten noch zu sprechen kommen.

Zur Verarbeitung auf Cellulose kommen außer den Hölzern der Coniferen auch Laubhölzer und schließlich auch Stroh, namentlich Weizen- und Roggenstroh, auch Haferstroh.

Die reine Cellulose, deren chemische Konstitution uns ebenso wie die Molekulargröße noch unbekannt ist und deren Zusammensetzung durch die Formel $(C_6H_{10}O_5)_x$ ausgedrückt wird, ist ein amorpher weißer Körper, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich dagegen in Kupferoxydammoniakflüssigkeit (Schweizers Reagens), auch in konzentrierter Chlorzinklösung.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure oder von Chlorkalklösung, sowie von vielen anderen Oxydationsmitteln entsteht Oxycellulose, während die Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, event. unter nachträglichem Erhitzen, zur Bildung von Hydrocellulose führt. Zu unterscheiden ist ferner zwischen Hydrocellulosen und Hydratcellulosen. Läßt man starke Alkalien auf Baumwolle oder Cellulose einwirken, so findet zunächst eine Bindung von Alkali statt. Die entstehende Alkaliverbindung wird jedoch durch Wasser wieder zersetzt unter Rücklassung eines Cellulosehydrates. Als Hydratcellulosen bezeichnet man Abkömmlinge der Baumwollcellulose, welche ihrer Elementarzusammensetzung nach nicht oder nicht wesentlich von der Baumwollcellulose abweichen, wie diese kein Reduktionsvermögen besitzen, sich aber durch stärker ausgeprägte hygroskopische Eigenschaften auszeichnen¹⁾. Außer der vorstehend angegebenen Bildungsweise von Hydratcellulosen gibt es noch verschiedene andere Möglichkeiten, welche zu dem gleichen Ziele führen, z. B. Einwirkung von Salzlösungen, Abscheidung aus Lösungsmitteln, aus Estern u. a.

Die meisten Hydratcellulosen sind durch die Eigentümlichkeit ausgezeichnet, die nach der Behandlung mit Chlorzinkjod eingetretene Blauschwarzfärbung auch nach dem Übergießen mit Wasser längere Zeit beizubehalten, eine Tatsache, die sich als Reaktion zur Erkennung mercerisierter Baumwolle bewährt hat²⁾.

Hydrocellulosen zeigen sich dagegen nicht imstande die anfangs mit Chlorzinkjod entstehende Blauschwarzfärbung unter Wasser festzuhalten, sie entfärben sich ebenso wie die Cellulose in kurzer Zeit.

¹⁾ Schwalbe, Die Chemie der Cellulose. Berlin, 1910, S. 160.

²⁾ H. Lange, Lehn's Färber-Zeitung 1903, 368.

Die Hydrocellulosen sind bedeutend weniger hygroskopisch als Baumwollcellulose oder als die Hydratcellulose. Ihre Bildung ist mit einer beträchtlichen Festigkeitsabnahme verbunden.

Die Cellulose, die Hydro-, Hydrat- und Oxycellulosen unterscheiden sich voneinander durch ihr Reduktionsvermögen beim Behandeln mit Fehlingscher Lösung in der Wärme. Cellulosen und Hydratcellulosen zeigen kein oder ganz geringes Reduktionsvermögen. Hydrocellulosen reduzieren deutlich. Oxycellulosen besitzen ein starkes Reduktionsvermögen.

Die auf 100 gr. trockener Cellulose berechnete Menge metallischen Kupfers, welche ausgeschieden wird, bezeichnet man als Kupferzahl ¹⁾).

Cellulosen und Hydratcellulosen werden nur wenig durch basische Farbstoffe angefärbt, ebenso Hydrocellulosen.

Oxycellulose absorbiert basische Farbstoffe in höherem Maße als die übrigen Celluloseabkömmlinge. Beim Erwärmen mit wässriger Kalilauge tritt Gelbfärbung auf. Mit sehr konzentrierten Alkalien tritt mehr oder weniger Lösung ein, durch Salzsäure wird die Lösung farblos, es scheidet sich ein weißer Niederschlag aus. Auf die Fähigkeit der Oxycellulose Fehlingsche Lösung zu reduzieren, wurde oben bereits hingewiesen.

Mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung wird beim Zusammenbringen mit Oxycellulose allmählich wieder gerötet. Durch Chlorzinkjodlösung entsteht schneller als bei gewöhnlicher Cellulose Blaufärbung.

Durch geeignete Behandlung von Cellulose mit einem Gemisch von Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure erhält man Nitrate der Cellulose (Nitrocellulose). Je nach der Intensität der Einwirkung entsteht das in Ätheralkohol unlösliche Hexanitrat, welches als Explosivmittel Schießbaumwolle Verwendung findet, oder das in Alkohol-äther gut lösliche Tetranitrat, welches das Ausgangsprodukt für die Darstellung der Nitrokunstseiden (Chardonnetkunstseiden) darbietet und mit Kampher zusammen auf Celluloid verarbeitet wird ²⁾).

Unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cellulose bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure erhält man Essigsäureester der Cellulose, Acetylcellulose ³⁾), welche in Chloroform, Aceton, teilweise auch in Alkohol etc. löslich sind und in der Kunstseidenindustrie versuchsweise Verwendung finden, auch ganz vereinzelt in der Technik der Appretur zur Erzeugung von seidenglänzenden Effekten auf Geweben unter Mitverwendung von Glimmerpulver ⁴⁾).

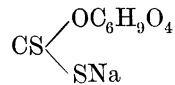
¹⁾ Schwalbe, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 40, 1347. 1907.

²⁾ Über Nitrocellulose siehe Zeitschrift für angewandte Chemie 1899, 441 ff.; 1901, 482 ff.; 1903, 507, 537, 561; 1908, 732.

³⁾ W. Doht, Neuere Arbeiten über Acetylcellulose. Zeitschrift für angewandte Chemie 20, 743.

⁴⁾ Deutsches Reichs-Patent 169 782 und 175 664.

Durch Einwirkung von konzentrierter Natronlauge auf Cellulose entsteht die oben schon kurz erwähnte Alkalicellulose. Bringt man dieselbe in geschlossenem Gefäße mit Schwefelkohlenstoff zusammen, so tritt eine Reaktion ein, welche zur Bildung einer zähen, flüssigen homogenen Masse, der Viskose, führt. Chemisch wird die Viskose als Alkalicellulosexanthogenat von der Formel



aufgefaßt. Das Produkt läßt sich von Zersetzungs- und Nebenprodukten bis zu einem gewissen Grade reinigen, löst sich in wässrigen Alkalien und wird durch Mineralsäuren oder durch starkes Erhitzen unter Bildung von Cellulosehydraten zersetzt.

Viskose ist das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der nach ihr benannten Kunstseide, der Viskosekunstseide, findet aber zuweilen auch Anwendung in der Appretur zum Überziehen von Geweben, auf welchen das aus ihr abgeschiedene Cellulosehydrat eine dauerhafte Abscheidung bildet. Wird gewöhnlicher Baumwollstoff mit Viskoselösung appretiert, dann gedämpft und gewaschen, so erhält man einen sehr fest haftenden Appret. In ähnlicher Weise soll die Viskose auch schon zum Schlichten der Garne Verwendung gefunden haben. Die Anwendung scheint indessen nur vereinzelt stattgefunden zu haben. Die Verwendung ist wohl meist in Verbindung mit anderen Körpern, die durch Klebung festgehalten werden sollten, vorsichtiggangen, namentlich ab und zu bei der Herstellung wasserdichter Stoffe z. B. in Verbindung mit Korkpulver, oder auch mit Zinkweiß, Kaolin etc. Auch hat man Versuche gemacht die Viskose auf den Geweben selbst aus dem Material derselben, zu erzeugen. Die Stoffe werden zu diesem Zwecke in gespanntem Zustande in Ätzalkalien eingetaucht, die überschüssige Lauge entfernt, das Gewebe der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff ausgesetzt und danach die auf der Faser entstandene Viskose unter Bildung von Cellulosehydrat durch Dämpfen und Waschen zersetzt ¹⁾.

Die Ablaugen, welche bei der Gewinnung von Cellulose aus Holz nach dem oben schon kurz erwähnten Sulfitverfahren entstehen, sind neuerdings nicht selten als Zusatz zu Appreturmassen verwendet worden, auch haben sie in Verbindung mit anderen Substanzen versuchsweise zur Gewinnung von Klebemitteln gedient. So hat man z. B. aus den von Gerbsäuren und von schwefliger Säure befreiten Laugen durch Vermischen mit Protein oder Leimsubstanzen ein Klebemittel gewonnen, auch durch Verbindung mit unter Druck aufgeschlossenen Keratinsubstanzen. Ein Präparat letzterer Art führt den Namen Gerbleim.

¹⁾ Aykroid und Kraiss, Amerikanisches Patent 657 849. Über Viskose siehe B. M. Margosches, Die Viskose, ihre Herstellung, Eigenschaften und Anwendung. Leipzig, 1906.

Auch das Dextron ist ein aus Sulfitcelluloseablaugen mit Magnesiumsulfat gewonnener Körper.

Die Darstellung von Sulfitcellulose erfolgt entweder durch langsames Kochen nach Mitscherlich oder durch schnelles Kochen nach Ritter-Kellner; die Laugen, die man nach dem ersten Verfahren erhält, sind dunkelgelb, fast klar, die nach dem letztgenannten Prozesse gewonnenen laubbraun und trüb. Beide ergeben etwas über 9 % Trockensubstanz. Besonders charakteristisch ist das starke Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung, eine Erscheinung, die nicht allein durch den Gehalt von schwefliger Säure bedingt wird, sondern sowohl durch die Ligninsubstanzen, als auch durch Zuckerarten, welche den Kohlehydraten des Holzes entstammen. Neben Zuckerarten wurde in der Lauge auch Furfurol nachgewiesen, mehr in der Ritter-Kellner- als in der Mitscherlich-Lauge.

In der Ritter-Kellner-Lauge wurden 1,47 % Gesamtzucker gefunden ¹⁾, darunter:

Pentosen	=	0,41 %
Mannose	=	0,48 „
Fruktose	=	0,25 „
Galaktose	=	0,01 „
Dextrose	=	Spuren

Die Kenntnis der im einzelnen in der Lauge enthaltenen Stoffe ist noch ziemlich lückenhaft ²⁾.

Verlassen wir das Gebiet der Cellulose und der derselben nahestehenden Stoffe und wenden uns einer anderen Klasse von Klebmitteln zu, so verdienen die dem Tierreiche entnommenen stickstoffreichen Körper Leim und Eiweißsubstanzen ihrer Wichtigkeit halber unsere vollste Beachtung.

Durch Auskochen des sog. Knochenknorpels Ossein ³⁾ mit Wasser erhält man den Knochenleim, das Glutin. Der Körper quillt in kaltem Wasser stark auf und löst sich in kochendem Wasser. Durch fortgesetztes Kochen verliert der Leim die Eigenschaft in der Kälte zu gelatinieren. Durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure, Essigsäure oder Oxalsäure zur heißen Leimlösung verliert dieselbe gleichfalls die Fähigkeit zu gelatinieren, verliert aber nicht an Klebkraft. Man benützt solche Zusätze zur Herstellung von flüssigem Leim. Charakteristisch ist die Fällbarkeit der wässrigen Lösung durch Gerbsäuren, nicht aber durch Ferrozyankalium und Essigsäure. Durch Phosphorwolframsäure oder Metaphosphorsäure tritt gleichfalls Fällung ein.

¹⁾ Hugo Krause, Beiträge zur Chemie der Sulfitcelluloseablauge. Chemische Industrie 29, 217 ff. 1906.

²⁾ Über Spritgewinnung aus den Ablaugen der Zellstoffabrikation siehe Karl G. Schwalbe, Zeitschrift für angewandte Chemie 23, 1537.

³⁾ Behandelt man Knochen mit verdünnter Salzsäure, so lösen sich die mineralischen Bestandteile (Calciumphosphat etc.) auf und es hinterbleibt das organische Grundgewebe Ossein.

Von dem Knochenleim unterscheidet man den Haut- oder Lederleim, welcher aus den Hautabfällen der Gerbereien gewonnen wird. Derselbe enthält ebenfalls Glutin. Dem Glutin kommt ein geringer Prozentsatz an Schwefel zu.

Knorpelleim, Chondrin findet sich speziell in den Knorpeln des Kehlkopfes, der Rippen und Gelenke und kann durch geeignete Behandlung mit Wasser gewonnen werden. Der Körper quillt gleichfalls in kaltem Wasser auf, löst sich aber schwer in heißem Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Milchsäure, Essigsäure und kleine Mengen von Mineralsäuren gefällt. Der Niederschlag löst sich in Alkalien. Durch anhaltendes Einleiten von Kohlendioxyd wird eine Chondrinlösung völlig ausgefällt.

Gelatine enthält chemisch dieselben Bestandteile wie Leim. Für ihre Fabrikation dienen die am besten geeigneten, reinsten Materialien wie Kalbsfüße, Stirnzapfen der Rinder. Durch Reinigungs- und Bleichprozesse erzielt man ein gelbes bis farbloses Produkt.

Die Schwimmblase einiger Fische des schwarzen und kaspischen Meeres, auch aus der Ost- und Nordsee — von Accipenserarten — dient zur Herstellung eines klebenden Leimes, welcher gleichfalls seiner Hauptmasse nach aus Glutin besteht, daneben aber auch andere Stoffe enthält (Osmazom). Das Präparat ist unter dem Namen Hausenblase im Handel.

Mit dem Namen Eiweißkörper faßt man eine größere Reihe von Substanzen zusammen, welche nie fehlende Bestandteile des Tier- und Pflanzenreiches sind. Als Bestandteile sind zu nennen: Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, einige enthalten außerdem auch Phosphor.

Die Eiweißkörper lassen sich einteilen in:

1. Einfache Eiweißkörper. 2. Zusammengesetzte Eiweißkörper. Erstere sind meist in Wasser löslich, durch Chlornatrium allein ohne Säurezusatz nicht fällbar und gerinnen bei 70—75°. Man rechnet zu dieser Gruppe das Eiereiweiß und das Serumalbumin des Blutes. Es sind die in der Appretur und in der Druckerei hauptsächlich verwendeten Eiweißstoffe. Hierher gehört auch das in den Pflanzen vorkommende Phytoalbumin, welches wir oben schon als löslichen Bestandteil des Pflanzenklebers kennen gelernt haben. Unlöslich aus der Gruppe der einfachen Eiweißkörper sind in Wasser: Globulin¹⁾, Fibrinogen, Paraglobulin, Phytoglobulin. Für die Zwecke der Appretur kommen dieselben mit Ausnahme des Phytoglobulins, des Pflanzenklebers, nicht in Betracht.

Zu den zusammengesetzten Eiweißkörpern (Nukleoalbuminen) gehören die Kaseine, welche in der Milch vorkommen, in Wasser unlöslich sind, ebenso in Kochsalzlösung, sich dagegen in verdünnter Salzsäure

¹⁾ Globulin in der Linse des Auges, Fibrinogen und Paraglobulin im Blut, Myosin in den Muskeln.

und Kaliumkarbonatlösung, Ätzalkalien und Ammoniak auflösen. Kasein wird aus den alkalischen Lösungen durch Ansäuern mit Mineralsäuren wieder ausgefällt. Das gleiche Verhalten wie das tierische Kasein zeigen auch die unlöslichen Bestandteile des Pflanzenklebers, sie lösen sich in Alkalien und fallen durch Ansäuern wieder aus.

Alkalische Eiweißlösungen werden beim Sieden nicht zum Gerinnen gebracht, neutrale Lösungen gerinnen nur teilweise. Um die Koagulation herbeizuführen, gibt man zu der neutralisierten Probe etwas Säure hinzu und erhitzt zum Sieden. Bei Anwendung von Essigsäure bedarf es meist nur weniger Tropfen, wenn vor dem Zusatz jedes neuen Tropfens zum Sieden erhitzt wird. Durch Neutralsalze wie Chlornatrium, Glaubersalz, entsteht, wenn dieselben bis zur Sättigung in die mit Essigsäure oder Salzsäure angesäuerte Lösung eingetragen werden, vollständige Fällung.

Abgesehen von den in Wasser unlöslichen, in Alkalien löslichen Kaseinen, können sämtliche Eiweißkörper unter Austritt von Stickstoff, ev. auch unter Austritt von Schwefel, in eine Modifikation übergehen, welche als Alkalialbuminat bezeichnet wird.

Beim Behandeln von Eiweiß mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure oder beim Digerieren einer 1 bis 2 Teile Salzsäure pro Mille enthaltenden Eiweißlösung in der Wärme, entstehen Acidalbuminate. Dieselben sind fast unlöslich in Wasser und verdünnter Kochsalzlösung, lösen sich indessen sehr leicht in Wasser nach Zusatz einer kleinen Menge Säure oder Alkali. Solche der Neutralisation möglichst nahe gebrachten Lösungen gerinnen nicht beim Sieden, durch völlige Neutralisation tritt indessen wieder Fällung ein.

Bei der hydrolytischen Zersetzung des Eiweißes durch Säuren oder Alkalien, sowie bei der Fäulnis derselben, bilden sich zuweilen Verbindungen, welche mit dem Namen Albumosen bezeichnet werden. Dieselben gerinnen beim Sieden nicht. Die wässrige Lösung wird bei Zimmertemperatur von Salpetersäure, auch von Essigsäure und Ferrocyankalium gefällt. Die Niederschläge verschwinden wieder beim Erwärmen und stellen sich beim Abkühlen wieder ein. Im übrigen geben die Albumosen sämtliche Eiweißreaktionen. Durch Ammoniumsulfat werden die Albumosen ebenso wie auch die Eiweißkörper aus ihrer Lösung ausgefällt¹⁾.

Solche offenbar zu der Gruppe der Albumosen gehörenden Eiweißkörper lassen sich nicht allzu selten in Albumin enthaltenden Appreturmassen beobachten, wo sie offenbar durch Zersetzungen entstanden sind. Durch Fällen mit Ammonsulfat erreicht man ihre Abscheidung.

Bromwasser reagiert sowohl mit Lösungen von Leim als auch mit Albumoselösungen unter Bildung von Niederschlägen. Unterschiede sind jedoch vorhanden. 1 ccm Bromwasser gibt mit 10 ccm einer 10 %igen Gelatinelösung eine bleibende Trübung und Gelbfärbung. Eine

¹⁾ Vergl. Hammarsten, Lehrbuch der physiologischen Chemie. Wiesbaden, 1907.

10 %-ige Albumoselösung erzeugt im Moment des Einträufelns einen Niederschlag, der beim Umschütteln verschwindet. Beim Erhitzen gibt die Leimlösung Brom ab, die Albumoselösung hingegen nicht, auch nicht nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure. Bei Zusatz von 2 ccm Bromwasser ergibt die Albumoselösung nur eine Trübung, welche, beim Erwärmen auf 60° im Wasser, wieder verschwindet. Die trübe Leimlösung wird erst nach längerem oder stärkerem Erhitzen unter Abgabe von Brom klar. Bei stärkerem Erhitzen gibt indessen auch die Albumoselösung Brom ab. Beim Stehen der bis zur Klärung erhitzten Lösungen wird die Leimlösung gelb, die Albumoselösung farblos¹⁾.

Allgemeine Charakteristik der Fette, fettähnlicher Körper und Harze und ihre wichtigsten physikalischen und chemischen Bestimmungsmethoden.

Unter Fetten versteht man im Tier und Pflanzenreiche verbreitete Körper, welche in Wasser unlöslich, in Äther, Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, leicht löslich sind, auf Papier einen durchsichtigen Fleck erzeugen und in der Kälte fest, häufig kristallinisch werden. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach sind die Fette als Ester der Fettsäuren mit Glycerin zu betrachten. Sie bilden daher das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Glycerins. Derartige Ester, neutrale Verbindungen, führen die Bezeichnung „Neutralfette“, im Gegensatz zu den „freien Fettsäuren“, welche nicht mit Glycerin verbunden sind. Die Neutralfette werden durch Erwärmen mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge verseift, d. h. unter Freiwerden von Glycerin in in Wasser lösliches fettsaures Alkali (Seife) übergeführt. Ebenso bilden auch die freien Fettsäuren beim Behandeln mit Alkalien Seifen.

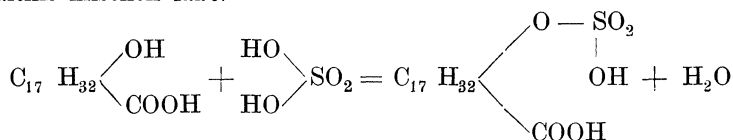
Man unterscheidet nach der Konsistenz der Fette bei gewöhnlicher Temperatur: Feste Fette, z. B. Talg, Stearin, Palmitin; halbfeste Fette wie Schmalz, Palmöl, Palmkernöl, Kokosöl; flüssige Fette (Öle) z. B. Olivenöl, Ricinusöl, Leinöl, Rüböl, Baumwoll-samenöl etc.

Die wichtigsten Fettsäureester sind:

- das Triolein $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$
Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$
- „ Tripalmitin $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$
Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$
- „ Tristearin $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$
Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$
- „ Triricinolein $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_3)_3$
Ricinolsäure $C_{18}H_{34}O_3$
und andere.

¹⁾ Zeitschrift für angewandte Chemie 22, 115.

Die Ricinusölsäure oder Ricinolsäure ist eine Oxyfettsäure und bildet als Triglycerid den Hauptbestandteil des Ricinusöles, welches unter den Fetten eine wichtige Rolle im Hinblick auf die Appreturtechnik einnimmt. Von besonderer Bedeutung ist seine Umwandlung in Türkischrotöl¹⁾ oder in das Appreturöl unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure. Dadurch erreicht man nach vorausgegangener Spaltung des Neutralfettes in freie Fettsäure und Glycerin eine Veresterung der Oxyfettsäure mit der Schwefelsäure, es entsteht die Ricinolschwefelsäure, eine Verbindung, welche sich mit Wasser in jedem Verhältnis mischen läßt.



Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird die Verbindung wieder in freie Fettsäure und Schwefelsäure gespalten. Die Türkischrotöle bzw. Appreturöle enthalten außer diesem meist an Natrium oder Ammonium gebundenen Ester, der auch Sulfoleat genannt wird, gleichfalls an Alkalien gebundene Rizinolsäure oder deren Polymerisationsprodukte, sowie unverändert gebliebenes Neutralfett.

Neutralisiert man die nach der Einwirkung der Schwefelsäure und Entfernung des Überschusses derselben erhaltenen Öle mit Natronlauge oder Ammoniak soweit, daß beim Vermischen mit Wasser eine gleichmäßige und dauernde Emulsion entsteht, so erhält man die sauren Appretur- oder Türkischrotöle, während man durch völlige Neutralisation die neutralen Öle erhält. Alle diese Produkte haben den Vorteil einer hervorragenden Emulgierbarkeit mit Wasser, sie bieten ein äußerst iniges Gemisch von Fetten mit Seifen dar, wie es anderweitig in solch gleichmäßiger und dauernd haltbarer Mischung nur schwierig erreichbar ist und garantieren daher für Appreturzwecke zum Geschmeidigmachen der Waren ganz hervorragende Vorteile. Diese Umstände haben die technische Darstellung solcher Sulfoleate in großem Umfange veranlaßt und sie werden dem Markte in verschiedenen Formen geboten, teils in flüssigem, teils in halbfestem seifenartigem Zustande, wie beispielsweise das sog. Monopolöl die Türkonöle, die Monopulseife und die Isoseife.

Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Ölsäure erhält man gesättigte Oysäuren, bzw. deren Veresterungsprodukte mit Schwefelsäure, solche aus Olivenöl und anderen Ölen gewonnenen Produkte befinden sich, in ihrer Wirkung den Türkischrotölen ähnlich, auf dem Markte²⁾.

¹⁾ Über Türkischrotöle siehe W. Herbig: Textilöle in dem Handbuch der Technologie der Fette und Öle von Gustav Hefter, Bd. III, Julius Springer, Berlin, 1910.

²⁾ Siehe auch Schmitz und Toenges, Deutsches Reichs-Patent 60 579 und 64 073.

In chemischer und auch in physikalischer Beziehung stehen den Fetten die Wachsarten nahe. Für Appreturzwecke kommt besonders das gelbe, seltener das weiße Bienenwachs in Betracht. Dasselbe ist chemisch betrachtet ein Gemisch aus Cerotinsäure und aus Palmitinsäure-Melissylester (Myricin). Daneben finden sich kleinere Mengen von Kohlenwasserstoffen der Äthanreihe mit hohem Kohlenstoffgehalt, sowie noch geringere Mengen freier Melissinsäure, von Melissylalkohol, Cerylalkohol und eines Alkohols unbekannter Zusammensetzung.

Bei der Behandlung mit alkoholischem Kali tritt wie bei den Fettkörpern Verseifung ein, jedoch mit der Einschränkung, daß der Verseifungsprozeß langsamer von statten geht und sich nicht auf die vorstehend angeführten Anteile von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen erstreckt. Die Wachsarten fühlen sich im allgemeinen nicht fettig an, wie die Fette, sie sind bei gewöhnlicher Temperatur meist hart und spröde, beim Erwärmen klebrig.

Körper, welche mit zu den Wachsarten gerechnet werden und dem Tierreiche entstammen, sind ferner Walrat und das sehr wichtige Wollfett. Das erstere findet sich in dem Trane des Potwals, ist weiß, kristallinisch und besteht seiner Hauptmasse nach aus Palmitinsäure-Cerylester. Das Wollfett bietet ein von den Hautdrüsen des Schafes abgesondertes, die Wolle durchtränkendes Produkt dar, welches derselben entweder durch einen Waschprozeß oder durch Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln entzogen werden kann. Die zuerst erhaltenen dunkelgefärbten und übelriechenden Rohfette werden einem Reinigungsprozesse unterworfen. Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht das Wollfett aus Fettsäureestern einwertiger Alkohole, aus freien Fettsäuren und freien Alkoholen. Aus dieser prinzipiell den Wachsarten analogen Verbindungsform datiert die Zuteilung zu den Wachsen. Von Fettsäuren kommen Palmitinsäure, Cerotinsäure als die wichtigsten, weniger Ölsäure und Stearinsäure, Capronsäure, Buttersäure, Isovaleriansäure in Frage, unter den Alkoholen sind die wichtigsten Cholesterin und Isocholesterin sowie Cerylalkohol. Das Rohwollfett ist eine schmierige Masse von unangenehmen Geruch und von brauner Farbe, ausgezeichnet durch große Wasseraufnahmefähigkeit.

Ein Pflanzenwachs ist das Carnaubawachs, welches sich auf der Unterseite der Blätter einer in Brasilien einheimischen Pflanze der Wachspalme, *Coripha cerifera* als pulverige Masse abscheidet und im wesentlichen aus Cerotinsäure-Myrikylester, aus freier Cerotinsäure und aus Myrikylalkohol besteht. Auch hier sind noch kleinere Anteile anderer Fettsäuren, Alkohole und von Kohlenwasserstoffen zugegen. Der Körper ist schwer verseifbar.

Der als Japanwachs bezeichnete Körper ist chemisch kein Wachs, sondern ein Fett und besteht hauptsächlich aus Palmitinsäureglycerinester.

In neuerer Zeit kommt unter der Bezeichnung Montanwachs ab und zu für Appreturzwecke ein Produkt zur Verwendung, welches

ein Abkömmling der Braunkohlenteerindustrie ist. Man gewinnt das Montanwachs durch Schweelen der Braunkohle mit überhitztem Wasserdampf oder durch Extrahieren des Bitumens der Kohle mit Lösungsmitteln und nachfolgendes Destillieren des Extrahierten mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum. Durch nochmalige Reinigung erhält man eine gelbliche bis gelblichbraune harte Masse, die bei 77—80° C schmilzt und nach Untersuchungen von Hell aus einer einbasischen Säure $C_{29}H_{58}O_2$ Geocerinsäure und einem Alkohol vom Schmelzpunkte 60° besteht. Beide dürften verestert die Hauptmasse des Montanwachses ausmachen ¹⁾.

Außer den Fetten und Wachsarten finden zu Appreturzwecken Körper Verwendung, welche den Fetten physikalisch nahe stehen, bei oberflächlicher Betrachtung von ihnen oft nicht sofort unterschieden werden können und entweder in Mischung mit Fetten, oder für sich allein, technisch zum Gebrauch kommen.

Es sind dies zunächst das Paraffin und die Mineralöle, welche chemisch als Kohlenwasserstoffverbindungen zu betrachten sind und sich durch ihre Unverseifbarkeit (Unveränderlichkeit beim Erwärmen mit alkoholischer Kali- und Natronlauge) strenge von den Fetten unterscheiden. Festes Paraffin wird namentlich aus den Produkten der trockenen Destillation von bituminösen Braunkohlen dargestellt, während die halbflüssigen und flüssigen Paraffine (Vaseline, Mineralöle) als hochsiedende bei mehr als 300° siedende Anteile des Rohpetroleums zu betrachten sind, teilweise aber auch wieder Destillate des Braunkohlenteeres darstellen. Deutsches Vaseline wird durch Auflösen von Paraffin oder Ceresin (gebleichtem Erdwachs, einem natürlich vorkommenden Gemisch hochmolekularer Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe) in farblosem Paraffinöl, einem Destillat des Braunkohlenteeres, gewonnen. Auch die Paraffine sind in Wasser unlöslich, dagegen gut löslich in Äther und Petroläther, teilweise auch in Alkohol.

Unter Teerölen, welche zu Imprägnierungszwecken Verwendung finden können, versteht man die bei der Destillation des Steinkohlenteeres erhaltenen Schweröle, welche die von 240—350° siedenden Anteile umfassen und durch Behandlung mit Natronlauge von Phenolen befreit sind. Schweröle finden zuweilen auch Verwendung als Zusätze zu Schmierölen und zu Firnissen. Seiner Abstammung entsprechend besteht das Teeröl aus Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe und ist daher ebenso wie die Paraffine unverseifbar.

Die Teeröle lösen sich in Dimethylsulfat bei gewöhnlicher Temperatur, während sich die Mineralöle (Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe) unter diesen Umständen nicht auflösen.

Unter Harzöl versteht man eine bei der Destillation von Kolophonium entstehende Flüssigkeit. Durch nochmalige Destillation läßt sich dieselbe in zwei Fraktionen zerlegen, in den zuerst übergehenden

¹⁾ Vergl. Ed. Gräfe, Die Braunkohlenteer-Industrie. Halle, 1906.

ätherisch riechenden Harzspiritus und in das dickflüssige und fluoreszierende Harzöl. Hauptsächlich das letztere kommt wieder für Imprägnierungszwecke oder als Zusatz zu Mineralölen oder Ölen in Betracht. Bestandteile sind Harzsäuren und andere sauerstoffhaltige Körper, von welchen kleinere Anteile verseifbar sind.

Wie aus dem Vorausgehenden hervorgehen dürfte, lassen sich die Fettkörper und fettähnlichen Körper ihrem Verhalten zu Alkalien entsprechend in zwei Gruppen einteilen, in solche, welche durch Kochen mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge in Seife überführbar sind, die sich dann in destilliertem Wasser lösen und in solche, welche sich gegen alkoholische Kali- oder Natronlauge indifferent verhalten. Das unter diesen Umständen Lösliche ist „Das Verseifbare“, das Unlösliche „Das Unverseifbare“.

Indessen enthalten auch die im obigen Sinne als verseifbar geltenden Fette in ganz geringfügigem Maße kleine Anteile, welche sich nicht mit Alkalien verseifen lassen. Die in Betracht kommenden Quantitäten sind für gewöhnlich so gering, daß sie der Beobachtung bei den gewöhnlichen Verseifungsreaktionen zu entgehen pflegen und auch meist nicht berücksichtigt zu werden brauchen. Aus größeren Mengen eines Fettes lassen sie sich jedoch, wie später noch gezeigt werden soll, isolieren und da ihre Bestandteile in Pflanzen und Tierfetten verschieden sind, so kann ihre Abscheidung und nähere Prüfung einen Schluß ermöglichen, ob bei einer Analyse ein dem Pflanzen- oder Tierreiche entnommenes Fett zu berücksichtigen ist.

Das Unverseifbare in den Pflanzenfetten besteht zum größten Teile aus Phytosterin, das Unverseifbare der tierischen Fette aus Cholesterin.

Phytosterin und Cholesterin, zwei isomere Körper von der Formel $C_{26}H_{44}O$ sind beide aromatische Alkohole. Über ihr chemisches Verhalten sind einige Angaben in dem Abschnitt über die Vorprüfungen bei der Untersuchung von Fettkörpern eingeschaltet.

Die für die Zwecke der Appretur in unverseiftem oder auch in verseiftem Zustande zur Anwendung gelangenden Fette und Wachsarten sind die nachfolgenden:

- | | |
|-------------------------------|------------------------------|
| 1. Feste und halbfeste Fette: | 2. Öle: |
| Talg (Rinder- und Hammeltalg) | Olivenöl |
| Schweinefett | Ricinusöl |
| Stearin | Leinöl |
| Pferdefett | Sesamöl |
| Knochenfett | Rüböl |
| Japanalg (Japanwachs) | Kottonöl (Baumwollsamensöl)- |
| Chinesischer Talg | Mandelöl |
| Palmöl | Mohnöl |
| Palmkernöl | Hanföl |
| Kokosöl | Olein |
| | Ochsenklauenöl. |

Wachsarten:

Bienenwachs, Walrat, Lanolin (Wollfett)

Carnaubawachs

Montanwachs.

Von unverseifbaren fettähnlichen Produkten finden Anwendung: Paraffin, Ozokerit, Ceresin, gelbe Vaseline, deutsches weißes Vaseline, Paraffinöle, Mineralöle im weiteren Sinne, Harzöle, Teeröle.

Die **gebräuchlichen Seifen** bestehen aus fettsaurem Natrium oder fettsaurem Kalium. Natronseifen sind im allgemeinen hart, während Kaliseifen eine weiche Beschaffenheit besitzen und daher auch als Schmierseifen bezeichnet werden. Unter den Natronseifen unterscheidet man Kernseifen und Leimseifen. Erstere sind durch Aussalzen mit Kochsalz von der glycerinhaltigen wässerigen Lauge getrennt. Leimseifen bestehen dagegen aus dem erstarrten Seifenleim, aus der nach beendigtem Verseifungsprozesse beim Erkalten festgewordenen Reaktionsmasse, sie enthalten das Glycerin und das im Überschuß angewandte Ätznatron. Besonders geeignete Fette für Leimseifen bilden Kokosfett und Palmkernöl. Beide Fette sind dadurch ausgezeichnet, daß sich die aus ihnen gewonnenen Seifen nicht aussalzen lassen. Im übrigen sind die Leimseifen fest und lassen sich gut mit Zusätzen, sog. Füllmaterialien in Verbindung bringen. Als Beimengungen dienen Wasserglas, Borax, Pottasche, Soda etc. Auch Stärke und Dextrin findet man nicht selten als Zusatz bei solchen Seifen, wie auch bei Schmierseifen.

Als Fette sind an der Gewinnung der technischen Seifen namentlich Olivenöl, Baumwollsamensöl, Rüböl, Talg, Palmöl, für besondere Fälle Ricinusöl, seltener Leinöl beteiligt. Daneben erscheinen in Appretur- und Schlichtemitteln auch solche Seifen, welche mehr oder weniger hervorragend Stearinsäure oder Gemische von Stearinsäure und Palmitinsäure enthalten. Außerdem kommen zu Appreturzwecken harzsaure Alkalien, sog. Harzseifen, namentlich in Mischung mit gewöhnlichen Seifen zur Verwendung, welche sich in vieler Beziehung den fettsauren Alkalien ähnlich verhalten. Auch ihre Lösungen schäumen meistens beim Schütteln und scheiden ebenso wie die eigentlichen Seifen bei Zusatz konzentrierter Laugen oder von Kochsalz, die Seife in Klumpen ab, wenn die Ausfällung bei den Harzseifen auch nicht in dem Maße eine vollständige ist, wie bei den normalen Fettsäureseifen. Beide Arten von Verbindungen haben weiter gemeinsam, daß sie durch Zusatz stärkerer Säuren, z. B. der Mineralsäuren, unter Abscheidung der freien Fett- bzw. Harzsäuren zersetzt werden.

Die Herstellung der Seifen im großen erfolgt entweder durch Behandlung der Neutralfette mit Natron- oder Kalilauge in der Hitze, teilweise auch nach vorausgegangener Spaltung der Glyceride mit Hilfe von Fermenten, oder durch Neutralisation von freien Fettsäuren mit Alkalikarbonaten oder gleichfalls mit ätzenden Alkalien.

Durch Zusatz von Kochsalz zu dem nach Beendigung des Verseifungsprozesses erhaltenen Seifenleim werden die Seifen in Gestalt krümliger dicker Massen ausgeschieden, man trennt in Seifenkern und Unterlauge. Aus dem Seifenkern erhält man durch das Klarsieden (Wasserverdampfung) die Kernseife.

Während sich die fettsauren Alkalien in Wasser in der Kälte oder in der Wärme mehr oder weniger auflösen, sind Verbindungen der Fettsäuren mit den alkalischen Erden bekannt, welche durch ihre Unlöslichkeit in Wasser charakterisiert sind, die Kalk- und Magnesiumseifen, zuweilen auch die Barytseifen. Sie entstehen durch Einwirkung der löslichen Salze der alkalischen Erden und des Magnesiums auf Seifenlösungen und kommen ihrer Unlöslichkeit halber, von Ausnahmen abgesehen, als solche direkt in der Regel nicht zur Anwendung, sondern werden da, wo sie Verwendung finden, meist auf oder in der Faser durch Zusammenwirken der Komponenten erzeugt. Nach dem neuen Verfahren von Agostini erreicht man besonders gute Resultate dadurch, daß man freie Fettsäuren und Neutralfette mit Metalloxyden in den für die Bildung unlöslicher Metallseifen notwendigen Mengen zusammengibt und diese Mischung nun auf Gewebe, ev. auch auf Papier überträgt. Bei nachfolgendem scharfem Trocknen tritt die chemische Verbindung zwischen Metalloxyden und Fetten ein ¹⁾.

Im Anschluß an die Darlegungen über Fette und fettähnliche Körper sind noch die Harze zu erwähnen, welche als Zusätze zum Steifen, zum Imprägnieren, auch zuweilen zur Vermehrung von Glanz Anwendung finden können und die oben schon vorübergehend erwähnt wurden.

Harze sind Pflanzensekrete von amorpher Beschaffenheit, klebrig und schmelzbar oder hart und spröde, mit rußender Flamme brennbar und in Wasser unlöslich. Im Gegensatz zu den Fetten erzeugen die Harze auf Papier keinen Fettfleck, sind aber im allgemeinen durch starke Alkalien in seifenähnliche Verbindungen, die Harzseifen, überführbar. (Siehe oben.) In den meisten Fällen handelt es sich um keine einheitlichen Produkte, sondern um Gemische verschiedener Körper.

Mit dem Ausdruck Balsam bezeichnet man meist dickflüssige Lösungen von Harzen in ätherischen Ölen, welche die Harze häufig in sehr feiner Suspension enthalten.

Gummiharze endlich sind Mischungen von gummiartigen Körpern mit Harzen, welche an Wasser kleine Anteile abgeben. Die Gummiharze spielen in der Appretur so gut wie keine Rolle. Unter den Balsamen dürfte ausnahmsweise auf Terpentin Rücksicht zu nehmen sein.

¹⁾ Französisches Patent 361772 von Ed. Agostini. Siehe auch F. Erban: Über ein neues Appreturverfahren auf Grund der Erzeugung von wasserunlöslichen Metallseifeniederschlägen in und auf der Faser. Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie 12, 754.

Als Hauptbestandteile der Harze sind festgestellt:

Harzester (Resine) oder deren Spaltungsprodukte, Harzsäuren (Resinolsäuren), Resene (indifferente Körper unbekannter Zugehörigkeit). Die Mehrzahl der Harze sind Esterharze. Von Harzen finden hauptsächlich Verwendung: Fichtenharz, Kolophonium, Schellack, seltener Kopal, Dammar, Elemi, Mastix, Sandarak, Bernstein ¹⁾.

Außergewöhnlich, in besonderen Fällen, finden für die Zwecke des Wasserdichtmachens und zu Imprägnierungszwecken Kautschuk, Steinkohlenteer, Holzteer und Asphalt Verwendung.

Mit dem Namen Kautschuk werden die in festen Zustand übergeführten Milchsäfte von Pflanzen aus den Familien der Euphorbiaceen, Apocynen und Asklepiadeen, z. B. von *Kickxia elastica*, *Ficus elastica*, besonders *Hevea brasiliensis* bezeichnet. Letztere Pflanze liefert den sog. Parakautschuk von besonders guter Qualität. Am meisten Kautschuk liefert Südamerika, in zweiter Linie steht Afrika ²⁾. Der gereinigte Rohkautschuk löst sich in Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff, auch in Benzol und Toluol. Für Appreturzwecke befinden sich zähflüssige homogene Mischungen von Kautschuk mit Benzol oder einem der genannten Lösungsmittel im Handel. Allen Kautschuksorten ist ein gewisser Grad von Elastizität gemeinsam, ebenso eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse, sowie die absolut wasserabstossende Wirkung, die zur Verwendung bei der Ausrüstung von Geweben, zur Erzeugung wasserdichter Überzüge, geführt hat. Durch Einverleibung kleiner Mengen von Schwefel wächst die Elastizität, während größere Mengen Schwefel eine Härtung herbeiführen. Durch diesen sog. Vulkanisierungsprozeß erhält man im ersten Falle den Weichgummi, im zweiten den Hartgummi. Die Schwefelverbindungen des Kautschuks sind in den genannten Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich.

Der Steinkohlenteer, eines der Hauptprodukte bei der trockenen Destillation der Steinkohle, bietet ein Gemisch von äußerst mannigfacher Zusammensetzung dar. Hauptbestandteile sind neben Kohlenstoff Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, außerdem Phenole ³⁾. Der größte Anteil des Steinkohlenteers besteht aus dickflüssigem, nicht unzersetzt destillierbarem Asphalt oder Pech, einem Gemisch einer Unzahl der verschiedensten Körper.

Im Holzteere ⁴⁾ finden sich Kohlenwasserstoffe der Paraffin- und Benzolreihe, Phenole, Kreosot etc. Holzteer wird seiner konser-

¹⁾ Näheres über Harze siehe K. Dieterich, Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze. Julius Springer, Berlin.

²⁾ Vergl. Henriques, Der Kautschuk und seine Quellen. Dresden, 1899. Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Bd. III, 221, Julius Springer, Berlin, 1900.

³⁾ Näheres siehe Schulz, Chemie des Steinkohlenteeres.

⁴⁾ Über die trockene Destillation des Holzes siehe: M. Klar, Technologie der Holzverkohlungen. Julius Springer, Berlin, 1910.

vierenden Natur halber vielfach zum Imprägnieren von Tauen, auch für Segeltuch, Dachpappe verwendet. Für den letzteren Zweck kommt noch mehr der Steinkohlenteer in Betracht. Durch Destillation gewinnt man wie bei dem Steinkohlenteere Teeröle. Das Birkenteeröl dient zum Appretieren von russischem Juchtenleder.

Als Asphalt bezeichnet man sowohl die in der Natur vorkommenden, durch Sauerstoffaufnahme verharzten Erdölrückstände, wie auch die harten Pechrückstände, die bei der Teerdestillation zurückbleiben. Auch aus dem Braunkohlenteere, speziell bei der Destillation des Kreosotöles erhält man als tiefschwarze, spröde Masse Asphalt, der als Zusatz zu Naturasphalt, zur Herstellung von Dachpappen und zu Imprägnierungszwecken dient. Asphalt ist in Benzol mehr oder weniger löslich.

Physikalische Methoden zur Unterscheidung der Fettkörper etc.

Während es im allgemeinen unschwer gelingt, in einem für Appreturzwecke gebräuchlichen Produkte die Gegenwart von festen und flüssigen Körpern, von Paraffin, Mineralölen und Harzen als solcher überhaupt nachzuweisen, ist die Aufgabe, die einzelnen so aufgefundenen Körper, oder zur Untersuchung direkt vorliegende Fette und Öle etc. ihrer Natur und Herkunft nach speziell zu unterscheiden und genau zu bestimmen, meist eine recht schwierige und oft umständliche, zumal es sich häufig um Gemische zu handeln pflegt.

Die folgenden physikalischen Hilfsmethoden finden zu diesem Zwecke besonders Anwendung:

Bestimmung des spezifischen Gewichtes, Schmelz- und Erstarrungspunkt des Fettes, Schmelz- und Erstarrungspunkt der daraus abgeschiedenen Fettsäuren, Feststellung der Löslichkeitsverhältnisse ¹⁾.

Von chemischen Bestimmungsmethoden seien hier anschließend erwähnt die Verseifungszahl, Jodzahl, bei Ölen auch die Acetylzahl und schließlich die qualitativen Reaktionen (siehe Vorprüfungen).

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Fette geschieht unter den verschiedenen Methoden, welche angegeben sind, am einfachsten durch Messung mit einem kleinen, entsprechende Skala tragenden Aräometer, welches man in das in einem Reagensglas befindliche, im Dampfe des kochenden Wasserbades geschmolzene Fett einhängt. Das Reagensgläschen bleibt am besten während der Dauer der Operation im Wasserbade mit Hilfe einer Stativklammer eingespannt. Man bestimmt auf diese Weise das spezifische Gewicht des Fettes bei 100°

¹⁾ Bezüglich der übrigen physikalischen Methoden zur Unterscheidung der Fette siehe Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. Julius Springer, Berlin. 1908, S. 55.

gegen Wasser von 15° C. Einfacher gestaltet sich die Feststellung des spezifischen Gewichtes bei fetten Ölen, auch bei Mineralölen, welche mit Hilfe eines einfachen Piknometers oder auch eines Aräometers wie bei anderen Flüssigkeiten vorgenommen wird ¹⁾.

Spezifische Gewichte der festen Fette, Öle und Wachsarten ²⁾.

Feste Fette:

Rindertalg	0,860 —0,8626	Spezifische Gewichte bei 98 bis 100° C bezogen auf Wasser von 15° Celsius
Hammeltalg	0,858 —0,860	
Schweinefett	0,8608—0,8614	
Palmöl	0,8586—0,8600	
Palmkernöl	0,867 —0,873	
Kokosöl	0,863 —0,8736	
Pferdefett	0,798 —0,861	
Japantalg	0,873 —0,8755	
Chinesischer Talg	0,8600	
Stearin des Handels	0,8305	

2. Öle:

Olivenöl	0,917	Spezifische Gewichte bei 15° Celsius
Ricinusöl	0,9611 — 0,9736	
Sesamöl	0,921 —0,924	
Rüböl	0,9112—0,9175	
Kottonöl (Baumwollsamensöl)	0,922 —0,930	
Mandelöl	0,914 — 0,920	
Leinöl	0,9224—0,9475	
Mohnöl	0,924 —0,937	
Hanföl	0,925 —0,931	
Ochsenklauenöl	0,914 —0,919	
Knochenfett	0,914 —0,916	

3. Wachsarten:

Bienenwachs	0,818—0,822	Spezifische Gewichte bei 98 bis 100° C bezogen auf Wasser von 15° Celsius
Carnaubawachs	0,8422	
Walrat	0,8086	
Wollfett	0,9017	
Ceresin	0,7530	

Die Feststellung des Schmelz- und Erstarrungspunktes von Fetten und Fettsäuren ist ein sehr wichtiges Hilfsmittel zur Unterscheidung dieser Körper. Auch hier sind verschiedene Methoden im Gebrauche,

¹⁾ Näheres darüber siehe Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. Julius Springer, Berlin. 1908, S. 71 ff.

²⁾ Nach Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. 1908.

von welchen die nachfolgenden hervorgehoben seien. Dabei bleibt zu berücksichtigen, daß es sich sehr häufig nicht um einheitliche Körper handelt, sondern vielfach um Fettgemische, die nicht gleichzeitig, sondern innerhalb gewisser Temperaturabstände zum Schmelzen kommen. Man kann als Endpunkt des Schmelzens denjenigen Temperaturgrad annehmen, bei welchem das Fett eben durchsichtig geworden ist, soweit nicht durch Anwendung besonderer Methoden andere Gesichtspunkte in Betracht kommen. Bei Schmelzpunktsbestimmungen im Kapillarröhrchen läßt sich die eben eingetretene Durchsichtigkeit als Maßstab für beendetes Schmelzen, die Bildung eines deutlichen Meniskus als Beginn des Schmelzens betrachten. Die Bestimmung der Schmelzpunkte der aus Neutralfetten abgeschiedenen Fettsäuren gibt in der Regel schärfere und genauere Zahlen, als sie bei den ersteren erhalten zu werden pflegen.

a) Schmelzpunktsbestimmung fester Fette und von Fettsäuren.

Nach der Methode von Pohl ermittelt man die Temperatur, bei welcher der Fettkörper flüssig wird, in der Weise, daß man zunächst das Quecksilbergefäß des Thermometers einen Augenblick in das etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzte Fett eintaucht, wodurch beim Herausnehmen des Thermometers ein dünner Überzug über die Kugel gebildet wird.

Nun läßt man längere Zeit, am besten einen Tag liegen und befestigt dann mit Hilfe eines Korkstopfens in einem Reagensgläschen, so daß das mit Fett überzogene Ende des Thermometers etwa 1 cm vom Boden entfernt bleibt. Die kleine Vorrichtung wird nun mit Hilfe einer Klammer etwa 2 cm über einer dünnen Asbestplatte festgespannt, diese mit dem Bunsenbrenner erwärmt und der Temperaturgrad am Thermometer abgelesen, bei welchem sich der erste Tropfen geschmolzenen Fettes am Quecksilbergefäße zeigt ¹⁾.

Genauer ist die Schmelzpunktsbestimmung im Kapillarröhrchen, d. h. in einem dünnwandigen, engen Glasröhrchen von etwa 2—3 mm Weite und 3—4 cm Länge, wie man sich mehrere aus einer dünnen, gewöhnlichen Glasröhre über dem Gebläse leicht anfertigen kann.

Ein derartiges oben und unten offenes Kapillarröhrchen taucht man in das geschmolzene, von Feuchtigkeit freie, wenn nötig filtrierte Fett und saugt je nach Länge des Quecksilberbehälters des Thermometers, welches zur Bestimmung benutzt werden soll, eine 1—1,5 cm lange Fettschicht ein, schmilzt über dem Bunsenbrenner das eine Ende zu und läßt das so beschickte Röhrchen mindestens einen Tag lang an einem kühlen Orte liegen.

¹⁾ Siehe auch den Apparat von Ubbelohde, *Zeitschr. f. angewandte Chemie*, 1905. S. 1220.

Diese letztere Vorsichtsmaßregel ist deshalb nötig, weil die Fette nach dem Verflüssigen erst nach längerer Zeit ihren normalen Schmelzpunkt wieder erlangen. Das Kapillarröhrchen wird nun mit Hilfe eines kleinen Gummiringes, welchen man sich leicht aus einem Stückchen Gummischlauch schneiden kann, derart am Thermometer befestigt, daß Quecksilberbehälter und Fettschicht sich möglichst gegenüberliegen. Das Thermometer, welches so mit dem Schmelzpunktsröhrchen verbunden ist, wird nun mit Hilfe eines durchbohrten Korkes und einer Klammer über einem kleineren Becherglase, welches zu zwei Drittel mit Glycerin, eventuell auch mit Wasser gefüllt ist, festgehalten, so daß das Ende etwa 1 cm vom Boden des Glases entfernt bleibt und sich zugleich mit der größeren Hälfte des Kapillarröhrchens mehrere Centimeter unter dem Spiegel der Flüssigkeit befindet. Das offene Ende des Letzteren muß in die Luft ragen. Mit einer etwas eingedrehten Bunsenflamme erhitzt man das auf einer Asbestplatte stehende Becherglas, wobei man durch Auf- und Niederbewegen eines Glasrührers für gleichmäßige Temperaturverteilung in der Flüssigkeit sorgt. Im Augenblicke, in welchem das Fettsäulchen in der Kapillarröhre klar und durchsichtig geworden ist, liest man am Thermometer ab und notiert diesen Punkt als Schmelzpunkt. Diese Methode zeigt das Ende des Schmelzens an und gibt im allgemeinen etwas höhere Werte wie die vorige.

Statt des Becherglases mit der Rührvorrichtung dienen auch besondere Schmelzpunktsbestimmungsapparate, in welche das Thermometer nebst Kapillarröhrchen eingesetzt werden kann. Es findet seinen Platz in einem unten geschlossenen, mit Luft gefüllten reagensglasähnlichen Glasrohre, das gleichmäßig von einer hochsiedenden Flüssigkeit, meistens von konzentrierter Schwefelsäure umgeben ist. (Apparat von Olberg, Repertorium der analytischen Chemie 1886, 95 und von Roth, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1886, 19, 1970.)

Geeignet zur Bestimmung des Schmelzpunktes halbfester Fette ist schließlich die Methode, nach welcher man das Fett etwa 3—4 cm hoch in ein Reagensglas einfüllt, ein durch Kork nicht luftdicht befestigtes Thermometer bis in das Fett führt, das Ganze etwa einen Tag stehen läßt, und dann in ein Becherglas mit Wasser einspannt. Beim langsamen Erwärmen des letzteren beobachtet man die Temperatur, bei welcher das Schmelzen stattfindet.

b) Die Bestimmung des Erstarrungspunktes.

Die Ergebnisse, welche die Bestimmung der Erstarrungspunkte liefern, sind in stände, die aus den Schmelzpunkten abgeleiteten Schlüsse wesentlich zu unterstützen.

Soweit es sich um bei gewöhnlicher Temperatur feste Fette handelt, kommen der Unregelmäßigkeiten wegen, welche viele dieser Körper beim Erstarren zeigen, fast nur die freien, in reinem Zustande abge-

schiedenen Fettsäuren in Betracht. Beim Abkühlen derselben sinkt die Temperatur zunächst bis zu einem gewissen Grade, bleibt sodann häufig einige Zeit konstant und sinkt dann weiter. Während des Konstantbleibens findet die Erstarrung statt. Bei den meisten Triglyceriden jedoch fällt die Temperatur bei Beginn des Erstarrens, steigt bis zu einem Maximum, dem Erstarrungspunkt, bei welchem sie bis zum völligen Erstarren stehen bleibt, um dann wieder zu sinken.

α) Erstarrungspunkte fester Fette oder von Fettsäuren fester Fette: Ein Reagensglas von mittlerer Weite wird etwa zu zwei Dritteln mit dem Fettkörper gefüllt und dann vorsichtig über der Flamme des Brenners erwärmt, bis der größere Teil des Reagensglasinhaltes geschmolzen ist, dann nimmt man die Flamme weg und rührt mit einem Glasstabe unter zeitweiliger Unterstützung durch die Flamme um, bis alles verflüssigt ist. Am besten wird nun das Reagensglas mit Hilfe eines Korkes in ein feststehendes weißes Pulverglas eingesetzt, in das Reagensglas ein Thermometer eingesenkt, dessen einzelne Grade für sehr genaue Bestimmungen zweckmäßig noch einmal in $\frac{1}{5}$ Grade geteilt sind. Das Quecksilbergefäß des Thermometers soll sich etwa in der Mitte des geschmolzenen Fettes befinden. Beginnt eben das Festwerden der geschmolzenen Masse an den Wandungen des Glases, so rührt man mit dem Thermometer um und notiert in kleinen Zwischenräumen die abgelesenen Temperaturgrade. Die anfangs wenig sinkende Temperatur steigt sehr bald wieder auf ein gewisses Maximum, bei welchem sie auch kurze Zeit stehen zu bleiben pflegt. Diesen Temperaturgrad bezeichnet man als Erstarrungspunkt. Wenn die Temperatur nach vorausgegangenem Sinken nicht wieder steigt, aber während des Sinkens kurze Zeit konstant bleibt, so entnimmt man den Erstarrungspunkt der während des Sinkens eingetretenen kurzen Konstanz.

Zur Abscheidung der freien Fettsäuren aus Neutralfetten wird ein größeres Quantum derselben zunächst verseift. Man löst etwa 5 g Ätzkali in möglichst wenig destilliertem Wasser, gibt das Fett, ca. 6—8 g, und etwa 50—100 ccm Alkohol hinzu, worauf am Rückflußkühler auf der Asbestplatte etwa eine halbe bis eine Stunde lang gekocht wird. Nun gibt man 50—75 ccm Wasser hinzu, läßt abkühlen und schüttelt auf dem Schütteltrichter mit 50 oder etwas mehr Kubikzentimetern Petroläthers durch. Nachdem sich beide Flüssigkeiten, der Petroläther und die alkoholische Seifenlösung beim Stehen getrennt haben, läßt man die letztere vom Petroläther ablaufen, verjagt den Alkohol und die kleine Menge Petroläther, welche dabei sein kann, auf dem Wasserbade durch Erwärmen in offener Schale und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Erstarren die Fettsäuren beim Erkalten, so hebt man sie von der sauren Flüssigkeit ab und schmilzt sie ein- bis zweimal in Wasser, zwecks Befreiung von Salzsäure, um. Der von Mineralsäure freie Kuchen wird mit Fließpapier abgetrocknet und im Luftbade durch vorsichtiges Erhitzen bei 80—95° völlig entwässert. Alsdann kann die

Bestimmung des Erstarrungs- und Schmelzpunktes vorgenommen werden.

Beim Erkalten nicht fest werdende Fettsäuren sammelt man am besten auf einem vorher gut genässten Filter und wäscht sie auf diesem bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit heißem Wasser aus. Sie werden dann gleichfalls im Luftbade unter vorsichtigem Erhitzen entwässert, eventuell durch Filtration mit Hilfe eines trockenen Filters im mäßig warmen Luftbade von kleinen Anteilen Flüssigkeit befreit.

β) *Erstarrungspunkte von Ölen oder flüssigen Fettsäuren*¹⁾: Man bringt in ein Reagensglas, so daß dieses etwa 3—4 cm hoch angefüllt ist und setzt wie bei der vorigen Bestimmung ein Thermometer ein, welches man, um ihm mehr Halt zu geben, mit Hilfe eines durchbohrten Korkstopfens in der Mündung des Gläschens befestigt. Damit der Kork nicht luftdicht abschließt, versieht man ihn an der Seite mit einer Rinne.

Zweckmäßig verwendet man ein Thermometer, dessen Skala erst oberhalb des Stopfens beginnt, weil dadurch die bequeme Ablesung bedeutend erleichtert wird. Das Reagensglas wird samt Thermometer in ein weithalsiges Glas eingesetzt und vorteilhaft darin mit Hilfe eines durchbohrten Korkstopfens lose befestigt, der Raum um das Reagensglas ist mit einer Kältemischung zu beschicken, aus welcher man das Glas von Zeit zu Zeit zur Beobachtung für wenige Augenblicke herausnimmt. Als Erstarrungspunkt notiert man diejenige Temperatur, bei welcher das Öl bei umgekehrtem Reagensglase eben nicht mehr fließt. Die Bestimmung des Erstarrungspunktes von aus Ölen abgeschiedenen, bei gewöhnlicher Temperatur festen Fettsäuren wird wie bei den aus festen Fetten abgeschiedenen Fettsäuren vorgenommen. Zur Feststellung von Erstarrungspunkten, welche über 0° liegen, kommt man ohne Kältemischung zum Ziele, wenn man den unteren Teil des Reagenszylinders einfach mit Watte umwickelt, welche dann mit Äther befeuchtet wird, durch dessen Verdunstung die nötige Abkühlung erreicht wird. Sind Temperaturen erheblich unter 0° nötig, so bedient man sich vorteilhaft einer Mischung aus 100 Teilen kleingestoßenem Eis oder Schnee mit 33 Teilen Kochsalz, womit man bis auf — 21° C gelangen kann²⁾. Wird der Zusatz von Kochsalz wesentlich verringert, so erhält man zwischen 0 und — 21° schwankende Temperaturen. Steht Eis nicht zur Verfügung, so kann man sich auch folgender Mischungen zur Erzeugung von Kältegraden bedienen:

5 Teile Chlorammonium, 5 Teile Salpeter, 8 Teile Glaubersalz, 16 Teile Wasser. Die Temperatur sinkt auf — 20° C. 25 Teile

¹⁾ Über die Bestimmung des Kältepunktes von Schmierölen vergl. Holde, Untersuchung der Mineral- und Schmieröle, Julius Springer, Berlin. 1910.

²⁾ 100 Teile Eis + 52 Teile Ammoniumnitrat + 55 Teile Natriumnitrat = — 25,8° C; 100 Teile Eis + 13 Teile Chlorammonium + 37,5 Teile Natriumnitrat = — 30,7° C; 100 Teile Eis + 143 Teile kristallisiertes Chlorcalcium = — 50° C.

Chlorammonium in 100 Teilen destilliertem Wasser. Temperatur — 15°.

Im nachfolgenden ist eine kurze Zusammenstellung von Schmelz- und Erstarrungspunkten der Fettsäuren wichtiger Fette und Öle, sowie von Fetten und Ölen selbst und anschließend daran von Wachsarten und Paraffin gegeben, welche dem Werke von Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten entnommen und bei der Unterscheidung und Bestimmung der bei der Appreturanalyse aufgefundenen Fettkörper etc. zugrunde zu legen ist. Die Schmelz- und Erstarrungspunkte der freien Fettsäuren fester und flüssiger Fette sind zur Beurteilung der Fette geeigneter, als diejenigen der Neutralfette.

Schmelz- und Erstarrungspunkte von festen und halb-
festen Fetten:

	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
Rindertalg	42—49° C	27—38° C
Hammeltalg	44—51° C	32—41° C
Schweinefett	36—48° C	26—32° C
Pferdefett	15—39° C	20—30° C
Pferdemarkfett	35—39° C	20—24° C
Pferdekammfett	34—35° C	30° C
Pferdenierenfett	39° C	22° C
Knochenfett	21—22° C	15—17° C
Palmöl	30—43° C	—
Palmkernöl	23—30° C	20,5—24° C
Kokosöl	20—28° C	14—23° C
Japantalg	50—54,5° C	45,5—53° C
Chinesischer Talg	36,4—52,5° C	27—37,7° C
Stearin	71,6° C	70° C

Schmelz- und Erstarrungspunkte der aus festen und
halbfesten Fetten gewonnenen Fettsäuren:

	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
Rindertalg	43—47° C	39,3—46,6° C
Hammeltalg	45—54° C	41—49,8° C
Schweinefett	35—47° C	34—39,6° C
Pferdefett	36—42° C	25—37,7° C
Pferdemarkfett	33,5—44° C	34—36° C
Pferdekammfett	41—42° C	32—33° C
Pferdenierenfett	36—37° C	30—30,5° C
Knochenfett	30° (Lewkowitsch)	—
Palmöl	47—50° C	39—49,2° C
Palmkernöl	20,7—28,5° C	24,6° C
Kokosöl	24—27° C	16—23° C

	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
Japantalg	51—54,5° C	45,5—46° C
Chinesischer Talg	39—57° C	34—53° C
Stearinsäure des Handels	{ 56,2—56,6 56—56,4	{ 55,8 55,7 } nach Rüdorf
Reine Stearinsäure	69,32° C	69,3° C

Erstarrungspunkte von Ölen:

Olivenöl trübt sich bei + 2° C und setzt bei — 6° C ca. $\frac{1}{3}$ Stearin ab.	
Ricinusöl	— 10 bis — 18° C
Sesamöl	— 4 „ — 6° C
Rüböl	0 „ — 10° C
Kottonöl (Baumwollsamensöl)	0 „ — 1° C
Mandelöl	— 10 „ — 21,5° C
Leinöl	— 16 „ — 27° C
Mohnöl	— 17 „ — 19° C
Hanföl	— 27° C
Ochsenklauenöl	0 bis + 10° C

Schmelz- und Erstarrungspunkte von Fettsäuren aus Ölen:

	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
Olivenöl	21,6—31° C	17—27° C
Ricinusöl	13° C	3° C
Sesamöl	23—32° C	18,5—28,5° C
Rüböl	17—22° C	12,2—18,5° C
Kottonöl (Baumwollsamensöl)	34—43° C	30,5—40,0° C
Mandelöl	13—14° C	5—11,8° C
Leinöl	13—24° C	13,3—20,6° C
Mohnöl	20—21° C	15,4—16,5° C
Hanföl	17—19° C	14,0—16,0° C
Ochsenklauenöl	28,5—30,8° C	16,0—26,5° C
Walfischtran	14—27° C	22,9—23,9° C

Nach Bach füllt man die Fettsäuren in ein enges Reagensglas, läßt sie unter Abkühlung erstarren und erwärmt dann in einem mit Wasser gefüllten Becherglase, in welches man das Röhrchen einspannt, über kleiner Flamme, während man mit einem Thermometer vorsichtig umrührt. Derjenige Punkt, bei welchem der Inhalt des Gläschens eben vollständig klar geworden ist, wird als Schmelzpunkt angenommen und derjenige, bei welchem sich bei nun folgendem Abkühlen um den Quecksilberbehälter des Thermometers Wolken zu bilden beginnen, als Erstarrungspunkt notiert.

Schmelz- und Erstarrungspunkte von Wachsorten
und von Paraffin etc.

	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
Bienenwachs	61,5—64,4 ev. bis 70° C	59,5—63,4° C
Carnaubawachs	83—91° C	80—87° C
Walrat	42—49° C	43,4—48° C
Wollfett	35,5—42,5° C	37,5—40° C
Chinesisches Wachs	81,5—83° C	80,5—81° C
Paraffin	} 38—82° C	{ Die Hartparaffine des Handels schmelzen im allgemeinen bei 56 bis 65° C. Die Weichparaffine niedriger.
Ceresin		
Montanwachs	77—80° C (Gräfe)	
Cholesterin	148,5° C	} Lewkowitsch Laboratoriumsbuch für die Fett- und Ölindustrie
Alkohole des Bienenwachses	75—76° C	
Alkohole d. Carnaubawachses	85° C	

Das Verhalten von festen Fetten oder von Ölen gegen Lösungsmittel kann mit zu ihrer Unterscheidung herangezogen werden. Von festen Fetten kommen die Fettsäuren in Betracht:

	1000 g absolutem Alkohol
Fettsäuren aus Hammeltalg	5,02 g Fettsäuren bei 10° C
„ „ Ochsentalg	6,05 „ „ „ „ „
„ „ Schweinefett	11,23 „ „ „ „ „

	100 g Benzol
Fettsäuren aus Hammeltalg	14,70 g Fettsäuren bei 12° C
„ „ Ochsentalg	15,89 „ „ „ „ „
„ „ Schweinefett	27,30 „ „ „ „ „

nach Dubois und Paddé.

Bei Ölen kann das Löslichkeitsverhältnis in absolutem Alkohol und in Eisessig Anhaltspunkte zur Erkennung gewähren.

Es lösen sich in 1000 g absolutem Alkohol bei 15° nach Girard:

Olivenöl	36 g	Sesamöl	41 g
Hanföl	53 „	Mandelöl	39 „
Leinöl	70 „	Mohnöl	47 „
Rapsöl	15 „	Kottonöl	64 „

Ricinusöl ist durch seine Löslichkeit in absolutem Alkohol in jedem Verhältnis und seine Unlöslichkeit in Petroleum und Petroläther ausgezeichnet.

Zur Unterscheidung der Öle in bezug auf ihre verschiedene Löslichkeit in Eisessig mischt man nach Valenta gleiche Volumina des Öles und von Eisessig (spezifisches Gewicht 1,0562) in einem Reagensglas gehörig durcheinander und erwärmt, wenn keine Lösung eintritt.

Es lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur, diese zu 14—20° gerechnet, vollkommen klar: Ricinusöl und Olivenkernöl.

Vollkommen oder fast vollkommen bei Temperaturen von 23° bis zum Siedepunkt des Eisessigs: Olivenöl, Kottonöl (Baumwollsamensöl), Palmöl, Palmkernöl, Sesamöl, Mandelöl, Knochenfett, Rindertalg, Kokosöl, Lebertran.

Unvollkommen lösen sich bei der Siedetemperatur des Eisessigs: Rüböl, Rapsöl¹⁾.

Ferner gelingt es nach der Methode von Crismer, welcher die kritische Lösungstemperatur einer Anzahl von Fetten, Wacharten und auch von Paraffin bestimmt hat, die Unterscheidungsmerkmale für diese Körper zu erweitern. Die Angabe von Crismer zur Ausführung der Bestimmung ist die folgende:

In ein kleines Röhrchen von 9 cm Länge und 5—6 mm Weite, welches aus einer engen Glasröhre hergestellt werden kann, bringt man einige Tropfen des zu untersuchenden Öles oder geschmolzenen Fettes mit dem doppelten Volum ca. 90 %-igen Alkohols. Man schmilzt oben zu und befestigt mit Hilfe eines Gummiringes oder mit Platindraht an einem Thermometer, spannt in ein kleines Becherglas ein, welches mit konzentrierter Schwefelsäure oder Glycerin angefüllt ist und zwar so, daß das Röhrchen mit dem Quecksilbergefaß unter die Flüssigkeit kommt. Nun wird erhitzt, bis der Trennungsmeniskus beider Flüssigkeiten eine gerade Linie bildet und dann noch etwas länger, so daß die Temperatur noch um ca. 10° steigt. Alsdann nimmt man aus dem Bade, schüttelt rasch durch, bringt in das Bad zurück und beobachtet, während man leicht erschüttert, bei welcher Temperatur eine deutliche Trübung sichtbar wird (Lewkowitsch). Die so festgestellte Temperatur ist die kritische Lösungstemperatur.

Kritische Lösungstemperaturen einiger Fette in Alkohol von 0,8195 spezifischem Gewicht bei 15,5° C.

Baumwollsamensöl	115—116°	Herlant
Sesamöl	120,5°	„
Olivenöl	123°	„
Hammelklauenöl	102°	Crismer und Motteu
Ochsenklauenöl	95°	„ „ „
Kokosnußöl	71—75°	Crismer
Carnaubawachs	154°	„
Bienenwachs	129—133°	„
Ozokerit	175° C.	
Paraffin	140—160° C.	
Terpentinöl	14° C.	

Von anderen physikalischen Methoden zur Unterscheidung der Fette kann ferner die Bestimmung des Brechungsexponenten mit Hilfe des Refraktometers wertvolle Anhaltspunkte zur Identifizierung der

¹⁾ Siehe auch Benedikt-Ulzer, 5. Auflage, S. 579 oben.

Fette geben. In dieser Beziehung sei auf die Angaben ausführlicher Lehrbücher über Fettanalysen verwiesen ¹⁾).

Chemische Methoden zur Bestimmung der Fettkörper etc.

Besonders wertvolle Methoden zur Erkennung und qualitativen Beurteilung der Fette und Wachsorten besitzen wir in den chemischen Methoden der Feststellung der Verseifungszahl, Jodzahl und Acetylzahl, welchen sich die Säurezahl als Maß für die Beurteilung eines Fettes an freien Fettsäuren anschließt.

Bei der Ausführung dieser Methoden müssen die betreffenden Fettkörper stets in einwandfreiem reinem Zustande, von Feuchtigkeit und den übrigen Beimischungen frei, zur Analyse Verwendung finden, wenn die Ergebnisse Anspruch auf Brauchbarkeit zur Beurteilung der Fette darbieten sollen. In dem Kapitel Vorprüfungen sind unter B Seite 112 und 113 Angaben über die Isolierung von Fettkörpern aus Gemischen mit anderen Substanzen zu finden. Äther- oder Petrolätherauszüge sind zunächst stets mit destilliertem Wasser mehrmals durchzuschütteln. Nach der sorgfältigen Trennung der beiden Flüssigkeitszonen mit Hilfe des Scheidetrichters wird der Ätherauszug durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Erlenmeyerkölbchen oder in ein kleines Porzellanschälchen filtriert, wobei ein erheblicher Teil der Feuchtigkeit im Filter verbleibt. Die Filtration kann eventuell nochmals in gleicher Weise wiederholt werden. Von am Boden abgeschiedenen Wassertropfchen läßt sich durch Abgießen trennen. Nach erfolgter Abdestillation des Äthers oder Petroläthers auf dem Wasserbade oder nach stattgehabter Verdampfung des Lösungsmittels werden die verbleibenden Fettrückstände zweckmäßig nochmals in Luftbade vorsichtig bei einer 90—95° nicht übersteigenden Temperatur ein bis zwei Stunden bis zur annähernden Gewichtskonstanz erhitzt.

Wenn in einem Erlenmeyer-Kölbchen befindliche Fettrückstände von kleinen Anteilen Petroläthers durch bloßes Erhitzen auf dem Wasserbade oder im Luftbade nicht zu befreien sind, so verschließt man das Kölbchen mit einem zweimal durchbohrten Stopfen, durch dessen eine Bohrung ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, nahe über dem Boden mündend, hindurchführt, während die andere Bohrung ein kurzes, rechtwinklig gebogenes Glasrohr trägt. Man erhitzt auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von 50—60° C und saugt einen mit Chlorcalcium getrockneten Luftstrom mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe durch das Kölbchen, indem man das kurze Rohr mit der letzteren verbindet. Auf diese Weise gelingt es in der Regel in kurzer Zeit die noch vorhandenen, hartnäckig anhaftenden Anteile von Petroläther zu entfernen. Am besten umgeht man diese Maßnahme durch Verwendung eines Petroläthers, welcher keine über 70—80° siedende Anteile enthält.

¹⁾ Benedikt-Ulzer, Julius Springer, Berlin. 1910, S. 569. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachsorten. Bd. 1, S. 201.

1. Die Verseifungszahl (Köttstorfersche Zahl).

Die Verseifungszahl gibt die Menge von Kaliumoxydhydrat in Milligrammen an, welche zur Verseifung von 1 g eines Fettes erforderlich ist. Zur Ausführung der Bestimmung werden in einem 200 ccm KÖlbchen etwa 2 g des gereinigten Fettes auf der chemischen Wage abgewogen, worauf man 25 ccm einer annähernd halb normalen, genau auf Titer gestellten alkoholischen Kalilauge hinzugibt und eine halbe Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt, so daß sich der Alkohol die ganze Zeit über in schwachem Sieden befindet. Ist die vollständige Verseifung eingetreten, so besitzt die Flüssigkeit ein völlig homogenes Aussehen. Abscheidungen in Gestalt von Fetttropfchen dürfen nicht vorhanden sein. Nach Zusatz von etwas Phenolphthaleinlösung titriert man den Überschuß an Alkali mit $\frac{n}{2}$ Salzsäure zurück.

Beispiel: Abgewogen 2,0010 g Fett. Alkoholische Kalilauge 25 ccm. 25 ccm alkoholische Kalilauge verbrauchen zur Absättigung 24,60 ccm $\frac{n}{2}$ Salzsäure. Nach eingetretener Verseifung wurden beim Zurücktitrieren der überschüssigen Kalilauge verbraucht 10,5 ccm $\frac{n}{2}$ Salzsäure. $24,6 - 10,5 = 14,10$; $14,10$ ccm $\frac{n}{2}$ Salzsäure $\cdot 0,028$ (KOH) = 0,3948 KOH;

$$0,3948 : 2,0010 = 0,1973 = 197,3 \text{ Milligramm}$$

$$V \cdot Z = 197,3.$$

Notwendige Lösungen:

1. Eine annähernd $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge. Man löst 30 bis 35 g festes Ätzkali in ca. 50 ccm destillierten Wassers und füllt mit 90 volumprozentigem Alkohol zum Liter auf. Die Aufbewahrung hat in gut verschlossenem Gefäße, die Verwendung erst nach mehrstündigem Stehen zu geschehen, damit sich das in der Lösung befindliche Kalium-Karbonat absetzen kann. Die Feststellung des Titers erfolgt kurz vor Gebrauch.

2. Eine $\frac{n}{2}$ Salzsäure oder eine genau auf Titer gestellte annähernd $\frac{n}{2}$ Salzsäure. Zum Einstellen derselben wählt man eine $\frac{n}{2}$ Sodalösung unter Gebrauch von Methylorange als Indikator.

Es ist darauf zu achten, daß zur Ausführung der Verseifungszahl ein völlig neutraler Alkohol verwendet wird, eventuell ist derselbe vor dem Gebrauch zu neutralisieren.

2. Die Jodzahl.

Unter der Jodzahl eines Fettes versteht man die in Prozenten Jod ausgedrückte Menge Jodchlorids, welche von dem betreffenden Fettkörper aufgenommen wurde. Die Bindung des Jods gründet sich auf die Eigenschaft der ungesättigten Fettsäuren, sowohl in freiem Zustande als auch in Form der Glyceride Jod oder Chlorjod zu addieren. Die Jodzahl stellt daher ein Maß für den Gehalt eines Fettes an ungesättigten Fettsäuren dar.

Nach Hübl¹⁾ verfährt man zur Ausführung der Bestimmung in folgender Weise: Von Ölen werden 0,15—0,4 g, von festen Fetten 0,5—1 g abgewogen und in eine mit Glasstopfen verschlossene Literflasche eingebracht. Das Abwägen geschieht zweckmäßig in einem 2—3 cm hohen Endstück eines Reagensglases, welches man zu diesem Zwecke abgesprengt und während des Wägens in ein Wägegöläschen eingestellt hat. Die Literflasche muß völlig trocken sein, sie empfängt das Fett mitsamt der Glashülle. Sobald das Analysenmaterial eingebracht ist, folgt ein Zusatz von 10—20 ccm Chloroform, um das Fett in Lösung zu führen, worauf man 25 ccm der im Anschluß erwähnten Jodlösung hinzugibt. Man verschließt mit einem Glasstopfen, schüttelt gut durch und läßt an einem dunklen Orte stehen. Sollte nach kurzer Zeit Entfärbung eintreten, so muß der Zusatz von Jodlösung (25 ccm) wiederholt werden. Man läßt alsdann 8—12 Stunden ruhig stehen. Die Flüssigkeit muß nach dieser Zeit noch stark braun gefärbt aussehen. Ist dies der Fall, so gibt man 20 ccm Jodkaliumlösung (siehe unten) hinzu und verdünnt mit 500 ccm destillierten Wassers. Bei etwaigem Auftreten eines roten Quecksilberjodidniederschlags kann zur Beseitigung desselben noch etwas Jodkaliumlösung hinzugegeben werden. Unter vorsichtigem Umschwenken setzt man nun tropfenweise aus der Bürette von einer auf Titer gestellten Natriumthiosulfatlösung hinzu, bis Gelbfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist, worauf man nach vorausgegangenem Zusatz von einigen Kubikzentimetern Stärkelösung (siehe unten) und eingetretener Blaufärbung bis zur Farblosigkeit und völligen Bindung des überschüssigen Jodes austitriert. Die wässrige Flüssigkeit und die darunter stehende Chloroformschicht müssen farblos sein. Da die Jodmenge, welche in der zugesetzten Jodlösung enthalten war, bekannt ist, so findet man nach Abzug des überschüssigen, nichtaddierten Jodquantums das Gewicht des von dem Fett wirklich aufgenommenen Jodes. Dieses in Prozenten ausgedrückt entspricht der Jodzahl des betreffenden Körpers.

Beispiel: Abgewogenes Fett = 0,4800 g.

Zugesetzt 25 ccm Jodlösung = 57,19 ccm Thiosulfatlösung. 15,45 ccm Thiosulfatlösung = 0,2 g Jod. Zum Zurücktitrieren des Jodüberschusses waren erforderlich 28,28 ccm Thiosulfat.

¹⁾ Dingl. Polytechnisches Journal 253, 281, 1884.

57,19 — 28,28 = 28,91 ccm Thiosulfatlösung

$$\frac{28,91 \cdot 0,2}{15,45} = 0,3742 \text{ Jod.}$$

0,4800 g Fett addierten demnach 0,3742 g Jod.

$$\frac{0,3742 \cdot 100}{0,4800} = 77,90 \text{ Prozent} = \text{Jodzahl.}$$

Erforderliche Lösungen:

1. Jodlösung. 25 g Jod werden in 500 ccm 96 volumprozentigen Alkohols gelöst und mit einer Lösung aus 30 g Quecksilberchlorid in 500 ccm 96 volumprozentigem Alkohol gemischt. Vor dem Gebrauche muß die Lösung 24 Stunden stehen, da der Jodgehalt besonders im Anfang großen Änderungen unterliegt. Der Titer ist jedesmal vor dem Gebrauche aufs neue festzustellen.

2. Natriumthiosulfatlösung. 24 g Natriumthiosulfat werden in 1000 ccm destillierten Wassers gelöst. Der Titer wird in folgender Weise gegen Jod festgestellt:

3,8747 g chemisch reines, völlig wasserfreies Kaliumbichromat werden genau in 1000 ccm Wasser gelöst. 10 ccm dieser Lösung machen bei Gegenwart von Salzsäure aus einer Kaliumjodidlösung genau 0,1 g Jod frei. Man gibt daher 20 ccm der Kaliumbichromatlösung in ein Becherglas, gibt 300—400 ccm destillierten Wassers und 10 ccm einer 10 %igen Jodkaliumlösung, sowie mindestens 5 bis 10 ccm konzentrierter Salzsäure hinzu. Die Flüssigkeit bräunt sich und enthält genau 0,2 g freies Jod. Man stellt nun fest, wieviel Kubikzentimeter der Natriumthiosulfatlösung zur Bindung desselben erforderlich sind, indem man die Thiosulfatlösung unter Umrühren langsam, zunächst bis zur Gelbfärbung, zutropfen läßt und alsdann nach erfolgtem Zusatz von Stärkelösung und eingetretener Blaufärbung bis zum Umschlag von Blau nach Hellgrün austitriert. Völlige Farblosigkeit wird wegen der Gegenwart von Chromchlorid nicht erreicht. Sollte die Flüssigkeit nach erfolgter Grünfärbung in wenigen Augenblicken wieder blau werden, so fehlt es an Salzsäure. Die verbrauchten Kubikzentimeter Thiosulfatlösung entsprechen 0,2 Jod.

3. Jodkaliumlösung. Lösung von chemisch reinem Jodkalium in destilliertem Wasser im Verhältnis 10 : 100.

Die Lösung muß farblos sein.

4. Stärkelösung. 1 %ige Aufkochung von Stärke in Wasser, heiß durch ein Faltenfilter filtriert.

5. Chloroform. 10 ccm werden mit 10 ccm Jodlösung versetzt und mit Thiosulfat nach mehreren Stunden zurückgemessen. Es muß ebensoviel Thiosulfatlösung verbraucht werden wie für Jodlösung allein.

Die Feststellung des Jodgehaltes der Quecksilberchlorid-Jodlösung handhabt man am besten in der Weise, daß man 10 ccm der Lösung

mit 10 ccm Jodkaliumlösung und mit 100 ccm Wasser versetzt und dann mit Thiosulfat und Stärke bis zum Verschwinden der Blaufärbung titriert.

3. Die Acetylzahl.

Bei der Behandlung von Fetten, welche Oxyfettsäuren enthalten mit Essigsäureanhydrid, entstehen Ester, in welchen die Wasserstoffatome der alkoholischen Hydroxylgruppen durch Acetylreste vertreten sind. Durch die Acetylzahl wird die Anzahl der Milligramme Kaliumoxydhydrat zum Ausdruck gebracht, welche zur Neutralisation der aus einem Gramm der acetylierten Fettsäuren durch Verseifung abgespaltenen Essigsäure nötig ist.

Nach Benedikt-Ulzer¹⁾ werden die aus dem Fette durch Verseifung gewonnenen freien Fettsäuren (siehe Seite 38) zur Bestimmung herangezogen²⁾. Bei Appreturanalysen dürfte die Acetylzahl hauptsächlich zum Nachweis von Ricinusöl in Anwendung kommen, welches infolge seines Gehaltes an Oxyfettsäuren durch eine besonders hohe Acetylzahl ausgezeichnet ist.

Ca. 20—30 g, im Notfalle auch kleinere Quantitäten, der aus dem Fette gewonnenen Fettsäuren werden mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler eine Stunde lang auf der Asbestplatte erwärmt, so daß gelindes Sieden eintritt. Man überführt alsdann in ein geräumiges Becherglas von ca. 1 Liter Inhalt, versetzt mit 600 ccm Wasser, erhitzt über dem Brenner zum Kochen, während man einen langsamen Strom gutgewaschenen Kohlendioxidgases mit Hilfe einer bis zum Boden reichenden Kapillare einleitet. Halbstündlich wird das Wasser erneuert bis es keine saure Reaktion mehr zeigt, bis also alle überschüssige Essigsäure entfernt ist. Man hebert darauf die Hauptmenge des Wassers ab, sammelt die acetylierten Fettsäuren auf einem genähten Filter, überführt, nachdem das Wasser soweit als möglich abgetropft ist, in ein trockenes Gläschen und trocknet bei 95° im Luftbade bis zur Entfernung der Feuchtigkeit.

3—5 g der acetylierten Fettsäuren werden nun in einem Wägeläschen auf der chemischen Wage genau abgewogen und mit ca. 25 bis 30 ccm Alkohol in ein Erlenmeyer-Kölbchen gespült, eventuell auch direkt in das Kölbchen eingewogen und mit Alkohol übergossen. Nach Zusatz von Phenolphthalein titriert man mit annähernd $\frac{n}{2}$, auf Titer gestellter alkoholischer Kalilauge zunächst bis zur eben bleibenden Rötung, gibt dann einen Überschuß derselben Kalilauge, ca. 25—50 ccm, hinzu, erhitzt am Rückflußkühler auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang

¹⁾ Vergl. auch Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachsarten. S. 292.

²⁾ Die Abscheidung der freien Fettsäuren kann auch nach Benedikt-Ulzer, 5. Auflage, S. 52, erfolgen.

bis zum schwachen Sieden und titriert die überschüssige Kalilauge mit $\frac{n}{2}$ Salzsäure zurück. Durch die zuerst vorzunehmende Neutralisation der acetylierten Fettsäuren bestimmt man die Acetylsäurezahl. Die zweite Ausführung führt zur Bestimmung der Acetylzahl, die Summe von Acetylsäurezahl und von Acetylzahl heißt Acetylverseifungszahl. Wenn die untersuchte Fettsäure keine Oxyfettsäure ist oder eine solche nicht beigemischt enthält, so ist die Acetylzahl gleich Null, oder annähernd gleich Null.

Beispiel: Von acetylierten Fettsäuren aus Ricinusöl wurden abgewogen 4,5000 g. Diese brauchten zur Neutralisation 22,9 ccm $\frac{n}{2}$ KOH.
 $22,9 \cdot 0,028 = 0,6412$ KOH.

$$\frac{0,6412}{4,5000} = 0,1424 = 142,4 \text{ mg KOH,}$$

$$\text{Acetylsäurezahl} = 142,4.$$

Zu der neutralisierten Probe wurden nun noch 50 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge hinzugegeben. Nach erfolgter Verseifung waren zum Zurücktitrieren nötig 24,70 ccm $\frac{n}{2}$ Salzsäure.

$50 - 24,70 = 25,30$ ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge, welche zur Bindung der abgespaltenen Essigsäure erforderlich waren.

$$25,30 \cdot 0,028 = 0,7084 \text{ g KOH.}$$

$$\frac{0,7084}{4,5000} = 0,1574 = 157,4 \text{ Milligramm KOH,}$$

Acetylzahl	= 157,4
Acetylsäurezahl	= 142,4
Acetylverseifungszahl	= 299,8

Die Acetylzahl erscheint geeignet einen Anhaltspunkt zu geben, ob bei der Anwendung von Appreturfetten, sofern ein Sulfooleat vorliegt, außer diesem noch andere Öle oder Fette Verwendung gefunden haben. In der Regel, aber nicht immer, sind die sulfoleathaltigen Appreturöle Abkömmlinge des Ricinusöles, sie ergeben für diesen Fall nach der Zerlegung des Sulfooleates und der Reindarstellung der Fettsäuren die normale Acetylzahl des Ricinusöles. Liegen Beimengungen anderer Öle vor, so muß die Acetylzahl erheblich herabgedrückt sein.

Die Abspaltung von Schwefelsäure aus Sulfooleaten erfolgt am besten durch Kochen von 10 g Öl mit 50 ccm Wasser und 25 ccm verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler bis sich Fettsäure und Wasser klar geschieden haben. Vgl. übrigens W. Herbig: Sulfurierte Öle in Technologie der Fette und Öle von Gustav Hefter, III. Bd. Verlag von Julius Springer, Berlin. 1910, S. 467.

4. Die Säurezahl.

Dieselbe bringt die Anzahl Milligramme Kaliumoxydhydrat zum Ausdruck, welche zur Neutralisation der in einem Gramm Fett vorhandenen freien Fettsäuren erforderlich ist.

5—10 g eines Öles oder Fettes werden in einem Erlenmeyer-Kölbchen genau abgewogen und mit ca. 50 ccm neutralem Alkohol versetzt. Bei Ölen kann alsdann die Titration mit $\frac{n}{10}$ wässriger Kalilauge und Phenolphthalein sofort unter Umschwenken erfolgen, während man bei festen Fetten auf dem Wasserbade bis zum Schmelzen erwärmt und dann bis zur eben eintretenden Rotfärbung, wie auch im ersten Falle titriert. Sollte das Fett während des Titrierens erstarren, so muß aufs neue auf dem Wasserbade erwärmt werden. Statt in Alkohol kann auch in einem Gemisch aus 4 Teilen Äther und 1 Teil Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilauge (ca. $\frac{n}{10}$) titriert werden. Bei dunkelgefärbten Ölen verwendet man Alkaliblau als Indikator¹⁾, welches durch einen kleinen Alkaliüberschuß gerötet wird.

Beispiel: Abgewogen 5,1430 g Fett. Bis zur eben bleibenden Rötung wurden verbraucht 1,4 ccm $\cdot \frac{n}{10}$ KOH.

$$1,4 \cdot 0,0056 = 0,00784 \text{ g KOH,}$$

$$\frac{0,00784}{5,1430} = 0,0015 = 1,5 \text{ Milligramm KOH.}$$

$$\text{Säurezahl} = 1,5$$

Säurezahlen einiger Fette nach Lewkowitsch²⁾.

Rindertalg	3,5—50,0
Schweinefett	0,54—1,28
Pferdefett	0,0—2,44
Knochenfett	29,6—53,0
Palmöl	24—200
Palmkernöl.	8,36
Kokosöl	5—50
Chinesischer Talg	2,2—7,5
Olivenöl	1,9—50
Ricinusöl	0,14—14,61
Sesamöl	0,23—66
Rüböl	1,4—13,2
Baumwollsamensöl.	0,0
Mandelöl.	1,5
Leinöl	0,8—8,4
Mohnöl	0,7—11,0

¹⁾ 2 g Farbstoff werden in 160 ccm 96 volumprozentigen Alkohols gelöst und mit Normalkalilauge bis eben zum Verschwinden der blauen Farbe versetzt.

²⁾ Lewkowitsch, Laboratoriumsbuch für die Fett- und Öl-Industrie.

**Übersicht über die Jod-, Verseifungs- und Acetylzahlen der in der
Appretur gebräuchlichen Fette und Wachsarten¹⁾.**

		Jodzahl:		Verseifungs- zahl:		Acetyl- zahl:
		Grenz- werte	Mittel- werte	Grenz- werte	Mittel- werte	
Rindertalg	Neutralfett	32,7—45,2	40	190,6—200	195	—
	Fettsäuren	25,9—41,3				
Hammeltalg	Neutralfett	31—46,2	38	195,2—196,5	196	—
	Fettsäuren	34,8	—			
Schweinefett	Neutralfett	46—70	59	193—200	196,5	—
	Fettsäuren	64,2				
Pferdefett	Neutralfett	54,3—94	—	195,1—199,5	—	6,6—14
	Fettsäuren	72,3—87,1				
Pferdemarkfett	Neutralfett	77,6—80,6	79	199,7—200	—	—
	Fettsäuren	71,8—75				
Pferdekammfett	Neutralfett	—	74,84	—	199,5	—
	Fettsäuren	—	74,41			
Pferdenierenfett	Neutralfett	—	81,09	—	—	—
	Fettsäuren	—	83,88			
Knochenfett	Neutralfett	46,3—62,7	—	172,0—198,6	—	—
	Fettsäuren	48—55,8				
Palmöl	Neutralfett	34,15—58,5	51,5	196,3—206,7	202	—
	Fettsäuren	—	53,4			
Palmkernöl	Neutralfett	10,3—17,5	13,5	241,4—250	247	—
	Fettsäuren	12—13,6				
Kokosöl	Neutralfett	7,7—9,5	8,8	246,2—268,4	257	—
	Fettsäuren	8,3—9,3				0,1
Japantalg	Neutralfett	4,2—12,8	—	206—232 (?)	220	—
	Fettsäuren	—				
Chinesischer Talg	Neutralfett	19—53	40	196—205,8	200,9	—
	Fettsäuren	30,31—54,8				
Olivenöl	Neutralfett	78,5—93,7	83	185—206 (?)	193	—
	Fettsäuren	86,1—90,2				4,7—10,75
Rizinusöl	Neutralfett	82—84,5	83	176—186	183	—
	Fettsäuren	86,6—93,9				153,4—156
Sesamöl	Neutralfett	102,7—115,7	107	187—193	190	—
	Fettsäuren	108,9—120,6				11,5
Rüböl	Neutralfett	94,3—118,1	100	169,4—199	175	—
	Fettsäuren	96,3—105,6				6,3
Kottonöl	Neutralfett	102—111	107	191—198	194	—
	Fettsäuren	112—115,7				16,6
Mandelöl	Neutralfett	93—105,8	98	183,3—207,6	191	—
	Fettsäuren	93,5—96,5				5,8
Leinöl	Neutralfett	164—205,4	183	187,6—195,2	192	—
	Fettsäuren	159,85—192				8,5
Mohnöl	Neutralfett	131—157,5	136	189—197,7	194	—
	Fettsäuren	116,3—139				13,1
Hanföl	Neutralfett	140,5—166	160	192—194,9	193	—
	Fettsäuren	122,2—141				7,5
Ochsenklauenöl	Neutralfett	65,2—77,6	70	189—199	195	—
	Fettsäuren	62—77,0				
Walfischtran	Neutralfett	89—136 (?)	116	160—224,4	193	—
	Fettsäuren	130,3—132				
Bienenwachs		4—11	—	87,5—107	97,7	—
Carnaubawachs		10,1—13,7	—	33—95	87	—
Walrat		—	5,9	108,1—134,6	—	—
Wollfett		15—23,7	—	77,8—146,02	—	—
Chinesisches Wachs		—	—	63—93	—	—

1) Nach Benedikt-Ulzer.

Wenn die Säurezahl oder Neutralisationszahl der reinen Fettsäuren eines Fettes festgestellt wurde, d. h. die Anzahl von Milligrammen KOH, welche zur Neutralisation von 1 g der abgeschiedenen Fettsäuren erforderlich ist, so läßt sich daraus das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren berechnen und die Kenntnis desselben kann mit zur Beurteilung der Herkunft der Fettsäuren bzw. des Fettes herangezogen werden ¹⁾.

M = Molekulargewicht. M Gramm verlangen zur Absättigung 51,1 g KOH. n = Gramm KOH, die zur Neutralisation von 1 g freier Fettsäure erforderlich sind.

$$M : 56,1 = 1 : n; M = \frac{56,1}{n}.$$

n ergibt sich durch Multiplikation der für 1 g verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{1}$ KOH mit 0,0561. Diese Anzahl Kubikzentimeter sei α .

$$n = \alpha \cdot 0,0561$$

$$\text{Dann ist } M = \frac{56,1}{\alpha \cdot 0,0561}.$$

Beispiel: Abgewogene Fettsäuremenge = 6,6461 g. Zur Neutralisation verbraucht = 22,61 cc $\cdot \frac{n}{1}$ KOH.

$$1 \text{ g der Fettsäuren verbraucht} = 3,405 \text{ cc} \cdot \frac{n}{1} \text{ KOH} = \alpha.$$

$$3,405 \cdot 0,0561 = n = 0,1910$$

$$\frac{56,1}{0,1910} = 293 = M.$$

Neutralisationszahlen und mittlere Molekulargewichte der wichtigsten in Neutralfetten enthaltenen Fettsäuren ²⁾.

	Neutralisationszahl:	Mittleres Molekulargewicht:
Rindertalg	197,2	284,4
Hammeltalg	210,0	267,1
Schweinefett	201,8	278,0
Pferdefett	202,6	276,9
Knochenfett	200,0	280,5
Palmöl	205,6	272,8
Palmkernöl	258—264	217,4—212,5
Kokosöl	258—266	217,4—210,9
Chinesischer Talg	182—208	308,2—269,7
Olivenöl	193,0	290,6

¹⁾ Vergl. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. 1905, S. 362.

²⁾ Nach Lewkowitsch.

	Neutrali- zationszahl:	Mittleres Molekulargewicht:
Ricinusöl	192,1	392,0
Sesamöl	200,4	279,9
Rüböl	185,0	303,2
Kottonöl	202—208	277,7—269,7
Mandelöl	204,0	275,0
Leinöl	197,0	284,7
Mohnöl	199,0	281,9
Ochsenklauenöl	204,0	275,0
Stearinsäure	197,5	284,0
Palmitinsäure	219,1	256,0
Ölsäure	198,9	282,0
Ricinusölsäure	188,3	298,0

In Fällen, in welchen die Verseifungszahlen der Neutralfette 200 übersteigen, werden die von den wasserlöslichen Fettsäuren befreiten unlöslichen Fettsäuren titriert. Dieser Fall würde bei den obigen Fettsäuren für Palmöl, Palmkernöl und Kokosöl z. B. Geltung haben. Über die Abscheidung von Fettsäuren aus Neutralfetten siehe S. 38. Die Methode dürfte sich besonders zur Bestimmung der aus Seifen abgetrennten Fettsäuren hinsichtlich ihrer Abstammung eignen.

Die als Appreturmittel gebräuchlichen anorganischen Verbindungen.

Die Kenntnis der dem Mineralreiche entnommenen Salze und Metalloxyde, welche zu Appreturzwecken Anwendung finden und eingangs (Seite 4) bereits namhaft gemacht sind, darf hier hinsichtlich ihrer Gewinnung und wichtigsten Eigenschaften als genügend bekannt vorausgesetzt werden.

Sowohl in der Appretur wie beim Schlichten begegnet man am häufigsten den Magnesium-, Tonerde- und Zinksalzen, ersteren in Gestalt von Magnesiumsulfat und Chlorid, den Tonerdeverbindungen in Form von Aluminiumsilikat (China Clay) und Sulfat, vielfach in Gestalt von Alaun (Aluminiumkalium oder ammoniumsulfat), dem Zink als Chlorzink und Zinksulfat. Auch auf Kupfersulfat trifft man nicht allzu selten in Schlichten von Rohwaren, da es ebenso wie das Chlorzink antiseptische Eigenschaften aufweist.

Für die Beurteilung von Analyseergebnissen ist es nicht ohne Interesse, daß Magnesiumsulfat nicht selten mit Magnesiumchlorid verunreinigt ist. Man wird nur aus einer kräftigen Chlorreaktion auf das Vorhandensein von Chloriden schließen dürfen, wenn die Verhältnisse nicht durch eine quantitative Analyse vollständig geklärt werden ¹⁾.

¹⁾ Leipziger Färber-Zeitung 52, 200.

China Clay entsteht durch Verwitterung von Feldspaten, seine chemische Zusammensetzung entspricht etwa durchschnittlich einem Gehalt an 47 % SiO_2 , 40 % Al_2O_3 und 13 % H_2O ¹⁾.

Bezüglich der Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften der übrigen anorganischen Verbindungen sei auf die Lehr- und Handbücher der anorganischen Chemie verwiesen.

Die verschiedenen Formen der Appreturmittel ²⁾.

Die Darstellung von gebrauchsfertigen Präparaten, welche den Zwecken der Appretur oder des Schlichtens dienen sollen, bildet gegenwärtig einen nicht unbeträchtlichen Produktionszweig mancher chemischen Fabriken. Dieselben bestehen aus einfachen oder kompliziert zusammengesetzten Gemischen, an welchen die im vorstehenden namhaft gemachten Substanzen der organischen und anorganischen Reihe beteiligt sein können. Solche handelsüblichen Appreturmassen haben häufig den Vorteil einfacher Handhabung, bequemer Dosierung und sicherer Erzeugung eines bestimmten Effektes. Für den Praktiker ist es von Interesse zu wissen, ob solche oft mit großer Reklame dem Markte zugeführten Präparate im Hinblick auf ihre Zusammensetzung im richtigen Verhältnis zu dem dafür geforderten Preise stehen und ob nicht die Ware schädigende Bestandteile zugegen sind.

Die in diesem Sinne zur Verwendung gelangenden Appretursubstanzen kommen häufig in festem, vielfach in pulverförmigem Zustande oder in Form von Flüssigkeiten, vielfach als mehr oder weniger klare Lösungen, sehr häufig auch in Gestalt von Pasten in den Handel.

Unter den festen Körpern sind Fettkörper wie auch Paraffin, Wachs, Harze, sowohl für sich allein als auch in Mischung mit Seifen und Seifen allein hervorzuheben. Unter den pulverigen und körnigen Substanzen ist auf die verschiedenen Getreidemehle, auf die Stärkesorten, Dextrine, Leicom, Britishgom, auf Leim, Albuminpräparate oder auf Gemische derselben mit anorganischen Salzen, namentlich mit Magnesiumsalzen, Zinkverbindungen, Kupfersulfat, China Clay, Kreide, Gips, Ultramarin etc. hinzuweisen. Auch unter den Pasten begegnet man vielfach Fettkörpern und Seifen. Als Pasten werden stark zähflüssige oder knetbare Massen angesprochen, welche ihrer Konsistenz nach in der Mitte zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten stehen. Bei Appreturmassen kommen in diesem Sinne hauptsächlich Mischungen von festen Stoffen mit Wasser in Betracht, die sich bei weiterem Zusatz von Wasser vielfach nicht oder nur teilweise lösen, sich aber in demselben beim Zerrühren oder längeren Kochen dauernd oder vorübergehend gleichmäßig zerteilen lassen. Man erhält oft dünnflüssige Mischungen auf

¹⁾ Leipziger Färber-Zeitung 52, 199.

²⁾ Massot, Monatsschrift für Textilindustrie 21, 294.

diese Weise, welche auch bei längerem Stehen keine Abscheidungen bilden. Gerade unter diese Kategorie fällt eine besonders große Anzahl der Appreturmittel des Handels, welche in zäher, sirupartiger, kaum flüssiger Form auf den Markt kommen. Ein großer Teil der Stärkepräparate, namentlich in Form von aufgeschlossener Stärke, ist hierher zu rechnen.

Unter den flüssigen Appreturpräparaten sind zunächst diejenigen hervorzuheben, welche als vollständige Lösungen aufgefaßt werden können und klare oder wenigstens annähernd klare Beschaffenheit zeigen. Als Lösungsmittel dienen entweder Wasser, seltener Alkohol; soweit Lösungen von Fettkörpern in Betracht kommen, auch Petroläther, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff, für Nitrocellulose Ätheralkohol, Amylacetat, Amylformiat.

In wässrigen Flüssigkeiten wird man in der Regel auf die bekannteren und am meisten angewandten Appreturmittel Rücksicht zu nehmen haben, z. B. auf Stärke, Leim, Dextrin, Gummiarten, Albumin, Traubenzucker, Pflanzenschleime und nahe verwandte Körper, Klebstoffe, welche aus den Sulfitcelluloseablaugen hergestellt werden, meist auch auf die häufiger angewandten Salze, soweit sie sich in Wasser lösen. Auch Zusätze von Säuren, namentlich von Essigsäure, sind zu nennen, die vielfach im Überschuß zugegeben sind, um in bestimmten Fällen Neutralisationen beim Zusammentreffen mit stark alkalisch wirkenden Substanzen zu bewerkstelligen, wie auch andererseits Überschüsse von Alkalien anzutreffen sind.

Die Zahl der Körper, welche sich in alkoholischen Lösungen finden können, ist naturgemäß eine beschränkte, vorwiegend dürfte es sich um Seifenlösungen, event. mit Beimengungen von in Alkohol löslichen Ölen, z. B. Ricinusöl, oder von Fettsäuren handeln, aber auch Harze, namentlich Schellack, müssen Berücksichtigung finden.

Bei Petroläther oder Benzinlösungen sind nur Fettkörper oder Paraffine zu erwarten.

Nicht selten begegnet man solchen Flüssigkeiten, welche feste Stoffe in Suspension enthalten, die sich beim Stehen zu Boden setzen, so daß nur vorübergehend beim starken Durchschütteln eine gleichmäßige Mischung erzielt werden kann. In den meisten Fällen liegen dann schwerlösliche anorganische Füllmittel, oft mit Stärkeabscheidungen, auch zuweilen mit Metallseifen gemischt vor, die entweder absichtlich zugesetzt oder im Verlaufe der Darstellung des Appreturmittels durch gegenseitige Umsetzung von Substanzen in feiner Zerteilung zur Abscheidung gekommen sind.

Schließlich bleibt noch auf die Emulsionen hinzuweisen, welche sich als möglichst feine Zerteilung von Fetten oder von Mineralölen in Wasser, entweder mit Hilfe von Seifen, oder mit Gummilösung etc. darstellen und größere oder geringere Dauerhaftigkeit aufweisen. Bei längerer Aufbewahrung trennen sich nicht selten solche anfangs homogene

Flüssigkeiten in zwei Schichten, in die Fettschicht, die oben schwimmt und in die untere wässrige Zone. Auch durch Erwärmen oder Aufkochen ist diese Erscheinung häufig zu erreichen, ein Umstand, welcher zur Erleichterung der Analyse dienen kann. Fälle, in welchen Fettkörper, namentlich Öle von vorneherein ungleichmäßig mit wässrigen Flüssigkeiten gemischt sind und nur durch starkes Schütteln darin zerteilt werden können, trifft man selten.

Bei der Verschiedenheit der Formen, in welchen solche Mischungen dem Praktiker geboten werden, muß sich die Analyse ganz den jeweiligen Umständen anzuschließen suchen. In welcher Weise dies auch immer geschehen mag, muß bei der Ausführung einer exakten Appreturanalyse stets mit der Möglichkeit von zwei getrennten Untersuchungsgängen gerechnet werden. Dazu gesellt sich bei festen, pulverförmigen Körpern eine mikroskopische Betrachtung, welche zuweilen eine chemische Untersuchung überflüssig machen kann oder die Ergebnisse derselben unterstützen hilft.

Einleitung zur Analyse.

Die im nachfolgenden beschriebene analytische Bestimmung und Erkennung der wichtigsten und gebräuchlichsten Appreturmittel erstreckt sich auf den Nachweis der anorganischen, d. h. beim Glühen unzerstörbaren und organischen, d. h. in der Glühhitze verbrennlichen Substanzen, welche für diese Zwecke in Anwendung zu kommen pflegen. Zunächst ist die Erkennung dieser Körper in Gemischen, die Untersuchung der sog. technischen Appreturmittel, wie sie zum Appretieren der Gewebe in den Handel gebracht werden, in Betracht gezogen. (Abschnitt II und III.)

Anschließend an diese Ausführungen, in welchen der allgemeine analytische Gang für solche Untersuchungen entwickelt ist, reiht sich die Anwendung dieser Prüfungsmethoden bei der Bestimmung der Appretur der Gewebe (Abschnitt IV). Die nach dem Ablösen der Appreturmittel von der Faser erhaltenen Lösungen und etwaigen festen Körper sind mit einigen Einschränkungen im wesentlichen nach denselben Gesichtspunkten zu untersuchen, wie sie für die Bestimmung der einzelnen Substanzen in technischen Appreturgemischen dargelegt wurden.

Da, wie eingangs bereits bemerkt wurde, die Technik für Appretur-zwecke Körper benutzt, welche einerseits der anorganischen, andererseits der organischen Reihe entnommen sind, so ist als Grundlage für alle Untersuchungen zunächst festzustellen, ob Körper beider Art zugleich vorliegen und bei der Analyse Berücksichtigung finden müssen, oder ob sich die Bestimmung im Rahmen der analytischen Prüfungsmethoden der einen oder der anderen Körperklasse allein zu bewegen hat.

Zu diesem Zwecke bringt man von festen oder halbfesten Körpern ein kleines Quantum auf ein Platinblech und erhitzt in der nicht leuchtenden Bunsenflamme zum Glühen. Organische, d. h. kohlenstoffhaltige Körper verbrennen dabei, meist unter vorübergehender Schwärzung und Auftreten brenzlicher Dämpfe, von anorganischen Substanzen bleibt auch nach langandauerndem Glühen eine unzerstörbare Asche

zurück. Als aschehaltig wird man naturgemäß nur solche Appreturmittel betrachten, welche einen im Verhältnis zu ihrer Masse stehenden, unverbrennlichen Rückstand aufweisen; Spuren von Asche, die in allen zur Appretur verwendeten organischen Substanzen als natürliche Bestandteile enthalten sind, bleiben selbstverständlich ohne Berücksichtigung. Falls anorganische Salze als Zusätze Verwendung gefunden haben, ist der Glührückstand stets beträchtlich.

Von Flüssigkeiten, einerlei ob dieselben klar, oder durch Ausscheidungen, welche sich nicht absetzen, getrübt sind, dampft man einen gewissen Anteil in einem Porzellanschälchen event. auch in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne ein, bringt den Rückstand auf ein Platinblech und prüft wie vorher. Liegen Flüssigkeiten mit Bodensatz vor, so sind zwei getrennte Veraschungen vorzunehmen, eine des beim Verdampfen der vom Sedimente getrennten Flüssigkeit erhaltenen Rückstandes und eine des von der Flüssigkeit befreiten Bodensatzes. Die Lösung kann anorganische Salze enthalten, welche in dem Sedimente fehlen und umgekehrt.

Sind anorganische und organische Körper gleichzeitig vorhanden, so zerfällt die Untersuchung in zwei Teile. Die Bestimmung der unorganischen Bestandteile geschieht nach Abschnitt II, diejenige der organischen Appreturmittel nach Abschnitt III. Die Analyse ist an der Hand der nachfolgenden Angaben und Regeln mit nicht zu kleinen Anteilen der in Betracht kommenden Substanzen durchzuführen.

Abschnitt II.

Die Bestimmung der anorganischen Appreturmittel.

Die anorganischen Appreturmittel sind teils in Wasser löslich, teils darin unlöslich.

Es lösen sich in Wasser:

Natriumsulfat (Glaubersalz), Magnesiumsulfat (Bittersalz), Aluminiumsulfat, Alaun (Ammoniumaluminiumsulfat oder Kaliumaluminiumsulfat), Aluminiumacetat, Zinksulfat (Zinkvitriol), Ferrosulfat (Eisenvitriol), Kupfersulfat (Blaustein, Kupfervitriol), Chlorammonium (Salmiak), Chlornatrium (Kochsalz), Chlormagnesium, Chlorcalcium, Chlorbaryum, Chlorzink, Zinkacetat Natriumphosphat, Ammoniumphosphat Natriumsilikat (Wasserglas), Natriumtetraborat (Borax), Borsäure Natriumkarbonat (Soda), Natriumacetat (essigsäures Natron), Stannoacetat (essigsäures Zinnoxidul), Zinnchlorür (Zinnsalz), Zinnchlorid (Doppelchlorzinn), Zinnsäures Natrium, Titansäures Kalium, Kaliumbitartrat (Weinstein), Kaliumbichromat, Natriumwolframat.

Es lösen sich nicht in Wasser:

Baryumsulfat (Schwerspat), Calciumsulfat (Gips¹), Baryumkarbonat (Witherit), Magnesiumsilikat (Talk), Magnesiumkarbonat, Aluminiumsilikat (China Clay, Porzellanerde, Kaolin), Kieselstein, Quarzpulver, Gepulverte Hornblende (Aluminiummagnesium - Kalkeisensilikate), Glimmerpulver (Tonerdesilikate mit Eisen und Calcium), Metallwolframate, Tonerde (Aluminiumoxyd), Calciumphosphat Bleioxyd, Aluminiumkalium bzw. -natriumsilikat (Feldspat), Bleisulfat, Bleikarbonat, Antimonoxyd, Zinnoxid, Zinkoxyd, Zinkkar-

¹) In Wasser nicht ganz unlöslich.

bonat; Mineralfarbstoffe wie Eisenoxyd, Manganoxyde, Ocker, Chromoxyd, Bleisuperoxyd, Zinnober, Mennige, Bleisuperoxyd, Bleichromat, Rinmannsgrün (Zinkkobaltverbindung), Ultramarin, Smalte (Kobaltsilikat), Berlinerblau, Bronzepulver (Kupferzinn, Kupferzink), Aluminiumpulver, Goldstaub, Silberstaub.

Wolfram, Titan und Zinnverbindungen werden nur selten, in besonderen Fällen, in Betracht kommen, ebenso sind Chromverbindungen und lösliche Eisensalze selten. Letztere finden als Zusätze zu gefärbten Appreturmassen zuweilen Verwendung, wo sie die Rolle von lackbildenden Körpern übernehmen.

Ab und zu ist es von Interesse den Nachweis zu führen, welche Desinfektionsmittel zur Konservierung von Appreturmassen Verwendung gefunden haben. Der Hauptanalyse kann sich daher noch eine solche zur Feststellung der gebräuchlichen organischen Desinfektionsmittel anschließen (Abschnitt VII). Desinfizierend wirkende Salze (siehe Abschnitt I, S. 5) werden im Verlaufe der anorganischen Prüfung festgestellt.

Die Herstellung der Asche für die Analyse.

Den Verdampfungsrückstand wässriger Lösungen oder von Flüssigkeiten¹⁾, ein nicht zu geringes Quantum eines festen Körpers, einer Paste oder irgend einer Substanz, bringt man zur Zerstörung etwaiger organischer Bestandteile in einen Platintiegel, besser in eine Platinschale, oder falls solche nicht zur Verfügung stehen, in einen Porzellantiegel und erhitzt in der nichtleuchtenden Flamme des Bunsenbrenners bis zur völligen Zerstörung der organischen Substanzen. Dickflüssige, sirupartige, an organischen Bestandteilen, besonders an Glykose reiche Flüssigkeiten oder Pasten pflegen sich, wenn die Hauptmenge des Wassers verjagt ist, beim starken Erhitzen kurz vor eintretender Verkohlung stark aufzublähen, da sich an der Oberfläche leicht Krusten bilden, welche die reichlich auftretenden Gase nicht oder nur unvollständig zu durchbrechen vermögen. Um Verluste durch Überlaufen der sich auftürmenden, halbverkohlten Massen zu vermeiden und die Verbrennungstemperatur zu mäßigen, behält man den Brenner zunächst in der Hand, die Hitze durch Hin- und Herbewegen der Flamme unter dem Tiegel regulierend, wobei man mit einem Platindrahte etwaige Krusten durchstößt, um den Verbrennungsgasen freien Austritt zu gestatten. Die Bildung einer von Kohle freien Asche ist häufig, namentlich wenn im Porzellantiegel gearbeitet wird, oder falls stickstoffhaltige Körper wie Leim oder Eiweiß zugegen sind, nicht ohne Schwierigkeit. Sehr empfehlenswert ist es daher unter diesen Umständen zur Erleichterung der Aschenbildung, den Tiegel oder die Schale, in welchen die Operation vorgenommen werden soll,

¹⁾ Öle werden im Platin- oder Porzellantiegel direkt verascht.

in eine Asbestplatte, welche in der Mitte mit einem kreisförmigen Ausschnitte versehen ist, so einzusetzen, daß der Rand eben noch deutlich hervorsieht. Platte nebst Tiegel legt man auf einen Dreifuß, welchem durch einseitige Unterlage eine mäßige Neigung erteilt wird. Der Vorteil der kleinen Vorrichtung besteht im wesentlichen darin, daß beim nachfolgenden Erhitzen die Luft bei der Ablenkung der Flammengase durch die Asbestplatte ungehindert hinzutreten kann, wodurch eine beschleunigte Verbrennung der organischen Substanzen erreicht wird.

Der Erfahrene wird oft in der Lage sein die Gegenwart von stickstoffhaltigen Substanzen, von Leim, Albuminkörpern, am Auftreten eines charakteristischen, an verbrennendes Horn erinnernden Geruches zu erkennen, ebenso wie Glykose, auch Stärke und Dextrin durch den typischen Geruch nach verkohlendem Zucker beim Veraschen hervortreten.

Fette und Öle veranlassen den bekannten Geruch verbrennender Körper dieser Art und führen zur Bildung einer stark leuchtenden, auch nach Entfernung des Brenners noch gleichmäßig fortbrennenden, stark-rußenden Flamme.

Das Veraschen über dem Gebläse ist mit Vorsicht auszuführen oder unterbleibt besser ganz, da eine teilweise Verflüchtigung mancher Aschenbestandteile bei allzu starkem Erhitzen nicht ausgeschlossen erscheint. Langsame und unvollständige Verbrennung der organischen Materie steht häufig damit in Zusammenhang, daß Kohleteilchen durch geschmolzene Anteile der anorganischen Körper umhüllt und damit vor der Oxydation geschützt werden. Diesem Umstande kann dadurch entgegengearbeitet werden, daß man den Rückstand im Tiegel nach vorübergehendem Erkaltenlassen ordentlich mit destilliertem Wasser befeuchtet, wodurch die Hülle, falls sie in Wasser löslich ist, entfernt wird und nun bei darauf folgendem Erhitzen und Glühen der Verbrennung der Kohleteilchen nicht mehr hindernd im Wege steht. Zum Befeuchten solcher Aschen läßt sich mit Vorteil an Stelle von Wasser in den meisten Fällen auch verdünnte Salpetersäure verwenden, welche gleichzeitig oxydierend auf die organische Substanz einwirkt. Durch vorsichtiges gelindes Erwärmen über der Flamme oder auf dem Wasserbade entfernt man die Flüssigkeit wieder und glüht weiter bis die Asche ein gleichmäßiges Aussehen zeigt und keine unverbrannten Kohleteilchen mehr wahrnehmbar sind. Auch Bestreuen der schwerverbrennlichen Rückstände mit feingepulvertem Ammoniumnitrat und nachfolgendes vorsichtiges Erhitzen über dem Brenner leisten oft gute Dienste und gestatten eine Abkürzung des Prozesses. Diese Maßnahmen läßt man indessen stets erst dann eintreten, wenn etwa vorhandene Flüssigkeiten verjagt sind und der Hauptteil der organischen Substanz bereits zerstört ist.

Führt die geschilderte Behandlungsweise, was selten vorkommt, nicht zum Ziele, so nimmt man die kohlehaltige Asche aus dem Tiegel

heraus, zerdrückt sie in einem Porzellanschälchen mit dem Pistill oder mit einem Glasstabe und kocht sie mit Wasser aus. Vom Rückstand filtriert man ab, trocknet auf dem Filter, bringt ihn wieder in den Tiegel zurück und verascht ihn durch fortgesetztes Glühen. Der wässrige Auszug ist entweder für sich allein oder zusammen mit der Lösung des Aschenrestes in Salzsäure oder Wasser auf anorganische Körper zu prüfen. Diese Behandlungsweise ist dazu angetan, die Aschenbildung wesentlich zu unterstützen und das Glühen abzukürzen. Es darf nicht übersehen werden, daß Ammonsalze beim Veraschen unter allen Umständen verflüchtigt werden. Auf Ammoniumverbindungen ist daher ein Teil des ursprünglichen Untersuchungsmaterials besonders zu prüfen.

Oft läßt sich schon aus dem Aussehen der Asche ein ziemlich sicherer Schluß auf ihre Bestandteile ziehen. So erhält man z. B. bei Gegenwart von viel Magnesiumsalzen in der Regel eine äußerst lockere, leichte, weiße bis grauweiße Asche, die beim geringsten Luftzuge aufstäubt. Im Gegensatz dazu veranlassen reichlich Alkalien enthaltende Verbrennungsrückstände geschmolzene Massen, die beim Erkalten meist krystallinisch erstarren. Solchen Aschen begegnet man naturgemäß bei seifenhaltigen Produkten, Gemischen, die Wasserglas oder auch Borax enthalten, Glaubersalz, Natriumphosphat etc.

Schließlich möge auch die Färbung der Verbrennungsrückstände eine kurze Erwähnung erfahren. Farblose oder grauweiße schwere Aschen verbleiben bei Gegenwart von Tonerdesalzen, Calciumverbindungen oder Baryumverbindungen, auch zinnhaltige Aschen, welche bei der Untersuchung von Appreturmassen oder von appretierten Geweben äußerst selten vorkommen, sind farblos bis grau. Durch Gelbfärbung in der Hitze, Weißwerden beim Erkalten, machen sich oft Zinkverbindungen bemerkbar. Gelbliche bis rötliche Aschenrückstände können von Bleiverbindungen herrühren, rotbraune bis dunkelbraune Aschen liefern Eisen und Manganverbindungen. Schwarze Rückstände können von Kupferoxyd herkommen, die meisten Chromverbindungen liefern grüne Aschen. Es muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß vorhandene Schwermetalle bei dem Veraschungsprozesse durch Reduktion als solche abgeschieden werden und durch die Neigung, sich mit Platin zu legieren, den Tiegeln gefährlich werden können (Zn, Pb, Sn). Porzellantiegel sind in solchen Fällen vorzuziehen.

Vorprüfungen.

Ehe man zur eigentlichen Analyse übergeht, ist es angebracht einige genauere Vorprüfungen mit der Asche vorzunehmen, aus deren Ergebnissen sich häufig Anhaltspunkte für das Vorhandensein oder Fehlen des einen oder des anderen Körpers ergeben.

1. Die Vorprüfung in der Phosphorsalzperle.

Das Ende eines Platindrahtes, welchen man in ein Stückchen Glasstab eingeschmolzen hat, um ihn besser handhaben zu können, biegt man so um, daß ein kleines Öhr entsteht, macht dieses in der Bunsenflamme glühend und taucht es dann schnell in etwas pulverisiertes Phosphorsalz (Natriumammoniumphosphat). Mit den daran haftengebliebenen Teilen bringt man das Drahtende in die äußere Flamme und erhitzt hier, anfangs zeitweilig aus der Flamme herausnehmend, bis das Aufschäumen nachgelassen hat und ein klares, das Öhr vollständig ausfüllendes Glas erhalten ist. Die so hergestellte Phosphorsalzperle bringt man mit der vorliegenden Asche oder dem pulverisierten festen Körper, welcher keine organischen Substanzen enthielt, in Berührung, so daß ein ganz kleines Anteilchen daran haften bleibt und erhitzt nun abermals in der äußeren Bunsenflamme. Kieselsaure Salze (Silikate) lassen sich daran erkennen, daß die ursprünglich klare Perle durch in derselben umherschwimmende Flöckchen und Wölkchen, welche auch bei lang andauerndem Erhitzen nicht gelöst werden und daher nicht verschwinden, teilweise getrübt erscheint (Kieselskelett).

Von Silikaten pflegen in der Appretur hauptsächlich Verwendung zu finden: Natriumsilikat (Wasserglas), Magnesiumsilikat (Talk), Aluminiumsilikat (China Clay). Seltener kommen Kieselsinter, Quarzpulver, Feldspatpulver, Glimmer und Hornblendepulver in Betracht. Eisenverbindungen erzeugen in der äußeren Flamme des Bunsenbrenners eine in der Hitze gelb bis dunkelrote, in der Kälte hellere bis farblose Perle (Oxydationsperle). Bringt man dieselbe, indem man die Luftzufuhr des Brenners so reguliert, daß eben eine wenig leuchtende Spitze entsteht, in diese Spitze und erhitzt hier einige Zeit, so wird die Perle beim Erkalten grün bis farblos (Reduktionsperle). Chromverbindungen liefern eine grüne Oxydations- und eine grüne Reduktionsperle. Bei Manganverbindungen ist die Oxydationsperle violett, die Reduktionsperle farblos. Kupferverbindungen ergeben eine in der Hitze grüne, in der Kälte blaue Perle, die beim Einführen in die Reduktionszone der Flamme entweder für sich, oder nach Zusatz einer ganz kleinen Menge Zinnoxid unter Abscheidung von Kupferoxydul in der Kälte rot und undurchsichtig wird. Kobaltverbindungen — bei Appreturuntersuchungen wird es sich wohl nur um die Gegenwart von Smalte (Kobaltsilikat) handeln — erzeugen sowohl in der äußeren wie in der inneren Flamme des Bunsenbrenners eine in der Kälte blaue Perle, welche bei künstlicher Beleuchtung violett aussehen kann. Nickelverbindungen machen die Oxydationsperle heiß rötlich bis braunrot, kalt gelb, die Reduktionsperle zeigt dasselbe Aussehen. Wolframverbindungen veranlassen eine farblose Oxydations- und eine blaue Reduktionsperle, die durch Zusatz von Eisenvitriol blutrot wird. Titanverbindungen bewirken gleichfalls eine farblose Oxydationsperle, die jedoch durch Reduktion in der Kälte violett, durch Eisenvitriol aber

gleichfalls blutrot werden kann. Diese Färbung tritt naturgemäß stets ein, wenn kleine Mengen von Eisenverbindungen in den zur Analyse kommenden Anteilen enthalten sind. Durch Beimischung von etwas Zinnchlorür erleichtert man die Reduktion. Schmilzt man eine Titan enthaltende Substanz in der inneren, etwas leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners mit etwas Natriumkarbonat, so bildet sich eine kupferrote Verbindung¹⁾.

2. Vorprüfungen auf der Kohle.

Ist die Menge der Asche genügend, so lassen sich durch Erhitzen eines Teiles auf einem Stückchen Kohle in der Lötrohrflamme oft noch weitere Aufschlüsse über die Zusammensetzung der mineralischen Bestandteile gewinnen. Man mischt mit etwas trockenem Natriumkarbonat, bringt in eine kleine Grube auf der Oberfläche der Kohle, stampft fest und erhitzt zunächst in der Reduktionsflamme des Lötrohres.

Es darf als bekannt vorausgesetzt werden, daß man die Reduktionsflamme des Bunsenbrenners dadurch erzielt, daß man das Lötrohr beim Blasen an den Rand der auf eben beginnendes Leuchten eingestellten Flamme bringt und diese durch Einblasen in das Rohr auf die betreffende Stelle, welche erhitzt werden soll, hinlenkt. Im Gegensatz dazu führt man bei der Oxydationsflamme das Lötrohr in das Innere der Flamme ein, veranlaßt durch kräftiges Blasen einen Überschuß von Luft und konzentriert ebenfalls die Flammengase auf eine Stelle.

Reduktion unter Bildung von Metallkörnern bzw. Metallflittern erleiden:

Kupfer mit roter Farbe. Duktile Körner, lassen sich in der Oxydationsflamme oxydieren;

Blei mit weißem Aussehen. Duktile Körner, oxydierbar;

Zinn²⁾ mit weißem Aussehen. Duktile Körner, oxydierbar³⁾.

Bei Bleiverbindungen beobachtet man das Auftreten eines gelblichen Beschlages, welcher sich in der nächsten Nähe der erhitzten Stelle bildet, bei Zinn einen entsprechenden weißen Beschlag. Zinkverbindungen liefern kein Metallkorn, wohl aber einen in der Hitze gelben, in der Kälte weißen Beschlag.

Graue ungeschmolzene Massen ohne besondere Charakteristik liefern unter diesen Umständen Eisen, Kobalt, Manganverbindungen. Weiße ungeschmolzene Rückstände verbleiben bei Gegenwart von Calcium, Baryumverbindungen, von Magnesiumsalzen und von Tonerde. Nach dem Erkalten setzt man dem Glührückstand einige Tropfen einer 10 %-igen Kobaltnitratlösung hinzu und glüht nun

¹⁾ Siehe auch Fresenius Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 16. Auflage, S. 157.

²⁾ Die Bildung von Metallkörnern tritt bei Zinn meist erst nach Beimischung von etwas pulverisiertem Cyankalium ein.

³⁾ In Ausnahmefällen könnten Silber und Gold in Frage kommen. Gold gibt gelbe, Silber weiße Metallkörner.

nochmals in der Oxydationsflamme. Die bei Vorhandensein genügender Mengen von Oxyden auftretenden Färbungen erlauben oft bestimmte Schlüsse. So kann durch Tonerdeverbindungen eine Blaufärbung auftreten¹⁾, Zinkoxyd führt häufig zu gelbgrünen Färbungen, Zinnoxid zu mehr blaugrünen Rückständen. Bei Nichteintreten dieser Färbungen oder bei undeutlichen Reaktionen auf der Kohle überhaupt, kann nicht direkt auf Abwesenheit der genannten Verbindungen geschlossen werden.

3. Prüfung der Reaktion der Asche nach Befeuchten mit Wasser.

Bei Appreturanalysen erweist es sich stets zweckmäßig einen kleinen Teil der Asche mit Wasser zu befeuchten und mit Lakmuspapier die Reaktion des löslichen Teiles zu prüfen. Stark alkalische Reaktion verbunden mit Wasserlöslichkeit kann stets als Hinweis auf die Gegenwart von Alkalien dienen, welche als Karbonate, durch die Veraschung von Seifen oder von Alkalisalzen organischer Säuren überhaupt entstanden, vorzuliegen pflegen. Seltener ist die alkalische Reaktion auf ursprünglich vorhandenes Alkalikarbonat, auf Wasserglas, Borax, Natriumphosphat zurückzuführen oder auf alkalische Erden, welche in diesem Falle aus Kalk oder Barytseifen stammen könnten. Auch Magnesiumoxyd könnte schwach alkalische Reaktion herbeiführen. Beim Übergießen mit etwas Salzsäure erkennt man die Karbonate am Aufbrausen.

Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff beim Übergießen von Aschen mit Salzsäure läßt darauf schließen, daß ursprünglich Sulfate, meist Alkalisulfate vorlagen, welche während der Verkohlung der organischen Substanzen durch Reduktion in Sulfide übergegangen sind. Meist genügt schon der Geruch zur Feststellung von Schwefelwasserstoff, sonst die Schwärzung eines Streifchens Bleipapier.

4. Die Vorprüfung mit Hilfe der Flammenfärbung.

Ein kleines Quantum der Asche oder des Körpers, welcher frei ist von organischer Substanz, bringt man auf ein Uhrgläschen, befeuchtet mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure und bringt eine Kleinigkeit des dünnen Breies an dem Öhre des Platindrahtes in die äußere nicht leuchtende Bunsenflamme.

Natriumverbindungen werden an einer intensiven Gelbfärbung der Flamme erkannt, welche sich noch weiterhin dadurch charakterisieren läßt, daß ein Krystall von Kaliumbichromat (saures chromsaures Kalium) in ihrer Beleuchtung fast farblos erscheint. Man hält den Krystall mit einer Zange in die Nähe der Flamme, so daß er deren Licht voll empfängt. Kaliumverbindungen von Kalialaun oder Weinstein

¹⁾ Auch Borate (Borax) können Blaufärbung erzeugen.

herrührend, lassen sich durch eine Violettfärbung der Flamme wahrnehmen. Die gelbe Natriumflamme verdeckt die violette Kaliumflamme. Letztere läßt sich jedoch deutlich beobachten, sobald man die Flamme durch ein blaues Glas betrachtet, welches die gelben Strahlen nicht hindurchläßt.

Calciumverbindungen erteilen der Flamme eine deutlich gelbrote, Baryumverbindungen eine grüne Färbung.

Systematischer Gang der qualitativen anorganischen Analyse.

a) Die Vorprüfung in der Phosphorsalzperle hat die Abwesenheit von Silikaten ergeben: Alsdann bringt man ein kleines Teilchen der Asche in ein Reagensglas, übergießt mit Wasser und kocht auf. Tritt keine oder nur unvollständige Lösung ein, so versetzt man mit konzentrierter Salzsäure oder Salpetersäure, und erhitzt abermals einige Zeit über der Flamme. Erfolgt auch dabei keine Lösung, so behandelt man ein neues Teilchen der Asche direkt mit konzentrierter Salz- oder Salpetersäure.

Hat sich die Asche oder der zur Untersuchung vorliegende Körper bei einer dieser Prüfungen als löslich erwiesen, so bringt man den Hauptanteil in geeigneter Weise in Lösung und untersucht denselben näher nach Gang I.

Fand bei der Behandlung mit konzentrierten Säuren teilweise Lösung statt (ob sich etwas gelöst hat, erkennt man an einem Rückstande, welcher beim Verdampfen eines Teiles der Flüssigkeit auf einem Platindeckel bleibt), so wird der größere Teil der Asche mit konzentrierter Säure ausgezogen, die Lösung durch Filtration vom Rückstande getrennt, dieser der Analyse nach Gang II unterworfen, während jene wiederum nach Gang I zu behandeln ist. Erweist sich die Asche auch in konzentrierten Säuren vollständig unlöslich, so ist dieselbe nach Gang II zu untersuchen.

b) Die Vorprüfung in der Phosphorsalzperle hat das Vorhandensein von Silikaten erwiesen: Man wendet sich direkt zu Gang II.

Gang I.

In Wasser, Salpetersäure oder Salzsäure lösliche Körper.

Die Asche wird im Tiegel, in der Schale oder im Becherglase mit dem entsprechenden Lösungsmittel, Wasser, Salpetersäure oder Salzsäure übergossen und mit der Flamme vorsichtig erwärmt. Die erhaltene Lösung wird in ein Becherglas abgegossen und das Gefäß mit Wasser nachgespült.

Einen etwaigen, in konzentrierten Säuren unlöslichen Rückstand sammelt man auf einem Filterchen, wäscht ihn mit Wasser gut aus, trocknet ihn und verfährt mit demselben, wie schon oben bemerkt, nach Gang II. Als unlöslicher Rückstand dürfen kohlige Anteile nicht angesehen werden, welche beim Lösen von größeren Aschenmengen oft zum Vorschein kommen und auf unvollständige Veraschung zurückzuführen sind. Sie müssen in den Tiegel zurückgebracht und dort vollständig verascht werden. Ein etwaiger Rückstand ist mit Säure nachzubehandeln.

Die Analyse erstreckt sich sowohl auf den Nachweis der Basen als auch auf die Bestimmung der Säuren, welche mit den Basen verbunden sind. Den Hauptteil der wässrigen, salpetersauren oder salzsauren Lösung benutzt man zur Bestimmung der Basen, der Rest kann zum Nachweis der Säuren herangezogen werden, soweit dieselben darin nachweisbar sind. (Siehe unten S. 81.)

1. Prüfung auf Basen.

Gruppe I.

Prüfung auf: Blei, Kupfer, Zinn, Antimon (Quecksilber).

Zu einem kleinen, in ein Reagensglas gebrachten Teile der wässrigen, mit etwas Salzsäure versetzten oder der mit Wasser verdünnten salpetersauren oder salzsauren Lösung gibt man etwas frisch bereitetes Schwefelwasserstoffwasser, bis die Flüssigkeit auch beim Umschütteln deutlich danach riecht, erwärmt etwas und läßt kurze Zeit stehen. Entsteht dadurch kein Niederschlag, abgesehen von einer schwachen Trübung, welche auf Schwefelausscheidung zurückzuführen ist, so liegen Blei, Kupfer und Zinn nicht vor. Man geht in diesem Falle zur weiteren Untersuchung der Lösung zu Gruppe II über.

Entsteht dagegen ein deutlicher Niederschlag, so wird der Hauptteil der Lösung wie oben mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt und alles dadurch Fällbare niedergeschlagen. Steht ein Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat zur Verfügung, so leitet man in die Lösung so lange mit Wasser gewaschenes Schwefelwasserstoffgas ein, bis die Lösung damit gesättigt erscheint, erwärmt ganz gelinde und läßt zugedeckt kurze Zeit stehen.

Ist die Farbe des Niederschlages schwarz, so wird Blei oder Kupfer in Frage kommen, ein gelber bis gelbbrauner Niederschlag würde vorwiegend auf Zinn, ein orangeroter auf Antimon schließen lassen. Da diese beiden als Appreturmittel nur in seltenen Ausnahmefällen zu berücksichtigen sein werden, so kommt für die Untersuchung eines etwaigen Schwefelwasserstoffniederschlages, wenn nicht gerade die Farbe desselben auf Zinn oder Antimon hinweist, in der Regel nur der Nachweis von Kupfer und Blei in Betracht. Zur Prüfung auf die beiden Genannten sammelt man den Niederschlag auf einem glatten Filterchen, wäscht mit

destilliertem Wasser aus, legt das Filter auf dem Boden einer kleinen Porzellanschale auseinander, übergießt den nun freiliegenden Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure und erhitzt. Nach eingetretener Lösung verdünnt man mit etwas destilliertem Wasser, filtriert von dem Filterbrei und kleinen Resten von Schwefel ab, wäscht mit Wasser nach und verdampft das Filtrat zur Verjagung der überschüssigen Salpetersäure in einem kleinen Schälchen auf ein kleines Volum. Die klare Lösung gießt man nun in ein Reagensgläschen, setzt verdünnte Schwefelsäure hinzu und läßt einige Zeit stehen. Ein entweder sofort, oder sehr bald eintretender weißer Niederschlag beweist die Gegenwart von Blei. Zum Filtrat dieses Niederschlages oder zu der Flüssigkeit, in welcher Schwefelsäure keine Fällung hervorbrachte, setzt man Ammoniak im Überschuß. Eine daraufhin eintretende Blaufärbung ist für Kupfer beweisend. Um auch Spuren desselben, welche bei der Prüfung mit Ammoniak übersehen werden könnten, zu erkennen, verdampft man die ammoniakalische Lösung bis fast zur Trockne, nimmt mit etwas Wasser und einer Spur Salzsäure oder Essigsäure auf und gibt etwas Ferrocyankaliumlösung hinzu. Bei Gegenwart von Kupfer entsteht eine bräunlich rote Trübung oder ein solcher Niederschlag.

Muß die Prüfung auf Zinn oder Antimon Berücksichtigung finden, so übergießt man den ausgewaschenen Schwefelwasserstoffniederschlag mit samt dem in einem Porzellanschälchen ausgebreiteten Filter mit Schwefelammonium oder Schwefelnatriumlösung und erwärmt einige Zeit ganz gelinde über der Flamme. Nach dem Absitzen wird abfiltriert und der Filterinhalt mit destilliertem Wasser nachgewaschen. Den in Schwefelnatrium unlöslichen Teil behandelt man samt Filtrerrückstand wie oben angegeben zur Prüfung auf Blei und Kupfer, die abfiltrierte Ammoniumsulfid- oder Schwefelnatriumlösung aber, in welcher sich etwaiges Zinn oder Antimon als Sulfosalze befinden, säuert man zur Abscheidung von gelbem Schwefelzinn bzw. Schwefelantimon mit Salzsäure an. Der gleichzeitig in fein zerteiltem Zustande mit ausfallende Schwefel, kann unter Umständen bei kleinen Mengen von Schwefelzinn dessen Wahrnehmung mit bloßem Auge verdecken. Nach gelindem Erwärmen filtriert man vom Niederschlage ab, wäscht mit Wasser nach und befreit nach vollständigem Abtropfen des Wassers möglichst von Feuchtigkeit durch vorsichtiges Abpressen zwischen Filtrierpapier, übergießt Niederschlag und Filter, falls sich der erstere seiner geringen Menge wegen nicht genügend isolieren ließ, in einem Porzellanschälchen mit konzentrierter Salzsäure und erwärmt. Schwefelzinn und Schwefelantimon gehen bei dieser Behandlung als Chlorverbindung in Lösung. Das Filtrat wird in zwei Teile geteilt. Die eine Hälfte versetzt man mit einem Stückchen granulierten Zink, wodurch sich das Zinn als Metallpulver ausscheidet. Sobald keine Veränderung mehr eintritt, gießt man die überstehende Flüssigkeit ab und löst den restierenden Metallschwamm in mäßig konzentrierter Salzsäure unter gelindem Erwärmen auf. Bei

Gegenwart von Zinn erhält man in dieser Lösung auf Zusatz von Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag von Quecksilberchlorür¹⁾.

Zum etwaigen Nachweis von Antimon, welches sich gegebenen Falles mit in der salzsauren Lösung befinden würde, bringt man die zweite Hälfte derselben mit einem Stückchen Zink zusammen auf ein Platinblech. Die Bildung eines schwarzen Flecks zeigt Antimon an.

Gruppe II.

Prüfung auf: Aluminium (Tonerde), Eisen, Mangan, Chrom, Zink, Kobalt, Nickel, phosphorsaure alkalische Erden (Calcium, Baryum, Magnesium bei Gegenwart von Phosphorsäure).

Einen kleinen Teil der Lösung, welche durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wurde, oder des Filtrates des Schwefelwasserstoffniederschlages, versetzt man, nachdem im letzteren Falle zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs im Reagensgläschen bis zum Verschwinden des Geruches danach gekocht ist, mit einigen Tropfen Salpetersäure, kocht nochmals, gibt etwas Chlorammonium und Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzu und erhitzt.

¹⁾ Um den Nachweis von Quecksilberverbindungen dürfte es sich bei Appreturanalysen nur ganz ausnahmsweise handeln. Solche würden in Betracht kommen bei Verwendung von Zinnober als Füll- und Färbemittel bei Kalikowaren oder Pegamoidprodukten oder bei Verwendung von Quecksilberchlorid als Antisepticum. In beiden Fällen wird man nicht ohne weiteres darauf rechnen können, Anteile davon in der Asche zu finden, da sich diese Verbindungen beim Glühen verflüchtigen können. Zinnober wird man stets als in Wasser oder Äther oder Ätheralkohol unlöslichen Bestandteil von Geweben mit der Appretur ablösen und im Sediment der Auszüge vorfinden. Durch die rote Färbung derselben wird man aufmerksam werden, eventuell in Gemischen mit Hilfe des Vergrößerungsglases. Das Sediment wird durch Abschleudern auf der Zentrifuge oder durch einfaches Absitzenlassen von der Flüssigkeit getrennt und in Königswasser (drei Teile Salzsäure, ein Teil Salpetersäure) in Lösung gebracht. Auf Quecksilber prüft man in folgender Weise. Die durch Abdampfen von Chlor und Salpetersäure befreite, mit Wasser aufgenommene, filtrierte Flüssigkeit versetzt man mit Schwefelwasserstoff. Quecksilber fällt als schwarzes Schwefelquecksilber nach längerem Einleiten aus. Man filtriert ab, wäscht aus, löst in Königswasser, verdunstet die überschüssige Säure, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und prüft mit etwas klarer Zinnchlorürlösung ob eine weiße Fällung oder eine weiße Trübung von Quecksilberchlorür eintritt, welche die Gegenwart von Quecksilber dartun würde.

Die Prüfung auf Quecksilberchlorid muß in den ursprünglichen wässerigen Lösungen von Appreturmassen oder von Auszügen vorgenommen werden durch direktes Einleiten von Schwefelwasserstoff. Sollten organische Substanzen kolloider Art das Absitzen des Schwefelwasserstoffniederschlages und dessen Filtrierbarkeit beeinflussen, so können dieselben zunächst durch Dialyse getrennt werden.

Falls die Prüfung auf Quecksilberverbindungen neben anderen Metallsalzen erforderlich sein sollte, so behandelt man den Schwefelwasserstoffniederschlag nach dem Auswaschen mit Wasser zunächst mit Schwefelammonium um Zinn und eventuell Antimon zu trennen, wie bereits oben angegeben wurde, worauf man einen etwaigen Rückstand nach dem Auswaschen mit etwas Schwefelammonium enthaltendem Wasser, zunächst wiederum mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, um Kupfer und Blei zu entfernen. Ein etwaiger Rest ist in Königswasser zu lösen und wie oben auf Quecksilber zu prüfen.

Nachdem man sich überzeugt hat, ob durch Ammoniak ein Niederschlag hervorgerufen wurde oder nicht, gibt man noch etwas Schwefelammonium hinzu und beobachtet eine etwaige Veränderung.

a) Weder Ammoniak noch Schwefelammonium erzeugte einen Niederschlag: Alsdann ist keiner der obengenannten Körper zugegen und man geht zur weiteren Untersuchung mit dem Hauptteile der Lösung zu Gruppe III über.

b) Durch Ammoniak entstand kein Niederschlag, wohl aber durch Schwefelammonium: Eisen ist, abgesehen von Spuren, welche vielleicht bei der Behandlung mit Ammoniak übersehen wurden, nicht vorhanden, ausgeschlossen sind ferner Tonerde und Phosphate der alkalischen Erden. Die Prüfung des Niederschlages erstreckt sich auf den Nachweis von Zink nach α (siehe unten), eventuell, wenn der Niederschlag schwarz ist, auf Kobalt und Nickel.

c) Durch Ammoniak allein entstand schon ein Niederschlag: In diesem Falle können alle in Gruppe II möglichen Verbindungen, namentlich auch die oben erwähnten Phosphate in Frage kommen, falls die, zur Analyse herangezogene Asche oder ein sonstiger zur Untersuchung gelangender fester Körper in Säure gelöst werden mußte. Um zu entscheiden, ob phosphorsaure alkalische Erden¹⁾ in der Ammoniakfällung enthalten sind, prüft man einen kleinen Anteil der zum Nachweis der Säuren aufbewahrten salpetersauren oder salzsauren Lösung auf Phosphorsäure. Ein Reagensgläschen füllt man zu diesem Zwecke etwa halbvoll mit einer Lösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure, setzt von der zu prüfenden Flüssigkeit einige Kubikcentimeter hinzu und erwärmt kurze Zeit ganz gelinde. Bei einigermaßen beträchtlichen Mengen von Phosphorsäure erhält man nach kurzer Zeit einen hellgelben Niederschlag, welcher bei Spuren der Säure oft erst nach langem Stehen zum Vorschein kommt.

Ist das Vorhandensein von Phosphorsäure bewiesen, so muß die Untersuchung des mit Ammoniak und Schwefelammonium im Hauptteile der Lösung erhaltenen Niederschlages nach β erfolgen. Wurde Phosphorsäure nicht gefunden, so arbeitet man nach α .

α) Prüfung auf Eisen, Mangan, Tonerde, Chrom, Zink, event. Kobalt und Nickel, im Falle Phosphate nicht zu berücksichtigen sind.

Den Hauptteil der Lösung, von welcher eine kleine Probe zur Vorprüfung nach obiger Angabe benutzt wurde, versetzt man zunächst mit etwas Chlorammonium, dann mit Ammoniak und zuletzt mit Schwefelammonium bis der Geruch desselben deutlich zu erkennen ist, erwärmt gelinde, sammelt den Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit destilliertem Wasser aus. Das Filtrat wird einstweilen für die nach-

¹⁾ Fällungen von borsäuren alkalischen Erden kann man durch genügenden Zusatz von Chlorammonium verhindern.

folgenden Prüfungen nach Gruppe III zur Seite gestellt. Den Niederschlag¹⁾ löst man in einem kleinen Porzellanschälchen in verdünnter Salzsäure unter Erwärmen auf, kocht zur Verjagung von Schwefelwasserstoff, oxydiert mit etwas verdünnter Salpetersäure, filtriert und engt die Lösung durch Verdampfen auf ein kleines Volum ein. Darauf gibt man Kalilauge oder Natronlauge im Überschuß hinzu und erhitzt unter öfterem Umrühren einige Zeit bis zum Kochen. Ob ein Überschuß von Lauge vorliegt, erkennt man daran, daß ein Tropfen der Flüssigkeit zwischen die Finger gebracht ein schlüpfriges Gefühl bewirkt. Entsteht ein Niederschlag, so kann derselbe enthalten: Eisen, Chrom und Mangan (siehe unten). Zink und Tonerde lösen sich im Überschuß der Natronlauge.

Eisen allein gibt sich durch Abscheidung von braunem Eisenoxydhydrat zu erkennen.

Das Filtrat des Niederschlages oder falls ein solcher nicht vorhanden, die klare alkalische Lösung, teilt man in zwei Teile. Zur einen Hälfte setzt man klares Schwefelwasserstoffwasser hinzu, wodurch bei Gegenwart von Zink eine weiße Trübung oder ein weißer Niederschlag entsteht. Den zweiten Teil der Lösung säuert man mit verdünnter Salzsäure an (blaues Lackmuspapier muß gerötet werden), gibt dann einen kleinen Überschuß von Ammoniak hinzu und erwärmt etwas. Tonerde läßt sich an einer weißen, flockigen Fällung erkennen, welche auch bei Zusatz einer Lösung von Chlorammonium sich nicht verändert. Bei Spuren von Tonerde tritt die Reaktion oft erst nach längerem Stehen ein. In den meisten Fällen ist die zur Analyse verwendete Natron- oder Kalilauge nicht ganz frei von Tonerde. Der Eintritt einer schwachen Tonerdereaktion ist daher nicht ohne weiteres ihrer Gegenwart in dem Untersuchungsmaterial zuzuschreiben. Zur Entscheidung dieser Frage behandelt man ein dem bei der Analyse verwendeten etwa gleiches Volum derselben Lauge für sich allein, wie oben angegeben zur Prüfung auf Tonerde. Sind deutliche Unterschiede in bezug auf die erhaltene Fällung zu konstatieren, ist dieselbe im zweiten Falle wesentlich geringer als im ersten, so ist auf Tonerde im Untersuchungsobjekte zu schließen. Die Auffindung von Tonerde in wässerigen Lösungen oder in Aschen, welche in Wasser oder verdünnten Säuren gelöst wurden, läßt den Schluß auf Verwendung von Alaun zu, wenn im weiteren Verlaufe der Analyse Kalium oder Ammonium, sowie Schwefelsäure nachweisbar ist.

Von dem durch Natronlauge entstandenen Niederschlage, welcher durch Übersättigung der salzsauren Lösung der Schwefelammoniumfällung erhalten wurde, löst man einen Teil in verdünnter Salzsäure und prüft die Lösung durch vorsichtigen tropfenweisen Zusatz von Ferrocyankalium auf Eisen. Letzteres bewirkt eine deutliche Blaufärbung von Berlinerblau.

¹⁾ Falls der Niederschlag weiß oder grauweiß ist, sind Eisen und Kobalt nicht vorhanden.

Den Hauptanteil des Niederschlages dagegen mischt man nach dem Trocknen mit etwas Natriumkaliumkarbonat und Kaliumchlorat oder Salpeter ($\frac{2}{3}$ Salpeter, $\frac{1}{3}$ Karbonat) und schmilzt im Porzellan- oder Platintiegel über dem Bunsenbrenner oder auf dem Gebläse bis eine gleichmäßige Schmelze erhalten ist¹⁾.

Zeigt die Schmelze oder die wässrige Lösung derselben eine gelbe Farbe, so ist Chrom zugegen. Zum weiteren Nachweis säuert man die Flüssigkeit mit etwas Salzsäure an, überschichtet mit einigen Kubikcentimetern Äther und setzt etwas Wasserstoffsperoxyd hinzu. Chrom gibt sich dann durch eine hellere oder dunklere Blaufärbung, die beim Umschütteln in den Äther geht, deutlich zu erkennen.

Ist Mangan zugegen, so sieht die Schmelze grün aus und geht zuweilen mit grüner oder rötlicher Färbung beim Ausziehen mit heißem Wasser in Lösung. Einen etwaigen Rückstand beim Auslaugen einer gelben Chromschmelze mit Wasser prüft man durch Zusammenschmelzen mit 2—3 Teilen Soda auf einem Platinblech in der äußeren Bunsenflamme. Eine Grünfärbung der Schmelze zeigt Mangan an. Um beim Auftreten einer grünen Schmelze neben Mangan auf Chrom zu prüfen, löst man, falls beim Auslaugen mit heißem Wasser eine deutliche Gelbfärbung die Gegenwart von Chrom nicht anzeigt, den Rest des Niederschlages in Salzsäure, fällt nach Zusatz von Chlorammon nochmals mit Ammoniak, sammelt den Niederschlag so schnell als möglich aus einem Filterchen und schmilzt ihn nochmals mit Kaliumchlorat. Eine deutliche Gelbfärbung ist alsdann wieder für Chrom beweisend.

Bei Gegenwart von Chrom kann ein beim Auslaugen der Schmelze bleibender Rückstand zinkhaltig sein. Man löst denselben daher in Salzsäure, verdampft auf ein kleines Volum, setzt essigsäures Natrium hinzu und leitet Schwefelwasserstoff ein. Weiße Trübung oder Fällung zeigt Zink an.

Prüfung auf
Kobalt und
Nickel.

Hat man den Umständen nach auf Kobalt ausnahmsweise Rücksicht zu nehmen, so löst man den mit Schwefelammonium entstandenen, schwarzen Niederschlag in kalter, mit Schwefelwasserstoffwasser verdünnter Salzsäure. (1 Teil Salzsäure von 1,2 spezifischem Gewicht + 5 Teile Schwefelwasserstoffwasser.) Bleibt dabei ein schwarzer Rückstand, so ist dieser auf Kobalt, ev. auch auf Nickel zu prüfen, während das Filtrat wie oben auf Eisen, Chrom, Mangan, Tonerde und Zink untersucht wird.

Den schwarzen Rückstand erhitzt man mit konzentrierter Salzsäure unter Zugabe von wenig Salpetersäure, verdünnt die Lösung mit etwas Wasser und versetzt mit einem kleinen Überschuß von Ammoniak. Von einem etwaigen kleinen braunen Niederschlag von Eisenoxydhydrat filtriert man ab und verdampft das ammoniakalische Filtrat zur Trockne, die Ammonsalze durch gelindes Glühen entfernend. Liefert der Rück-

¹⁾ Bei kleinen Mengen Niederschlag kann mitsamt dem Filter geschmolzen werden, wobei man den Zusatz von Chlorat oder Nitrat etwas vergrößert.

stand in der Phosphorsalzperle geprüft sowohl bei Anwendung der Oxydations- wie der Reduktionsflamme ein blaues Glas, so kann die Gegenwart von Kobalt als erwiesen angesehen werden.

Zeigt die Probe in der Oxydationsflamme heiß ein rötlich bis braunrotes, kalt ein gelbes bis rötlichgelbes Aussehen, bleibt sie in der Reduktionsflamme unverändert, so muß auf Nickel geschlossen werden.

Der Nachweis von Kobalt kann auch in folgender Weise erbracht werden. Den Rest des Trockenrückstandes, welchen man für die Phosphorsalzprobe benützt hatte, löst man in konzentrierter Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure, verjagt die überschüssige Säure, versetzt mit Natriumkarbonat bis zur alkalischen Reaktion, gibt Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaktion und noch etwas mehr hinzu und zuletzt ein Stückchen Kaliumnitrit. Ein sofort oder beim Stehen eintretender gelber Niederschlag beweist die Gegenwart von Kobalt ¹⁾. Das Filtrat gibt bei Gegenwart von Nickel mit Natronlauge einen hellgrünen Niederschlag.

β) Prüfung auf Eisen, Tonerde, Chrom, Mangan, Kobalt, Nickel, Zink, bei Gegenwart von Phosphaten ²⁾.

Die Ausfällung des Hauptteiles der Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium unter Zufügung von Chlorammonium erfolgt wie im vorhergehenden Falle. Den Niederschlag, welcher Schwefeleisen, Tonerde, Schwefelmangan, Chromoxydhydrat, Schwefelkobalt und Schwefelnickel, Schwefelzink, daneben die Phosphate von Calcium, Baryum und Magnesium enthalten kann, spritzt man vom Filter mit destilliertem Wasser in ein Porzellanschälchen und behandelt mit verdünnter schwefelwasserstoffhaltiger Salzsäure bis Lösung eingetreten ist. Von einem etwaigen Schwefelrückstande, welcher aus Schwefelkobalt und Schwefelnickel bestehen könnte, und nach α zu untersuchen ist, wird abfiltriert, das Filtrat zur Verjagung von Schwefelwasserstoff gekocht, abermals filtriert, falls eine Trübung eingetreten ist und sodann ein Teil der Lösung zu folgenden Versuchen herangezogen:

Eine kleine Probe versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure und erwärmt etwas. Tritt kein weißer Niederschlag, auch keine weiße Trübung ein, so ist Baryum nicht zugegen. In diesem Falle setzt man zur schwefelsauren Flüssigkeit etwa das doppelte Volum starken Alkohols hinzu. Erfolgt dadurch eine weiße Fällung oder eine Trübung, so ist

Prüfung auf
Baryum und
Calcium.

¹⁾ Blaue Sedimente in Lösungen von Appreturmitteln oder in wässrigen oder ätherischen Auszügen etc. können direkt auf Kobalt geprüft werden.

²⁾ Kleine, übersichtbare Anteile von Phosphorsäure werden sich fast in jeder Lösung nachweisen lassen, welche durch Lösen von Aschen organischer Appreturmittel zustande kam. Dieselben entstammen dem natürlichen Gehalt dieser Körper an Phosphor oder an Phosphaten. In Zweifelsfällen prüft man die ursprüngliche wässrige Lösung oder einen Auszug des unveraschten Materials, eventuell auch Lösungen in Salpetersäure mit Ammoniummolybdat.

Calcium vorhanden, welches als schwefelsaurer Kalk niedergeschlagen ist. Das Abgeschiedene sammelt man auf einem glatten Filterchen, übergießt auf demselben mit nicht zu wenig destilliertem Wasser, macht das Filtrat ammoniakalisch und setzt oxalsaures Ammon hinzu. Bei Gegenwart von Calcium erhält man einen weißen Niederschlag oder eine Trübung von oxalsaurem Kalk. Tritt durch den Zusatz von Alkohol zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung kein Niederschlag ein, so ist Calcium nicht vorhanden. Hat verdünnte Schwefelsäure jedoch direkt eine Fällung hervorgerufen, so kann dieselbe aus Baryumsulfat und Calciumsulfat bestehen. Man filtriert den Niederschlag ab, setzt zum Filtrate wieder das doppelte Volum Alkohol und prüft, falls nochmals eine weiße Ausscheidung stattfindet, wie oben auf Calcium.

Den ausgewaschenen Niederschlag dagegen, welcher durch Schwefelsäure allein ohne Alkoholzusatz entstanden war, trocknet man auf dem Filterchen, bringt ihn mit Hilfe eines Platindrahtes vom Filter entfernt, in einen Platin- oder Porzellantiegel, mischt ihn darin mit der fünf- bis sechsfachen Menge Natriumkaliumkarbonat und erhitzt auf dem Gebläse bis alles geschmolzen ist. Den erkalteten Tiegel bringt man samt Schmelze in ein Becherglas, übergießt mit Wasser und erhitzt so lange bis der Tiegelinhalt losgeweicht ist. Nach Entfernung des Tiegels kocht man noch einige Zeit bis nichts mehr in Lösung geht und sammelt den hinterbleibenden, aus kohlensaurem Baryum oder kohlensaurem Calcium bestehenden Rückstand auf einem Filterchen, wäscht ihn mit heißem Wasser nach bis die abtropfende Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Versetzen mit Chlorbaryum keine Trübung mehr erleidet, löst ihn dann durch Übergießen mit verdünnter Salpetersäure und verdampft die Lösung in einer kleinen Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne. Das Erhitzen des Rückstandes wird sodann auf dem Sandbade bei höherer Temperatur so lange fortgesetzt, bis der Geruch nach Salpetersäure verschwunden und absolute Trockenheit eingetreten ist. Nach dem Erkalten übergießt man den Rückstand mit einer Mischung aus gleichen Teilen absolutem Alkohol und Äther, spült in ein trockenes Kölbchen, verkorkt dieses, und läßt unter öfterem Umschütteln ungefähr zwei Stunden stehen. Löst sich alles, so ist Baryum nicht vorhanden. Bleibt dagegen ein Rückstand, so sammelt man diesen auf einem kleinen Filter und wäscht ihn mit der Alkohol-Äthermischung nach, bis die zuletzt ablaufende Flüssigkeit durch einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure nicht getrübt wird. Zum ganzen Filtrat setzt man nun gleichfalls einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure. Entsteht ein Niederschlag oder eine Trübung, so ist die Gegenwart von Calcium erwiesen. Einen etwaigen in Ätheralkohol unlöslich gebliebenen und dann auf dem Filter gesammelten Anteil löst man nun in kochendem Wasser auf, gibt zu dem Filtrate einige Tropfen Essigsäure, kocht auf und setzt etwas neutrales, chromsaureres Kalium bis zur deutlichen Gelbfärbung hinzu, so daß auch der

Geruch nach Essigsäure nicht mehr wahrnehmbar ist. Baryum gibt sich durch die Abscheidung eines gelben Niederschlages zu erkennen ¹⁾.

Den Hauptteil der noch vorhandenen Lösung des Schwefelammoniumniederschlages oxydiert man mit wenig Salpetersäure, gibt ein kleines Teilchen Flüssigkeit in ein Reagensgläschen, läßt kalt werden und prüft durch Zusatz eines Tropfens Ferrocyaniumlösung auf Eisen, welches durch eintretende Blaufärbung deutlich erkennbar ist.

Prüfung auf Eisen, Tonerde, Zink, Chrom, Mangan, Magnesium.

Nun wird zu der übrigen Lösung so viel Eisenchlorid hinzugesetzt, daß die Flüssigkeit deutlich gelb erscheint — ein Tropfen muß auf einem Uhrgläschen mit Ammoniak einen braunroten Eisenhydroxydniederschlag erzeugen — zum großen Teile über der Flamme oder auf dem Wasserbade in einer Schale verdampft, kohlen-saures Natrium hinzugegeben, bis die freie Säure nahezu, aber nicht vollständig abgestumpft ist, wobei die Lösung klar bleiben muß und zuletzt mit Baryumkarbonat im Überschusse versetzt, welches vorher mit wenig Wasser zum Brei angerieben war. Man rührt tüchtig um oder schüttelt, falls man die Behandlung in einem Kölbchen vornimmt, tüchtig durch und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis sich der Niederschlag von der nun farblosen Lösung einigermaßen geschieden hat. Ersteren sammelt man auf einem Filter, wäscht ihn aus und prüft ihn auf Tonerde und Chrom, das Filtrat auf Zink, Mangan und Magnesium.

Analyse des Niederschlages.

Den ausgewaschenen Niederschlag bringt man in eine Porzellanschale, kocht ihn einige Zeit mit Natronlauge, filtriert, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, gibt Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion hinzu und kocht auf. Weiße Flocken oder stärkere weißliche gelatinöse Abscheidungen stellen sich bei Gegenwart von Tonerde ein. Auch hier muß dem Tonerdegehalt der verwendeten Natronlauge Rechnung getragen werden.

Prüfung auf Tonerde und Chrom.

Der in Natronlauge unlösliche Teil des Niederschlages wird im Porzellan- oder Platintiegel mit Natriumkaliumkarbonat und Salpeter geschmolzen. Gelbfärbung der Schmelze und gelbe Lösung beim Auslaugen weist auf Chrom hin (siehe S. 72).

¹⁾ Anstatt die Karbonate in Salpetersäure zu lösen und die Nitrats mit Ätheralkohol zu trennen, kann auch in folgender Weise verfahren werden. Man löst die Karbonate, welche nach dem Schmelzen des mit Schwefelsäure eingetretenen Niederschlages mit Natriumkarbonat erhalten wurden, in etwas Essigsäure und prüft zunächst einen kleinen Teil der Lösung auf Baryum durch Zusatz von etwas Kaliumbichromatlösung. Erhält man einen gelben Niederschlag oder eine gelbe Trübung, so ist Baryum zugegen. In diesem Falle versetzt man den Rest der mit Wasser etwas verdünnten essigsäuren Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, filtriert ab, neutralisiert mit Ammoniak und prüft mit Ammonoxalat auf Calcium. Dieses erkennt man an einem sofort oder beim Erwärmen auftretenden farblosen Niederschlag, beziehungsweise einer Trübung, welche nicht in Essigsäure, wohl aber in Salzsäure löslich ist.

Die Untersuchung des Filtrates.

Prüfung auf
Zink und
Mangan.

Nach dem Ansäuern mit Salzsäure erhitzt man zur Verjagung aller Kohlensäure zum Kochen und überzeugt sich mit einem Teile der Lösung, ob durch Ammoniak und Schwefelammonium ein Niederschlag entsteht. Ist dies nicht der Fall, so ist auf Zink und Mangan keine Rücksicht zu nehmen. Man entfernt alsdann aus dem Hauptteile der Lösung das Chlorbaryum mit Hilfe eines kleinen Überschusses von Schwefelsäure, erhitzt bis sich die Fällung abzuschneiden beginnt, filtriert und übersättigt das Filtrat mit Ammoniak. Durch Zusatz von etwas oxalsaurem Ammon befreit man von Calcium, falls dieses vorher gefunden wurde, läßt einige Zeit zur Abscheidung eines etwaigen Niederschlags stehen und filtriert abermals.

Prüfung auf
Magnesium.

Das klare Filtrat prüft man auf Magnesium durch Versetzen mit Natriumphosphat. Entsteht entweder sofort oder bei kleinen Mengen nach einiger Zeit, namentlich beim Reiben der Wände des Reagensgläschens mit einem Glasstabe, ein kristalliner feinkörniger Niederschlag, so ist Magnesium damit nachgewiesen.

War bei der Behandlung einer kleinen Probe der Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium ein Niederschlag entstanden, so macht man die ganze Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch und fällt mit Schwefelammonium aus. Das Filtrat des Niederschlags benutzt man zur Prüfung auf Magnesium, indem man mit Salzsäure ansäuert, zur Zerstörung des Schwefelammoniums kocht, filtriert und genau wie oben weiter arbeitet. Im ausgewaschenen Niederschlage weist man Zink wie unter α Seite 71 angegeben nach, d. h. man löst in Salzsäure, verdampft auf ein kleines Volum, gibt Natronlauge im Überschuß hinzu, bis die anfangs entstehende Fällung wieder verschwunden ist — von einem etwaigen unlöslichen Niederschlage ist abzufiltrieren — und leitet Schwefelwasserstoff ein. Weiße Fällung zeigt Zink an.

Den im Überschuß der Natronlauge unlöslichen Niederschlag schmilzt man mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech zur Prüfung auf Mangan. Grünfärbung der Schmelze beweist Mangangehenwart.

Gruppe III.

Prüfung auf: Calcium, Baryum, Magnesium.

Die Lösung, in welcher Ammoniak und Schwefelammonium keinen Niederschlag hervorbrachten, oder das Filtrat eines etwaigen Niederschlags, welches man zur Verjagung von Schwefelwasserstoff oder zur Zerstörung von Schwefelammonium aufgeköcht und durch Filtration von ausgeschiedenem Schwefel befreit hat, versetzt man mit Ammoniak, bis der Geruch eben deutlich hervortritt, alsdann mit Ammoniumkarbonatlösung und erwärmt einige Zeit ohne es bis zum Kochen kommen zu lassen. Entsteht dadurch weder in der Kälte noch in der Wärme

ein Niederschlag, so sind Calcium und Baryum in namhaften Mengen ausgeschlossen. Um etwaige Spuren derselben, welche bei der Behandlung mit Ammoniumkarbonat nicht gefällt werden, nachzuweisen, teilt man sich eine kleine Probe im Reagensglase ab und versetzt sie mit etwas Gipslösung. Spuren von Baryum geben sich durch eine sofort oder nach einigem Stehen eintretende Trübung zu erkennen. Zu einer zweiten kleinen Probe der Hauptflüssigkeit gibt man etwas oxalsaures Ammonium und läßt einige Zeit stehen. Eine Trübung, welche auch in verdünnter Essigsäure unlöslich ist, zeigt das Vorhandensein von Calcium an¹⁾. Besser versetzt man zunächst mit verdünnter Schwefelsäure, filtriert nach dem Erhitzen von einem etwaigen Niederschlage ab, macht das Filtrat ammoniakalisch und gibt oxalsaures Ammonium hinzu. Trübung bis Fällung zeigt Calcium an.

Ist dagegen durch Ammoniumkarbonat eine Fällung entstanden, so filtriert man von derselben ab, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn aus und löst in verdünnter Salpetersäure. Zum Nachweis von Calcium und Baryum verfährt man im übrigen wie unter Gruppe II β angegeben (S. 74). Oder man löst die auf dem Filter befindlichen Karbonate in Essigsäure und prüft in der auf Seite 75 angegebenen Weise auf Baryum und Calcium weiter.

Zur Auffindung des Magnesiums verwendet man einen Teil der Lösung, in welcher Ammoniumkarbonat keinen Niederschlag hervorbrachte, oder des Filtrats vom Ammoniumkarbonatniederschlag, nachdem man in beiden Fällen etwa vorhandene Spuren von Baryum und Calcium durch Zusatz von Ammoniumsulfat und Ammoniumoxalat, Absitzenlassen der Trübung und Filtrieren, entfernt hat. Ist Magnesium gegenwärtig, so erhält man auf Zugabe von phosphorsaurem Natrium zu der ammoniakalischen Lösung den schon unter Gruppe II erwähnten körnig kristallinischen Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat, welcher bei kleinen Mengen von Magnesium erst nach einiger Zeit einzutreten pflegt. Eine etwa flockige, nicht kristallinische Abscheidung filtriert man ab, behandelt sie auf dem Filter mit etwas Essigsäure und fällt das Filtrat nun abermals mit Ammoniak und Natriumphosphat, nachdem man sich nochmals überzeugt hatte, daß durch Ammoniumsulfat und Ammoniumoxalat keine Trübung mehr hervorgerufen wurde, Calcium und Baryum also ausgeschlossen sind. Ein nun deutlich kristallinischer Niederschlag ist für Magnesium beweisend. Eventuell überzeugt man sich durch Betrachtung der Krystalle unter dem Mikroskop von der Gegenwart von Magnesia.

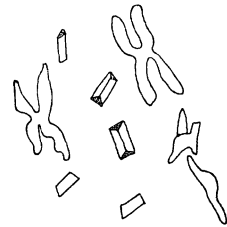


Fig. 15.
Magnesiumammoniumphosphat. Vergr. 200.
Kleine gut ausgebildete
Kristalle aus verdünnter
Lösung abgeschieden.
(Nach Behrens)

¹⁾ Falls unter Gruppe II deutlich Calcium oder Baryum, auch Magnesium nachgewiesen wurde, sind hier zuweilen nur noch kleine Anteile derselben zu finden.

Gruppe IV.

Prüfung auf: Kalium, Natrium, Ammonium.

a) Magnesium ist in Gruppe III nicht gefunden worden.

Die Lösung, in welcher Ammoniumkarbonat keinen Niederschlag hervorbrachte oder das Filtrat des Ammoniumkarbonatniederschlags, in welchen auch etwaige Spuren von Baryum und Calcium entfernt sind, verdampft man anfangs über freier Flamme, zuletzt, wenn nur noch wenig Flüssigkeit vorhanden ist, auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale zur Trockne, bringt den Rückstand mit Hilfe eines Hornspatels in einen Porzellantiegel und erhitzt über der Bunsenflamme, bis alle Ammonsalze verjagt sind, d. h. bis sich keine weißen Nebel mehr entwickeln. Bleibt im Tiegel nach der Entfernung der flüchtigen Ammoniumverbindungen kein Rückstand, so sind Kalium und Natrium nicht zugegen. Anderenfalls ist die Prüfung darauf vorzunehmen. In dieser Absicht löst man das im Tiegel Hinterbliebene in möglichst wenig warmem destilliertem Wasser, filtriert und teilt das Filtrat in zwei Teile. Zur ersten Hälfte gibt man etwas Platinchlorid. Entsteht sofort oder

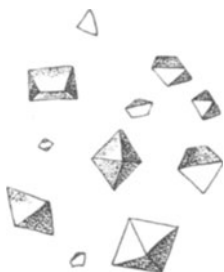


Fig. 16.
Kristalle von Kaliumplatinchlorid (Vergr. 120).
(Nach Behrens.)

nach kurzer Zeit ein gelber krystallinischer Niederschlag, so ist Kalium damit nachgewiesen. Tritt dagegen keine Reaktion ein, so dampft man, ehe auf die Abwesenheit von Kalium geschlossen wird, auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum ein, und setzt zur rückständigen Lösung etwa das gleiche Quantum ca. 50 %-igen Alkohols. Sind kleine Mengen von Kalium vorhanden, so erhält man bei dieser Behandlung den oben erwähnten Niederschlag. Siehe Fig. 16.



Fig. 17.
Natriumantimoniat. Verg. 130.
(Nach Behrens.)

Die zweite Hälfte, welche, falls schwach saure Reaktion vorliegen sollte, mit einem Tropfen Ammoniak neutral oder ganz schwach alkalisch zu machen ist, prüft man durch Zusatz von etwas pyroantimonsaurem Kalium auf Natrium. Das genannte Reagens erzeugt mit letzterem, namentlich beim Reiben der Wandungen des Reagensglases mit dem Glasstabe, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, einen feinkrystallinen weißen Niederschlag oder eine deutlich krystalline Trübung von pyroantimonsaurem Natrium herrührend. Zur Erkennung von Natrium läßt sich auch die bei den Vorprüfungen erwähnte Flammen-

Die zweite Hälfte, welche, falls schwach saure Reaktion vorliegen sollte, mit einem Tropfen Ammoniak neutral oder ganz schwach alkalisch zu machen ist, prüft man durch Zusatz von etwas pyroantimonsaurem Kalium auf Natrium. Das genannte Reagens erzeugt mit letzterem, namentlich beim Reiben der Wandungen des Reagensglases mit dem Glasstabe, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, einen feinkrystallinen weißen Niederschlag oder eine deutlich krystalline Trübung von pyroantimonsaurem Natrium herrührend. Zur Erkennung von Natrium läßt sich auch die bei den Vorprüfungen erwähnte Flammen-

färbung und ihre Wirkung auf einen Krystall von Kaliumbichromat benutzen.

b) Magnesium ist in Gruppe III gefunden worden.

Die unter a) genannten Lösungen, welche zur Prüfung auf Kalium und Natrium kommen, müssen zunächst von Magnesium befreit werden. Wie oben, dampft man in diesem Falle zur Trockne ein, entfernt die Ammonsalze durch gelindes Glühen, läßt kalt werden und löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure. Die erhaltene Lösung wird zum Sieden erhitzt und während des Kochens mit Barytwasser gefällt. (Reaktion muß alkalisch sein.) Von ausgeschiedener Magnesia filtriert man ab, setzt zu dem Filtrate etwas Ammoniumkarbonat zur Entfernung des überschüssigen Baryts, erwärmt wieder etwas und filtriert abermals. Das Filtrat verdampft man zur Trockne, verjagt die Ammonsalze wiederum durch Glühen im Porzellantiegel und führt mit dem Rückstande den Nachweis von Kalium und Natrium wie unter a.

Prüfung auf Ammonium.

Der Nachweis von Ammonsalzen kann der Flüchtigkeit dieser Verbindungen wegen beim Erhitzen, niemals mit einer Asche oder einem Körper vorgenommen werden, welcher auf hohe Temperaturen, etwa zum Glühen gebracht wurde.

Zur Erkennung dieser Salze benützt man daher die ursprünglichen Substanzen, Lösungen, feste Körper und Pasten, einerlei ob sie organische Bestandteile enthalten oder nicht, macht im kleinen Bechergläse eine Probe mit verdünnter Natronlauge alkalisch, bedeckt mit einem Uhrgläschen, auf dessen konvexe, der Flüssigkeit zugekehrte Seite man ein Streifen befeuchtetes rotes Lackmuspapier aufgelegt hat und läßt bei gewöhnlicher Temperatur 8—10 Minuten stehen. Ist ein Ammoniumsalz zugegen, so färbt sich das Lackmuspapier blau. Der Versuch ist in einer von Ammoniakdämpfen freien Umgebung auszuführen.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei längerem Stehenlassen der mit Natronlauge versetzten Flüssigkeit Färbungen des Papieres eintreten, namentlich wenn etwas Wärme zugeführt wurde, da es alsdann unter dem Einfluß der Natronlauge zur Abspaltung von Ammoniak aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen kommen kann.

Der Nachweis von Metallen auf metallisierten Gespinsten und Geweben ¹⁾.

In das Gebiet der in dem vorliegenden Werkchen in Betracht gezogenen Untersuchungen gehören auch die Prüfungen von Metallüberzügen auf Gespinsten und Geweben, auf Papieren, Kartons u. dgl.,

¹⁾ Siehe auch P. Heermann: Über das Anlaufen von Goldfäden in Stickereien etc. Monatsschrift für Textil-Industrie 25. 141.

welche nicht selten das Objekt einer eingehenden Untersuchung sind. So hat sich z. B. die Dekoration der Stoffe durch Aufdruck von Metallbronzen mit Hilfe von festhaftenden Klebemitteln zu einem häufig geübten Genre des Zeugdruckes ausgebildet. Als Aufdruckmittel dienen Albuminstoffe, Casein, Kautschuklösungen, Lösungen von Harzen, Celluloselösungen, auch Viskose. Hierher gehören ferner mit Blattgold überzogene Pergamentstreifen, die sog. zyprischen Goldgespinste; aber auch die mit feinem Gold- oder Silberdraht umspinnenen Baumwollen, Leinen, Wollen und Seidenfäden, wie sie für die Herstellung von Tressen, Borten, Stickereien, Schnüren, Quasten etc. in der Posamenterie so häufig zur Anwendung kommen.

Soweit als möglich wird man solche Metallüberzüge durch Abkochen mit Wasser von den Geweben oder Gespinsten, auch von Papieren abzulösen suchen, um sie zu isolieren, ev. durch Behandlung mit Fett- und Harzlösungsmitteln, wie Äther, Petroläther, Chloroform; zuweilen lassen sich solche Metallüberzüge auch durch mechanische Behandlung entfernen. Im wässrigen, bezw. im ätherischen Auszuge sind die etwaigen Klebemittel zu suchen. Im ersteren Falle würden namentlich Stärke, Dextrin, Leim, Gummiarabicum, im zweiten Fettkörper, Harz, möglicherweise auch Kautschuk zu berücksichtigen sein. Eiweißsubstanzen bleiben mit den Metallteilchen häufig fest verbunden, lassen sich aber mit Hilfe der Biuretreaktion auch dann erkennen. Nicht allzu selten finden auch Nitrocellulose, Celluloseacetat, zuweilen auch Kupferoxydammoniakcellulose als Klebemittel zum Fixieren von Metallstaub Anwendung. Für Nitrocellulose wird man eine Lösung durch längere Behandlung mit Ätheralkohol, für Celluloseacetat durch Einwirkung von Chloroform zu erreichen suchen, während sich die aus Kupferammoniacellulose abgeschiedene Cellulose wiederum durch längere Einwirkung von Kupferoxydammoniaklösung in Lösung bringen läßt.

Die von den Gespinsten auf die oben angedeutete Weise getrennten Metallteile, oder die nach Veraschung im Porzellantiegel hinterbleibenden Rückstände unterwirft man einer Behandlung mit Salpetersäure.

1. *Es löst sich nicht in Salpetersäure:* Gold.
2. *Es lösen sich in Salpetersäure:* Silber, Kupfer, Zink, Blei, Aluminium, Nickel.
3. *Es tritt Oxydation unter Bildung einer weißen pulverigen Masse ein:* Zinn.

a) Es hat sich in Salpetersäure alles gelöst, oder es tritt auf Zusatz von etwas Wasser Lösung ein: Gold und Zinn sind nicht vorhanden.

In diesem Falle versetzt man die Lösung in der Kälte mit verdünnter Salzsäure bis ein etwaiger Niederschlag nicht mehr zunimmt. Silber und Blei (letzteres unvollständig) fallen als Chloride aus. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht etwas mit kaltem Wasser nach und dann mit heißem Wasser. Chlorblei geht in Lösung

und kann im Filtrat durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure an der Bildung von unlöslichem Bleisulfat in Gestalt eines weißen Niederschlages erkannt werden. Auf dem Filter hinterbleibt nach der Behandlung mit heißem Wasser Chlorsilber. Den gut ausgewaschenen Rückstand übergießt man mit Ammoniak. Chlorsilber geht in Lösung. Das ammoniakalische Filtrat gibt auf Zusatz von Salpetersäure eine Fällung von Chlorsilber.

Das Filtrat des mit Salzsäure entstandenen Niederschlages untersucht man nach Gruppe I und II (siehe S. 67 u. 69) auf Kupfer, Blei, Zink, Aluminium, Nickel.

b) Bei der Behandlung mit Salpetersäure bleibt ein Rückstand, der sich auch beim Verdünnen der Säure mit Wasser nicht verändert.

α) Der Rückstand ist metallisch: Man wäscht aus und untersucht das Filtrat nach Verjagung der überschüssigen Säure zunächst wie oben angegeben wurde, auf Silber und Blei und falls diese vorhanden oder nicht vorhanden sind, weiter nach Gruppe I und II auf Kupfer, Blei, Zink, Nickel, Aluminium.

Den Rückstand selbst bringt man mit Königswasser in Lösung, verdampft im Wasserbade bis fast zur Trockne und zwar unter wiederholtem Zusatz von Salzsäure. Nachdem man den Rückstand, der fast keine freie Salzsäure mehr enthalten soll, mit Wasser aufgenommen hat, setzt man zu der Flüssigkeit etwas Oxalsäure hinzu. Gold fällt als purpurvioletter Niederschlag in feinsten Zerteilung aus.

β) Der Rückstand ist nicht metallisch, sondern pulverig: Es handelt sich alsdann um Zinn, unter obwaltenden Umständen wohl kaum um Antimon.

Das Filtrat, in welchem Silber, Blei, Kupfer und alle übrigen vorstehend schon genannten Metalle zugegen sein können, prüft man zunächst wiederum mit verdünnter Salzsäure auf Silber und Blei und weiter mit Schwefelwasserstoff nach Gruppe I.

Den gut ausgewaschenen Rückstand digeriert man mit Schwefelammonium bei gelinder Wärme, wobei Zinnoxid, auch Antimonoxid als Sulfosalze in Lösung gehen. Man fällt aus der Lösung Zinn, bezw. Antimonsulfid mit Salzsäure aus und behandelt zur weiteren Erkennung nach den Angaben von Gruppe I. (Seite 68).

Einen beim Digerieren mit Ammoniumsulfid etwa hinterbleibenden Rückstand prüft man zunächst nochmals auf sein Verhalten zu Salpetersäure. Tritt keine Lösung ein, so prüft man durch Lösen in Königswasser auf Gold.

2. Prüfung auf Säuren, welche mit den aufgefundenen Basen verbunden sind.

Folgende Säuren kommen für wässrige Lösungen oder für Aschen oder feste Körper in Betracht, welche in Wasser oder verdünnten Säuren löslich sind. Organische Säuren werden beim Veraschen zerstört.

a) Anorganische Säuren.

Schwefelsäure von Natriumsulfat (Glaubersalz), Magnesiumsulfat (Bittersalz), Ammoniumaluminiumsulfat, Kaliumaluminiumsulfat (Alaun), Aluminiumsulfat, Zinksulfat (Zinkvitriol), Ferrosulfat (Eisenvitriol), Kupfersulfat (Blaustein, Kupfervitriol), Calciumsulfat, Baryumsulfat, Bleisulfat.

Chlorwasserstoffsäure (Chlor) von Chlornatrium, Chlorammonium, Chlormagnesium, Chlorcalcium, Chlorbaryum, Chlorzink, Chlorzinn.

Phosphorsäure von Natriumphosphat, Ammoniumphosphat, Calciumphosphat.

Borsäure von Natriumtetraborat (Borax) oder auch für sich allein.

Kohlensäure von Natriumkarbonat (Soda), Calciumkarbonat, Bleikarbonat (Bleiweiß), Baryumkarbonat, Magnesiumkarbonat.

Kieselsäure findet, dem allerdings in Wasser löslichen Natriumsilikat (Wasserglas) angehörend, hier keine Berücksichtigung, da der Nachweis und die Analyse desselben als eines Silikates nach Gang II vorgenommen wird.

Salpetersäure findet sich in Form von Nitraten nur ganz ausnahmsweise in Appretursubstanzen.

Salpetrige Säure kann ausnahmsweise, und dann meist durch Reduktion von Salpetersäure entstanden, vorkommen.

Chromsäure ist gleichfalls nur selten in Appreturmischungen in Gestalt von Kaliumbichromat oder Bleichromat von Interesse.

Schweflige Säure ist nur ausnahmsweise in Appreturmitteln zu berücksichtigen, z. B. in Ablaugen der Sulfitcellulosefabrikation. Ihre Gegenwart läßt sich durch den stechenden Geruch erkennen, welcher beim Übergießen der Substanz oder Lösung mit Schwefelsäure oder Salzsäure entsteht und in dem Freiwerden von SO_2 -Dämpfen seinen Grund hat. Ein mit jodsaurem Kalium imprägniertes Filtrierpapier wird durch dieselben gebläut.

b) Organische Säuren.

Weinsäure von Kaliumbitartrat (Weinstein) oder frei als solche.
Essigsäure von Natriumacetat, Stannoacetat (essigsäurem Zinnoxidul) oder frei als solche.

Citronensäure in freiem Zustande.

Ameisensäure in Ausnahmefällen.

Milchsäure desgleichen.

Oxalsäure desgleichen.

Salicylsäure zu Desinfektionszwecken.

Tannin (Digallussäure).

Die Prüfung auf organische Säuren ist aus Zweckmäßigkeitsgründen in den Abschnitt über anorganische Analyse eingeschaltet.

Die Auffindung der anorganischen Säuren

kann in einem Teile der zur Prüfung auf Basen benutzten wässerigen, salpetersauren oder salzsauren Lösung erfolgen, mit größerer Sicherheit wird der Nachweis der Säuren jedoch, falls zur Zerstörung organischer Körper verascht werden mußte, in besonderer Weise mit einem weiteren Teile des Untersuchungsmaterials vorgenommen, da eine teilweise oder völlige Verflüchtigung von Säuren wegen der Zersetzlichkeit mancher hier in Betracht kommenden Verbindungen während des Veraschens nicht ausgeschlossen erscheint. Zu diesem Zwecke nimmt man die Veraschung eines beim Eindampfen erhaltenen Rückstandes oder eines Teiles des von organischen Bestandteilen zu befreienden Körpers unter Zusatz von etwas Soda ev. auch einer kleinen Menge Salpeter im Platin- oder Porzellantiegel vor, zieht die erhaltene Schmelze mit Wasser aus, filtriert, neutralisiert mit Essigsäure unter Erwärmen und prüft auf die einzelnen Säuren.

Nur die Prüfung auf Salpetersäure und Chromsäure kann nach dem Veraschen zur Zerstörung der organischen Substanzen, nicht mehr vorgenommen werden, auch nicht nach vorausgegangenem Schmelzen mit Kaliumkarbonat, da die Salpetersäure in den meisten Fällen unter dem Einfluß der organischen Substanz zerstört werden dürfte, ebenso auch die Chromsäure Reduktion erleiden kann. (Über den Nachweis siehe unten.)

Eine Probe der Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryum versetzt, eine Trübung, welche sich sofort oder nach kurzer Zeit bemerkbar macht, oder weiße Fällung zeigt Schwefelsäure an. Chlorverbindungen weist man in einem weiteren Anteil der Lösung, welcher mit Salpetersäure deutlich sauer gemacht ist, nach. Auf Zusatz von salpetersaurem Silber entsteht gegebenenfalls eine weiße Trübung oder ein weißer käsiger Niederschlag, in überschüssigem Ammoniak löslich und durch Hinzufügen von Salpetersäure wieder fällbar. Spuren von Schwefelsäure und von Chlor findet man fast in allen Fällen. Die Reaktionen können nur dann als Hinweis auf Sulfate oder Chloride gelten, wenn die Fällungen einigermaßen deutlich sind. Zum Nachweis der Phosphorsäure verfährt man mit einer weiteren Probe, falls die Auffindung der Säure nicht schon im Verlaufe der Analyse erfolgt ist, wie unter Gruppe II, S. 70 beschrieben wurde. Das Verhältnis der Volumina zwischen Molybdänlösung und Untersuchungsflüssigkeit soll so gewählt werden, daß das Volum der letzteren etwa ein Drittel desjenigen der Molybdänlösung ausmacht. Eine Gelbfärbung der Flüssigkeit allein kann nicht als Nachweis der Phosphorsäure betrachtet werden. Zur Prüfung auf Borsäure dampft man einen Teil der wässerigen Lösung auf ein kleines Volum ein, säuert mit Salzsäure an und taucht ein Stückchen gelbes Curcumapapier in die Flüssigkeit. Tritt deutliche Bräunung ein, so liegt Borsäure vor. Der

Nachweis von Borsäure läßt sich auch mit der Asche selbst oder mit dem zur Untersuchung vorliegenden Körper erbringen, wenn man die fein zerriebene Substanz mit Alkohol übergießt und etwas konzentrierte Schwefelsäure hinzugibt. Nach dem Anzünden des Gemisches erscheint die Flamme des Alkohols bei Gegenwart von Borsäure, namentlich beim Umrühren deutlich gelbgrün gefärbt. Diese Reaktion, welche sehr empfindlich ist, kann jedoch nur dann als beweisend für die Gegenwart von Borsäure betrachtet werden, wenn Kupfersalze nicht vorhanden sind, was unter den gegebenen Bedingungen fast als ausgeschlossen gelten kann.

Kohlensäure Salze erkennt man am Aufbrausen beim Versetzen der Asche oder einer wässrigen Lösung derselben mit Salzsäure oder Salpetersäure. Ihr Vorkommen unter diesen Umständen bedeutet in der Regel nur die Bildung von Karbonaten durch Oxydation kohlenstoffreicher Appretursubstanzen beim Verbrennen bei Gegenwart von Alkalien. Zum Nachweis von Karbonaten als solcher muß die ursprüngliche Substanz herangezogen werden. Feste Körper können direkt mit Salzsäure übergossen werden, Flüssigkeiten sind zuvor zu konzentrieren und dann zu prüfen. Ein Tropfen Barytwasser an einem Glasstabe zeigt bei Kohlensäureeinwirkung die bekannte Trübung.

Zur Prüfung auf Salpetersäure wird man stets eine wässrige Lösung oder einen wässrigen Auszug der Appretursubstanzen in ihrem ursprünglichen Zustande heranziehen. Sind organische Substanzen nicht zugegen, so wird man den Nachweis leicht in der Weise führen können, daß man sich ein kleines Kryställchen von Eisenvitriol in einigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure auflöst, mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur Hälfte des Glasinhaltes auffüllt, abkühlt und nun die zu untersuchende Flüssigkeit über die eisenhaltige Schwefelsäure schichtet. An der Berührungsstelle beider Flüssigkeitszonen erhält man einen rotbraunen Ring bei Gegenwart von Salpetersäure. Sind dagegen organische Körper gleichzeitig vorhanden, z. B. Stärke, Leim, Gummi, Pflanzenschleime, Albuminsubstanzen, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß unter der Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure allein schon an der Berührungsstelle ein dunkler Ring auftritt, obwohl dies keineswegs die Regel bildet. In solchen Fällen dürfte es sich empfehlen, die organischen Substanzen soweit als möglich durch Dialyse auszuschalten und dann auf Salpetersäure zu prüfen.

Gibt man zu einigen Kubikzentimetern einer Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure ein kleines Quantum der auf Salpetersäure zu prüfenden Flüssigkeit, so würde eine Blaufärbung auf Salpetersäure bzw. salpetrige Säure hindeuten. Eine blaue Färbung kann übrigens auch bei Gegenwart von Chromsäure sowie von Eisenoxysalzen eintreten ¹⁾.

¹⁾ Andere oxydierend wirkende Substanzen, die in gleicher Weise einwirken, sind hier nicht zu erwarten. Vergl. Fresenius, Anleitung zur qualitativ-chemischen Analyse.

Verdünnt man eine organische Appretursubstanzen enthaltende Flüssigkeit in einem Glaszylinder mit Wasser, setzt einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure und 1—2 Kubikzentimeter einer Jodzinkstärkelösung hinzu, so entsteht, falls Salpetersäure vorhanden ist, fast sofort oder allmählich eine Blaufärbung, welche durch Reduktion der Salpetersäure zu salpetriger Säure bei Gegenwart von organischer Substanz und die Oxydationswirkung des Reduktionsproduktes auf die Jodzinkstärkelösung erfolgt.

In allen diesen Fällen bleibt es, so lange organische Körper gleichzeitig zugegen sind, unentschieden, ob ursprünglich Salpetersäure oder salpetrige Säure zugegen war. Die letztere Annahme wird in der Regel zutreffend sein.

Erhält man bei der Jodzinkstärkeprobe nach zehnminutenlangem Stehen keine Blaufärbung, so setzt man ein kleines Körnchen Zink hinzu. Eine alsdann nach kurzer Zeit erfolgende Bläuung kann als Nachweis für Salpetersäure gelten ¹⁾.

Zum Nachweis von Chromsäure (Kaliumbichromat, Kaliumchromat) benützt man einen wässerigen Auszug oder die wässrige Lösung der ursprünglichen Substanz. Meist gibt schon die gelbe bis rötliche Färbung einen Anhalt. Salpetersaures Silber fällt aus neutralen Lösungen von Chromaten einen bräunlichroten Niederschlag, der sich in Ammoniak und in Salpetersäure wieder löst. Bleiacetat bewirkt auch bei Gegenwart von freier Essigsäure eine gelbe Fällung. Setzt man zu der auf Chromsäure zu prüfenden Flüssigkeit etwas Salzsäure und einige Tropfen Wasserstoffsperoxyd hinzu und überschichtet mit Äther, so geht die durch Superoxyd bewirkte Blaufärbung beim Umschütteln in den Äther über und färbt diesen an, falls Chromsäure zugegen ist.

Auf in Wasser unlösliche Chromate von Schwermetallen, welche sich durch Umsetzung zwischen Alkalichromaten und Metallsalzen gebildet haben könnten, prüft man, indem man den in Wasser unlöslichen Anteil der fraglichen Substanz, ev. ein Sediment beim Abziehen von appretierten Geweben, mit einer ca. 10 %-igen Natriumkarbonatlösung längere Zeit kocht, von dem unlöslichen Rückstand abfiltriert und das bei Gegenwart von Chromsäure durch die Bildung von Natriumchromat ev. deutlich gefärbte Filtrat nach den vorstehenden Angaben näher auf Chromsäure untersucht. Noch sicherer erreicht man den Nachweis der Chromsäure in diesem Falle durch Schmelzen mit Natriumkaliumkarbonat und nähere Prüfung des in Wasser löslichen Teiles der Schmelze auf Chromsäure.

¹⁾ Da auch Superoxyde, Perborate und Persulfate eine Blaufärbung der Jodzinkstärkelösung bedingen, so wird man sich, falls diese Körper ausnahmsweise zugegen sein könnten, auf diese Reaktion allein nicht verlassen dürfen. Hinsichtlich des Nachweises von Salpetersäure und salpetriger Säure, die bei Appreturanalysen ein ganz untergeordnetes Interesse besitzen, sei auf die analytischen Lehrbücher verwiesen.

Der Nachweis der Säuren erfolgt, falls wässrige, salpetersaure oder salzsaure Lösungen von Aschen vorliegen und zu diesem Zwecke herangezogen werden sollen, soweit eine genaue Prüfung möglich ist, nach denselben Regeln wie oben. Wurde die Asche in Salzsäure gelöst, so muß zur Prüfung auf Chlorverbindungen ein besonderer wässriger oder salpetersaurer Auszug hergestellt werden.

Ursprünglich zur Untersuchung vorliegende wässrige Lösungen, welche sich als frei von organischen Substanzen erweisen, können direkt ebenso wie sie zur Basenprüfung dienen, auch zum Nachweis der Säuren verwendet werden. Bei etwaiger alkalischer Reaktion neutralisiert man mit Salpetersäure, saure Lösungen werden mit Ammoniak zunächst abgestumpft.

Nicht selten lassen sich jedoch auch wässrige Lösungen oder Auskochungen von Appreturmitteln oder von Gewebeabschnitten, wenn sie klar genug sind, direkt zur Prüfung auf Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure verwenden. Auf diese Weise gibt sich dann die Möglichkeit rasch festzustellen, ob lösliche Salze der genannten Säuren zugegen sind.

Kolloide organische Substanzen, welche bei der Prüfung auf Phosphorsäure mit Ammonmolybdat stören könnten und selbst Fällungen mit dem Reagens veranlassen, lassen sich durch Dialyse beseitigen.

Die Auffindung der organischen Säuren.

Der Nachweis dieser Säuren, welche in selteneren Fällen zu Appreturzwecken Verwendung finden, kann nur mit dem ursprünglich zur Analyse vorliegenden Material, in wässrigen Lösungen oder Auszügen, niemals mit Aschen vorgenommen werden, da die in Betracht kommenden Säuren als organische Körper feuerunbeständig sind.

Zur Prüfung auf Weinsäure und Citronensäure fällt man, sofern sich dies bei Gegenwart die Reaktion störender organischer Substanzen als zweckdienlich erweisen sollte, die wässrige Lösung oder den wässrigen Auszug mit neutralem essigsauerm Bleioxyd im Überschuß ¹⁾. Einen etwaigen Niederschlag filtriert man ab, wäscht ihn mit Wasser aus, spritzt ihn vom Filter in ein Becherglas, verteilt ihn unter Umrühren vollständig in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein zur vollständigen Ausfällung des Bleies. Im Filtrate verjagt man durch Kochen den Schwefelwasserstoff, filtriert, dampft etwas ein und setzt Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, dann Chlorammonium und nicht zu wenig Chlorcalcium hinzu. In Lösungen, welche nicht mit Bleiacetat gefällt wurden, kann die Reaktion mit Ammoniak, Chlor-

¹⁾ Eventuell leistet auch hier die Dialyse gute Dienste, namentlich, wenn Gummi zugegen ist, der den mit Schwefelwasserstoff sich bildenden Bleisulfidniederschlag in Suspension halten könnte.

ammonium und Chlorcalcium sofort vorgenommen werden. Entsteht bei häufigem Umschütteln auch nach längerer Zeit kein Niederschlag oder keine Trübung, so ist Weinsäure ausgeschlossen. In diesem Falle prüft man die so behandelte Flüssigkeit direkt weiter auf Citronensäure wie unten beschrieben.

Erhält man dagegen sogleich oder nach einiger Zeit einen kristallinischen Niederschlag¹⁾, so filtriert man diesen ab, wäscht ihn mit wenig Wasser nach, trocknet ihn auf dem Filterchen, bringt ihn dann auf ein Uhrgläschen, übergießt mit einigen Tropfen einer Auflösung von Resorcin in konzentrierter Schwefelsäure (1 : 100) und erwärmt vorsichtig, indem man durch die Bunsenflamme zieht, bis eben Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen. Bei Gegenwart auch nur geringer Mengen von Weinsäure entsteht eine weinrote Färbung. Ein Niederschlag von weinsaurem Calcium muß sich ferner in nicht zu verdünnter kalter Natronlauge zur klaren Flüssigkeit lösen, welche beim Kochen den weinsauren Kalk als gelatinöse Masse ausscheidet.

Die Lösung, in welcher Chlorcalcium auch bei längerem Stehen keinen Niederschlag hervorbrachte, oder das Filtrat vom Chlorcalciumniederschlag füllt man mit etwa der dreifachen Menge starken Alkohols auf, verschließt das Gefäß und läßt einige Stunden stehen. Bleibt die Flüssigkeit vollständig klar, so ist keine Citronensäure zugegen, erhält man dagegen eine Fällung, so filtriert man von derselben ab, spritzt den Niederschlag mit Wasser in ein Kölbchen, gibt dann vorsichtig etwas Salzsäure hinzu, bis eben Lösung eingetreten ist, macht mit Ammoniak schwach alkalisch und kocht die Flüssigkeit einige Minuten lang. Bleibt dieselbe klar, so ist Citronensäure ausgeschlossen, entsteht dagegen Trübung oder ein sich bald zu Boden setzender Niederschlag, so liegt Citronensäure vor.

Bei der Prüfung auf Weinsäure und Citronensäure wird es sich häufig um kleinere Anteile handeln, namentlich da, wo kleine Abschnitte von Gewebemustern in Frage kommen. Um auch diese sicher nachweisen zu können, folgt man den Angaben von Behrens, indem man zur mikroskopischen Analyse schreitet. Die wässrige Lösung oder Auskochung, welche sauer reagiert, event. das Filtrat des mit Schwefelwasserstoff zerlegten Bleiniederschlages, oder die durch Dialyse von kolloiden Körpern befreite Lösung wird möglichst konzentriert und mit etwas Kaliumacetatlösung versetzt²⁾. Lösungen, welche freie Weinsäure enthalten, werden, falls sie genügend konzentriert sind, durch Kaliumacetat sofort gefällt. Normale Tartrate führen, nach den Angaben von Behrens, bei mehr als 1 % Gehalt Weinsäure in der Lösung, nach Zusatz von Kaliumacetat und Essigsäure zur Ausscheidung von

¹⁾ Das Eintreten eines Niederschlages überhaupt beweist noch nicht die Gegenwart von Weinsäure. Dieser kann auch von phosphorsaurem, schwefelsaurem oder von oxalsaurem Kalk herrühren.

²⁾ Behrens Anleitung zur mikrochemischen Analyse organischer Verbindungen. IV. Heft, Hamburg, 1897.

Krystallen. Am besten führt man die Reaktion auf einem Uhrgläschen aus, welches auf einen Bogen dunklen Papiers gestellt wird. Durch Reiben mit dem Glasstabe wird die Krystallisation befördert. Auch



Fig. 18.
Kaliumbitartrat. 90 : 1.
(Nach Behrens.)

vorsichtiger Zusatz von Alkohol beschleunigt dieselbe. Man erhält rechtwinklige Täfelchen, Quadrate und Rechtecke von Kaliumbitartrat, zuletzt auch Sechsecke. (Siehe Fig. 18.)

Zur Abscheidung von Calciumtartrat erwärmt man verdünnte Lösungen, welche Weinsäure oder Alkalitartrat enthalten können, nach Zusatz von Calciumacetat und ein wenig Alkohol. Langsam gebildete Krystalle von Calciumtartrat erscheinen in Gestalt von rhombischen Prismen, an den Enden zugespitzt. Aus etwas

konzentrierteren Lösungen erhält man sechsstellige und trapezförmige Täfelchen (Behrens). (Siehe Fig. 19.)

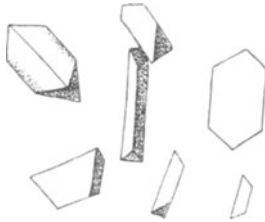


Fig. 19.
Calciumtartrat. 120 : 1.
(Nach Behrens.)

In Lösungen von Citronensäure und von mit Essigsäure versetzten Alkalicitratat erhält man mit Silbernitrat einen pulverigen Niederschlag. Durch Erhitzen in Lösung gebracht, fällt beim Erkalten eine feinkrystalline Trübung, unter dem Mikroskop aus Nadelchen bestehend. Ab und zu beobachtet man neben den nadelförmigen Kryställchen quadratisch aussehende Blättchen und trübe Kügelchen¹⁾. (Siehe Fig. 20).

Sollten organische Substanzen die Darstellung des Silbersalzes unmöglich machen, so läßt sich auch in folgender Weise vorgehen. Durch



Fig. 20.
Silbercitrat, unkristallisiert.
Vergr. 130 : 1.
(Nach Behrens.)

Zusatz von überschüssigem Baryumacetat zur Lösung citronensaurer Alkalien oder von überschüssigem Barytwasser zur Lösung freier Citronensäure erhält man einen Niederschlag von citronensaurem Baryum. In verdünnten Lösungen erfolgt keine Fällung, erhitzt man jedoch, so bildet sich ein amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Erhitzt man die amorphe oder die krystalline Verbindung mit überschüssiger Lösung von Baryumacetat auf dem Wasserbade etwa zwei Stunden lang, so entsteht ein anderes, sehr charakteristisches Salz aus gut ausgebildeten klinorhombischen Säulchen.

¹⁾ Vergl. Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse, Heft 4, 1897. Siehe auch daselbst über die Trennung von Weinsäure und Citronensäure auf mikrochemischem Wege.

Auf Oxalsäure oder auf oxalsaure Salze prüft man einen für diesen Zweck reservierten Teil der neutralen oder mit Ammoniak schwach übersättigten wässrigen Flüssigkeit, welche auch für den Nachweis der Weinsäure diene, mit Calciumsulfatlösung. Weiße Trübung oder Fällung, welche in Essigsäure unlöslich ist, deutet auf Oxalsäure.

Zum Nachweis von Ameisensäure verwendet man eine Probe der gleichen neutralen Flüssigkeit, versetzt mit einer Spur Salzsäure und mit Quecksilberchloridlösung, worauf man erhitzt. Bei Gegenwart von Ameisensäure entsteht eine weiße Trübung oder ein weißer Niederschlag von Quecksilberchlorür.

Versetzt man die wässrige neutrale Flüssigkeit mit Silbernitrat, so erfolgt bei Gegenwart von Ameisensäure die Bildung eines weißen Niederschlages, der beim Erhitzen fast sofort schwarz wird, bei längerem Stehen auch in der Kälte schon. Weinsäure zeigt ein ähnliches Verhalten, weshalb man den Eintritt dieser Reaktion nur mit als Beweismittel für Ameisensäure gelten lassen kann, wenn keine Weinsäure zugegen oder wenn die Quecksilberreaktion eingetreten ist.

Um Ameisensäure von nicht flüchtigen organischen Säuren zu trennen, kann man die mit etwas Salzsäure angesäuerte Lösung der Destillation unterwerfen. In der Vorlage findet sich die Ameisensäure in Wasser gelöst. Die vorstehenden Reaktionen lassen sich damit vornehmen und ohne Störung durchführen.

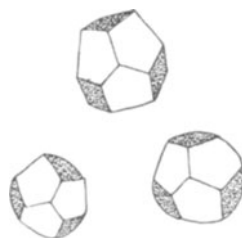


Fig. 21.
Ceroformiat. Vergr.
200 : 1.

(Nach Behrens.)

Nach Behrens läßt sich die Ameisensäure als Ceroformiat durch die charakteristische Krystallform dieses Körpers gut nachweisen. Etwa vorhandene freie Salpetersäure und Salzsäure werden zunächst durch Zusatz von Magnesiumacetat unschädlich gemacht. Freie Essigsäure verzögert, verhindert die Krystallisation jedoch nicht. Etwaige freie Ameisensäure, wie sie in Destillaten vorliegen würde, bindet man an Magnesiumoxyd, konzentriert einige Tropfen der Flüssigkeit auf dem Uhrgläschen oder dem Objektträger und setzt etwas Ceriumnitratlösung hinzu, worauf man ca. 15 Minuten beiseite stellt. Durch Erwärmen auf 40—50° kann man die Krystallisation beschleunigen. Die Krystalle sind vorwiegend Pentagondodekaeder, die durch Anwachsen kleiner Kryställchen getrübt werden können. (Siehe Fig. 21.)

Zum etwaigen Nachweis von Essigsäure benutzt man einen besonderen, falls saure Reaktion vorlag, neutralisierten, auf ein möglichst kleines Volum konzentrierten Anteil einer wässrigen Lösung oder Auskochung, oder eine besondere Probe eines festen zur Untersuchung vorliegenden Körpers, oder einer Paste, übergießt mit einem Gemisch etwa gleicher Volume von Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt. Essigsäure gibt sich durch das Auftreten eines äußerst angenehmen Geruches nach Essigester zu erkennen.

Freie Essigsäure läßt sich durch Destillation in eine Vorlage überführen und auf diesem Wege von anderen nicht flüchtigen Säuren trennen ¹⁾.

Salicylsäure, welche sich zum Zwecke der Desinfektion in Appreturmassen vorfinden kann, läßt sich an der violetten Färbung erkennen, welche eintritt, wenn man zu der neutralen Flüssigkeit, welche zum Nachweis der organischen Säuren diene, einige Tropfen Eisenchlorid setzt.

Tannin weist man am besten direkt in wässerigen, möglichst neutralen Lösungen oder Auskochungen mit Hilfe einiger Tropfen einer einprozentigen Ferriammoniumsulfatlösung nach, die gegebenen Falles eine direkt blaue bis blauschwarze Färbung oder Fällung veranlassen. In Tanninlösungen erhält man außerdem Fällungen oder Trübungen mit Gelatinelösungen. Nach Sanin ²⁾ lassen sich noch 0,004 g eines 80 %igen Tannins in einem Liter Wasser mit Hilfe eines Reagens aus 100 ccm Wasser, 20 g Brechweinstein, 20 g Kochsalz, 40 g Natriumacetat und 5 g Natriumbitartrat an der beim Zusammentreffen mit Gerbsäure entstehenden Trübung erkennen.

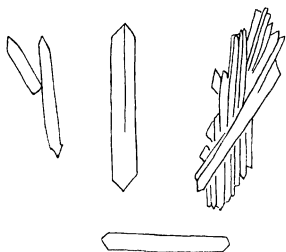


Fig. 22.

Kobaltlaktat. Vergr. 90 : 1.
(Nach Behrens.)

Nur in seltenen Ausnahmefällen wird es sich bei Appreturanalysen um den Nachweis von Milchsäure handeln. Die Prüfung darauf dürfte hauptsächlich bei der Untersuchung von Gewebeabschnitten auf die Bestandteile der Avivage in Frage kommen.

Zur Erkennung der Milchsäure erhitzt man eine Probe der wässerigen Lösung oder Auskochung mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° in einem mit kleiner Vorlage verbundenen Kölbchen. Durch die dabei eintretende Spaltung der Milchsäure entwickelt sich Aldehyd und Ameisensäure, von welchen namentlich die letztere im Destillat nach den vorstehend angegebenen Methoden bestimmt werden kann. Sofern Ameisensäure ursprünglich in der Lösung nicht nachgewiesen werden konnte, ist das Vorfinden derselben im Destillat ein sicherer Hinweis auf Milchsäure. Nach Behrens bedarf es dabei jedoch mindestens eines Quantums von 5 mg Milchsäure. Man destilliert mit einer Mischung von 1 Volum konzentrierter Schwefelsäure und 2 Volum Wasser.

In genügend konzentrierten Lösungen von Alkalilaktat erhält man durch Zusatz von Kobaltnitrat Büschel feiner rötlicher Krystallnadeln von Kobaltlaktat (siehe Fig. 22). Die event. eingeeengte Lösung wird mit Kobaltnitratlösung bis zur Rotfärbung versetzt und auf dem Uhr-

¹⁾ Über den mikrochemischen Nachweis der Essigsäure in Gestalt von Natriumuranylacetat siehe Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse. Heft 4, S. 24. 1897.

²⁾ Zeitschrift für Farben-Industrie 8, 344. 1909.

gläschen, event. auf dem Objektträger zur Krystallisation offen hingestellt. Nach einigen Stunden, event. nach Verlauf eines Tages, machen sich rote Krystallausscheidungen bemerkbar, welche die charakteristischen Erkennungszeichen bieten. In Lösungen mit freier Milchsäure entstehen dieselben nach Zusatz von Kobaltacetat. Verdünnte Lösungen lassen sich durch Verdunsten zur Krystallisation bringen¹⁾.

Gang II.

In Wasser, Salpetersäure oder Salzsäure unlösliche Körper. Silikate (einschließlich Natriumsilikat).

a) Die Vorprüfung in der Phosphorsalzperle hat das Vorhandensein eines Silikates (kieselsauren Salzes) ergeben:

Man überzeugt sich, ob das vorliegende Silikat durch Salzsäure zersetzbar ist oder nicht. In dieser Absicht übergießt man in einer Platin- oder Porzellanschale, event. auch im Tiegel mit konzentrierter Salzsäure und erhitzt längere Zeit bis zum Sieden. Findet dabei, namentlich wenn der Hauptteil der Salzsäure verjagt ist, eine gallertartige Abscheidung von Kieselsäure statt, so ist das Silikat auf diese Weise zerlegbar und die vollständige Analyse läßt sich nach α (siehe unten) durchführen. Eine bei Zusatz von Salzsäure sofort auftretende Gallerte weist auf Wasserglas hin, welches sich von den anderen Silikaten überhaupt durch seine Löslichkeit in Wasser unterscheidet. Bleibt die Asche oder der sonst zur Analyse vorliegende Körper bei längerer Behandlung mit konzentrierter Salzsäure im wesentlichen unverändert, so verdünnt man mit Wasser, filtriert vom Rückstande ab und untersucht diesen wie unten angegeben nach β , das Filtrat aber prüft man nach Gang I auf etwa in Lösung gegangene Basen, namentlich auf Alkalien.

α) Das Silikat ist durch Salzsäure zerlegbar.

Die wie oben angeführt hergestellte salzsaure Flüssigkeit verdampft man ohne Rücksicht auf etwaige Ausscheidungen in einer Schale auf dem Wasserbade unter öfterem Umrühren mit dem Glasstabe zur Staubtrockne, d. h. so lange bis keine Säuredämpfe mehr entweichen. Dann läßt man erkalten, befeuchtet mit konzentrierter Salzsäure, gibt nach 15 Minuten Wasser hinzu und erwärmt wieder. Durch diese Behandlungsweise wird die Kieselsäure in unlöslichem Zustande abgeschieden, während die übrigen Basen als Chlormetalle in Lösung gehen. Nach dem Abfiltrieren untersucht man das salzsaure Filtrat auf Basen nach den Angaben von Gang I. Da rückständige Kieselsäure möglicherweise Baryumsulfat event. Calciumsulfat und Zinnoxid, möglicherweise auch Chlorblei als un- resp. schwerlösliche Bestandteile enthalten kann,

¹⁾ Vergl. Behrens, loc. cit. S. 46.

so ist dieselbe auf einem Filter zu sammeln, mit Wasser auszuwaschen, zu trocknen und nach β (siehe unten) mit Natriumkaliumkarbonat zu schmelzen und weiter zu behandeln. Zur Zerlegung der Silikate läßt sich auch konzentrierte Salpetersäure verwenden, in diesem Falle würde die rückständige Kieselsäure nicht bleihaltig sein.

β) Das Silikat ist durch Salzsäure nicht zerlegbar.

Man mischt die feingepulverte Substanz im Platintiegel, falls ein solcher nicht zur Verfügung steht, im Porzellantiegel mit der etwa sechsfachen Menge von kohlensaurem Natronkali ¹⁾, schließt den Tiegel mit dem Deckel und glüht auf dem Gebläse bis zum gleichmäßigen Schmelzen der ganzen Masse. Den Tiegel bringt man nebst Inhalt nach dem Erkalten in ein Becherglas, bedeckt mit Wasser und erhitzt so lange über freier Flamme auf dem Drahtnetze, bis die Schmelze völlig aufgeweicht, event. in Lösung gegangen ist. Man säuert mit Salzsäure an und dampft unbekümmert um etwaige Ausscheidungen zur Unlöslichmachung der Kieselsäure zur Staubtrockne ein. Im übrigen verfährt man wie unter α . Die hinterbleibende, von der salzsauren Lösung getrennte Kieselsäure, kann auch hier möglicherweise Baryumsulfat, Calciumsulfat event. Bleiverbindungen und Zinnoxid enthalten. Man trocknet sie, falls diesem Umstand Berücksichtigung zu schenken ist, schmilzt sie nochmals wie oben mit kohlensaurem Natronkali, kocht die Schmelze mit Wasser, bis sie zerfallen ist, filtriert vom Rückstand ab, wäscht ihn auf dem Filter mit heißem Wasser aus und löst dann in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure. Der Nachweis der Basen erfolgt in gewöhnlicher Weise nach Gang I, derjenige der Säuren nach Seite 83. Beim Auslaugen der mit Natriumkaliumkarbonat hergestellten Schmelze mit destilliertem Wasser, bleiben Baryumkarbonat Calciumkarbonat möglicherweise ein Teil des Zinnoxides und der Kieselsäure zurück, während die den Sulfaten der alkalischen Erden entsprechende Schwefelsäure sowie Kieselsäure an Natrium, bzw. Kalium gebunden, in Lösung gehen, also im Filtrate zu suchen sind, in welchem sich auch je nach Umständen größere oder kleinere Anteile des Zinns zu finden pflegen.

Wurde das Silikat etwa direkt mit Natriumkaliumkarbonat zwecks Aufschließung geschmolzen, ohne daß vorher eine Behandlung mit Säure stattgefunden hat, so ist die silikathaltige Substanz zur Bestimmung der etwaigen Alkalien nachträglich mit Salzsäure zu behandeln. Der erhaltene Auszug ist auf Alkalien nach Gang I zu prüfen. Etwaige, noch sonst in Lösung gegangene Anteile sind den Gruppenregeln gemäß abzuscheiden ²⁾.

¹⁾ Bei Gegenwart von Chromverbindungen macht man einen Zusatz von etwas Salpeter.

²⁾ Am sichersten erweist sich zum Nachweis der Alkalien ein Aufschluß mit Flußsäure. Siehe Fresenius Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse Seite 445.

Im Falle α , wo bei der vollständigen Zerlegung des Silikates mit Salzsäure oder Salpetersäure alle vorhandenen dem kieselsauren Salze etwa beigemischten Basen und Säuren in Lösung gehen, ist es nötig zur Feststellung der Säuren einen Teil der salzsauren oder salpetersauren Lösung vor dem Abdampfen zur Staubtrockne für diese Zwecke zu verwenden, nachdem man von etwaigen Abscheidungen, Flocken etc. abfiltriert hat, falls man nicht vorzieht eine neue Veraschung unter Zusatz von Natriumkarbonat auszuführen. Der Nachweis der Säuren erfolgt dann wie unter Gang I beschrieben.

Im Falle β , wo etwaige in Salzsäure oder Salpetersäure lösliche Basen und Säuren vom unzersetzbaren Silikate bereits getrennt sind und nach Gang I bestimmt werden, ist eine besondere Säureprüfung in dem unlöslichen Rückstande nicht notwendig. (Siehe unter α Seite 91.)

b) Die Vorprüfung hat die Abwesenheit von Silikaten ergeben, in Salpetersäure oder Salzsäure unlösliche Körper, event. unlösliche Rückstände, welche beim Behandeln einer Asche etc. mit den genannten Säuren verbleiben:

Es kann sich handeln um Baryumsulfat, Calciumsulfat, Bleisulfat, Chlorblei, Tonerde, Chromoxyd, Mennige, Zinnober, vielleicht auch um kleine Anteile von Eisenoxyd ¹⁾.

a) Der unlösliche Rückstand ist weiß:

Zur Analyse schmilzt man genau, wie unter β Seite 92 angegeben, im Platin oder Porzellantiegel mit der sechsfachen Menge Natriumkaliumkarbonat, zieht die Schmelze mit heißem Wasser aus, filtriert vom Rückstand ab, wäscht ihn mit Wasser nach und löst in verdünnter Salpetersäure. Die Prüfung auf die in Betracht zu ziehenden Basen (Baryum, Calcium, Blei event. Eisen) erfolgt nach Gang I. Das alkalische Filtrat der mit Wasser aufgeweichten Schmelze untersucht man auf Schwefelsäure, Chlor und Tonerde, welche sich in diesen Teilen finden können.

Eine Probe wird mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbarium versetzt. Etwaige Trübung zeigt Schwefelsäure an. Durch Ansäuern mit Salpetersäure und Zusatz von Silbernitrat prüft man auf Chlor. Zum Nachweis der Tonerde zieht man einen zweiten größeren Anteil heran, macht mit Salzsäure sauer und fügt Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzu. Bei Gegenwart von Tonerde entsteht eine Trübung oder ein flockiger weißer Niederschlag.

β) Der unlösliche Rückstand ist gefärbt:

Grüne Färbung deutet auf Chromoxyd, rote auf Mennige oder Zinnober hin.

¹⁾ In selteneren Fällen würde hier in Säuren unlösliches Zinnoxid in Betracht kommen können. Man schmilzt wie oben angegeben. Beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser und Ansäuern der erkalteten Lösung oder der trüben wässrigen Flüssigkeit mit Salzsäure geht Zinn in Lösung und kann darin durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff (siehe Gang I, Gruppe I) nachgewiesen werden.

Im ersten Falle schmilzt man mit Natriumkaliumkarbonat unter Zusatz von Salpeter im Platintiegel. Gelbe Schmelze deutet auf Chrom hin. Man laugt mit heißem Wasser aus, sammelt den unlöslichen Teil auf dem Filter, wäscht mit Wasser aus und untersucht den Rückstand wie oben angegeben nach Überführung in Lösung mit Salpetersäure. Das Filtrat prüft man auf Chromsäure nach Seite 85. Rot gefärbte unlösliche Rückstände oder Substanzen erwärmt man mit verdünnter Salpetersäure. Mennige wird dabei braun, unter Übergang in Bleisuperoxyd. Nach Zusatz von etwas Glykose gelingt es bei weiterem Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure und allmählicher Verdünnung mit Wasser völlige Lösung herbeizuführen. Der Nachweis von Blei kann in üblicher Weise nach Gang I Gruppe I geführt werden. Tritt nach der Behandlung mit Salpetersäure keine Veränderung ein, bleibt die Substanz rot, so behandelt man sie mit Königswasser unter Erhitzen. Zinnober geht unter Schwefelabscheidung in Lösung. Der Nachweis von Quecksilber erfolgt ebenfalls nach Gang I Gruppe I.

Bei dieser Behandlung mit Säuren hinterbleibende Rückstände werden nach dem Auswaschen mit Wasser nach α (siehe oben) mit Natriumkaliumkarbonat geschmolzen und, wie dargelegt, weitergeprüft.

Superoxyde, z. B. Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd etc. lassen sich an der Entwicklung von Chlor beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure und von Sauerstoff beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure erkennen.

Abgekürzter Untersuchungsgang zur Auffindung anorganischer Verbindungen in Appreturmitteln.

Der im vorstehenden dargelegte ausführliche Untersuchungsgang zur Feststellung der anorganischen Bestandteile in Appreturmassen oder im Appret von Geweben, welcher dazu bestimmt ist, möglichst allen Eventualitäten gerecht zu werden, läßt sich bei der Ausführung eines großen Teiles der Appreturuntersuchungen wesentlich kürzen und vereinfachen. Die weitaus größte Anzahl der auf den Markt geworfenen Appreturmittel und Appreturpräparate geht in ihren anorganischen Bestandteilen über das Vorkommen von Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid, Natriumsulfat, Zinkchlorid, Natrium oder Kaliumverbindungen in Gestalt von Seifen, Borax, Calciumsulfat, Calciumchlorid, China Clay, nicht hinaus. Auch die meisten appretierten Gewebe enthalten, soweit sie nicht ganz ausnahmsweisen Zwecken dienen oder der Charakter des Gewebes verwischt werden soll, in ihrer größeren Mehrzahl nur eine Auswahl der genannten Salze.

In solchen Fällen also, wo es sich voraussichtlich um die Ausführung einfacher, man könnte sagen landläufiger Appreturuntersuchungen handelt, genügt es nach folgenden Grundzügen zu verfahren.

Die Asche des Verdampfungsrückstandes eines wässerigen Auszuges, einer wässerigen Lösung, irgend einer Flüssigkeit, einer Paste oder eines pulverförmigen festen Körpers etc. wird zunächst in der Phosphorsalzperle auf Kieselsäure geprüft. Je nach dem Ergebnis dieser Untersuchung entscheidet man sich im Prinzip für die Analyse nach Gang I oder nach Gang II.

Anschließend daran befeuchtet man die Asche mit etwas konzentrierter Salzsäure¹⁾ und prüft die Flammenfärbung, wobei speziell das Auftreten einer Natriumflamme im Vordergrund des Interesses steht. Schwache Gelbfärbungen treten immer auf. Nur wenn eine hell und lange aufleuchtende Natriumflamme zur Geltung kommt mit ihrer entfärbenden Wirkung auf einen in die nächste Nähe gehaltenen Bichromatkrystall, kann auf einen absichtlichen Zusatz von Natriumverbindungen geschlossen werden.

Nach Beendigung dieses Teiles der Vorprüfung übergießt man die mit Salzsäure befeuchtete Asche mit soviel destilliertem Wasser, daß eine nur schwach salzsaure Flüssigkeit entsteht und taucht ein Stückchen Curcumapapier in die Lösung. Entsteht sofort oder nach dem Trocknen im Luftbade eine rotbraune Färbung des Papiere, die beim Betupfen mit Natronlauge grünblau wird, so ist die Anwesenheit von Borsäure sicher, die in Gestalt von Borax in Frage kommt, wenn gleichzeitig Natrium gefunden wird.

Hat sich die Asche bei Abwesenheit von Kieselsäure bei der Behandlung mit Salzsäure und Wasser oder bei darauffolgendem Erwärmen gelöst, so filtriert man die Lösung und trennt auf diese Weise von etwaigen kleinen Kohlepartikelchen, gibt etwas Chlorammonium, dann Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion hinzu und kocht bis der Geruch nach Ammoniak schwach geworden ist. Es fallen aus: Tonerde, vielfach mit kleinen Anteilen von Eisenoxyd verunreinigt, event., da fast alle Appreturaschen sehr kleine Anteile von Phosphaten als normale Bestandteile enthalten, Spuren von Calcium und Magnesiumphosphat (Niederschlag a).

Man filtriert ab, wäscht mit heißem Wasser aus und löst den Niederschlag in heißer verdünnter Salzsäure auf dem Filter. Das Filtrat versetzt man mit Natronlauge im Überschuß und filtriert von einem etwaigen kleinen unlöslichen Rückstande, der meist die Gestalt einer weißen flockigen Masse zeigt, ab (Niederschlag b). Das Filtrat prüft man auf Tonerde durch Zusatz von Chlorammoniumlösung und nachfolgendes Erwärmen.

Der beim Behandeln der salzsauren Flüssigkeit mit Natronlauge verbliebene unlösliche Rückstand (Niederschlag b), enthält die Phosphate von Calcium, bzw. Magnesium, je nach Umständen als normale Aschenbestandteile oder in etwas größerer Menge, falls Calcium und Magnesium absichtlich zugesetzt sind.

¹⁾ Aufbrausen = Karbonat.

Man kann sich von der Gegenwart von Phosphorsäure leicht überzeugen, wenn man in verdünnter Salpetersäure auflöst und mit einem Überschuß von Ammoniummolybdat zusammenbringt. Es entsteht fast regelmäßig der charakteristische gelbe Niederschlag.

Die mit Natronlauge als Phosphate gefallenen Anteile von Magnesium und Calcium sind in der Regel so gering, daß sie vollständig vernachlässigt werden können. Nötigenfalls jedoch untersucht man die salzsaure Lösung nach Gang I Seite 69 u. 73.

Das Filtrat des Ammoniakniederschlags (Niederschlag *a*, siehe oben) wird mit etwas Schwefelammonium versetzt. Zink gibt sich durch weiße Trübung oder Fällung zu erkennen. Man filtriert gegebenen Falles ab, untersucht den Niederschlag nach Gruppe II Gang I Seite 71, befreit das Filtrat durch Kochen von Schwefelammonium, filtriert vom Schwefel ab und versetzt die genügend ammoniakalische Flüssigkeit mit Ammonoxalat zur Ausfällung von Calcium. Da die Fällungen bei kleinen Mengen oft erst allmählich eintreten, namentlich auch durch Erwärmen begünstigt werden, so erhitzt man einige Zeit über dem Brenner, läßt eine etwaige Fällung absitzen und filtriert dann.

Das abgekühlte, nicht zu verdünnte Filtrat bekommt nochmals einen Zusatz von etwas Ammoniak, so daß es deutlich danach riecht und alsdann von Natriumphosphat. Man rührt mit dem Glasstabe tüchtig um, bestreicht auch die Wandungen des Gefäßes, oder schüttelt im Reagensglase kräftig durch und läßt eine Viertelstunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Ist die Lösung nicht unverhältnismäßig verdünnt, so erhält man in dieser Zeit stets eine krystalline Abscheidung von Magnesiumammoniumphosphat, falls ein Magnesiumsalz in irgend erheblicher Menge absichtlich zugesetzt war. Flockige nicht krystalline Ausscheidungen deuten nicht auf Magnesium hin. Gründlicher Ausfällung des Calciums mit Ammonoxalat vor der Magnesiumreaktion ist besondere Beachtung zu schenken.

Hat sich die Asche bei der Vorprüfung in der Phosphorsalzperle als silikathaltig erwiesen, so gelangt dieselbe nach Gang II α oder β Seite 91 zum Aufschließen. Nach Beseitigung der Kieselsäure bestimmt man in der salzsauren Lösung die Basen an der Hand der soeben im vorstehenden dargelegten Gesichtspunkte.

Zur Prüfung auf Säuren benutzt man entweder die wässrige Lösung oder Auskochung der ursprünglichen Substanz direkt, da es sich in einfachen Fällen, abgesehen von Kieselsäure und Borsäure meist nur um den Nachweis von Chloriden und Sulfaten zu handeln pflegt, oder man schmilzt, falls die Flüssigkeiten zu trübe sind, den Eindampfrückstand von Lösungen etc. mit Natriumkaliumkarbonat und Salpeter, laugt die Schmelze mit Wasser aus, säuert an und prüft wie auf Seite 83 angegeben auf Schwefelsäure und Salzsäure.

Der Nachweis von wolframsauren und titansauren Verbindungen in Aschen von appetrierten Geweben und sonstigen Mischungen.

Die Ergebnisse der Vorprüfung in der Phosphorsalzperle (siehe Seite 63) werden Hinweise für die etwaige Berücksichtigung der Gegenwart dieser beiden Elemente bieten, welche nur in besonderen seltenen Fällen unter speziellen Umständen in Betracht zu kommen pflegen.

Zum Nachweis von Wolframverbindungen digeriert man die feingepulverte Asche mit konzentrierter Salzsäure, wobei man ab und zu zur Flüssigkeit einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure hinzugibt. Bei Gegenwart von Wolframsäure wird der Rückstand dabei in der Regel gelblich bis reingelb. Wolframsäure bleibt dabei ungelöst, während andere Basen als Chloride in Lösung gehen. Nachdem man das Ganze zur Trockne eingedampft hat, gibt man etwas konzentrierte Salzsäure hinzu, verdünnt mit Wasser, erwärmt und filtriert den löslichen Teil ab. Er dient zur Prüfung auf die Basen. Im Rückstande kann außer der Wolframsäure Kieselsäure sein. Man behandelt mit Ammoniak, wobei etwaige Kieselsäure ungelöst bleibt, während Wolframsäure in Lösung geht und beim Ansäuern der event. etwas konzentrierten Flüssigkeit mit Salzsäure als weißer Niederschlag oder als weiße Trübung fällt, die beim Kochen gelb wird. Setzt man zur ammoniakalischen Lösung Zink und überschüssige Salzsäure, so entsteht eine blaue Färbung, welche allmählich in braun übergeht.

Zur Erkennung von Titanverbindungen schließt man die gut gepulverte Asche, allzu starkes Erhitzen vermeidend, durch lang andauerndes Schmelzen mit Kaliumbisulfat auf. Nach dem Erkalten pulverisiert man die Schmelze und löst sie in kaltem Wasser so weit als möglich, wobei das Titan als Sulfat in Lösung geht. Einen Teil der Lösung versetzt man mit granuliertem Zink. Eine hellviolette bis blaue Färbung weist auf Titansäure hin. Bei genügenden Mengen erhält man allmählich einen blauen Niederschlag, der nach und nach weiß wird. Beim Kochen der zweiten Hälfte der Lösung scheidet sich Metatitansäure als weißes Pulver ab.

Die qualitative Prüfung auf die mineralischen Bestandteile der Seidenschwerung.

Bei couleurten Seiden sind zu berücksichtigen: Zinn (Zinnchlorid), Phosphorsäure (Natriumphosphat), Kieselsäure (Natriumsilikat), Aluminium (Aluminiumsulfat).

Bei schwarzen Seiden kommen in Betracht: Dieselben Bestandteile, außerdem Eisen (Eisenbeize, holzessigsäures Eisen, Ferrosulfat, Berlinerblau), Zinn (Zinnchlorür).

a) *Couleurte Seiden.*

α) Man verascht eine Strang- oder Gewebeprobe im Gewichte von etwa einem Gramm im Porzellantiegel über dem Bunsenbrenner, nachdem man dieselbe vorher mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade abgeraucht hat. Die rückständige Asche kann nach den Angaben von Gang II zur Auffindung mineralischer Bestandteile S. 91 untersucht werden. Zweckmäßig schließt man bei Gegenwart von Kieselsäure durch Schmelzen mit Natriumkaliumkarbonat im Platintiegel auf, gibt in ein Becherglas, übergießt mit heißem destilliertem Wasser und beläßt darin bis sich die Schmelze von den Tiegelwandungen gelöst hat. Nach Entfernung des Tiegels wird mit Salzsäure sauer gemacht und die Kohlensäure ausgetrieben. In die nicht zu saure klare Flüssigkeit oder in die von einem etwaigen geringfügigen unlöslichen Rückstand ¹⁾ durch Filtration getrennte Lösung, leitet man Schwefelwasserstoff ein, fällt das Zinn als Sulfid aus, filtriert und scheidet im Filtrat in der üblichen Weise die Kieselsäure ab. Der unter diesem Gesichtspunkt erhaltene Verdampfungsrückstand wird mit Salzsäure in bekannter Weise behandelt, die unlösliche Kieselsäure abfiltriert und das Filtrat nach den Angaben von Gang I S. 70, 71 eventuell 73 auf Phosphorsäure und Tonerde geprüft.

β) Man geht nicht von der Seidenasche aus, sondern man trägt ca. 1 g der zerschnittenen Seidenprobe in kleinen Portionen in einen mit schmelzendem Ätzkali beschickten Silbertiegel ein, wobei man mit dem erneuten Zusatz von Seide stets solange wartet bis das vorher eingetragene Quantum unter vorsichtigem Erhitzen zerstört ist. Auf 1 g Seide rechnet man ungefähr 6—7 g Ätzkali. Sobald das letzte Teilchen der Seide verbrannt ist, setzt man das Erhitzen solange fort bis die Schmelze ein farbloses oder höchstens noch hellgelbes Aussehen zeigt, löst nach dem Erkalten mit heißem Wasser aus dem Tiegel, läßt die Flüssigkeit erkalten und setzt soviel konzentrierte Salzsäure hinzu, daß Lösung erfolgt. Dieselbe tritt in der Regel bei erheblichen Mengen von Zinn erst allmählich nach 10 bis 20 Minuten ein. Ein unnötiger Überschuß von Salzsäure ist zu vermeiden, um die Ausfällung des Zinns nicht zu erschweren. Eventuell ist eine zu saure Beschaffenheit der Flüssigkeit durch Zusatz von etwas Alkali zu korrigieren. Nach Ausfällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff wird wie unter α angegeben weiterverfahren.

b) *Schwarze Seiden.*

Die Herstellung der Asche erfolgt wie unter a angegeben. Der Aufschluß der Asche wird mit Hilfe einer Schmelze mit Natriumkalium-

¹⁾ Derselbe läßt sich durch Schmelzen mit etwas Cyankalium und Soda auf Kohle in der Reduktionsflamme des Lötrohres durch die Bildung von metallischem Zinn, mit weißem Beschlage in der Oxydationsflamme, als Zinn charakterisieren.

karbonat im Platintiegel vorgenommen. Man entfernt den Schmelzrückstand durch Behandlung mit heißem Wasser aus dem Tiegel, erwärmt behufs Lösung mit Salzsäure, fällt aus der klaren Flüssigkeit, beziehungsweise der durch Filtration von einer etwaigen schwachen Zinnoxidabscheidung getrennten Lösung den Hauptanteil des Zinns mit Schwefelwasserstoff aus, filtriert, scheidet die Kieselsäure ab und prüft auf Eisen, Tonerde und Phosphorsäure. (Siehe Gang I, S. 73.)

Statt dessen kann eine kleine Probe des zu untersuchenden Musters auch direkt in ein geschmolzenes, im Platintiegel befindliches Gemisch aus zwei Teilen Natriumkaliumkarbonat und ein Teil Salpeter portionenweise eingetragen werden. Sobald die Seide verbrannt und eine gleichmäßige Schmelze erhalten ist, laugt man mit heißem Wasser den Tiegelinhalt aus, entfernt den Tiegel aus der Flüssigkeit, macht mit Salzsäure sauer und kocht bis zur Entfernung freien Chlors. Von einem etwaigen unlöslichen Zinnoxidrückstande wird abfiltriert. Das Filtrat prüft man wie oben auf Zinn, Kieselsäure, Eisen, Tonerde und Phosphorsäure.

Der Nachweis von Berlinerblau auf schwarzen Seiden.

Eine kleine Probe des zu prüfenden Musters wird mit verdünnter Salzsäure einige Male in der Wärme abgezogen und mit destilliertem Wasser nachgewaschen. Alsdann erwärmt man mit einer verdünnten, etwa 1—2 %-igen Sodalösung, gießt von der Seide ab und säuert mit Salzsäure an. Entweder sofort oder nach Zusatz von einigen Tropfen Eisenchloridlösung erhält man bei Gegenwart von Berlinerblau eine Blaufärbung. Bei kleinen Mengen Berlinerblau entsteht zuweilen anfangs eine blaugrüne Färbung, welche nach und nach blaue Flocken abscheidet. Die Reaktion beruht auf der Bildung von Ferrocyanatnatrium beim Behandeln des auf der Seide befindlichen Berlinerblaus mit Soda, welches in Lösung geht und sich in saurer Lösung beim Zusammentreffen mit Eisenchlorid wieder in Berlinerblau umsetzt.

Der Nachweis von holzessigsäurem Eisen¹⁾.

Der Nachweis von Eisen auf schwarzen Seiden fordert die Beantwortung der Frage, in welcher Form sich dasselbe auf der Faser befindet, bzw., welche der gebräuchlichen Eisenbeizen für den Erschwerungs- oder Färbeprozess Verwendung gefunden haben. Als Eisenbeizen kommen zur Anwendung basisch schwefelsaures Eisenoxyd (Eisenbeize) und holzessigsäures Eisen. Der Behandlung mit Eisenbeize folgt in der überwiegenden Anzahl der Fälle eine solche mit Ferrocyanalkalium und Salzsäure zwecks Bildung von Berlinerblau. Hat man sich von der Gegenwart von Eisen überzeugt, was in einfacher Weise schon durch

¹⁾ Näheres siehe E. Ristenpart, Der Nachweis der Beizung mit holzsaurem Eisen auf blauschwarzer Seide. Lehn's Färber-Zeitung 1909, S. 45.

bloßes Veraschen einer kleinen Probe geschehen kann, die bei eisenhaltiger Beschaffenheit einen rostbraunen Rückstand hinterläßt, so geht man zur näheren Prüfung in folgender Weise vor: Man erhitzt etwa $\frac{1}{2}$ g des zu beurteilenden Musters mit 10—20 cem $\frac{1}{2}$ %-iger wässeriger Salzsäure zum Kochen. Der abgekühlte salzsaure Auszug wird mit destilliertem Wasser auf das fünffache Volum verdünnt und mit einigen Tropfen Ferrocyankaliumlösung versetzt. Erhält man dabei keine Blau- oder Grünfärbung, so ist kein holzessigsaures Eisen verwendet worden. Erhält man jedoch eine Blaufärbung, so kann holzessigsaures Eisen vorhanden sein. Dieses ist ganz bestimmt vorhanden, wenn gleichzeitig Berlinerblau (siehe oben) nachgewiesen werden konnte.

Ist dieses jedoch nicht zugegen, so läßt sich zur Entscheidung der Frage, ob das nachgewiesene Eisen auf Eisenbeize oder holzessigsaures Eisen zurückzuführen ist, folgender Versuch durchführen. Das zu untersuchende Muster wird etwa eine halbe Stunde lang bei Siedetemperatur in Blauholzseifenlösung eingelegt, dann wird ausgewaschen und getrocknet. Eine mit Eisenbeize behandelte Seide wird beim Ausfärben mit Blauholz und Seife mit steigender Temperatur immer tiefer und gelbstichiger schwarz, während die mit holzessigsaurem Eisen gebeizte Seide unter gleichen Umständen sich im Ton von tiefschwarz über violettschwarz nach blauschwarz ändert, bei genügend langer Zeitdauer sogar grünschwarz werden kann.

Abschnitt III.

Die Bestimmung der organischen Appreturmittel.

Die in den Gang der Analyse aufgenommenen organischen, in der Appretur zur Verwendung kommenden Substanzen sind die folgenden:

Traubenzucker, (Stärkezucker, Glykose, Dextrose), Dextrin, Achroodextrin, Stärke, Gummi arabicum, Tragant-schleim, Gummi Tragasol, Pflanzenschleime aus: Isländisch Moos, Carrageen, Agar-Agar, Flohsamen, Salep, Leinsamen, sowie die Schleimpräparate: Norgine, Norgine Tragant. Ferner Pflanzengummi, Leim (Gelatine, Hausenblase), Albuminkörper: Eialbumin, Blutalbumin, Casein, Pflanzenkleber, Diastase, Glycerin, Ablaugen der Sulfitcellulosefabrikation, Tannin, Nitrocellulose, Celluloseacetat. Fettkörper, Wachsarten, Paraffine, Harze, Seifen, Sulfooleatseifen, (Türkischrotöle, Appreturöle) Asphalt, Teer, Kautschuk.

Die Untersuchung erstreckt sich auf den Nachweis obiger Körper in Lösungen, Emulsionen, Pasten und festen Körpern, einerlei ob darin gleichzeitig anorganische Verbindungen enthalten sind oder nicht. Nicht in Lösung befindliche Körper sind dem nachstehenden Untersuchungsgange gemäß soweit als möglich in solche einheitlicher Form mit Hilfe entsprechender Lösungsmittel überzuführen und dann der Prüfung zu unterwerfen.

Die Behandlung der Lösungen ist daher im nachfolgenden besonders ausführlich betrachtet und in den Vordergrund gestellt.

Vorprüfungen.

A. Die Untersuchung von Lösungen, welche als Appreturmittel Verwendung finden sollen, oder von Lösungen irgend welcher Art, die für solche Zwecke gebräuchliche Körper enthalten können.

Bei der häufig einfachen Zusammensetzung von Flüssigkeiten, welche den Zwecken der Appretur und des Schlichtens dienen, liegt

es nahe, daß die Fälle nicht allzu selten sein werden, welche es gestatten, schon mit Hilfe einiger einfacher Prüfungen die wissenswerten Bestandteile zu erkennen. Da, wo es sich um flüssige, oft trübe Stärkepräparate handelt, um Dextrinlösungen, leimhaltige Flüssigkeiten u. dgl., wird die Arbeit rasch erledigt sein. Zur Beantwortung der zunächst liegenden Fragen, nicht minder aber auch, um festzustellen, ob eine eingehendere Prüfung bei Gemischen komplizierterer Zusammensetzung sich notwendig erweist, erscheint es angebracht einen Teil der zur Verfügung stehenden Untersuchungsprobe einer Appreturmasse oder eines wässrigen Auszugs von Geweben und Gespinsten zur Ausführung einiger systematisch durchzuführenden Reaktionen heranzuziehen. Eine vorausgehende Filtration ist auch bei trübe aussehenden Flüssigkeiten, falls nicht starke Abscheidungen vorliegen, welche die Beurteilung von Reaktionen beeinträchtigen könnten, tunlichst zu vermeiden; Stärke oder Pflanzenschleime enthaltende Lösungen und Aufkochungen sind fast immer getrübt. Filtrationen solcher kolloiden Flüssigkeiten verlaufen sehr langsam und können falls sie schließlich doch annähernd gelingen, dazu Veranlassung geben, daß schleimhaltige Anteile wie Tragantauflösungen u. dgl. in dem Filtrate nicht mehr nachweisbar sind. Die pflanzenschleimartigen Körper pflegen das Filter nur unvollständig zu passieren.

a) Die Lösung ist rein wässrig.

Man benutzt die vorliegende Flüssigkeit je nach Dick- oder Dünflüssigkeit verdünnt mit Wasser oder unverdünnt und stellt zunächst mit kleineren Anteilen die nachstehenden Vorprüfungen an. Bei sehr stark verdünnten Lösungen ist eine vorausgehende vorsichtige Konzentration unerlässlich, wenn nicht in sehr kleinen Anteilen vorhandene Körper unter Umständen völlig übersehen werden sollen.

1. Man stellt zunächst mit Hilfe von Lackmuspapier die Reaktion der Flüssigkeit fest und damit die etwaige Gegenwart freier Säuren, von welchen sich Essigsäure schon durch den Geruch leicht erkennen läßt. In derselben Weise würde sich auch Ammoniak sofort bemerklich machen.

Bei Gegenwart von Seifen wird man fast stets auf alkalische Reaktionen stoßen, was auch zuweilen bei mit Natronlauge aufgeschlossenen Stärkepräparaten bei nicht genügender Abstumpfung des Alkalis der Fall ist. Seifen werden sich vielfach durch Schaumbildung beim Schütteln, sowie manchmal schon am Geruch erkennen oder doch vermuten lassen.

2. In einem Reagensglas versetzt man einen nicht zu kleinen Anteil der Flüssigkeit mit dem zehnfachen Volum starken, ca. 96 Vol.-%-igen Alkohols, schüttelt tüchtig durch und beobachtet das etwaige Eintreten einer Fällung und deren Aussehen nach Verlauf von einigen Minuten.

Milchige Trübungen, welche sich auch nach einiger Zeit nur wenig differenzieren, bilden sich vielfach bei Gegenwart von Leim, von Gummi arabicum, Dextrin, Stärke, Albuminkörpern, wenn die Lösungen verdünnt sind, während in konzentrierten Lösungen dichtere, nach und nach oft zähflockige Abscheidungen einzutreten pflegen. Mehr flockige, ab und zu faserig oder fadenförmig aussehende Fällungen erhält man dagegen bei Anwesenheit von Tragant und von Pflanzenschleimen der verschiedensten Herkunft. Auch anorganische Salze können in konzentrierten Lösungen zu Trübungen oder zuweilen zu krystallinen Abscheidungen Veranlassung geben. Klebende, zähe, an den Gefäßwandungen festhaftende Fällungen entstehen vielfach bei Anwesenheit von Pflanzengummi, Achroodextrin, Sulfitcelluloseablaugen.

Im ganzen kann eine Trübung oder ein Niederschlag hinweisen auf:

Stärke, Dextrin, Achroodextrin, Gummi arabicum, Pflanzengummi, Tragantschleim, Pflanzenschleime verschiedener Herkunft (siehe oben), Gummi Tragasol, Norgine, Norgine Tragant, Leim (Gelatine), Albumin, Casein, Pflanzenkleber, Diastase, Sulfitcelluloseablaugen.

Nicht gefällt werden Glycerin, Glykose und Anteile der Sulfitcelluloseablaugen.

3. Man fügt der durch Alkohol milchig oder schwach getrübbten Flüssigkeit oder der Flüssigkeit samt Niederschlag etwas verdünnte Salzsäure zu. Kleine Mengen von Gummi, welche mit Alkohol etwa nur eine geringe Trübung erzeugt hatten, werden dadurch vollständiger, meist in deutlichen Flocken abgeschieden, während sich eine durch Alkohol erfolgte Leimfällung teilweise wieder auflöst.

4. Zu einem weiteren Flüssigkeitsteilchen gibt man einige Tropfen ganz verdünnte Jodlösung.

Ist die Reaktion der Lösung alkalisch (mit rotem Lackmuspapier festzustellen), so macht man mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zunächst neutral, oder man setzt die Jodlösung tropfenweise solange hinzu bis, falls keine Jodstärke oder Joddextrinreaktion eintritt, eine durch Jodüberschuß veranlaßte Gelbfärbung stehen bleibt. Heiße Lösungen müssen abgekühlt werden. Der Zusatz weniger Tropfen der Jodlösung genügt in den meisten Fällen.

Blaufärbung zeigt Stärke an, weinrote bis violettrote Farbe weist auf Dextrin hin. Sind beide gleichzeitig zugegen, so entsteht häufig bei viel Dextrin und wenig Stärke zunächst die rötliche Färbung, welche aber bald der dauernden Blaufärbung weicht. Liegt dagegen viel Stärke neben wenig Dextrin vor, so erhält man meist sofort die blaue Farbe, wobei sich aber in der Nähe der Einfallstellen oft rötliche Schlieren beobachten lassen, die sehr bald wieder in der allein vorherrschenden und dauernden Blaufärbung untergehen. Anfängliche Entfärbungen von Jod können auch durch schweflige Säure oder durch Sulfite bewirkt werden.

5. Einen anderen kleinen Teil der Lösung versetzt man mit Bleiessig (basisch essigsäurem Bleioxyd). Das Reagens erzeugt mit Pflanzenschleimen eine je nach der Konzentration der wässerigen Aufquellung oder Lösung stärkere oder schwächere flockig zusammengeballte Fällung. Unter den Körpern, welche besonders im Vordergrund der Reaktion stehen, ist besonders auf Tragantschleim, Carrageen, Agar Agar, Flohsamenschleim, Gummi Tragasol und Norgine hinzuweisen. Gummi arabicum wird gleichfalls gefällt. Das Eintreten einer derartigen Fällung kann indessen nur die Möglichkeit der Anwesenheit solcher Körper bedeuten und die weitere Untersuchung nach dieser Richtung hinlenken, da naturgemäß auch andere Substanzen unter den organischen Körpern z. B. Albuminsubstanzen, Sulfitecelluloseablaugen, namentlich auch Stärkelösungen und Flüssigkeiten, welche sehr viel Dextrin enthalten, Veranlassung zu mehr oder weniger deutlichen Fällungen geben können, die auf den ersten Blick mit den durch Pflanzenschleime entstehenden Fällungen zu verwechseln sind. Es darf schließlich nicht übersehen werden, daß auch anorganische Salze wie Sulfate, Chloride, Phosphate, Silikate, auch Seifen mit Bleiessig starke Trübungen oder milchige Abscheidungen bewirken können. Anorganische Fällungen sind indessen dicht und schwer und lassen sich dadurch oft von den flockig gelatinösen Fällungen der organischen Körper einigermaßen unterscheiden. In solchen Fällen, wo sich nachweislich große Mengen von Stärke in Lösung befinden und den Hauptanteil des Präparates ausmachen, läßt sich die Stärkeausfällung durch Bleiessig durch vorherige Verdünnung abschwächen.

Trübungen und Fällungen, welche erst nach einigem Stehen eintreten, haben für den Nachweis von pflanzenschleimartigen Körpern keine Bedeutung, ebenso können in dieser Beziehung Fällungen, welche bei Zusatz von Bleiessig im ersten Augenblicke des Zusatzes in schwachem Umfange eintreten, sich aber bei weiterem Zusatz schnell wieder lösen, unberücksichtigt bleiben.

6. Einige Kubikcentimeter der zu prüfenden Flüssigkeit versetzt man mit Fehlingscher Lösung bis zur deutlichen Blaufärbung und kocht auf. Lösungen, welche Zucker enthalten, vornehmlich handelt es sich um Glykose, ganz ausnahmsweise vielleicht um Maltose, reduzieren in der Hitze sofort, meist auch schon bei ganz gelindem Erwärmen eine alkalische weinsäurehaltige Kupferoxydsalzlösung (Fehlingsche Lösung) unter Abscheidung von rotem Kupferoxydul. Gerade die Schnelligkeit, mit welcher die Reaktion eintritt, und der Umfang derselben bieten einen Anhaltspunkt zur Beurteilung, ob Glykose zugegen ist, denn eine allmähliche, oft erst nach langem Erhitzen einsetzende Oxydulabscheidung kann sehr wohl auch durch die gleichzeitige Anwesenheit der übrigen organischen Appreturmittel bewerkstelligt werden. Außer Glykose und Maltose bewirkt auch das Achroodextrin fast ebenso schnell wie Zucker eine Reduktion der Fehlingschen Lösung. Zucker-

reaktion braucht nicht in allen Fällen einem beabsichtigten Zusatz von Glykose zu entsprechen, sie kann auch auf den größeren oder kleineren Zuckergehalt von Dextrinpräparaten zurückzuführen sein, wenn diese gleichzeitig nachgewiesen wurden. Sulfitcelluloseablaugen bewirken ebenfalls sofortige Reduktion der Fehlingschen Lösung in der Wärme, eine Tatsache, welche nur zum Teil auf das Konto von Zuckerarten zu setzen ist.

7. Mit Ferrocyankaliumlösung und einigen Tropfen Essigsäure erhält man bei Gegenwart von Eiweißkörpern eine Trübung oder weiße Fällung. Die Empfindlichkeit der Reaktion wird durch die relative Menge des Reagenses, der Essigsäure und durch den Verdünnungsgrad der Eiweißlösung beeinflusst. Bei Anwesenheit von Zinksalzen entsteht unter diesen Umständen gleichfalls eine weiße Fällung. Auch bleibt zu berücksichtigen, daß bei Gegenwart von Seifen durch das Ansäuern mit Essigsäure eine Trübung oder Fällung erzeugt werden kann. In Sulfitcelluloseablaugen sind ebenfalls Trübungen möglich. Besonders beachtenswert ist das Eintreten einer gelatinösen Fällung oder von flockigen, gequollenen Abscheidungen in Lösungen, welche den Norgineschleim enthalten, sobald das Reagens hinzukommt. Diese Erscheinung ist typisch für Norgine und gestattet eine Unterscheidung von anderen Pflanzenschleimen, welche diese Reaktion nicht eingehen.

8. Beim vorsichtigen Überschichten einer Appreturflüssigkeit mit Salpetersäure oder umgekehrt, erhält man bei Gegenwart von Albuminkörpern an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten einen weißen undurchsichtigen Ring von koagulierte Eiweiß. Die Reaktion ist bei Gegenwart von Seifen nicht maßgebend.

Nicht zu verdünnte Eiweißlösungen lassen das Eiweiß durch die Gerinnung desselben beim Aufkochen erkennen. Deutlicher und sicherer tritt diese Koagulation auch in verdünnteren Lösungen ein, wenn man nach einmaligem Aufkochen mit ein bis zwei Tropfen Essigsäure versetzt, abermals aufkocht und wiederum einen Tropfen Essigsäure hinzugibt. Zum gleichen Zwecke läßt sich auch verdünnte Salpetersäure verwenden. Alkalische Lösungen sind vor dieser Behandlung zu neutralisieren. Lösungen von Eiweißkörpern in Alkali erleiden schon beim Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure eine Zersetzung unter Abscheidung des betreffenden Eiweißkörpers in Form einer milchigen Trübung, welche in Äther unlöslich ist. (Casein, Pflanzenkleber.)

9. Überschüssige Tanninlösung zu einem weiteren Teile der Untersuchungslösung hinzugegeben, erzeugt bei Anwesenheit von Leim, Gelatine, Hausenblase oder von Eiweiß (Eiweißkörpern) eine deutliche Fällung oder starke Trübung. Auch manche Pflanzenschleime, namentlich die Abkochung von Isländisch Moos, sowie Stärkelösung rufen mit Tanninlösung leicht Trübungen hervor. Die Leimgerbsäurefällung löst sich indessen in verdünnter Salzsäure teilweise wieder auf, ein Verhalten,

welches die übrigen Niederschläge nicht teilen. Es bleibt außerdem darauf hinzuweisen, daß auch konzentrierte Dextrinlösungen Trübungen oder Fällungen erleiden können, welche sich durch Salzsäure noch verstärken lassen. Seifenlösungen erleiden Abscheidung von Fettsäuren und dadurch Trübung.

10. Zur Prüfung auf Leim dient besonders die sogenannte Biuretreaktion. Ein Teilchen der Lösung versetzt man mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion und gibt einige Tropfen Fehlingsche Lösung bis eben zur Blaufärbung hinzu. Entweder sofort oder nach kurzem Stehen, eventuell nach gelindem Erwärmen erhält man bei Gegenwart von Leim eine charakteristische Violettfärbung (Biuretreaktion).

Da Eiweißkörper dieselbe Farbenreaktion ergeben, so müssen dieselben durch Koagulation (siehe unter 8) und nachfolgende Filtration zunächst entfernt werden, wenn die Biuretreaktion als für Leim beweisend angesehen werden soll. Bei der Ausführung der Biuretreaktion ist ein Überschuß von Fehlingscher Lösung zu vermeiden, um zu verhindern, daß eine etwa vorhandene Violettfärbung in dem vorwiegenden Blau untergeht. Starke Ausscheidungen in Flüssigkeiten können, sofern die abgeschiedenen oder suspendierten Anteile nicht selbst die Biuretreaktion bewirken, das Erkennen der Reaktion beeinträchtigen und sind tunlichst zu entfernen.

11. Man versetzt eine kleine Probe mit Millons Reagens. Albuminkörper werden zunächst weiß gefällt und nehmen beim Kochen allmählich eine Rosa- bis Rotfärbung an. In alkalischen Flüssigkeiten ist ein Zusatz des Reagens bis zum Eintritt saurer Reaktion erforderlich. Norgine sowie Norgine Tragant erleiden gallertartige Abscheidung. Sulfitcelluloseablaugen bewirken in der Kälte je nach Konzentration eine mehr oder weniger blutrote Färbung beim Zusammentreffen mit Millons Reagens. Die anfangs klare Flüssigkeit trübt sich allmählich unter Bildung einer rosagefärbten Abscheidung, die nach und nach mißfarbig wird. In der Hitze tritt diese Veränderung sofort ein. In alkalischen Flüssigkeiten oder in konzentrierten Salzlösungen, z. B. Magnesiumsulfatlösungen entstehen vielfach gelbe, sich rasch zu Boden setzende Fällungen von Quecksilberoxyd. In Lösungen von Seifen und Sulfooleatseifen entstehen Abscheidungen von Fettsäuren. Gummi Tragasol erfährt durch Millons Reagens beim Erhitzen leicht eine Rosafärbung, die sich bis zur Rotfärbung verstärken kann, ohne daß die Flüssigkeit eine Trübung aufweist. Die Gegenwart von Ammonsalzen kann die Millonsche Reaktion beeinträchtigen, eventuell vollständig vereiteln.

12. Zur Prüfung auf Seifen, welche in neutralen oder schwach alkalischen Lösungen¹⁾ enthalten sein können, säuert man einen Teil

¹⁾ Die alkalische Beschaffenheit von Lösungen oder Flüssigkeiten läßt sich auch mit Hilfe einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung an der auftretenden Rot- oder Rosafärbung erkennen.

der Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure an. Eine starke Trübung, oder ein Milchigwerden, welches nach kurzem Stehen oder gelindem Erwärmen mit einer Abscheidung von Öltröpfchen an der Oberfläche der Flüssigkeit verbunden ist, läßt auf Seifen schließen, deren Fettsäuren durch den Zusatz der Mineralsäure abgeschieden wurden. Etwaiges Auftreten von harzigen, klumpigen Partikelchen deutet auf Harzseifen hin. Bei Gegenwart von Seifen erhält man beim Befuchten mit Wasser alkalisch reagierende Aschen.

Da Lösungen von Eiweißkörpern, z. B. Casein in Alkali, beim Ansäuern zunächst ähnliche Erscheinungen liefern, die auf den ersten Blick mit Fettsäureabscheidungen verwechselt werden könnten, so erwärmt man über der Flamme. Nur Fettsäuren und Harze schmelzen, außerdem lösen sie sich in Äther beim Durchschütteln der wieder erkalteten Flüssigkeit mit demselben, während Eiweißkörper darin unlöslich sind.

Bei trüben Flüssigkeiten ist ein sicheres Urteil, ob durch verdünnte Mineralsäure tatsächlich eine Verstärkung der Trübung eingetreten ist, erschwert. Wenn Filtrationen zu zeitraubend sind und überhaupt nicht zum Ziele führen, so gelangt man meist auf folgende Weise zu dem gewünschten Resultat. Man verdünnt einen Teil der Flüssigkeit mit dem gleichen Volum destillierten Wassers, wodurch naturgemäß eine Aufhellung erfolgt und verteilt zu gleichen Teilen auf zwei gleich weite Reagensgläser. Zum Inhalt des einen Glases gibt man einige Kubikzentimeter verdünnter Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion, während man zu der zweiten Hälfte soviel destilliertes Wasser hinzufügt, daß das Volum demjenigen der angesäuerten Flüssigkeit gleich wird. Man beobachtet alsdann die Durchsichtigkeit beider Proben nebeneinander. Fast stets wird man nun entscheiden können, ob durch Salzsäure Trübung bzw. Fettsäureausscheidung eingetreten ist oder nicht. Neben der Zersetzung der Seifenlösungen beim Ansäuern, der alkalischen Reaktion, bietet übrigens auch die Schaumbildung beim Schütteln einen Anhalt. (Über in Wasser unlösliche Seifen (Kalkseifen) siehe S. 111 unter der Überschrift: Untersuchung des unlöslichen Rückstandes.)

13. Mit Barytwasser erhält man bei Anwesenheit mancher Pflanzenschleime flockig gallertige Abscheidungen, z. B. bei Carrageen, schwächer bei Tragant und Agar Agar, stärker bei Gummi Tragasol (Gummi arabicum bleibt klar) und Norgine Tragant, besonders charakteristisch bei Norgine. Die Abscheidung macht im letzteren Falle zuweilen einen nahezu krystallinen Eindruck und unter dem Mikroskop lassen sich bei starker Vergrößerung Kryställchen auffinden.

Caseinalkalilösungen, sowie Flüssigkeiten, in welchen Diastase gelöst ist, erleiden reichliche Fällungen, ebenso Seifenlösungen und Sulfitcelluloseablaugen. Die Gegenwart von Metallsalzen gibt naturgemäß gleichfalls Veranlassung zu Trübungen bis Fällungen.

14. Chlorkalklösung erzeugt in Sulfitcelluloseablaugen bzw. ihren Verdünnungen blutrote Färbungen, die sich nicht trüben. In der

Hitze verschwindet die Färbung wieder. Im übrigen werden Norgine und Norgine Tragant gelatinös gefällt, weiße zum Teil flockige Fällungen erfahren Casein und Diastaselösungen, ferner Seifenlösungen. Auch hier bleibt die Möglichkeit, daß Trübungen durch die Gegenwart von Salzen hervorgerufen werden.

15. Zum Nachweis von Diastase kann man, falls Albuminkörper nachgewiesen wurden, die auf der Reaktionstabelle des Anhangs beschriebene Reaktion mit Quajakharzlösung und etwas Wasserstoff-superoxydlösung ausführen und prüfen, ob eine Blaufärbung eintritt. Diastase wird außerdem im Gegensatz zu Eialbumin und Caseinlösungen durch Ferrocyankalium und Essigsäure nicht verändert. Im übrigen treten die Reaktionen der Albuminkörper ein.

16. In trüben Flüssigkeiten könnten sich Anteile von Fettkörpern in Suspension befinden. Um dies festzustellen schüttelt man einen Teil der zu untersuchenden Probe auf dem Schütteltrichter mit Äther oder Petroläther durch, trennt die ätherische Schicht vom wässrigen Teil, filtriert die Ätherlösung durch ein trockenes Filter und verdunstet auf dem Wasserbade im Porzellanschälchen. Im Rückstand befinden sich die Fettkörper. (Siehe S. 110 unter Lösungen in Äther etc.) In Wasser suspendierte kleine Fetttropfchen lassen sich leicht unter dem Mikroskop erkennen, wo sie die Gestalt von kleineren oder größeren Kugeln aufweisen, die im Wasser eingebettet sind.

b) Die Lösung ist alkoholisch.

Diejenigen Verbindungen, welche durch Alkohol fällbar sind, wie Gummi, Tragant, Pflanzenschleime, Dextrin, Leim, Eiweißkörper, Stärke, mehr oder weniger Zucker, werden hier naturgemäß, namentlich in stark alkoholischen Lösungen ausgeschlossen sein. Dagegen können sich hier finden: Seifen, Fette, besonders Fettsäuren, kleine Mengen von Paraffinen und von Harzen.

Man verdünnt einen kleinen Teil der Lösung mit der 3—4 fachen Menge Wasser, entsteht dadurch eine milchige Trübung, so können Fette oder ähnliche Körper vorhanden sein. Liegt dieser Fall vor, so verjagt man in der so behandelten Probe möglichst den Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade und schüttelt die abgeschiedenen Körper nach dem Erkalten im Scheidetrichter mit Äther oder Petroläther aus. Im wässrigen Rückstande entfernt man durch abermaliges Erwärmen den Äther und säuert die wässrige Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure an. Eine abermalige Ausscheidung von Fettsäuren oder von harzartigen Massen, läßt auf Seifen schließen.

Etwas umständlicher aber oft sicherer kommt man zum Ziele, wenn man den Alkohol direkt abdestilliert und den etwaigen Rückstand auf seine Petrolätherlöslichkeit prüft. Fette, bzw. Fettsäuren gehen in Lösung, Seifen bleiben im wesentlichen im Rückstand. Man kann diesen mit

destilliertem Wasser zu lösen versuchen und dann die Seifenreaktionen ausführen. Etwaige Harze können sich im Rückstand finden, je nach Provenienz auch in den Äther oder Petroläther übergehen.

In den meisten Fällen wird es sich um Lösungen von Fichtenharz oder von Colophonium, oder um solche von Schellack in Alkohol handeln. Seltener dürften Mischungen des einen oder anderen der genannten Harze gleichzeitig mit Seifen und fetten Ölen in Betracht zu ziehen sein. Harze allein lassen sich nach der Verjagung des Alkohols schon an der harten, spröden Beschaffenheit des Rückstandes nach dem Erkalten erkennen. Fichtenharz und Colophonium lösen sich in Äther, Schellack nur sehr unvollständig. Bleiben nach der Entfernung des Alkohols weiche, fettige oder halbfeste Rückstände, so überführt man diese am besten in die Hülse des Soxhletapparates und extrahiert sie mehrere Stunden lang mit Petroläther. In Lösung gehen dabei Fette, Paraffine, Fichtenharz und Colophonium zum großen Teile, während Seifen, auch Schellack im wesentlichen zurückbleiben. Nach beendigter Extraktion gießt man den Petroläther zunächst auf einen Schütteltrichter und schüttelt ihn dort mit nicht zu wenig Wasser durch, bis etwa mechanisch mitgerissene Seifenanteile von dem Wasser aufgenommen sind. Ist beim Stehen eine Trennung der Petrolätherschicht und des Wassers eingetreten, so läßt man dieses ablaufen und stellt es zunächst beiseite. Den Petroläther filtriert man durch ein trockenes Filterchen, verdunstet ihn auf dem Wasserbade und prüft den Rückstand auf Harze nach der Liebermann - Storchschen Reaktion (siehe S. 116). Schellack geht nicht in den Petroläther. Wenn Harzseifen vorliegen sollten, so braucht sich in dem Petrolätherauszug nicht notwendig Harz zu finden.

Schon am Aussehen des Verdunstungsrückstandes wird man erkennen, ob Fette oder Öle beigemischt sein können. (Über die nähere Untersuchung siehe S. 113.)

Den in der Soxhlethülse verbliebenen, in Petroläther unlöslichen Rückstand kocht man mit destilliertem Wasser aus. Seifen geben sich durch starkes Schäumen zu erkennen. Die trübe Lösung sowie das Waschwasser des Petrolätherauszuges kommen nach dem Abkühlen auf den Scheidetrichter, wo sie mit verdünnter Salzsäure anzusäuern sind und eine etwaige milchige Abscheidung mit Äther extrahiert wird. Fettsäuren der Seife und etwaige Harze wie Fichtenharz und Colophonium, eventuell Harzseifen entsprechend, gehen in den Äther und können in dem Verdampfungsrückstande nachgewiesen werden. Ist jedoch außer Seife auch Schellack zugegen, welcher sich in der Wärme in der alkalischen Seifenflüssigkeit beim Auskochen des Rückstandes lösen kann, so tritt nach dem Ansäuern und Durchschütteln mit Äther nur unvollständige Lösung der mit Säure entstandenen milchigen Trübung auf. Der Äther klärt sich bis auf Flocken von Schellack. Man entfernt zunächst das saure Wasser, filtriert den Äther, verdunstet diesen und sucht im Rückstande die Fettsäuren der etwaigen Seife. Die auf dem Filter befindlichen

Flocken behandelt man mit Alkohol, worin sie sich, falls sie von Schellack herrühren, lösen und beim Verdunsten als in der Kälte feste Massen hinterbleiben müssen.

c) Es liegen Lösungen in Äther, Petroläther, Benzin, oder Benzol vor, oder in Äther-Alkohol, Amylacetat, eventuell Amylformiat, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform.

Die Natur des Lösungsmittels läßt sich teils durch den Geruch, teils durch eine Siedepunktsbestimmung feststellen. Man destilliert das Lösungsmittel in einem Teile der Lösung ab und untersucht, ob der Rückstand seinem Aussehen und Verhalten nach auf Fette, Wachs, Paraffine, oder harzartige Körper, Kautschuk, Nitrocellulose, schließen läßt. In Chloroformlösungen könnte Celluloseacetat zu berücksichtigen sein. Nur ganz ausnahmsweise würden Lösungen von Pech, Asphalt oder Teer in einem der genannten Lösungsmittel in Frage kommen. Seifen sind in diesem Falle ihrer Schwerlöslichkeit wegen in nennenswerten Mengen ausgeschlossen.

Durch einige orientierende Versuche, welche mit dem nach Entfernung des Lösungsmittels hinterbleibenden Rückstande vorzunehmen sind, lassen sich manchmal schon einige Anhaltspunkte hinsichtlich der Qualität gewinnen. Bei sehr geringen Mengen ist der durch Erfahrung erworbene Blick oft eine sehr wertvolle Ergänzung schwer durchführbarer Reaktionen qualitativer und quantitativer Art.

Man beobachtet, ob ein etwaiger Fettrückstand beim Erkalten fest wird oder flüssig bleibt, ob eine in der Kälte feste, beim Aufdrücken des Fingers klebende Masse vorliegt, die auf Bienenwachs hindeutet. In der Kälte harte, spröde, in der Wärme stark klebende Massen pflegt man bei Harzrückständen anzutreffen. Kalt harte, durch Fingerdruck nur fettiges Gefühl erzeugende Substanzen entsprechen den meisten festen Fetten sowie dem Paraffin. Beim kräftigen Erwärmen gibt ab und zu ein spezifischer Geruch einen Fingerzeig für die Herkunft, z. B. bei Bienenwachs, Ricinusöl, Leinöl.

Amylacetatlösungen, solche mit Äther-Alkohol oder Amylformiat enthalten meistens Nitrocellulose, welche beim Verdunsten oder Abdestillieren des Lösungsmittels als häutiger Rückstand mit oder ohne Beimischungen, gefärbt oder ungefärbt hinterbleibt. Gleichzeitig beigemischte Öle können durch Extrahieren mit Petroläther entfernt und isoliert werden. Die häutig trockene Beschaffenheit des Rückstandes, seine Löslichkeit in Äther-Alkohol, das Eintreten einer Blaufärbung beim Schütteln und Erwärmen mit einigen Körnchen Diphenylamin und konzentrierter Schwefelsäure, sowie die Bildung nitroser Dämpfe beim Erwärmen mit Quecksilber und konzentrierter Schwefelsäure im Reagensglase, nachweisbar durch die Bläuung von Jodkaliumstärkepapier, genügen als Reaktionen zur Feststellung des Charakters der Nitrocellulose.

Nitrocellulose, welche in loser, wolliger Form vorliegt, läßt sich von nicht nitrierter Baumwolle, außerdem noch durch folgende Merkmale unterscheiden. Befeuchtet man mit einer Lösung von Jod in Jodkalium und behandelt hinterher mit verdünnter Schwefelsäure, so wird die gewöhnliche Baumwolle blau, während sich die Schießbaumwolle (Nitrocellulose) gelb färbt. Bei der Betrachtung von Cellulose und nitrierter Cellulose im polarisierten Lichte leuchtet die erstere hellgelb bis rötlichgelb auf, während stark nitrierte Cellulose mit blauer Färbung heller oder dunkler aufleuchtet und weniger nitrierte Cellulose oftmals grau erscheint¹⁾.

Zum Nachweis von Celluloseacetat kocht man das in etwas Chloroform gelöste Cellulosepräparat mit Normalnatronlauge einige Zeit, verdünnt mit Wasser, filtriert von der ausgeschiedenen Cellulose ab, dampft das alkalische Filtrat zur Trockene ein und prüft mit etwas Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure auf Essigsäure.

B. Die Untersuchung von Pasten, von emulsionsartigen Mischungen, oder auch von festen, eventuell in Pulverform vorliegenden Mischungen, welche für Appreturzwecke Verwendung finden sollen.

a) Pasten und feste Körper.

Zur Feststellung der organischen Bestandteile in der Vorprüfung, überzeugt man sich zunächst, ob die Substanz in heißem Wasser vollständig löslich ist oder nicht, wenn dies nicht schon von der Prüfung auf die anorganischen Körper her bekannt ist.

Die etwaige Lösung, oder falls bei der Behandlung mit Wasser etwas unlöslich hinterblieb den wässrigen Auszug, benutzt man zu den Vorprüfungen nach A. (Seite 101).

Den in Wasser unlöslichen Rückstand, welcher aus Stärke, Eiweißkörpern, Fettkörpern, Metallseifen (Calcium, Magnesium), Harzseifen, außerdem aus in Wasser unlöslichen Salzen bestehen kann, prüft man mit Jodlösung und mit Hilfe der Biuretreaktion, sowie nach den übri- gen für Eiweißsubstanzen gültigen Regeln. (Siehe die Tabelle der allge- meinen Reaktionen im Anhang.) Metallseifen lassen sich häufig an einer gewissen Zäh- n, klebrigen Beschaffenheit erkennen. Zur Prüfung suspen- diert man in destilliertem Wasser, versetzt mit konzentrierter Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion und erhitzt über der Flamme. Bilden sich Abscheidungen von Fettsäuren, welche beim Erwärmen ohne Salzsäure- zusatz nicht wahrnehmbar gewesen sind, verschwindet die in Wasser suspendiert gewesene Ausscheidung als solche, so ist die Anwesenheit von Metallseifen als höchst wahrscheinlich anzusehen. Man filtriert von den abgeschiedenen Fettsäuren durch ein genäßtes Filterchen ab und prüft das Filtrat auf Calcium, Magnesium etc. Statt dessen kann auch ein

¹⁾ Vergl. Lunge, Chemisch-technische Untersuchungen. Bd. II, 477, Julius Springer, Berlin, 1900.

Teil des in Wasser unlöslichen Bestandteiles der Untersuchungsmasse direkt verascht und auf die anorganischen Bestandteile untersucht werden.

Außerdem ist es notwendig, den beim Auskochen einer Appreturmasse mit Wasser hinterbliebenen unlöslichen Rückstand einer mikroskopischen Durchmusterung zu unterwerfen, um in stärkehaltigen Massen die etwaige Verwendung von Getreidemehlen festzustellen, welche in dem mikroskopischen Bilde an den in diesem Falle nie fehlenden Gewebefragmenten der Samen und Samenhüllen, den sogenannten Kleien, zu erkennen sind. (Siehe S. 126.)

Eine schwache Biuretreaktion unlöslicher Rückstände kann bei Gegenwart von Mehl auf die Wirkung des Klebers (Eiweißkörpers des Mehles) zurückgeführt werden. — Harzseifen, welche vielfach in pastenartiger Konsistenz oder als zähflüssige Massen in den Handel kommen, lösen sich in Alkohol. (Siehe Vorprüfung der alkoholischen Lösungen.) In den in Wasser unlöslichen Anteilen können sich ferner finden: Korkpulver, Holzmehl, ausnahmsweise auch Ledermehl.

Zum Nachweis von Fettanteilen oder verwandter Körper mischt man einen nicht zu geringen Anteil der Paste, je nach ihrer Konsistenz mit einer größeren oder kleineren Menge trockenen Bimssteinpulvers in einer Reibschale, sodaß eine gleichmäßige Masse entsteht und trocknet auf dem Wasserbade unter öfterem Umrühren, eventuell nochmals im Trockenschranke bei 100° bis alle Feuchtigkeit möglichst entfernt ist. Nun füllt man den fein zerriebenen Rückstand in eine Papierhülse und extrahiert mit Petroläther oder Äther im Soxhletschen Extraktionsapparate. Fette, Paraffine, Wachs, Harze, werden auf diese Weise in Lösung gebracht und von dem übrigen getrennt. (Siehe Vorprüfung der Lösungen in Äther etc.) Feste pulverisierte Körper können zum Nachweis von Fetten, Harz u. dgl. direkt mit Äther oder Petroläther ausgezogen werden.

Appreturmassen, welche beim Eindampfen auf dem Wasserbade leicht eintrocknen, ohne zähflüssige Massen zu liefern, können auch ohne Bimssteinpulver oder Sand in getrocknetem, zerriebenem Zustande der Petroläther- oder Ätherextraktion unterworfen werden. Sehr gut läßt sich dieses Verfahren auch bei fetthaltigen Seifenpräparaten anwenden, welche soweit als möglich von Wasser befreit und tunlichst zerteilt in die Soxhlethülse kommen. Der von Petroläther befreite, in der Soxhlethülse verbleibende Rückstand ist mit destilliertem Wasser auszukochen und möglichst in Lösung zu führen. Bei Gegenwart minderwertiger Fettkörper trifft man zuweilen in den Rückständen nach der Extraktion mit Petroläther auf Gewebereste tierischen Ursprungs, in Gestalt schmutziger aussehender lockerer Massen, die sich unter dem Mikroskop identifizieren lassen. Die ätherische Lösung, welche die Fettkörper enthält, wird, namentlich wenn sie stark getrübt sein sollte, auf dem Scheidetrichter mit destilliertem Wasser, zwecks Trennung von Seifenanteilen,

durchgeschüttelt. Ferner muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß bei der Behandlung mit Äther oder Petroläther ein mechanisches Auslaugen von etwa vorhandenem Glycerin stattfinden kann. Dasselbe setzt sich dann gewöhnlich am Boden des Gefäßes als dickflüssige syrupartige Schicht ab und kann leicht getrennt und näher geprüft werden. Jedenfalls muß auch das zum Waschen des Äthers benutzte Wasser, welches Seifenanteile enthalten kann, auf Glycerin geprüft werden.

b) Emulsionen,

d. h. milchig aussehende Flüssigkeiten, welche in häufig gummihaltigen oder seifenhaltigen wässrigen Lösungen Öl oder Fetttröpfchen in Suspension enthalten.

Eigentliche Emulsionen bleiben auch nach langem Stehen ziemlich gleichmäßig milchig und undurchsichtig. Nicht selten begegnet man aber dem Fall, daß bei kürzerem oder längerem Stehen eine Trennung in zwei Flüssigkeitsschichten, in einen wässrigen Teil, welcher Salze und eine Reihe organischer Appreturmittel gelöst enthalten kann und in eine ölige Schicht erfolgt. Unter solchen Umständen trennt man beide Anteile vorsichtig auf dem Scheidetrichter und untersucht jeden für sich, den wässrigen Teil zur Ausführung der Vorprüfungen nach A, das Öl nach C. Tritt diese Scheidung der Flüssigkeiten nicht oder nur unvollständig ein, so dampft man auf dem Wasserbade unter Zusatz von Bimssteinpulver bis zur Verjagung des Wassers ein und zieht den Rückstand wie bei a mit Äther oder Petroläther aus. (Siehe unter Lösungen in Äther etc. S. 110.) Die alsdann hinterbleibende Bimssteinmasse wird mit Wasser, dann mit verdünntem Alkohol ausgekocht und jeder Auszug für sich zu den Vorprüfungen nach A, a und b herangezogen.

Eventuell läßt sich auch hier wieder ohne Zusatz von Bimssteinpulver auskommen, oder man kann den Versuch machen, die Fettkörper auf dem Schütteltrichter mit Petroläther zu extrahieren.

C. Die Untersuchung von Ölen, Fetten, Wachs, Paraffin, Harzen, Seifen, welche für Appreturzwecke dienen sollen.

(Hierher gehören auch alle aus Pasten, Emulsionen, Lösungen u. dgl. isolierten derartigen Körper.)

a) Flüssige Fette, Öle.

1. Man überzeugt sich, ob verseifbare oder unverseifbare Körper vorliegen. Auf den Boden eines Reagensglases bringt man ein Stückchen Kalihydrat von der Größe einer Erbse etwa, übergießt mit ca. 5 ccm Alkohol und erwärmt, bis nahezu völlige Lösung eingetreten ist. Nun werden von dem betreffenden Öle 3—4 Tropfen hinzugegeben und etwa eine Minute lang gekocht. Tritt alsdann bei dem Verdünnen mit Wasser

eine Trübung ein, eine Abscheidung von Öltropfen, so sind unverseifbare Bestandteile zugegen. Bleibt die Lösung dagegen klar, so handelt es sich um völlig verseifbare Fettkörper. Die flüssigen unverseifbaren Substanzen bestehen entweder aus Mineralölen, Harzölen und Teerölen oder aus einem Gemisch der genannten Körper. Um festzustellen, ob neben unverseifbaren Anteilen auch verseifbare Bestandteile zugegen sind, genügt es die Verseifungszahl festzustellen.

2. Einen weiteren Anteil des Öles prüft man auf einen etwaigen Gehalt an freien Fettsäuren. Da so ziemlich alle Neutralfette gleichzeitig Spuren oder kleine Mengen freier Fettsäuren aufweisen, so finden hier nur erheblichere Quantitäten, die als Zusätze aufgefaßt werden können, Berücksichtigung.

Man erwärmt mit einer etwa 10 %-igen wässrigen Lösung von Natriumkarbonat. Neutralfette werden nicht verseift, während freie Fettsäuren als Natronsalze in Lösung gehen. Entsteht bei der Behandlung mit Natriumkarbonat eine klare Lösung, so sind nur freie Fettsäuren vorhanden, erhält man dagegen trübe Mischungen, so können auch Neutralfette zugegen sein.

Nach längerem Stehen scheidet sich die wässrige Lösung von der Fettschicht. Man pipettiert die erstere ab und versetzt sie mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Starke milchige Trübung weist auf viel freie Fettsäuren hin. Gleichzeitig vorhandene Harze verhalten sich wie freie Fettsäuren.

Der Nachweis der Gegenwart erheblicher Mengen freier Fettsäuren läßt sich auch in der Weise erbringen, daß man 4—5 g des Fettes in 30—40 ccm Alkohol bringt, auf dem Wasserbade etwas erwärmt und, einerlei ob völlige Lösung eingetreten ist oder nicht, mit $\frac{n}{10}$ KOH und Phenolphthalein titriert bis zur Rotfärbung. Man berechnet alsdann die Säurezahl (siehe Seite 50). Die normalen Säurezahlen der hier in Betracht kommenden Fette sind bei der Besprechung der Fette und der Methoden ihrer Untersuchung angeführt (Seite 50). Aus den Abweichungen läßt sich leicht ein Schluß auf die Anwesenheit erheblicher Säuremengen in Fetten ziehen.

3. Zur Prüfung eines Öles auf einen etwaigen Gehalt an Sulfoleat (siehe Seite 27) kocht man eine Probe aus einigen Gramm mit ca. 20 %iger Salzsäure etwa 20—30 Minuten lang am Rückflußkühler, filtriert, sobald sich die Fettsäure vom Wasser geschieden hat, durch ein genäßtes Filter und prüft das Filtrat mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure ¹⁾. Erhebliche Schwefelsäurereaktion läßt den Schluß auf Sulfoleat zu. Vorsichtshalber ist es jedoch geboten, diese Behandlung mit Salzsäure erst durchzuführen, nachdem man das Öl auf einem Scheide-

¹⁾ Um heftiges Stoßen der Flüssigkeit zu vermeiden, ist es unumgänglich notwendig, dem Kolbeninhalt einige Stückchen Porzellanscherben beizufügen.

trichter mit gesättigter, schwefelsäurefreier Kochsalzlösung gewaschen hat, um Alkalisulfate, die gleichzeitig mit Seifenteilen vorhanden sein könnten, zu entfernen.

Den Nachweis von Seifen in solchen Ölen und in klaren Ölen überhaupt, kann man annähernd dadurch erbringen, daß man die mit Wasser entstehende Emulsion mit einigen Tropfen Phenolphtaleinlösung versetzt. Seifengegenwart bewirkt Schäumen und meistens Rotfärbung infolge alkalischer Reaktion. Das Ausbleiben der Rötung kann jedoch nicht als Beweis für die Abwesenheit von Seifen angesehen werden, da viele Appreturöle sauer reagieren. Genauer verfährt man in der Weise, daß man eine mit destilliertem Wasser vermischte Probe auf dem Schütteltrichter mit Äther durchschüttelt, den wässerigen, möglichst geklärten Anteil, welcher die Seifenbestandteile enthält, ablaufen läßt und mit verdünnter Salzsäure ansäuert. Fettsäureabscheidung würde auf Seifen hinweisen. Die Methode ist jedoch nur so weit anwendbar, als sich ätherische und wässrige Schicht nach einigem Stehen genügend voneinander scheiden. Beim Veraschen einer Ölprobe, welche Seifen enthält, hinterbleiben in der Regel leicht schmelzende, mit Wasser befeuchtet, alkalisch reagierende Aschen, welche beim Übergießen mit Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung stark aufbrausen. (Ammoniakseifen siehe unten.)

Die Gegenwart von Sulfooleat schließt bei Appreturölen die gleichzeitige Anwesenheit von Seifen fast immer ein, ein Umstand, der sich aus der Darstellungsweise der Sulfooleatöle von selbst ergibt.

Ammoniaköle, welche Fettsäuren an Ammoniak gebunden enthalten, Ammoniakseifen überhaupt, hinterlassen beim Veraschen naturgemäß keine den vorstehenden Angaben entsprechende Asche. Der Nachweis von Ammoniak erfolgt in der Art, daß man wie oben mit verdünnter Salzsäure kocht, von den Fettkörpern durch ein genäßtes Filter abfiltriert und das Filtrat mit Natronlauge zum Nachweis von Ammoniak übersättigt.

4. Durchaus wichtig ist es, flüssige Fettkörper, auch wenn keine Sulfooleate nachgewiesen wurden, auf Beimischungen von Seifen zu prüfen, namentlich wenn eine trübe, wasserhaltige Flüssigkeit vorliegt. In solchen Fällen befreit man durch vorsichtiges Abdampfen auf dem Wasserbade von Wasser und unterwirft den Rückstand, falls es seine Beschaffenheit zuläßt, einer Extraktion im Soxhletapparat mit Petroläther. In der Hülse bleiben die Hauptanteile der Seife zurück und können in bereits mehrfach erörterter Weise leicht erkannt werden (siehe S.109). Nach dem Verdampfen des Wassers auch beim Erkalten flüssig bleibende trübe Rückstände können in Wasser zerteilt auf dem Scheidetrichter mit Petroläther durchgeschüttelt und so in Fett und Seifenanteile getrennt werden. Aber auch der Petroläther enthält dann stets kleinere Seifenanteile. Dieselben lassen sich durch ein- bis zweimaliges Ausschütteln mit destilliertem Wasser entfernen. Bei Lösungen von

Wollfett in Petroläther entsteht beim Durchschütteln mit Wasser häufig eine starke Trübung des letzteren, welche sich auch nach dem Ablauflassen und erneutem Durchschütteln mit frischem Wasser wieder einzustellen pflegt.

5. Ölartige Körper von dickflüssiger, zäher, fadenziehender Beschaffenheit deuten vielfach auf Mischungen von Kautschuklösungen mit Ölen hin. Solche Mischungen werden zur Herstellung von wasserdichten Geweben verwendet. Ein äußerliches Kennzeichen ist die äußerst fadenziehende, etwas elastische Beschaffenheit, auch zuweilen der deutliche Geruch nach Toluol. Zur Abtrennung des Kautschuks kann man folgenden Versuch vornehmen: 10 g des Öles werden in 20 ccm Äther gelöst und mit so viel absolutem Alkohol versetzt, etwa 40 ccm, daß noch keine Ölabscheidung, aber genügende Abscheidung von Kautschuk erfolgen kann. Nach längerem Stehen filtriert man von den Abscheidungen ab, wäscht mit Alkoholäther nach und überzeugt sich von der klebenden kautschukartigen Beschaffenheit des Rückstandes ¹⁾.

6. In ein Reagensglas bringt man 5 ccm des zu prüfenden Öles und 1 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,5, schüttelt tüchtig durch und läßt stehen. Bei reinen hellen Mineralölen und den meisten anderen Ölen ist die Säure nicht oder höchstens gelb gefärbt. Eine Zumischung von Harzöl erkennt man an einer rötlich-gelben bis rotbraunen Färbung der Säure. Tritt die Reaktion nicht oder unvollständig ein, so läßt man die Probe einige Zeit bei gelinder Wärme stehen. Oder man verfährt zum Nachweis von Harz nach der Reaktion von Liebermann-Storch. 1—2 ccm der Probe schüttelt man im trockenen Reagensglase unter gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid durch. Nach dem Abkühlen wird das Essigsäureanhydrid mit Hilfe einer fein ausgezogenen Pipette abgehoben, worauf man in dasselbe am Rande einige Tropfen Schwefelsäure von 1,53 spez. Gewicht herablaufen läßt ²⁾. Harzöle veranlassen eine schön violettrote Färbung, die jedoch sehr rasch wieder zu verschwinden pflegt. Lewkowitsch ³⁾ weist darauf hin, daß bei Anwesenheit von Cholesterin ähnliche Reaktionen eintreten können.

7. Liegen den Ergebnissen der Vorprüfung gemäß **fette Öle** vor, ohne Beimischung von Harz, so ist es zur Feststellung der Natur oder der Herkunft dieser Körper oft von großem Vorteil, zunächst in Gestalt von qualitativen Reaktionen einige Anhaltspunkte zu gewinnen. Eingehendere Prüfungen (siehe S. 159) vervollständigen alsdann das Bild, welches ein Urteil über die Provenienz der Fettkörper ermöglichen soll.

¹⁾ Siehe auch Holde, Untersuchungen der Mineralöle und Fette, 1910, S. 176.

²⁾ Die Schwefelsäure von 1,53 spezifischem Gewichte erhält man durch Mischen von 34,7 ccm konzentrierter Schwefelsäure mit 35,70 ccm Wasser. Sie enthält 62,53 % Schwefelsäure.

³⁾ Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachsarten. Bd. 1, S. 418, 1908.

a) Zum Nachweis, ob Fette des Tier- oder des Pflanzenreiches vorliegen, kann, falls genügend Material zur Verfügung steht, die Cholesterin- und die Phytosterinprobe ¹⁾ Verwendung finden. Zur Reaktion dienen die in den natürlichen Fetten in ganz minimalen Mengen vorhandenen unverseifbaren Anteile, welche bei tierischen Fetten Cholesterin, bei Pflanzenfetten mit Ausnahme des Olivenöles Phytosterin zu enthalten pflegen. Die unverseifbaren Anteile finden sich in den nach der Verseifung eines Fettes mit alkoholischer Kalilauge entstandenen Seifenlaugen und können daraus isoliert werden.

Man verseift 50 g, mindestens aber 10 g des Fettes. 10 g Fett ²⁾ werden mit 50 ccm Alkohol und 5 g Ätzkali, welches in einer kleinen Menge destillierten Wassers vorher gelöst wurde, verseift. Der Kolben, in welchem man die Reaktion vornimmt, ist mit Rückflußkühler zu verbinden und auf dem Wasserbade oder auf der Asbestplatte zu erhitzen. Nach halbstündigem Kochen setzt man 50 ccm Wasser hinzu und läßt erkalten. Auf dem Scheidetrichter schüttelt man mit Petroläther, welcher keine über 80° siedende Bestandteile enthält, aus. Sobald sich der Petroläther klar geschieden hat, läßt man den wässrig-alkoholischen Anteil ablaufen, schüttelt die Petrolätherschicht zur Befreiung von Seifenanteilen mit destilliertem Wasser durch, trennt vom Wasser und filtriert die Petrolätherlösung, welche die unverseifbaren Bestandteile enthält, in ein trockenes Gefäß, darin das Lösungsmittel auf dem Dampfbad verdunstend. Der Rückstand stellt das Unverseifbare dar. Statt mit destilliertem Wasser läßt sich die Petrolätherlösung auch mit 50 %-igem Alkohol auswaschen, man erleichtert sich sogar damit häufig die Trennung der Seifen- und Ätherschicht und umgeht störende Emulsionsbildungen.

Mit den isolierten unverseifbaren Rückständen lassen sich folgende qualitative Reaktionen anstellen:

aa) Man löst einige Centigramme in Chloroform, fügt das gleiche Volum konzentrierte Schwefelsäure hinzu und schüttelt durch ³⁾. Ist Cholesterin zugegen, so entsteht eine blutrote, dann kirschrote bis purpurne Färbung, die sich tagelang unverändert hält. Die unter dem Chloroform stehende Schwefelsäure zeigt eine stark grüne Fluoreszenz. Werden einige Tropfen der rot gefärbten Chloroformlösung in eine Schale gegossen, so färben sie sich schnell blau, weiter grün, endlich gelb. Gibt man zu der über der Schwefelsäure stehenden Chloroformlösung noch mehr Chloroform, so wird dieselbe farblos bis blau, um beim Schütteln wieder purpurrot zu werden. Phytosterin gibt unter diesen Umständen die gleiche Reaktion, die Färbung zeigt jedoch nach mehrtägigem Stehen einen kleinen Unterschied, insofern sie beim Phytosterin mehr blaurot, beim Cholesterin mehr kirschrot ist.

¹⁾ Über Cholesterin und Phytosterin siehe S. 30.

²⁾ Morawski und Demski Dingl., Polytechnisches Journal 258, 39.

³⁾ Hager-Salkowski, Zeitschrift für analytische Chemie 11, 44; 26, 568.

$\beta\beta$) Man löst in so viel Essigsäureanhydrid ¹⁾, daß auch in der Kälte keine Abscheidung erfolgt und setzt, sobald Abkühlung eingetreten ist, tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Die Lösung wird bei Gegenwart von Cholesterin rosenrot, gibt man aufs neue einige Tropfen Schwefelsäure hinzu, so tritt Blaufärbung ein. Bei Gegenwart von Isocholesterin, wie es sich in den unverseifbaren Anteilen des Wollfettes zu finden pflegt, schlägt die Färbung sehr bald in grün um. Eine ähnliche Reaktion erhält man auch mit Fichtenharz und Colophonium, sie kann auch durch unverseifbare Bestandteile von Pflanzenfetten entstehen.

$\gamma\gamma$) Zur genaueren Unterscheidung von Cholesterin und Phytosterin läßt man den unverseifbaren Rückstand in einer kleinen Porzellschale auf dem Wasserbade trocknen, löst nach dem Abkühlen in mög-

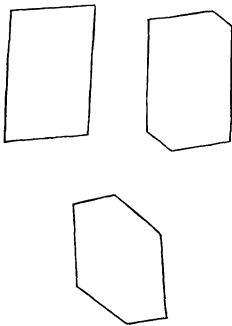


Fig. 23.

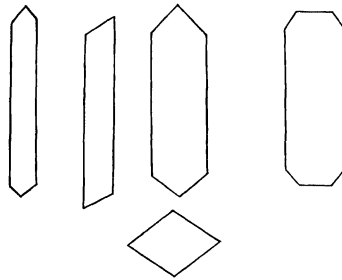


Fig. 24.

(Nach Lewkowitsch.)

lichst wenig absolutem Alkohol und stellt zum Krystallisieren beiseite. Liegen erhebliche Mengen färbender Substanzen vor, so empfiehlt es sich, ein Behandlung der heißen alkoholischen Lösung mit etwas Tierkohle vorzunehmen, die heiße Lösung durch Filtration zu trennen, zur Trockne zu verdunsten und den Rückstand abermals in absolutem Alkohol zwecks Krystallisation aufzunehmen. Ausgeschiedene Kryställchen kommen unter dem Mikroskop zur Betrachtung. Cholesterin (siehe Fig. 23) bildet Tafeln von rhombischem Umriß, während die zuerst ausgeschiedeneu Phytosterinkrystalle (Fig. 24) meist relativ breite Nadeln darstellen, die zweiseitig zugespitzt sind, in einem späteren Krystallisationsstadium aber die Form breiter sechsseitiger Tafeln annehmen können. Liegen Gemische von Cholesterin und Phytosterin vor, so werden die Krystallisationen meist unsichere Unterscheidungsmerkmale zeigen ²⁾.

¹⁾ Liebermann, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 18, 1804.

²⁾ Näheres siehe Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. Braunschweig, 1905, S. 404.

δδ) Mit Hilfe der Welmannschen Reaktion werden Pflanzenöle in tierischen Fetten in folgender Weise kenntlich:

Man löst 1 g des Fettes in etwa 5 ccm Chloroform und setzt 2 ccm Phosphormolybdänlösung hinzu, sowie einige Tropfen Salpetersäure und schüttelt durch. Bei Gegenwart von Pflanzenölen erhält man eine smaragdgrüne Färbung, welche auf Zusatz von etwas Natronlauge in Blau übergeht. Die Probe ist nur in wenigen Ausnahmefällen unsicher ¹⁾, kann jedoch aus diesem Grunde ein unbedingt abschließendes Urteil nicht ermöglichen.

β) Man stellt die sog. Elaidinprobe an. 10 g Öl, 5 g Salpetersäure 1,38—1,41 spez. Gewicht und 1 g Quecksilber werden in einem Reagensglase einige Minuten umgeschüttelt, so daß das Metall in Lösung geht. Man läßt nun 24 Stunden stehen und schüttelt, falls keine harte Masse entstanden ist, nochmals durch. Die Probe soll bei einer nicht unter 25° C liegenden Temperatur ausgeführt werden, welche auch während der Dauer des Versuches nach Möglichkeit konstant zu halten ist ²⁾.

Nach dem Ausfall der Elaidinprobe lassen sich die Öle in vier Gruppen teilen:

αα) *Man erhält eine feste harte Masse:* Olivenöl, zuweilen Ochsenklauenöl.

ββ) *Es entsteht eine butterartige Masse:* Ochsenklauenöl, Rüböle.

γγ) *Die Masse ist teigig oder butterartig und sondert sich von einem flüssigen Anteil ab:* Baumwollsamensöl, Sesamöl, Rüböl, Trane.

δδ) *Flüssiges Produkt:* Leinöl, Hanföl.

γ) Schwefelprobe. Man verseift eine Probe des Fettkörpers mit Kalilauge, versetzt mit einer alkalischen Bleilösung und beobachtet ob Schwarzfärbung, namentlich beim Erwärmen, eintritt, welche auf Schwefelgehalt schließen läßt und einen Hinweis auf die Gegenwart von Rüböl bilden würde, das sich wie alle Cruciferenöle durch Schwefelgehalt auszeichnet. Ein unbedingtes Kriterium bietet die Reaktion nicht ³⁾. Gut raffinierte Rüböle enthalten keinen Schwefel.

δ) Man schüttelt eine Probe des Öles mit dem gleichen Volum Salpetersäure 1,375 spez. Gewicht eine halbe Minute lang und läßt alsdann 24 Stunden stehen. Cottonöl (Baumwollsamensöl) enthaltende Proben zeigen dann stets eine reine Braunfärbung, während andere Öle nur eine gelbliche Färbung aufweisen (Lewkowitsch).

Bei festen Fetten, welche Cottonöl enthalten, erhält man im flüssigen und im erstarrten Zustande eine rote bis rotbraune Färbung, wenn man 5 g der geschmolzenen klaren Probe mit 15 Tropfen Salpetersäure 1,375 spez. Gewicht behandelt (Muter).

¹⁾ Vergl. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. 5. Auflage, S. 634.

²⁾ Archbutt, Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, 304.

³⁾ Vergl. Benedikt-Ulzer, Auflage 5, S. 705.

ε) Man erhitzt gleiche Volumteile einer Ölprobe, von Amylalkohol und von Schwefelkohlenstoff, welcher 1 % Schwefel gelöst enthält, in einem Reagensgläschen, welches mit Abzugsrohr und Vorlage verbunden ist, 10—15 Minuten lang im konzentrierten Kochsalzbade. Cottonöl macht sich durch eine orange bis rote Farbe bemerkbar¹⁾. Tritt keine Reaktion ein, so erneuert man den Schwefelkohlenstoff und erhitzt weiter. Geringe Mengen zeigen sich erst bei der Wiederholung an²⁾.

ζ) Etwa 0,1 g Zucker werden mit Salzsäure von 23 Bé (spez. Gewicht 1,18) übergossen und mit dem doppelten Volumen des Öles geschüttelt. Bei Anwesenheit von Sesamöl entsteht eine rote Färbung. Nach Trennung des Fettes erweist sich die wässrige Schicht rotgefärbt (Baudouinsche Reaktion)³⁾.

η) Zwei bis drei Volumteile des Öles werden mit einem Raumteile salzsäurehaltiger Zinnchlorürlösung versetzt, worauf man kräftig durchschüttelt bis eine Emulsion entstanden ist. Beim Stehen in einem heißen Wasserbade setzt sich die Zinnchlorürlösung schnell ab. Ist Sesamöl vorhanden, so erscheint die Zinnchlorürlösung je nach dem Grade der Beimischung desselben hellhimbeerrot bis dunkel weinrot⁴⁾. Ist viel freie Fettsäure vorhanden, so liefert die Reaktion keine befriedigenden Ergebnisse.

θ) Einige Tropfen des Öles versetzt man mit 5—6 Tropfen konzentrierter Salpetersäure und neutralisiert sobald die Erwärmung vorüber ist mit Natriumkarbonat. Nach Verschwinden des Geruches nach salpetriger Säure erhält man, falls Ricinusöl vorliegt, den Geruch nach Önanthensäure (Parallelversuch mit Ricinusöl).

Läßt man einen Tropfen Ricinusöl oder eines Ricinusöl enthaltenden Öles auf Wasser in ein kleines Schälchen fallen, so breitet sich der Tropfen bis an die Gefäßwandungen aus und macht die Oberfläche silberglänzend und irisierend (Girard). Ricinusöl ist, falls es mit anderen Ölen nicht vermischt ist, leicht an seinem charakteristischen Geruch zu erkennen.

b) Feste oder halbfeste Fette und verwandte Körper (Paraffin, Wachse, Harze).

1. Um Verseifbarkeit oder Unverseifbarkeit festzustellen. verfährt man mit dem durch Erwärmen flüssig gemachten Körper wie unter a) Seite 113 angegeben, wobei zu beachten ist, daß etwaige nach dem Verdünnen mit Wasser nicht sofort, sondern allmählich eintretende Trübungen durch die Ausscheidungen von Seifen eintreten können. Außerdem bleibt zu berücksichtigen, daß etwaige schwächere Trübungen,

¹⁾ Halphens Reaktion. Journ. Pharm. Chim. 6, 390.

²⁾ Holde und Pelgry, Chem. Rev. über Fett- und Harz-Industrie. 1899, 6, 25.

³⁾ Zeitschrift für die chemischen Großgewerbe. 1878, 770.

⁴⁾ Soltsien, Zeitschrift für öffentliche Chemie. 1897, 3, 63.

die sich sofort beim Eingießen in Wasser bemerkbar machen, nicht ohne weiteres auf Kosten von Paraffin gesetzt werden dürfen. Bei Anwesenheit von Wachsorten erhält man nach eingetretener Verseifungsreaktion in Wasser unlösliche Bestandteile, die event. aus Gemischen von aliphatischen Alkoholen bestehen, z. B. aus Melissylalkohol, Cetylalkohol, Cerylalkohol etc., bei Wollfett aus Cholesterin und Isocholesterin. Näheren Aufschluß wird erst die eingehende Untersuchung liefern können (siehe Seite 168). Wachs allein und ebenso Paraffin sowie Harz sind an ihrem charakteristischen Aussehen, das erste und das letzte auch durch besonderen Geruch beim Erwärmen oberflächlich zu erkennen.

2. Zur Prüfung auf Harz neben Neutralfetten erwärmt man eine Probe wiederholt mit 70 % igem Alkohol. Nur das Harz geht hierbei im wesentlichen in Lösung. Die alkoholische Lösung wird mit Wasser verdünnt. Harz, welches dadurch, event. nach Zusatz von etwas Salzsäure abgeschieden wird, läßt sich an seinem allgemeinen Verhalten, sowie durch die Reaktion nach Storch-Liebermann (siehe unter C a, Seite 116) erkennen.

Zum Nachweis von Harz und Colophonium in Fetten schmilzt man außerdem eine Probe, filtriert sie wenn nötig, schüttelt mit der gleichen Menge Schwefelsäure von 1,5 spez. Gewicht durch, erwärmt sie in einem Reagensglase im Wasserbade bei 60° und läßt sie bei dieser Temperatur einige Zeit stehen. Bei Gegenwart von Harz oder Colophonium färbt sich die Säure rotbraun, nach längerem Stehen in heißem Wasser dunkelrot.

Bei halb festen, schwer verseifbaren Fetten macht man ferner mit einer kleinen Probe die Hager-Salkowskysche Reaktion (siehe S. 117), deren Eintritt auf die Gegenwart von viel Cholesterin schließen läßt, wie es im Wollfett (Lanolin) vorkommt. Man löst ca. $\frac{1}{4}$ g in 10 ccm Chloroform und schüttelt mit konzentrierter Schwefelsäure.

3. Um sich zu überzeugen, ob außer Fetten noch Beimengungen anderer Körper vorliegen, schüttelt man einige Gramme des Körpers in einem trockenen Reagensglase mit leicht siedendem Benzin, Äther oder Petroläther ¹⁾. (Die Gegenwart von Seifen kann durch Veraschung festgestellt werden.)

Tritt völlige Lösung ein, so kommen in der Regel nur reine Fett resp. Ölbestandteile, unter Umständen auch Harz und Paraffin in Frage. Größere Mengen von Wasser, die sich in dem Fett befanden, veranlassen in der Benzinlösung eine weiße Trübung, die auf Zusatz von Alkohol wieder verschwindet. Ist eine völlige Lösung nicht eingetreten, so wird nach längerem Stehen, wenn möglich durch Filtration, von dem Rückstande getrennt. Wird derselbe durch Salzsäure unter Abscheidung von Fetttropfen beim Erwärmen zersetzt, so liegt Seife vor. Anorganische

¹⁾ Die Prüfung kann auch mit einer etwas größeren Menge durch mehrstündiges Extrahieren mit Petroläther in einer Papierhülle im Soxhlet-Apparate ausgeführt werden.

Rückstände sind nach Abschnitt II näher zu untersuchen¹⁾. Auch ätherunlösliche Harze könnten im Rückstande vorhanden sein.

Zum Nachweis freier Fettsäuren verfährt man wie unter a) Seite 114 angegeben, indem man die Säurezahl feststellt.

c) Seifen.

In Wasser oder in verdünntem Alkohol lösliche feste oder halbfeste Körper, deren Lösung beim Schütteln stark schäumt und beim Ansäuern mit Salzsäure oder Schwefelsäure durch Abscheidung von Fett, resp. Harzsäuren stark getrübt wird. Reaktion meist alkalisch. Kalk und Magnesiumseifen, Bleiverbindungen und Metallverbindungen von Fettsäuren im allgemeinen, sind in Wasser unlöslich und werden beim Kochen mit Salzsäure unter Fettsäureabscheidung zerlegt.

Um Harzsäuren neben den Fettsäuren zu erkennen, zieht man die durch die Mineralsäure eingetretene Fällung mit Äther aus, Fett und Harzsäuren lösen sich. Der Äther wird mit Wasser gewaschen, vom Wasser getrennt, verdunstet und der Rückstand über Schwefelsäure oder im Luftbad getrocknet. Man löst ihn sodann in einer geringen Menge Essigsäureanhydrid in der Wärme, kühlt ab und prüft nach Liebermann-Storch auf Harz (siehe S. 116).

d) Seltener vorkommende Harze.

Außer Harzölen, Fichtenharz und Colophonium, welche Fetten und Ölen beigemischt sein können, bedient man sich für Appreturzwecke in besonderen Fällen noch anderer Harze, welche teils in weingeistiger oder ätherischer Lösung, teils in Terpentin gelöst Anwendung finden, oder in fein zerteiltem Zustande in anderweitigen Mischungen vorhanden sein können. Zu nennen sind außer Schellack Sandarak, Mastix, Dammar, Elemi, Kopal, Bernstein.

Hat man solche Körper aus Lösungen durch Verdunsten oder Abdestillieren des Lösungsmittels isoliert, so unterscheiden sich die Rückstände meist durch ihre in der Kälte harte, spröde Beschaffenheit von den Fettkörpern. Außer den unter Gruppe III, Seite 173 gemachten Angaben zur Unterscheidung solcher Harzkörper können in der Vorprüfung folgende qualitative Reaktionen gute Dienste leisten²⁾.

In Weingeist unlöslich sind: Dammar und Bernstein. Kopal backt zusammen. Elemi löst sich schwierig. *In Weingeist leicht löslich sind:* Colophonium, Schellack, Sandarak, Mastix.

In Äther unlöslich sind: Bernstein und Schellack, Kopal schwillt auf. *In Äther leicht löslich sind:* Dammar, Colophonium,

¹⁾ Ein bloßes Schütteln mit Äther, Benzin etc. im Reagensglase ist oft nicht ausreichend, um die Löslichkeit oder Unlöslichkeit zu beweisen. Sicherer ist die Behandlung im trockenen Kölbchen am Rückflußkühler oder in der Soxhlehülse auf dem Wasserbade.

²⁾ Vergl. Hagers Untersuchungen. Leipzig, 1888, S. 705.

Elemi, Sandarak, Mastix. *Konzentrierte Essigsäure* bringt das Colophonium zum Aufquellen, verhält sich aber gegen alle anderen Harze indifferent. *Natronlauge* löst Schellack leicht, Colophonium schwierig und wirkt auf andere Harze nicht ein. *In Schwefelkohlenstoff unlöslich sind*: Schellack und Bernstein. *Löslich sind*: Dammar und Colophonium. Kopal quillt auf. Elemi, Sandarak, Mastix lösen sich unvollkommen.

In Terpentinöl lösen sich: Dammar, Colophonium, Elemi, Sandarak und Mastix. *Unlöslich sind*: Bernstein und Schellack. Kopal kommt nur zum Quellen.

In Benzin lösen sich nicht: Kopal, Bernstein und Schellack, schwierig Elemi und Sandarak. *Löslich sind*: Dammar, Colophonium, Mastix.

Charakteristisch ist die gute Löslichkeit von Colophonium in Ammoniak beim Erwärmen. Beim Erkalten gelatiniert die Lösung.

Systematischer Untersuchungsgang zur Auffindung der organischen Appreturmittel.

1. Rein wässrige Lösungen¹⁾.

a) *Die Vorprüfung ergab beim Mischen mit dem zehnfachen Volum starken Alkohols keine Trübung oder Niederschlag, Seifen sind in der Lösung nicht gefunden worden: Man behandelt zur Ausführung der Analyse nach Gruppe I.*

b) *Die Vorprüfung hat beim Mischen mit Alkohol eine Trübung oder einen Niederschlag ergeben, Seifen sind nicht zu berücksichtigen: Man fällt einen Hauptteil der vorliegenden neutralen oder neutral gemachten, bei großer Verdünnung zunächst auf dem Wasserbade auf ein möglichst kleines Volum konzentrierter Lösung mit etwa der 10—12-fachen Menge ca. 96 Vol.-%igen Alkohols unter Zusatz von einigen Kubikzentimetern ca. 10 %iger Chlorammoniumlösung. Den Niederschlag läßt man in verschlossenem Gefäße absitzen, filtriert, sobald die überstehende Flüssigkeit annähernd klar geworden ist, wäscht den Filtrückstand mit etwas Alkohol nach und behandelt das Filtrat zur Untersuchung nach Gruppe I, den Niederschlag dagegen nach Gruppe II.*

Während Pflanzenschleime und die ihnen nahestehenden Körper Gummi-Tragasol, Tragant, auch Stärke und Albuminkörper²⁾ sich beim Fällen mit Al-

¹⁾ Hierher zu rechnen sind auch die durch Auskochen von festen oder halbfesten Substanzen, von Pasten, Extraktionsrückständen etc. auch die durch Auskochen von Geweben erhaltenen Flüssigkeiten, einerlei, ob sie völlig klar oder durch nicht filtrierbare Suspensionen getrübt sind. (Siehe unter Vorprüfungen S. 102.) In den seltenen Fällen, in welchen die Vorprüfung in wässrigen Flüssigkeiten suspendierte Fettanteile ergeben hat, sind diese durch Ausschütteln mit Äther oder Petroläther zunächst zu entfernen.

²⁾ Eine Ausnahme machen Lösungen von Casein oder Pflanzenkleber in Alkalien.

kohol durch mehr oder weniger flockige Niederschläge auszeichnen, beobachtet man bei Anwesenheit von Pflanzengummi, Achroodextrin, Sulfitcelluloseablaugen, wohl auch bei Gegenwart von viel Dextrin sehr häufig die Abscheidung von klebenden, zähen Fällungen, die sich an den Gefäßwandungen und am Boden festhaftend niederschlagen. Zuweilen erhält man bei Gegenwart dieser Substanzen mit Alkohol allein zunächst nur starke Trübungen, die erst auf Zusatz von etwas Chlorammoniumlösung beim starken Schütteln klebrige, festhaftende Abscheidungen bedingen, wobei die alkoholische Flüssigkeit selbst zunächst noch getrübt bleibt und sich erst nach stundenlangem Stehen völlig oder nahezu völlig klärt. Besonders Achroodextrinfällungen zeichnen sich dann nach dem Abgießen des Alkohols vom Bodensatze oft durch durchsichtige Beschaffenheit der die Gefäßwandungen überziehenden Abscheidungen aus, die sich beim Übergießen mit destilliertem Wasser leicht auflösen. Auch Pflanzengummi zeigt ähnliche Beschaffenheit, während die Sulfitcelluloseablaugen, sowie Dextrinfällungen ein mehr bräunlichgelbes, schmutziges, undurchsichtiges Aussehen hervorkehren.

Diese Umstände lassen sich zuweilen im Interesse der Analyse nutzbringend verwerten. Trennt man die durch viel Alkohol allein ausgefallenen flockig klumpigen Massen durch Kolieren mit Hilfe eines feinmaschigen Nesseltuches von der stark getriebenen, aber keine abscheidbaren Bestandteile enthaltenden Flüssigkeit, so befinden sich in der Abscheidung, welche auf dem Tuche zurückbleibt, in der Regel die Pflanzenschleime, eventuell mit kleineren, seltener größeren Anteilen von anderen Substanzen vermischt. Man löst das Ausgefällte in heißem Wasser und prüft nach Gruppe II speziell auf Pflanzenschleime, wobei der An- oder Abwesenheit von Stärke speziell Rechnung zu tragen ist.

Die trübe Flüssigkeit, welche das Tuch passierte, versetzt man mit einigen Kubikzentimetern 10 prozentiger Chlorammoniumlösung, nötigenfalls mit einem weiteren Quantum von Alkohol und schüttelt einige Zeit tüchtig durch. Der sich nach und nach im geschlossenen Gefäße abscheidende Niederschlag wird entweder auf dem Filter gesammelt oder er wird, falls er sich an den Wandungen fest genug abgesetzt hat, durch Abgießen der klaren oder nahezu klaren Fällflüssigkeit isoliert und für sich nach erfolgter Lösung in Wasser nach Gruppe II ohne Berücksichtigung von Pflanzenschleimen untersucht.

Diese Art der Trennung bietet da, wo sie sich durchführen läßt, namentlich in solchen Fällen Vorteile, in welchen nach den Ergebnissen der Vorprüfung Caseine oder Kleberstoffe in Alkalien gelöst zugegen sein können. Dieselben könnten bei der Prüfung auf Pflanzenschleime nach Gruppe II störend wirken, lassen sich aber durch fraktionierte Fällung für qualitative Zwecke genügend trennen, sie werden erst durch Chlorammoniumzusatz in der mit Alkohol versetzten Flüssigkeit gefällt.

Stark Glykose enthaltende Appreturflüssigkeiten, welche durch Verzuckerung von Stärke gewonnen wurden, erfahren meist durch Alkohol allein schon eine weiße klebrige Fällung, während die Flüssigkeit im übrigen nur stark getrübt ist. Auf Zusatz von Chlorammon tritt nach und nach vollständige Abscheidung einer an den Wandungen festhaftenden Abscheidung (Achroodextrin) ein. In solchen Fällen ist eine fraktionierte Fällung des Niederschlages zwecklos. Bei Gegenwart von sehr vielen Salzen enthalten derartige Niederschläge oft erhebliche Anteile anorganischer Körper und nehmen beim Stehen zuweilen ein krystallines Gefüge an.

c) *Die Vorprüfung hat die Anwesenheit von Seifen ergeben.*

a) *Es sind durch Alkohol fällbare Körper nicht zugegen:* Man versetzt die Lösung oder einen Hauptteil derselben in vorher einigermaßen konzentriertem Zustande mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, wodurch die Seifen unter Abscheidung von Fettsäuren oder Harzsäuren zersetzt werden. Durch Ausschütteln mit Äther oder Petroläther auf dem Scheidetrichter entfernt man die letztgenannten Körper von der wässrigen Lösung. Diese wird mit Ammoniak neutralisiert, der Äther durch Einblasen von Luft oder

gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade verdrängt und nach Gruppe I untersucht. (Über den Nachweis von Glycerin bei Gegenwart von Seifen siehe auch Abschnitt V, Beispiel 3, S. 205.) In dem ätherischen Auszuge entfernt man den Äther durch Destillation und prüft den hinterbleibenden Rückstand zur näheren Bestimmung nach Gruppe III, ev. nimmt man damit einige Vorprüfungen nach C, S. 114 vor.

Nach der vorstehenden Behandlungsweise werden eventuell auch etwaige gleichzeitig mit den Seifen in Flüssigkeiten vorhandene Fettkörper entfernt und können sich mit den Fettsäuren der Seifen in dem ätherischen Auszuge vorfinden.

β) Es sind durch Alkohol fällbare Körper zugegen: Wie unter b gibt man zu der auf ein kleines Volum eingeeengten Lösung die zeh- bis zwölfwache Menge Alkohol und wenig Chlorammoniumlösung. Den Niederschlag filtriert man ab und untersucht ihn nach dem Auswaschen mit Alkohol nach Gruppe II, das Filtrat ist zunächst von Alkohol zu befreien, im übrigen aber genau nach *a* zu behandeln.

In solchen Fällen, wo Fettkörper mit in das alkoholische Filtrat gelangen, scheiden sie sich nach Verjagung des Alkohols in Gestalt von Öltropfen in der hinterbleibenden wässrigen Flüssigkeit aus. Dieselben sind im Interesse eines sicheren Nachweises für Glycerin sorgfältig zu entfernen.

2. Alkoholische Lösungen.

Die Trennung von etwaigen Seifen einerseits, Fetten, Harzen etc. andererseits, nimmt man mit einem Hauptteil der Lösung in derselben Weise vor, wie bei den Vorprüfungen unter A b, S. 108 angeführt wurde. Die nähere Behandlung der Seifenlösung erfolgt nach *a* Seite 124, die Prüfung und Bestimmung der aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Fettkörper und etwaigen Harze im Zusammenhang mit den Vorprüfungen auf Seite 113—122 C nach Gruppe III.

3. Pasten, feste Körper.

Sind Fette, Wachs, Paraffine, Harze nicht zu berücksichtigen, so kocht man einen größeren Anteil mit heißem Wasser aus und verfährt mit der vollständigen Lösung oder dem erhaltenen Auszuge je nach Umständen nach 1 a, b oder c, Seite 123 u. 124. Als Lösungen und Auszüge gelten auch getrübbte Flüssigkeiten, welche beim Stehen keinen Bodensatz liefern und sich nicht klar filtrieren lassen. Unlösliche Rückstände sind nach gehörigem Auswaschen mit heißem Wasser einer eingehenden Prüfung nach B, Seite 111 und Seite 126 bis 128 zu unterwerfen. Etwaige Harzseifen, die sich im Rückstande auch nach dem Auskochen mit Wasser noch finden könnten, sind durch Alkoholbehandlung zu extrahieren. Unlösliche anorganische Substanzen vermehren häufig

die in Wasser unlöslichen Anteile von Pasten. Mit Vorteil bedient man sich, um nach dem Auskochen Unlösliches und Lösliches voneinander zu trennen, namentlich in schleimigen Flüssigkeiten einer Centrifuge.

Ist dagegen der Anwesenheit von Fetten, Wachs, Paraffinen, Harzen Rechnung zu tragen, so muß ein größerer Teil der Paste, wie bei der Vorprüfung in gut getrocknetem Zustande mit Äther oder Petroläther extrahiert werden. Feste und pulverförmige Substanzen werden wie früher direkt derselben Behandlung unterworfen.

Die rückständige Masse oder das von Fett etc. befreite Pulver wird ein- bis zweimal mit heißem Wasser ausgekocht, die filtrierten Lösungen oder Auszüge vereinigt, auf dem Wasserbade konzentriert und je nach Maßgabe der Vorprüfungen wiederum nach 1 a, b oder c, Seite 123 näher untersucht. Auch hier ist ein nochmaliges Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol, falls das Untersuchungsobjekt in Wasser unvollständig löslich ist, zuweilen empfehlenswert ¹⁾.

Bei der Untersuchung von Pasten und festen Körpern ist es empfehlenswert, der chemischen Prüfung eine **mikroskopische Betrachtung** des vorliegenden Materials in seinem ursprünglichen Zustande folgen zu lassen. In der Vorprüfung wurde schon auf eine mikroskopische Durchmusterung etwaiger Rückstände hingewiesen. Bei halbfesten, zähflüssigen Appreturmitteln würden sich Anteile unverkleisterter Stärke, feste mineralische Zusätze, sowie Ölzusätze bemerkbar machen, wenn man eine kleine Menge auf dem Objektträger austreicht, mit einem Tropfen Wasser bedeckt und nach Auflegen eines Deckgläschens unter das Mikroskop legt. Bei ca. 200—250 facher Vergrößerung erkennt man gegebenenfalls sehr deutlich die charakteristischen Formen der einzelnen Stärkekörnchen verschiedener Abstammung, welche bei deutlichem Vorhandensein der Struktur und normalem Umfange für die gewöhnlichen Stärkemehlarten (Kartoffelstärke, Weizenstärke, Reisstärke, Maisstärke etc.), in weniger strukturausgeprägtem, oder verquollenem, zerrissenem Zustande aber für die Herkunft der Handelsdextrine, kaum aber der Stärkekleister bezeichnend sein können. Um die bei den Vorprüfungen schon erwähnten Kleien, welche auf Zusatz eines Getreidemehles schließen lassen, deutlich aufzufinden, wird man zweckmäßig, soweit es sich um die Untersuchung von halbfesten Appreturmassen handelt, die beim Auskochen mit Wasser hinterbleibenden Rückstände zur Prüfung heranziehen, welche durch Filtrieren, Kolieren, Sedimentieren oder auch Zentrifugieren von der Auskochflüssigkeit getrennt wurden. Solche Untersuchungen auf Kleien, zwecks Nachweises von Mehlanwendung kommen auch für Sedimente zur Durchführung, welche sich in

¹⁾ In solchen Fällen, wo das Eintrocknen von pastenartigen, halbflüssigen Appreturmassen auf dem Wasserbade große Schwierigkeiten macht, wo sich über dem noch flüssigen Gemische beim Erwärmen Häute bilden, welche das Verdampfen des Wassers verhindern, kann ein Zusatz von reinem Quarzsand oder Bimssteinpulver, welche innig zu mischen sind, gute Dienste leisten. Solche Zusätze erschweren indessen die Übersicht beim nachfolgenden Auskochen mit Wasser.

Abkochungen von Geweben, welche einer Appreturanalyse unterworfen werden sollen, vorfinden. Auf Getreidemehle wird selbstverständlich nur dann zu prüfen sein, wenn viel Stärke gefunden wurde. Zur Untersuchung bringt man einen kleinen Anteil des in Betracht kommenden Rückstandes oder Sedimentes auf einen Objektträger, legt diesen auf eine mäßig warme Platte oder läßt an der Luft trocknen. Alsdann schichtet man einen Tropfen Nelkenöl oder einen Tropfen konzentrierter Chloralhydratlösung auf den Rückstand, bedeckt mit dem Deckgläschen und beobachtet bei anfangs schwacher, dann bei 200—300facher Vergrößerung. Als charakteristisch für Mehilverwendung kann die Auffindung von Gewebetümmern der Getreidesamen und von Haaren des Getreidekornes angesehen werden, welche sich je nach der Beschaffenheit des Mehles in größeren oder kleineren Mengen vorfinden können.



Fig. 23 a.

Haare des Weizenkornes. Vergr. 240.



Fig. 24 a.

Haare des Roggenkornes. Vergr. 240.

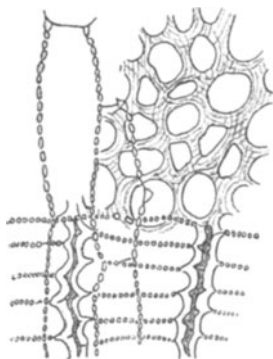


Fig. 25.
Gewebeelemente d. Roggenkornes. Vergr. 240.
(Nach Schimper.)

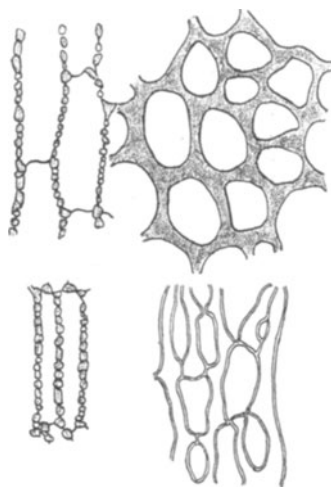


Fig. 26.
Gewebeelemente des Weizenkornes. Vergr. 240.
(Nach Schimper.)

Die Haare des Weizenkornes bieten eine einzige, stark verdickte, kegelförmig gekrümmte oder gerade Zelle dar, mit spitzem Ende und mehr oder weniger breiter, oft zwiebelartig angeschwollener Basis. Die Membran ist weit dicker als das Lumen (siehe Fig. 23a). Die Haare des

Roggenkornes sind denjenigen des Weizenkornes sehr ähnlich, die Wand ist jedoch mit Ausnahme der Spitze schmaler als das Lumen (siehe Fig. 24 a). Das Aussehen von Gewebefragmenten, wie sie sich im Roggen- und Weizenmehle zu finden pflegen, ist ebenfalls aus den beigegebenen Figuren deutlich zu ersehen (siehe Fig. 25 und 26). Es ist stets erforderlich mehrere Präparate von einem Sedimente oder einem Auskochrückstand anzufertigen, um zerstreute Bruchstücke, welche Fingerzeige geben, nicht zu übersehen.

Bei der mikroskopischen Untersuchung von pulverförmigen Stärkepräparaten auf Mehlzusatz verfährt man am besten in folgender Weise. Man bringt etwa 3 g des Stärkepulvers in 100 ccm Wasser und erwärmt in einer Schale unter beständigem Umrühren mit dem Glasstabe bis zum beginnenden Kochen. An der Oberfläche bildet sich gewöhnlich ein Schaum, bei Mehlen vielfach gelblich gefärbt, der einen beträchtlichen Teil der Haare und Gewebefragmente zu enthalten pflegt. Nachdem man einen kleinen Teil davon auf den Objektträger übertragen hat, beobachtet man nach Zusatz eines Tropfens Chloralhydratlösung, welche Stärke beseitigt, unter dem Mikroskop. Statt Chloralhydratlösung kann auch Nelken- oder Citronenöl als Einbettungsflüssigkeit nach vorausgegangenem Trocknen des Objektglaspräparates gewählt werden.

Diese sog. Schaumprobe läßt sich auch beim Auskochen von Pasten etc., die auf Mehle untersucht werden sollen, anwenden.

Statt dessen kann auch eine Bodensatzprobe in folgender Art vorgenommen werden: Etwa 2 g des zu untersuchenden Mehls werden mit 100 g Wasser gemischt, mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und in einer Porzellanschale etwa 10 Minuten zum Kochen erhitzt. Die trübe Flüssigkeit läßt man erkalten und gießt sie vorsichtig von dem Bodensatze ab. Dieser wird wieder, wie oben bei der Schaumprobe dargelegt wurde, mit Chloralhydrat untersucht ¹⁾.

Auch andere Fragen lassen sich zuweilen mit Hilfe des Mikroskops entscheiden. So gibt es beispielsweise manche Fälle, in welchen man nach dem mikroskopischen Befund unter Umständen auf eine weitere chemische Untersuchung verzichten kann, wie da, wo sich deutlich Mineralfarbstoffe in den Sedimenten erkennen lassen, Füllmittel wie China Clay etc., vielfach neben der Stärke, auch wenn dieselbe völlig deformiert ist. Die äußerst unregelmäßigen, kantigen, eckigen Partikelchen dieser Körper sind fast stets kleiner als die Stärkekörner, abgesehen vielleicht von denjenigen der Reisstärke. Sie sind da, wo völlige Verkleisterung der Stärke vorliegt, bei der mikroskopischen Besichtigung vielfach in amorphen Kleisternmassen eingebettet zu sehen und treten dann durch ihre kantige Gestaltung mehr oder weniger deutlich hervor. Um solche mineralischen Füllmittel noch besser sichtbar zu machen und besser zu

¹⁾ Siehe auch Schimper, Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel. Jena.

differenzieren, färbt man das mikroskopische Präparat zweckmäßig mit ganz verdünnter Jodlösung an. (1 Promille Jod in wässriger Lösung.) Nur die Stärke wird blau, so daß alles Übrige gut unterschieden werden kann. Diese Anfärbungsmethode empfiehlt sich auch, wenn stärkehaltige Pulver auf mineralische Beimischungen geprüft werden sollen.

Fig. 27 zeigt ein mikroskopisches Bild, auf welchem gequollene Stärkekörner neben China Clay-Partikelchen zu sehen sind. Es handelt sich dabei um ein Sediment, welches von einer starkappretierten Leinenware durch Abkochen gewonnen, sich beim Stehen der Flüssigkeit zu Boden gesetzt hatte. Die nächste Figur 28 dagegen entspricht dem mikroskopischen Bilde eines Sedimentes, bei welchem sich keine Stärkekörner mehr erkennen lassen, sondern nur unförmige Kleistermassen. Neben diesen und teilweise in denselben eingebettet liegen gelbgefärbte,



Fig. 27.

Fig. 27. Mikroskopisches Bild eines Sedimentes mit aufgequollenen Weizenstärkekörnchen und China Clay. (Skizze nach dem Mikroskop.) (Vergr. ca. 100 fach.) (Monatsschrift für Textilindustrie 23. 91.)

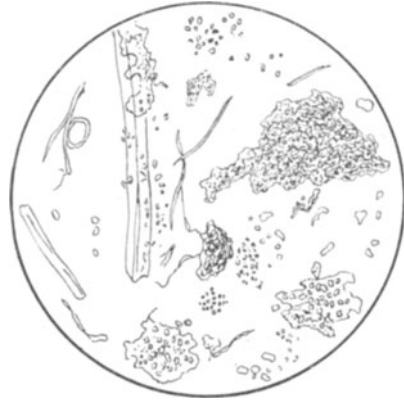


Fig. 28.

Fig. 28. Mikroskopisches Bild eines Sedimentes. Dasselbe enthält verkleisterte amorphe Stärkemassen, in welchen Partikelchen von Eisenoxyd eingebettet sind. Solche liegen auch außerhalb der Stärkepartien. Links von oben nach unten eine Gewebefaser, außerdem Haargebilde und Gewebereste, von Getreidemehl herrührend. (Skizze nach dem Mikroskop.) (Vergr. 100 fach.) (Monatsschrift für Textilindustrie 23. 91.)

amorphe Partikelchen, welche die chemische Untersuchung als aus Eisenoxyd bestehend festgestellt hatte ¹⁾.

In selteneren Fällen wird man bei mikroskopischen Prüfungen von Sedimenten auf Korkpulver, Holzmehl oder Lederpulver stoßen. Abscheidungen dieser Art beobachtet man zuweilen in ätherischen etc. Lösungen von Harz oder Kautschuküberzügen über Stoffen, wenn man dieselben der Ruhe überläßt, sie können sich indessen ausnahmsweise auch unter anderen Umständen finden. Meist handelt es sich dann nicht um Gemische mit anderen Substanzen.

¹⁾ Siehe auch: Massot, Die qualitativ-chemische Prüfung der Appretur der Gewebe. Monatsschrift für Textilindustrie 23, 90, 1908.

Um Korkzellen sichtbar zu machen, färbt man das Sediment am besten mit Sudanglyzerin. Zu diesem Zwecke übergießt man auf einem Uhrgläschen oder in einem Reagensglase mit der Farbstofflösung, erwärmt etwas und läßt ca. 15—20 Minuten stehen. Alsdann entfernt man die Farbstofflösung und bringt den Rückstand mit einem Tropfen Wasser unter das Deckgläschen. Korkzellen erscheinen bei nicht zu schwachen Vergrößerungen in Gestalt von reihenweise angeordneten viereckigen Gebilden, zu größeren oder kleineren Komplexen verbunden. Der Inhalt dieser Zellen, deren Membran für Wasser kaum durchdringbar ist, besteht aus Luft. Nicht allzu selten sind stark verdickte Korkzellen zu sehen, welche beim Mikroskopieren fast schwarz erscheinen. Auch viele zerstreute, oft viereckige, oft aber auch unregelmäßig zerrissene



Fig. 29.
Korkpulver unter dem Mikroskop bei mäßiger Vergrößerung. (Skizze nach dem Mikroskop.)
Monatsschrift f. Textilindustrie 23, 92.

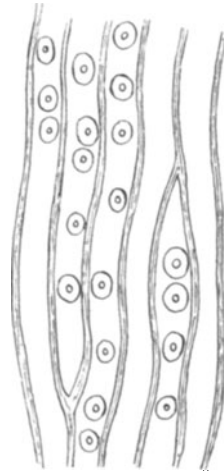


Fig. 30.
Hoftüpfel im Nadelholz.
Vergr. 160/1.
(Nach Hartig.)

und dann schwer kenntliche Korkzellen findet man häufig im Gesichtsfelde vor (siehe Fig. 29).

Das mikroskopische Bild von Holzmehl bietet meistens äußerst zerrissene Gebilde, in welchen sich die sonst verhältnismäßig leicht charakterisierbaren Faserzellen des Holzes nur undeutlich als Fragmente wiederfinden. Allen Holzzellen gemeinsam ist die Fähigkeit, sich beim Erwärmen mit einer wässrigen Phloroglucinlösung, der man einige Tropfen konzentrierte Salzsäure zugesetzt hat, rot bis rotviolett zu färben. Eine wässrige Lösung von Anilinsulfat färbt beim Erwärmen gelb. Das Sulfat des Dimethylparaphenylendiamins bringt karmoisinrote Färbung hervor.

Faserzellen von Nadelholz sind dickwandig und zeigen als höchst charakteristisches Erkennungszeichen behöftete Tupfel, welche indessen meist nur stellenweise in Holzmehlen gefunden werden (siehe Fig. 30).

Unter den Faserzellen des Laubholzes finden sich solche, welche in bezug auf ihre Wandstärke sich sehr ungleich verhalten. Vielfach begegnet man großen, getüpfelten Gefäßzellen, welche sich auch an kleinen Bruchstücken gut erkennen lassen¹⁾ (siehe Fig. 31).

Schwieriger gestaltet sich der Nachweis von Ledermehl, da hier so charakteristische Anhaltspunkte, wie sie bei Kork und Holzzellen vorliegen, nicht zu finden sind. Die kleinzellige Masse legt man in eine Pikrokarmilnösung auf den Boden eines Uhrgläschens und beläßt etwa 15—30 Minuten darin. Bindegewebsfasern und Zellkerne werden rot, die Zellen der Muskeln und elastischen Fasern gelb angefärbt. Außerdem kann der Stickstoffgehalt eines solchen Sedimentes einen Fingerzeig geben. Das getrocknete Pulver wird in einem, unten zugeschmolzenen Glasröhrchen mit einem Stückchen Natrium bis zur völligen Verkohlung erhitzt, die Schmelze in etwas destilliertes Wasser eingebracht, unter Zusatz von Natronlauge und einem Körnchen Eisenvitriol aufgekocht, worauf man die Flüssigkeit mit einem Tropfen Eisenchloridlösung und mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Bei Stickstoffgegenwart erhält man eine grünblaue bis deutlich blaue Färbung von Berlinerblau.

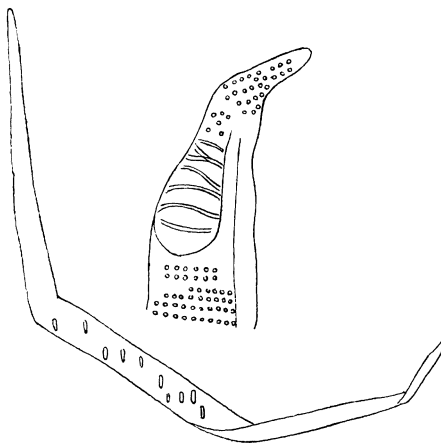


Fig. 31.

Zu den Gebilden, welche ab und zu als Sedimente in Gewebeabzügen gefunden werden, gehören endlich Tuchscherhaare, also kurze Wollfäserchen und schließlich auch Baumwollfäserchen von ähnlich rudimentärer Beschaffenheit. Beide lassen sich leicht als solche mikroskopisch erkennen.

Zellen von Laubholz. (Birke.) Vergr. 130/1.
(Nach Behrens.)

4. Emulsionen.

Zur genauen Prüfung geht man mit einem größeren Quantum wie bei der Vorprüfung zur Gewinnung einheitlicher Lösungen vor und untersucht dieselben in Anlehnung an die aus den Daten der Vorproben gefolgerten Schlüsse. (Siehe unter B b, Seite 113).

¹⁾ Näheres siehe H. Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen. 2. Heft, II. Auflage. Leopold Voss, Hamburg und Leipzig, S. 23. und v. Höhnel, Die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe. Wien, II. Auflage.

5. Fette und Öle, Paraffin, Wachs, Harze.

(Pech, Asphalt, Teer, Kautschuk).

a) *Bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Körper, Öle:* Hat die Vorprüfung unverseifbare Anteile nicht ergeben, so verfährt man je nachdem Neutralfette allein oder solche gemischt mit erheblichen Mengen freier Fettsäuren vorliegen nach Seite 159 α , 159 β u. 160 γ , Gruppe III. Als Stützpunkte dienen die als Vorprüfungen angeführten qualitativen Reaktionen (siehe unter C, Seite 113).

Sind dagegen durch die Vorprüfung unverseifbare Bestandteile festgestellt, Harze jedoch ausgeschlossen, so kann es sich um eine Trennung von Mineralölen und fetten Ölen handeln. Nähere Angaben finden sich alsdann unter Gruppe III, Seite 161 δ . Verseifbare Öle mit Harzgehalt, einerlei ob gleichzeitig freie Fettsäuren mit zu berücksichtigen sind oder nicht, unverseifbare Öle mit Harzgehalt (unverseifbare Rückstände aus Ölgemischen mit Harzgehalt), Mischungen aus Neutralfetten, freien Fettsäuren, Mineralölen, Harz oder Harzölen bestehend, sind gleichfalls nach Gruppe III ε , ζ , ϑ , Seite 163 bis 165 zu trennen und die einzelnen Bestandteile entsprechend weiter zu prüfen.

Sulfoleathaltige und Seife enthaltende Öle überhaupt werden nach Gruppe III β , Seite 159 behandelt und näher untersucht.

b) *Bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper, feste oder halb feste Fette, Wachse, Paraffin, Harze:* Blieb beim Behandeln einer Probe eines festen oder halbfesten Fettes mit Benzin, Petroläther oder Äther in der Vorprüfung ein unlöslicher Rückstand, so unterwirft man einen größeren Anteil des Gemisches derselben Behandlung durch Extraktion im Soxhletapparat. Rückstände werden getrennt und je nach ihrer Zugehörigkeit zur anorganischen oder organischen Klasse der Appreturmittel für sich der Analyse unterworfen. Die Vorprüfung ermöglicht eine Orientierung über die einzuschlagende Richtung. Meist pflegt es sich bei erheblichen Rückständen um Seifen zu handeln. Man kocht mit Wasser aus und führt mit der erhaltenen Lösung an der Hand der Vorprüfungen die Hauptanalyse durch. Den in Wasser etwa unlöslichen Teil behandelt man nach B, Seite 111. Die nach Verdunsten des Petroläthers gebliebene Fettsubstanz ist näher zu prüfen. (Vgl. das Nachstehende.)

α) *Die Probe zur Feststellung der Verseifbarkeit in der Vorprüfung blieb beim Verdünnen mit Wasser klar:* Unverseifbare Anteile sind alsdann ebenso wie auch Bienenwachs ausgeschlossen. Neutralfette bestimmt man nach Gruppe III α , Seite 165. Bei gleichzeitiger Anwesenheit freier Fettsäuren verfährt man nach β , Seite 165. Sind auch Harze zu berücksichtigen nach δ , Seite 168.

β) *Die Verseifungsprobe ergab beim Verdünnen mit Wasser eine Trübung:* Es können sich hier finden Paraffine, Wachsorten neben

verseifbaren Anteilen. Je nachdem Harze nicht zugegen oder vorhanden, sind die hier möglicherweise in Gemischen vorliegenden Körper, Neutralfette, Paraffin, Wachs, freie Fettsäuren nach den Angaben von Gruppe III, Seite 168—171 zu trennen und die Einzelbestandteile möglichst näher zu untersuchen.

Näheres über Harze, Pech, Asphalt, Teer, Kautschuk siehe Gruppe III c, d, e, Seite 171—177.

6. Seifen, welche in Substanz vorliegen und einer näheren qualitativen Prüfung zu unterwerfen sind.

Einen Teil verascht man und untersucht den Rückstand nach Abschnitt I, qualitative Analyse der anorganischen Körper.

Einen zweiten Teil löst man in Wasser oder in verdünntem Alkohol, filtriert von unlöslichen Bestandteilen ab, zerlegt mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, reinigt die abgeschiedenen Fett- resp. Harzsäuren, indem man sie zunächst durch Ausschütteln im Scheidetrichter mit Äther in Lösung bringt, den Auszug nach der Trennung von der sauren Flüssigkeit 1—2 mal mit Wasser durchschüttelt, davon trennt und den Äther alsdann abdestilliert oder im Porzellanschälchen verdunstet. Der Rückstand (Fettsäure oder Fettsäure-Harzsäuregemenge) wird zur Entfernung der Feuchtigkeit noch kürzere Zeit im Luftbade bei 90—95° getrocknet. Nähere Untersuchung und Trennung der Fettsäuren von Harzsäuren siehe Gruppe III, Seite 156 b. Verbindungen von Fettsäuren mit Calcium oder Magnesium etc. (Metallseifen) sind in Wasser und ebenso in Alkohol unlöslich und können nur durch Kochen mit Salzsäure zerlegt werden. Nach dem Erkalten werden die Fettsäuren mit Äther aufgenommen, die salzsaure Flüssigkeit kann zur Bestimmung der Basen dienen.

Lösungen von Seifen in destilliertem Wasser, welche ziemlich trübes Aussehen aufweisen oder sich beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur stark trüben, können größere Mengen von unverseiften Fettkörpern enthalten. Um diese nachzuweisen und ev. näher zu untersuchen, trocknet man das Seifenpräparat zunächst in Form von dünnen Spänen im Luftbade, in dem man die Temperatur ganz allmählich im Laufe von einigen Stunden auf 95° steigert. Feste Seifen von relativ hohem Wassergehalt werden am besten im geschabten Zustande zunächst eine Nacht im Exsikkator über Schwefelsäure belassen. Schmierseifen werden nach Zusatz von Seesand auf dem Wasserbade oder im Luftbade eingetrocknet. Die zerriebene, feste Masse oder die von Wasser möglichst befreite Schmierseife kommt im Soxhletapparat zur Extraktion mit Petroläther. Unverseifte Anteile der Fette gehen in Lösung.

Hauptanalysengang zur Auffindung der in Wasser löslichen Appreturmittel.

Gruppe I.

Prüfung auf: Traubenzucker (Stärkezucker, Glykose), Glycerin, Sulfitcelluloseablaugen.

Zur Untersuchung kommt das alkoholische, ev. von Seifen und Fettanteilen befreite Filtrat des durch Zusatz der 10—12fachen Menge Alkohols in der vorliegenden Lösung entstandenen Niederschlages nach der Entfernung des Alkohols¹⁾, oder direkt die wässrige Lösung, in welcher Alkohol keinen Niederschlag hervorbrachte. Das Filtrat des alkoholischen Niederschlages muß möglichst klar sein.

Da Rohrzucker seines verhältnismäßig hohen Preises halber zu Appreturzwecken keine Verwendung findet, so ist sein Nachweis in dem nachfolgenden Untersuchungs gange nicht berücksichtigt worden.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich im alkoholischen Filtrate, namentlich bei nicht genügendem Zusatz von Alkohol bei der Fällung einer wässrigen Flüssigkeit, Reste der durch Alkohol fällbaren Appretursubstanzen befinden, namentlich kleine Anteile von Dextrin, von Gummiarten, auch Bestandteile von Sulfitcelluloseablaugen kommen in Frage, welche überhaupt durch Alkohol unvollständig fällbar sind und stets zum Teil im alkoholischen Filtrate nachweisbar bleiben. Nicht allzu selten macht man die Beobachtung, daß auch Zersetzungs- und Spaltungsprodukte unbestimmter Art sich in dem alkoholischen Anteile vorfinden können, und schließlich findet sich in der Regel hier der größte Teil oder alles von anorganischen Salzen, welche sich in der wässrigen, mit Alkohol gefällten Flüssigkeit gelöst befanden, sowie das zur **Beschleunigung der Fällung und zur Verdichtung des Niederschlages zugesetzte Chlorammonium**. Diese Umstände stören indessen den Gang der Analyse in keiner Weise, die mit Hilfe von Alkohol bewerkstelligte Trennung der Substanzen in zwei Gruppen hat sich für qualitative Zwecke als ausreichend erwiesen.

a) Nachweis von Traubenzucker und Glycerin.

Eine Probe der wässrigen konzentrierten Flüssigkeit versetzt man mit Fehlingscher Lösung bis zur deutlichen Blaufärbung und kocht kurze Zeit. Tritt fast sofort oder nach kurzem Stehen eine Trübung und Umschlag der blauen Farbe in gelb oder grüngelb ein, oder direkt eine Abscheidung von rotem Kupferoxydul, so kann **Traubenzucker**

¹⁾ Den Alkohol, welcher zur Fällung der nach Gruppe II auffindbaren Körper diente, destilliert man auf dem Wasserbade ab. Größere auf diese Weise aus Analysen zurückgewonnene Quantitäten entwässert man (siehe Anhang über Reagentien) und benutzt sie wieder für die folgenden Untersuchungen.

vorliegen, seine Gegenwart ist alsdann sehr wahrscheinlich. Da durch kleine Mengen ungefällt gebliebener Körper der Gruppe II oder durch Zersetzungsprodukte organischer Substanzen Fehlingsche Lösung bei einigem Kochen gleichfalls reduziert werden kann, so ist es im Interesse eines sicheren Nachweises von Traubenzucker angebracht, folgende exakte Prüfung auf Glykose vorzunehmen ¹⁾. Ein Reagensgläschen wird zu $\frac{1}{5}$ mit salzsaurem Phenylhydrazin, mit einem gleichen Volum kristallisiertem Natriumacetat und nochmals dem gleichen Volumanteil destillierten Wassers gefüllt, umgeschüttelt und über dem Bunsenbrenner so lange erhitzt, bis sich nichts mehr löst. Man filtriert von harzigen Rück-

ständen in ein anderes Reagensglas ab. Nachdem man einen nicht zu kleinen, der Stärke der Reduktion mit Fehlingscher Lösung entsprechenden Zusatz von der möglichst konzentrierten Untersuchungslösung gemacht hat, stellt man das Reagensglas in ein mit Wasser bis zum Niveau der Flüssigkeit im Reagensrohr gefülltes Becherglas und bringt dieses in ein Dampf- oder Wasserbad, so daß die Temperatur auf nahezu 100° kommt, oder man erhitzt das Becherglas auf einer Asbestplatte

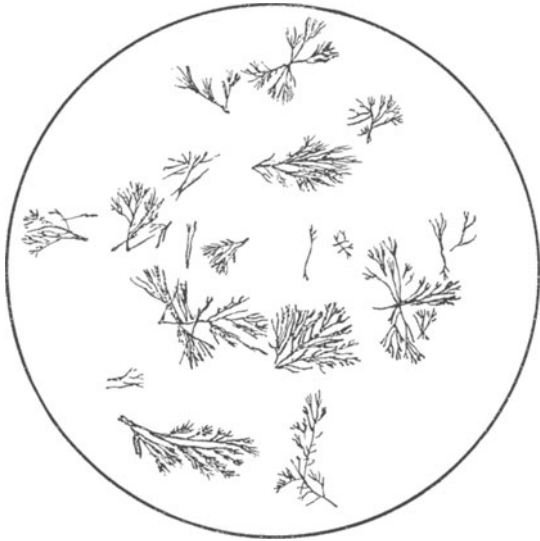


Fig. 32.

Vergrößerung 75-fach. Nachweis von Glykose mit salzsaurem Phenylhydrazin.

(Monatsschrift für Textilindustrie 22. 152.)

während der Dauer eine Stunde. Bei Gegenwart von Glykose beobachtet man eine ja nach Umständen stärkere oder schwächere gelbe, flockig krystallinische Ausscheidung, aus der Vereinigung des Zuckers mit dem Phenylhydrazin unter Bildung eines Hydrazons hervorgehend. Bei genauem Zusehen lassen sich die einzelnen Flöckchen manchmal schon mit bloßem Auge als aus nadelförmigen Kryställchen zusammengesetzt erkennen. Da ähnliche flockige Ausscheidungen auch ohne die Anwesenheit von Zucker eintreten können, so ist es geboten, die Form der Kryställchen unter dem Mikroskop festzustellen. Man filtriert daher ab und bringt eine Kleinigkeit des auf dem Filter Verbliebenen auf den Objektträger. Bei sehr erheblicher Flockenbildung benutzt man

¹⁾ Massot, Über chemische Untersuchungen von Appretur und Schlichtemitteln. Monatsschrift f. Textilindustrie. 22. 151. 1907.

zur mikroskopischen Betrachtung einen Tropfen der Flüssigkeit, in welchem genügend Kryställchen suspendiert sind. Zur Beurteilung genügt eine 75—100 fache Vergrößerung. Die Kryställchen bestehen aus kleinen Nadeln von oft spießförmigem Aussehen, welche mehr oder weniger zu Büscheln vereinigt sind und dabei manchmal ein federartiges Aussehen annehmen. In Zweifelsfällen sind Vergleiche mit aus Glykose-lösung frisch bereitetem Hydrazon zu empfehlen (siehe Fig. 32).

Zur Auffindung des Glycerins dampft man die zweite Hälfte der wässerigen Flüssigkeit, oder falls Traubenzucker nicht in Frage kommt, die ganze noch vorhandene Lösung auf dem Wasserbade soweit als möglich ein. Erhält man dabei in kurzer Zeit ohne jede Schwierigkeit



Fig. 33.

Vergrößerung 210-fach. Nachweis von Glycerin mit Hilfe von Akrolein und Para-Nitrophenylhydrazin. (Monatsschrift für Textilindustrie 22. 152.)

Ist Traubenzucker nicht zu berücksichtigen, so kann man den Eindampfrückstand direkt der nachfolgenden Probe unterwerfen:

Man mischt den Abdampfrückstand im Schälchen mit der 8—10 fachen Menge feinzerriebenen Kaliumbisulfats tüchtig durch und überführt die krümmliche, höchstens dickbreiförmige Masse in ein trockenes Reagensgläschen, welches über der Bunsenflamme erhitzt wird bis sich deutlich Dämpfe zu entwickeln beginnen und die geschmolzene Masse in lebhaftere Bewegung gerät. Während man die Bildung der Akroleindämpfe nach Möglichkeit begünstigt, bringt man ein Uhr-gläschen mit seiner konvexen Fläche in einem Abstände von einigen Millimetern über die Mündung des Reagensgläschens, so daß die austretenden Dämpfe gezwungen sind, gegen einen Tropfen einer klaren

einen auch in der Wärme völlig trockenen Rückstand, so wird, wenn nicht gerade viele Salze zugegen sind, Glycerin nicht anwesend sein. Bleibt dagegen ein auch nach stundenlangem Erhitzen auf dem Wasserbade sich nicht mehr verändernder dickflüssiger oder immerhin feuchter, klebriger, sich schlüpfrig anführender Rückstand, so muß die Glycerinprüfung vorgenommen werden. An Glykose reiche Eindampfrückstände besitzen sehr häufig sirupartige Beschaffenheit, ohne daß

Lösung von Para-Nitrophenylhydrazin zu strömen, der sich an dem Krümmungsmittelpunkte des Uhrglases hängend befindet. Bei einer durch Glycerinanwesenheit bedingten Akroleinentwicklung beobachtet man sehr bald eine Trübung des anfangs klaren Tropfens unter Ausscheidung gelblicher Flöckchen. Man unterbricht den Verlauf der Reaktion nicht zu frühe, streicht nach Beendigung derselben den Tropfen auf einem Objektgläschen ab, bedeckt mit dem Uhrgläschen und beobachtet unter dem Mikroskop bei 200—300facher Vergrößerung. War Glycerin zugegen, so gewahrt man feine, nadelförmige Kryställchen, welche ein sehr charakteristisches Aussehen darbieten (siehe Fig. 33). Vielfach finden sich die kleinen feinen Nadeln sternförmig gruppiert, häufig aber auch sind sie einzeln und regellos in dem Gesichtsfelde zerstreut. Um das Charakteristische der Reaktion kennen zu lernen, macht man am besten einen Versuch mit einigen Tropfen Glycerin.

Diese Methode ist der Feststellung der Akroleinentwicklung mit Hilfe des Geruches oder der Reaktion mit fuchsin-schwefliger Säure weit vorzuziehen, da sie zu unbedingt zuverlässigen Ergebnissen führt. Die stechende, ätzende Wirkung des Akroleindampfes auf die Schleimhäute der Geruchsorgane kann leicht mit derjenigen der schwefligen Säure verwechselt werden und diese ist bei der Anwesenheit organischer Körper unter dem Einflusse des Kaliumbisulfates fast immer zu erwarten.

Zur Herstellung der Lösung des Para-Nitrophenylhydrazins bringt man einen kleinen Anteil auf den Boden des Reagensglases, übergießt mit destilliertem Wasser, kocht bis zur annähernden Lösung auf und filtriert. Die Lösung muß bei ihrer Verwendung völlig klar sein.

Über den Nachweis von Glycerin in Gruppe I, im Falle Seifen zersetzt werden mußten, siehe Abschnitt V, Beispiel 3, Seite 206.

Ist Glykose in der wässerigen Flüssigkeit nachgewiesen, so ist es bei größeren Mengen zweckmäßig, dieselbe vor der Glycerinprüfung soweit als möglich zu entfernen. Man zerrührt den sirupförmigen Eindampfrückstand mit dem 6—8fachen Volum 96 Vol.-%igen Alkohols, am besten in der Schale mit einem Pistill und setzt dann ein dem gesamten Flüssigkeitsvolum gleiches Quantum Äther hinzu. Glykose und auch sonstige etwa noch vorhandene Reste organischer Appreturmittel, auch Salze, werden, die erste in klebendem Zustande oder in Form einer sirupartigen Flüssigkeit abgeschieden, während das Glycerin in der Alkoholäthermischung gelöst bleibt. Durch kürzeres oder längeres Stehen in einem wohlverschlossenen Erlenmeyer-Kolben wird die Abscheidung vervollständigt, so daß man in der Regel die Flüssigkeit von dem Bodensatz abgießen kann. Als völlig frei von Zucker ist die Alkoholäthermischung nicht zu betrachten, ein Umstand, welcher nicht in Betracht kommt.

Der Ätheralkohol wird auf dem Dampfbade (feuergefährlich!) verjagt oder abdestilliert, worauf man den Rückstand im Porzellschälchen auf dem Wasserbade so lange weiter erhitzt bis keine Ver-

änderung mehr stattfindet. Erweist er sich als völlig trocken, so wird man von einer Glycerinprüfung Abstand nehmen. Anderenfalls kommen die oben gemachten Angaben zur Geltung.

b) Prüfung auf Sulfitcelluloseablaugen.

Zum Nachweis von Sulfitcelluloseablaugen, von welchen sich Anteile in Gruppe I ganz ausnahmsweise vorfinden könnten, verwendet man einen kleinen Teil der wässerigen, von Alkohol befreiten Flüssigkeit, welchen man für diesen Zweck reserviert. Man beobachtet, ob durch Millons Reagens bei gewöhnlicher Temperatur sofort eine Rotfärbung eintritt, die beim Stehen sehr bald einer Missfärbung Platz macht, oder ob durch Chlorkalklösung gleichfalls eine rote bis rotbraune Färbung herbeigeführt wird. Der Eintritt dieser Farbumschläge ist in Gemeinschaft mit dem Auftreten einer starken Reduktion der Fehlingschen Lösung beim Erwärmen und den unter Gruppe II angeführten Reaktionen, als Hinweis auf Bestandteile von Sulfitcelluloseablaugen aufzufassen.

Gruppe II.

Prüfung auf: Stärke, Dextrin, Gummi arabicum, Tragant, Gummi Tragasol, Pflanzenschleime (Isländisch Moos, Carrageen, Agar-Agar, Flohsamen, Salep, Norgine, Norgine-Tragant, Leinsamen), **Leim** (Gelatine), **Albuminkörper**, (Eialbumin, Blutalbumin, Kasein, Pflanzenkleber, Diastase), **Pflanzengummi, Achroodextrin, Sulfitcelluloseablaugen.**

Zur Untersuchung kommt der Niederschlag, bzw. die an den Wandungen des Gefäßes haftenden Abscheidungen, welche aus der wässerigen Lösung durch Zusatz des zehnbis zwölffachen Volumens Alkohol mit Hilfe von etwas Chlorammoniumlösung¹⁾ gefällt wurden.

Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag²⁾, oder die an den Gefäßwandungen festhaftenden, von Alkohol befreiten Abscheidungen werden mit siedend heißem Wasser übergossen. Tritt dabei verhältnismäßig rasch völlige Lösung ein, welche der entstehenden Flüssigkeit ein relativ schnelles Passieren des Filters ermöglicht, so kann man pflanzenschleimartige Körper als nicht anwesend betrachten. Langsame oder sehr unvollständige Lösung, schlechtes Filtrieren, allmähliches Auf-

¹⁾ Der Zusatz von Chlorammonium ist nicht zu vernachlässigen, da er die Abscheidung und Filtrierbarkeit der Niederschläge außerordentlich begünstigt.

²⁾ Sollten ausnahmsweise durch Alkohol Fällungen entstanden sein, welche sich auf dem Filter nur äußerst langsam von Fällungsflüssigkeit befreien lassen, so können dieselben vielfach durch Kolieren mit Hilfe eines engmaschigen Nessel-tuches getrennt werden. Man übergießt den Rückstand auf dem Tuch mit Wasser und bringt so weit als möglich in Lösung.

quellen, Bildung schleimiger Flüssigkeit, weisen auf Pflanzenschleime oder auf Gummilösungen hin, wenn größere Anteile von Stärke ausgeschlossen sind. Große Stärkemengen verändern sich häufig nur wenig beim Übergießen mit heißem Wasser auf dem Filter, das Gelöste filtriert nur sehr langsam und unvollständig.

In solchen Fällen, wo erhebliche Rückstände beim Behandeln mit heißem Wasser verbleiben, die nur wenig Veränderung zeigen, stößt man das Filter mit einem spitzen Glasstabe durch, spritzt den Filterinhalt mit heißem Wasser in ein Glaskölbchen oder in ein Becherglas, setzt noch soviel destilliertes Wasser hinzu als zur annähernden Lösung des Niederschlages erforderlich erscheint und erwärmt ca. 20 bis 30 Minuten lang auf dem siedenden Wasserbade.

Ist eine völlige Lösung nicht eingetreten, so gießt man schleimige Flüssigkeiten, welche das Lösliche enthalten, durch ein mit Wasser genetztes, über einem Becherglase ausgebreitetes, engmaschiges Nessel-tuch. Filtrierbare Lösungen trennt man von Rückständen mit Hilfe eines schnell arbeitenden Filters. Niederschläge, welche an den Wandungen der Filtriergefäße festhaften, lösen sich in der Regel ohne Rückstand beim Übergießen mit destilliertem Wasser, die erhaltene Flüssigkeit kann sofort zur Untersuchung herangezogen werden.

Hat der mit Alkohol erzeugte Niederschlag vor seiner Behandlung mit heißem Wasser längere Zeit, z. B. über Nacht auf dem Filter gestanden und ist am Filtrierpapier festgetrocknet, so tritt die Lösung nur sehr langsam und oft unvollkommen ein. Es empfiehlt sich daher diese Niederschläge möglichst in frischem Zustande zur Untersuchung zu benutzen.

Die Lösung, das Filtrat oder Colat kann enthalten:

Dextrin, den größeren Teil oder alle Stärke, Gummi arabicum, Tragant, Gummi Tragasol, Pflanzenschleime (siehe oben), Leim (Gelatine), Casein und Pflanzenkleber als Alkaliverbindungen, Pflanzengummi, Achroodextrin, Anteile von Sulfitcelluloseablaugen.

Der in Wasser unlösliche Rückstand kann enthalten:

Kleinere oder größere Mengen von Stärkekleister, Albuminkörper, (Eieralbumin Blutalbumin), Gewebereste von Pflanzenschleimen.

Falls trübe Flüssigkeiten gefällt wurden, muß auch auf Metallseifen, welche in Suspension gewesen sein können, Rücksicht genommen werden.

1. Die Untersuchung des in Wasser löslichen Teiles des Alkoholniederschlages. (Lösung, Filtrat, Colat.)

Die nach obigen Angaben erhaltene wässrige Lösung wird, je nachdem es den Ergebnissen der Vorprüfung nach geboten erscheint, zu folgenden Versuchen herangezogen:

a) Prüfung auf Dextrin und Stärke.

Dieselbe kommt hier nur soweit in Betracht, als die Resultate der Vorprüfung eine Ergänzung und Vertiefung erfordern. War in der ursprünglichen Lösung durch Jod eine Blaufärbung eingetreten, so kann neben Stärke Dextrin zugegen sein. In diesem Falle dampft man einen Teil der Lösung des Alkoholniederschlages oder auch der ursprünglichen wässerigen Untersuchungslösung wie sie zur Vorprüfung Verwendung fand, auf ein kleines Volum ein und versetzt unter Umrühren solange mit Alkohol bis eine deutliche, starke Trübung eingetreten ist, läßt absitzen und filtriert. Im Filtrate wiederholt man die Dextrinreaktion, welche nach Entfernung aller oder fast aller Stärke durch den Alkohol, meist deutlich einzutreten pflegt. — Liegt viel Dextrin neben wenig Stärke vor, so ist der direkte Nachweis der letzteren mit Jodlösung unsicher, weil die Rotfärbung des Dextrins eine schwache Blaufärbung verdecken kann. Unter diesen Umständen kann man zum Nachweis der Stärke folgenden Weg einschlagen: Ein Teil der Lösung wird vorsichtig mit soviel Alkohol versetzt, daß eben eine leichte milchige Trübung hervorgerufen wird. Die schwach alkoholische Lösung erwärmt man bis die Trübung wieder verschwindet. Sodann setzt man etwas Tanninlösung hinzu und läßt erkalten, wobei sich alle vorhandene Stärke als dünnflockiger Niederschlag ausscheidet. Man filtriert ab, wäscht den Niederschlag aus, trocknet und prüft mit Jodlösung, wobei zu berücksichtigen bleibt, daß die Gerbsäure etwas Jod verbraucht und deshalb einige Tropfen der Jodlösung erforderlich sein können, bis die charakteristische Blaufärbung zum Vorschein kommt. Zur Filtration verwendet man zweckmäßig amyloidfreie Filter, da gewöhnliches Filtrierpapier mit Jod blau gefärbt wird. Andernfalls läßt sich der Niederschlag auch auf einem Asbestfilter im Gochschen Tiegel sammeln und auf seinen Stärkegehalt prüfen (Burkard).

b) Prüfung auf Gummi arabicum, Tragant, Gummi Tragasol, Pflanzenschleim (Isländisch Moos, Carrageen, Agar-Agar, Flohsamen, Leinsamen, Salep, Norgine, Norgine Tragant).

Stärke ist in der Lösung nicht zugegen.

Man fällt den Hauptanteil der wässerigen Lösung des Alkoholniederschlages, falls weitere Prüfungen nicht auszuführen sind, die ganze, nicht zu verdünnte Lösung, mit basisch essigsäurem Bleioxyd (Bleiessig) im Überschuß.

Gummi arabicum, Tragant, Gummi Tragasol und die oben genannten Pflanzenschleime werden in Form gelatinöser, oft klumpiger oder auch flockiger Niederschläge ausgefällt.

Selten dürfte ein Fall vorliegen, in welchem neben Gummi arabicum und Tragant einerseits gleichzeitig Pflanzenschleim oder neben Gummi und Pflanzenschleim andererseits in derselben Appreturmasse noch

Tragantschleim zur Verwendung kam. Ein exakter Nachweis von Pflanzenschleim neben Tragantschleim oder auch neben Gummi Tragasol, welches sich in seinen Reaktionen zum Teil dem Gummi arabicum, zum Teil den Pflanzenschleimen anschließt, ist analytisch kaum durchführbar und dürfte auch praktisch ohne jede Bedeutung sein.

Der durch Bleiessig entstandene Niederschlag wird durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt.

Derselbe kann neben den Bleiverbindungen von Gummi arabicum, Tragant, Gummi Tragasol, von Pflanzenschleimen, auch kleine Anteile der übrigen Bestandteile der Lösung enthalten, welche an und für sich durch Bleiessig nicht gefällt werden, jedoch der voluminösen Beschaffenheit des Bleiniederschlages halber, mechanisch mit niedergerissen wurden. Dieser Umstand bedeutet keine Störung.

Zur Untersuchung des Bleiniederschlages verfährt man nach vollständigem Abtropfen der Waschflüssigkeit, ohne die Fällung trocken werden zu lassen, folgendermaßen:

Man übergießt auf dem Filter einmal mit ca. 50 %iger Essigsäure, so daß der Niederschlag im ersten Augenblick vollständig damit bedeckt ist, und überläßt nun das Ganze einige Zeit sich selbst.

Die in Wasser unlöslichen Bleiverbindungen werden durch die Essigsäure zersetzt, essigsäures Blei, geht in Lösung und passiert das Filter, ebenso verhalten sich die Bestandteile von Gummi arabicum und eines Teiles von Gummi Tragasol. Wenn Gummi arabicum allein vorliegt, geht die Filtration in der Regel sehr rasch von statten, so daß meist schon nach kurzer Zeit auf dem Filter kein Rückstand hinterbleibt, zumal wenn derselbe frisch und ohne angetrocknet zu sein, zur Verwendung kam.

Ist dagegen neben Gummi auch Tragantschleim vorhanden, oder fehlte Gummi bei Gegenwart von Tragant, so bleibt auf dem Filter eine sehr schwer und langsam filtrierende, zunächst schleimige Flüssigkeit oder schleimige Masse zurück, welche auch nach vielen Stunden unvollständig oder gar nicht durch Filter hindurchgeht, und schließlich hinterbleibt nach dem Abtropfen der Essigsäure bei einigermaßen beträchtlichen Anteilen von Tragantschleim eine gequollene, weißliche, meist gelatinöse Masse, welche beim Kochen mit Wasser nur langsam, meist unter Hinterlassung eines kleinen Rückstandes in Lösung zu bringen ist. Für diese Abscheidung des kolloiden Tragantschleimes und der Pflanzenschleime überhaupt auf dem Filter erweisen sich Filter aus möglichst dichtem Filtrierpapier geeignet, welche schleimigen Substanzen den Durchtritt möglichst erschweren. Gummi arabicum und Tragant lassen sich mit Hilfe dieser Behandlungsweise der Bleiniederschläge in einer für qualitative Zwecke ausreichenden Weise voneinander trennen. Kleine Anteile von Tragantschleim gehen unter diesen Umständen mit der Gummisäure durch das Filter, finden sich also im Filtrate.

Liegen in dem Bleiniederschlage außer der Verbindung des Gummi arabicum Fällungen von Pflanzenschleimen vor, so erhält man bei der Behandlung mit Essigsäure als Filtrerrückstände nach dem Abtropfen der Essigsäure ebenfalls schleimige, manchmal, namentlich nach längerem Stehen des Bleiniederschlages, geleeartig gequollene Massen, die sich meist schon am Aussehen bei einiger Übung vom Traganrückstand unterscheiden lassen. Bei der Behandlung mit heißem Wasser tritt mehr oder weniger Lösung ein. (Siehe die Tabelle unten).

Es darf nicht übersehen werden, daß die Trennung des Gummi arabicum von Tragant und den übrigen Pflanzenschleimen in oben geschilderter Weise sich nur dann erfolgreich durchführen läßt, wenn die in Betracht kommenden Quantitäten der Schleime nicht allzu geringfügige sind, da kleinere Anteile dieser Körper beim Lösen des Bleiniederschlages in Essigsäure mit dieser und mit etwaiger Gummisäure zusammen ins Filtrat gehen können.

α) Die Untersuchung des essigsauren Filtrates,

welches die aus dem Bleiniederschlage abgeschiedene Gummisäure enthalten kann, wird wie folgt, vorgenommen:

Einen Teil, ev. falls wenig Flüssigkeit vorliegt, das Ganze, versetzt man mit Fehlingscher Lösung bis der entstandene weiße Niederschlag von Bleisulfat eben anfängt sich wieder zu lösen. Nun fügt man Natronlauge im Überschuß hinzu bis die Sulfatabscheidung vollkommen verschwunden ist, schüttelt tüchtig durch, zieht ev. einige Male durch die Flamme und läßt dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Ist Gummi arabicum zugegen, so scheiden sich entweder sofort, oder nach kurzer Zeit weiße, zähe Flöckchen ab, die sich zum großen Teile an der Oberfläche der Flüssigkeit sammeln. Auch die Anwesenheit von Gummi Tragasol kann zu ganz ähnlichen Erscheinungen im essigsauren Filtrate Veranlassung geben. (Siehe unten S. 143.)

Bei Abwesenheit von Gummi arabicum lassen sich Anteile von Tragant oder von Pflanzenschleimen im essigsauren Filtrate oft dadurch erkennen, daß man eine mit Fehlingscher Lösung noch nicht versetzte Probe mit der etwa sechs- bis achtfachen Menge Alkohols durchschüttelt. Eine fadenartig flockige oder eine flockige Ausscheidung allein kann von Tragant oder von Pflanzenschleimen herrühren.

Sind durch die qualitative anorganische Analyse neben den organischen Appreturmitteln gleichzeitig Sulfate oder Chloride der Alkalien, des Magnesiums, Zinks etc. oder Phosphate, ev. auch Wasserglas (Natriumsilikat) nachgewiesen worden, Verbindungen, welche gleichfalls mit Bleiessig Niederschläge hervorbringen, und den Bleiniederschlägen von Gummi, Tragant etc. dann beigemischt sein können, so läßt sich zur Erkennung der Letztgenannten dennoch die oben geschilderte Trennungsmethode benutzen.¹⁾ Die Fällung, welcher man solche anorganischen

¹⁾ Bleisilikatfällungen aus Wasserglaslösungen können nach der Zerlegung mit Essigsäure zu gallertartigen Filtrerrückständen führen.

Bestandteile in der Regel an der milchigen Beschaffenheit schon ansehen kann, wird wie gewöhnlich abfiltriert und wie sonst mit Essigsäure behandelt. Das essigsäure Filtrat ist in solchen Fällen manchmal getrübt durch teilweise mit durchs Filter gegangene anorganische Anteile des Niederschlages. Dieselben lösen sich jedoch in einem Überschuß von Fehlingscher Lösung und Natronlauge, so daß sie auf die Gummireaktion keinen störenden Einfluß ausüben.

Zuweilen zeigen solche anorganischen weißen Fällungen, auch da wo keine Pflanzenschleime vorhanden sind, auf dem Filter ein schlammiges Aussehen und besitzen eine zähe zusammenbackende Beschaffenheit. Dies trifft beispielsweise zu, wenn Fällungen in salzreichen Lösungen vorliegen, die gleichzeitig viel Dextrin oder andere für gewöhnlich durch Bleiessig nicht fällbare Substanzen enthalten, die jedoch bei der Fällung der Salze mechanisch mit niedergerissen wurden. Schon durch ihr Äußeres sind solche Fällungen mit Pflanzenschleimniederschlägen, besonders nach der Zerlegung mit Essigsäure, nicht zu verwechseln. Beim Auskochen mit Wasser bleiben die Salze ungelöst zurück, in der erkalteten Lösung kann auf Dextrin, Leim etc. geprüft werden.

Bei der Prüfung des essigsäuren Filtrates mit Fehlingscher Lösung und Natronlauge bleibt bei Eintritt einer weißflockigen Abscheidung im angegebenen Sinne die Frage zur Entscheidung offen, ob Gummi arabicum oder Gummi Tragasol vorliegt. Die Anwesenheit von Gummi arabicum ist sehr wahrscheinlich, falls auf dem Filter bei der Behandlung des Bleiniederschlages mit Essigsäure kein Rückstand hinterblieb. Gummi Tragasol hinterläßt unter diesen Umständen gewöhnlich beträchtliche Anteile unfiltrierbarer Massen auf dem Filter. (Siehe unten unter β S. 144).

Zur Entscheidung zieht man zunächst die ursprüngliche wässrige Lösung oder eine Probe der wässrigen Lösung des Alkoholniederschlages heran, welche in einem Reagensglase mit 10 bis 12 Tropfen einer 1 % igen alkoholischen Guajakollösung und anschließend daran mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd versetzt wird ¹⁾. Nach dem Umschüteln zieht man etwas durch die Flamme und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Tritt fast sofort oder nach wenigen Minuten, spätestens aber nach einer Viertelstunde, eine sehr deutliche gelbrote Färbung auf, die unter Umständen sogar in Tiefrot übergehen kann, so darf auf die Anwesenheit von Gummi arabicum geschlossen werden, wenn im essigsäuren Filtrate die vorstehend beschriebene Reaktion mit Fehlingscher Lösung eingetreten ist ²⁾.

Unter sonst gleichen Umständen würde das Nichteintreten der Rotfärbung mit Guajakol auf Tragasol hindeuten. Nach den Erfahrungen

¹⁾ Reaktion auf Gummi arabicum nach der Deutsch-Amerikanischen Apotheker-Zeitung 25, 116.

²⁾ Eine unbedingte Zuverlässigkeit kommt dieser Reaktion nach den Erfahrungen des Verfassers nicht zu, sie hat sich indessen bei Appreturprüfungen im allgemeinen bewährt.

des Verfassers besitzt das mit Fehlingscher Lösung und Natronlauge im Überschuß versetzte essigsäure Filtrat, bei Anwesenheit von Tragasol, die Neigung zur Abscheidung von Kupferoxydul beim Erhitzen, während bei Gegenwart von Gummi arabicum keine Reduktion unter sonst gleichen Bedingungen erfolgt.

β) Die Untersuchung des Filtrerrückstandes nach der Behandlung mit Essigsäure.

Liegen beträchtliche Mengen unfiltrierbarer schleimiger oder schleimig gelatinöser Rückstände nach dem Abtropfen aller oder fast aller Essigsäure auf dem Filter vor, so kann das Aussehen und die Beschaffenheit derselben, vorausgesetzt, daß keine Gemische vorliegen, manchmal als Fingerzeig zur Erkennung der Herkunft dienen.

Tragantschleim bleibt als mehr oder weniger zähe fadenartig aufgequollene, oft häutig erscheinende Masse zurück, welche sich auch nach längerem Stehen an der Luft nicht verändert, nicht gelb oder bräunlich wird.

Gummi Tragasol hinterläßt einen homogenen schleimartigen, oft halbflüssigen oder flüssigen Rückstand.

Isländisch Moosschleim stellt eine schmutzig graue, gelatinöse, oft etwas flockig aussehende Masse dar. Von allen hierher gehörigen pflanzenschleimartigen Substanzen erhält man in Abkochungen von Isländisch Moos durch Bleiessig die wenigst ausgiebigen Fällungen. Dieselben sind dann meist kleinflockig, nicht in Klumpen zusammengeballt.

Flohamschleim besteht aus braunen, kurzfadenförmigen, aufgequollenen Massen, die sich im Aussehen von der Bleifällung nicht wesentlich unterscheiden.

Agar-Agarschleim erscheint als farblose, geleeartige Masse, die auch beim Stehen keine Färbung annimmt. Das Aussehen ist verschieden von dem des Traganrückstandes, der mehr fadenartig häutig aussieht.

Carrageenschleim besteht aus etwas gelblich gefärbten, schleimig aufgequollenen Massen.

Leinsamenschleim bleibt als fadenartig aufgequollene schleimige, bräunlich gelb gefärbte Masse zurück, welche nach längerem Stehen wieder homogen wird.

Salepschleim. Farbloser homogener Schleim.

Norgine besteht unter gleichen Umständen aus grauen, oft auch grünlich gelben kompakten, geronnenen Massen, die sich auch bei längerem Kochen in Wasser fast nicht mehr auflösen.

Norgine Tragant bietet etwas durchscheinende, farblose, schleimige Massen dar.

Die Beurteilung des Aussehens der unfiltrierbaren Bestandteile schleimiger Körper ist für die Bestimmung ihrer Herkunft nur von

untergeordneter Bedeutung und kann überhaupt nur da in Betracht kommen, wo größere Mengen solcher Substanzen vorliegen. Sobald gleichzeitig Bleiniederschläge von Sulfaten, Chloriden, Phosphaten etc. vorhanden sind, verwischen sich die Unterschiede vollkommen. Sollen bestimmtere Schlüsse aus der Beschaffenheit der Filterrückstände gezogen werden, so ist es nötig mit selbst bereiteten Pflanzenabkochungen Vergleiche anzustellen.

Die sichere Auffindung und Unterscheidung der einzelnen pflanzenschleimartigen Körper kann mit zu den schwierigsten Aufgaben der Appreturanalyse gehören, namentlich bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer Substanzen, da wirklich exakte Reaktionen, wie sie für fast alle übrigen Körper bestehen, nicht oder wenigstens nicht für alle Fälle ausreichend bekannt sind. Dazu kommt noch ein nicht zu übersehender Umstand, nämlich die Zersetzlichkeit und die damit verbundene Veränderung, welcher diese Schleime bei längerem Stehen, sei es für sich allein, sei es in Verbindung mit anderen Substanzen, unterliegen können, so daß die unter normalen Umständen noch brauchbaren Reaktionsmittel ihre Wirksamkeit einbüßen.

Zur näheren Prüfung können mit den auf dem Filter befindlichen Rückständen folgende Reaktionen vorgenommen werden.

Man bringt dem Volumen nach etwa einen Kubikzentimeter des frischen schleimigen oder gelatinösen Rückstandes in ein Reagensglas, übergießt mit ca. 10—12 ccm destillierten Wassers und kocht einige Minuten. Aus der nachfolgenden Tabelle I ist das Verhalten der einzelnen Pflanzenschleimabscheidungen, Tragant und Gummi Tragasol eingeschlossen, beim Behandeln mit heißem Wasser zu entnehmen.

Die etwaige wässrige Lösung des Filterrückstandes oder die von etwaigen Rückständen getrennte Flüssigkeit trägt man in die acht bis zehnfache Menge Alkohol ein. Pflanzenschleime erzeugen meistens fadenartige, flockige, sich zusammenballende Fällungen.

Eine weitere, dem Volum nach etwa gleiche Menge des Filterrückstandes übergießt man im Reagensglas mit ca. 10 ccm etwa 10%iger Natronlauge und kocht einige Minuten lang. Von unlöslichen häutigen, auch bei längerem Kochen zurückbleibenden Anteilen — kleine Flöckchen können unberücksichtigt bleiben — trennt man durch Abgießen durch ein genäßtes Nesseltuch, läßt unter dem Wasserstrahl der Wasserleitung abkühlen, um festzustellen, ob dabei Trübung eintritt oder nicht und übersättigt sodann mit 50 % iger Essigsäure. Die obige Tabelle I zeigt das Verhalten der einzelnen hier in Betracht kommenden Schleimkörper.

Eine Prüfung des Filterrückstandes endlich mit Millons Reagens in der Wärme, indem man einen kleinen Anteil damit aufkocht, kann unter Umständen den Nachweis von Gummi Tragasol erleichtern helfen. Die für Tragant zuweilen eintretende schwache Rosafärbung, bei Tragasol

aber deutlich sichtbare Rosa- bis Rotfärbung, ist nur bei genügenden Mengen Filtrerrückstand erhältlich ¹⁾).

T a b e l l e I.

Verhalten der beim Zerlegen der Pflanzenschleim-Bleifällungen mit Essigsäure erhaltenen Filtrerrückstände.

Bezeichnung des Schleims	Löslichkeit in Wasser	Löslichkeit in 10 proz. Natronlauge beim Kochen	Einwirkung von 50 proz. Essigsäure im Überschuß auf die mit Natronlauge erhaltene Lösung	Verhalten beim Aufkochen mit Millons Reagens
Tragant	Unvollständig löslich unter Hinterlassung eines erheblichen Flockenrückstandes. Lösung klar	Nach und nach mit stark zitrongelber Färbung und unter Hinterlassung von Flocken löslich. Trübsich in der Regel beim Abkühlen unter der Wasserleitung	Weißer Fällung, im Überschuß löslich. Farblose Flüssigkeit mit kleinen weiß. Flockchen durchsetzt, sonst klar	Rötung ab und zu beobachtet
Isländisch Moos	Nicht ganz klar löslich, es entsteht eine gleichmäßig getrübt Flüssigkeit ohne Flocken	Nahezu klar, mit schwach gelber Färbung ohne Hinterlassung von Flocken löslich. Beim Abkühlen klar bleibend	Weißer Fällung, im Überschuß völlig löslich, Lösung farblos und klar, ohne Flocken	—
Carrageen	Nicht ganz klar, aber ohne Flockenrückstand löslich	Nahezu farblos, ohne Flockenrückstand löslich. Beim Abkühlen klar bleibend	Weißer Fällung, im Überschuß klar löslich. Lösung farblos und klar, ohne Flocken	—
Agar-Agar	Leicht und völlig klar löslich	Mit gelber Färbung ohne Flockenrückstand klar löslich. Beim Abkühlen schwach getrübt	Weißer Fällung, im Überschuß völlig löslich. Lösung farblos und klar, ohne Flocken	—
Floh-samen	Langsam unter Hinterlassung brauner Häutchen in Lösung gehend. Lösung klar, braun gefärbt	Mit brauner Färbung unter Hinterlassung brauner Häutchen löslich. Kalt getrübt	Wie oben	—
Salep-schleim	Nicht ganz klar, mit Hinterlassung kleiner Flockchen löslich	Bildung orange gefärbter Partikelchen, welche bei längerem Kochen unter Hinterlassung von weißen häutigen Resten verschwinden	Weißer Fällung, im Überschuß völlig klar löslich	—

¹⁾ Es gehört zu den Seltenheiten, daß in einer pflanzenschleimhaltigen Flüssigkeit ein beabsichtigter Zusatz von Albuminkörpern vorkommt. In einem solchen Falle wäre es nicht ausgeschlossen, daß sich kleine Anteile des Albumins in dem mit Essigsäure zerlegten Bleissniederschlag vorfinden könnten. Diese würden alsdann gleichfalls eine Rötung mit Millons Reagens bewerkstelligen. Während aber Gummi Tragasol eine rote Lösung bedingt, besteht die Albuminreaktion in einer Ausscheidung mehr ziegelroter Flocken und Partikelchen.

Bezeichnung des Schleims	Löslichkeit in Wasser	Löslichkeit in 10 proz. Natronlauge beim Kochen	Einwirkung von 50 proz. Essigsäure im Überschuß auf die mit Natronlauge erhaltene Lösung	Verhalten beim Aufkochen mit Millons Reagens
Norgine	Auch nach langem Kochen in Wasser unlöslich	Nur sehr langsam, meist nicht ganz vollständig mit schwachgelber Farbe löslich. Lösung mit Flocken durchsetzt. Beim Abkühlen nicht verändert	Fällung, im Überschuß mit Hinterlassung von Flocken löslich. Lösung farblos	—
Norgine Tragant	Nicht ganz klar, aber ohne Flockenrückstand löslich. Lösung stark getrübt	Farblos, mit Hinterlassung kleiner Flöckchen löslich. Beim Abkühlen nicht verändert	Wie oben	—
Leinsamen	Nicht ganz klar, aber ohne Flockenrückstand löslich	UnterHinterlassung gelblich bräunlicherHäutchen zum größten Teile mit etwas bräunlicher Färbung löslich. Beim Abkühlen Trübung	Fällung, im Überschuß mit völliger Klarheit löslich	—
Gummi Tragasol	Mit leichter Trübung löslich	Hinterläßt auch bei längerem Kochen eine weiße häutige Masse. Lösung farblos und klar. Beim Abkühlen unverändert	Weißer Fällung, im Überschuß farblos, mit absoluter Klarheit löslich	Bei genügend Material deutliche Rosa bis Rotfärbung
Griffonage ¹⁾	Ohne jeden Rückstand löslich	Ohne eigentlichen Rückstand löslich, Lösung etwas getrübt, nahezu farblos	Fällung, im Überschuß klar löslich	—
Siliquit ²⁾	Nicht vollständig unter Abscheidung von Flöckchen löslich	Nicht vollständig löslich, es hinterbleibt ein weißer, häutiger Rückstand. Lösung beim Abkühlen klar	Wie oben	Rosafärbung

Die Reaktionen der nachfolgenden Tabelle II können mit den Lösungen des Alkoholniederschlags in Wasser oder mit der ursprünglichen wässrigen Lösung vor der Alkoholfällung vorgenommen werden. Dieselben sind, soweit störend wirkende Substanzen nicht zugegen sind, geeignet, die Resultate aus den Reaktionen der Tabelle I zu stützen und zu ergänzen. Wieweit die gleichzeitige Gegenwart anderer Appreturmittel zu Mißdeutungen der für die Pflanzenschleime vorgesehenen Reaktionen in diesem Falle Veranlassung geben kann, ist aus der allgemeinen Tabelle über die Reaktionen der Appretursubstanzen zu ersehen.

¹⁾ Griffonage und Siliquit sind zwei im Handel befindliche Appreturmittel von Pflanzenschleimcharakter.

²⁾ Die Reaktionen von Siliquit stimmen im allgemeinen mit denjenigen von Gummi Tragasol überein.

Tabelle II.

**Verhalten der Pflanzenschleime in wässriger Aufquellung, bezw.
Lösung vor der Behandlung mit Bleiessig und Essigsäure.**

Bezeichnung des Pflanzenschleims	5 prozentige Tanninlösung	5 proz. Tanninlösung und einige Tropfen verdünnt. Salzsäure	Barytwasser	Millons Reagens und Aufkochen	Verdünnte Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure)
	1	2	3	4	5
Tragant	—	—	Flockenabscheidung	Schwach gerötet	—
Isländisch Moos	Trübung	Verstärkung der Trübung von 1	—	Undeutlich gerötet	—
Carrageen	Nicht wesentlich geändert, höchstens ganz schwache Trübung	Keine nennenswerte Änderung im Verhältnis zu 1	Flockenabscheidung	Nicht gerötet	—
Agar-Agar	Nicht oder nicht wesentlich getrübt	Deutliche Trübung	Schwache flock. Abscheidung	Wie oben	—
Floh-samen	Trübung	Nicht wesentlich geändert im Vergleich mit 1	—	Wie oben	—
Salep-Schleim	Trübung bis Fällung	Verstärkung der Fällung von 1	Starke gelatinöse Fällung	Gerötet	—
Norgine	Nicht oder kaum getrübt	Gallertartige Fällung	Starke flockiggelatinöse Fällung	Nicht gerötet	Gallertartige Fällung
Norgine Tragant	Keine wesentliche Änderung, höchstens spurweise getrübt	Keine wesentliche Änderung beim Vergleich mit 1. Keine gallertartige Fällung	Gelatinöse Fällung	Wie oben	Gallertartige Fällung
Lein-samen	Fällung	Verstärkung der Fällung im Hinblick auf 1. Flockenbildung	—	Nach längerem Stehen etwas Rötung	—
Gummi Tragasol	Starke Trübung bis Fällung	Verstärkung der Trübung von 1	Fällung	Stark gerötet, fast karmoisinrot werdend, vermutlich durch Anwesenheit von Carbolsäure	—

Der Verfasser glaubt die Beobachtung gemacht zu haben, daß das Verhalten und die einzelnen Reaktionen der Pflanzenschleime innerhalb gewisser Grenzen, vermutlich abhängig von der größeren oder geringeren Vollständigkeit der Ausnutzung der Rohdrogen sowie des Alters der gewonnenen Auszüge, kleinen Abweichungen unterworfen sind.

Die Schleimpräparate aus Norgine und Norgine Tragant zeichnen sich vor allen anderen dadurch aus, daß sie beim Versetzen der wässerigen Flüssigkeiten, welche die Aufquellung enthalten, mit verdünnten Mineralsäuren gallertartige Abscheidungen veranlassen. Auch mit Millons Reagens erhält man solche Gallerten. Während jedoch ein Gemisch von einem Volum konzentrierter Schwefelsäure mit 2 Volum Eisenessig in der Norgineaufquellung eine gallertartige Fällung veranlaßt, bleibt diese Erscheinung in Norgine- Tragantschleim aus. Auch Chlorkalklösungen und Barytwasser erzeugen in beiden Schleimflüssigkeiten äußerst starke, gelatinöse Fällungen, von welchen diejenige des Norginepräparates unter dem Mikroskop bei 500- bis 600 facher Vergrößerung betrachtet, krystalline Gebilde erkennen läßt.

Stärke ist in der Lösung vorhanden.

Da die Stärke namentlich in konzentrierten Flüssigkeiten mit Bleiessig Fällungen zu erzeugen pflegt, welche mit denjenigen der Pflanzenschleime, des Tragants etc. leicht verwechselt werden können, beim Behandeln mit Essigsäure auf dem Filter ferner Rückstände hinterlassen, welche denjenigen der Schleime sehr ähnlich sind, so erscheint es notwendig, die Stärke für den Nachweis der Pflanzenschleime zunächst zu beseitigen.

Der mit Alkohol unter Zusatz von Chlorammonium gewonnene Niederschlag, welcher die Pflanzenschleime enthalten kann, wird in der hinreichenden Menge heißen Wassers möglichst gelöst, kurz aufgekocht und die erhaltene ev. schleimige Flüssigkeit von ungelösten Partikelchen getrennt. Die von Alkohol befreite Lösung, welche Stärke enthält und alle übrigen in Wasser löslichen oder aufquellbaren, durch Alkohol fällbaren Körper enthalten kann, versetzt man mit ca. 20—30 ccm eines frisch bereiteten Malzaufgusses. Das Malz wird im Mörser zerstoßen, in ein Becherglas gebracht, mit der zeh- bis zwanzigfachen Wassermenge übergossen und einige Stunden bei Lauwärme sich selbst überlassen, wobei man öfters umrührt. Die Flüssigkeit wird dann durch Kolieren von den Malzrückständen getrennt und zum Absitzen beiseite gestellt. Die vom Bodensatz befreite, nur schwach getrübbte Lösung kommt zur Verwendung.

Die Behandlung der stärkehaltigen Flüssigkeit mit Malzaufguß wird am besten in einem Erlenmeyerkolben ausgeführt, den man auf dem Wasserbade etwa 20—30 Minuten lang auf 50—60° C erwärmt. Die Temperatur der Flüssigkeit wird mit einem Thermometer kontrolliert. Unter dem Einfluß des Diastasefermentes wird die Stärke in Dextrin, bezw. in Zucker übergeführt. An kleinen, abgekühlten Proben, welche man von Zeit zu Zeit aus der Flüssigkeit nimmt, stellt man fest, ob durch einige Tropfen Jodlösung noch Blaufärbung erfolgt, ob schwache Dextrinreaktion oder nur noch Gelbfärbung veranlaßt wird. Sobald dies letztere zutrifft, die Stärkereaktion also vollständig beseitigt ist, läßt man abkühlen, kocht auf, koliert die Flüssigkeit oder filtriert wenn möglich, läßt abkühlen und versetzt mit Bleiessig im Überschuß. Er-

hält man dabei nur eine Trübung¹⁾, nicht aber eine eigentliche Fällung, wie sie bei Gegenwart von Gummi arabicum und von Pflanzenschleimen etc. aufzutreten pflegt, so kann jede weitere Prüfung in dieser Richtung als überflüssig gelten. Entsteht jedoch eine deutliche, flockig gelatinöse Abscheidung, so sammelt man diese auf einem Filter²⁾, läßt die Flüssigkeit abtropfen und übergießt wie oben bereits angegeben, einmal mit 50 % iger Essigsäure unter Vermeidung eines unnötigen Überschusses. Die Prüfung etwa auf dem Filter hinterbleibender Rückstände und diejenige des essigsäuren Filtrates erfolgt gleichfalls in derselben Weise wie bei ursprünglicher Abwesenheit von Stärke. (Siehe oben Seite 140—149.)

Anmerkung: Wenn der seltene Fall eintreten sollte, daß in einer Lösung neben Pflanzenschleimen gleichzeitig alkalische Casein- oder Pflanzenkleberlösungen zugegen wären, was sich aus der Vorprüfung ohne Schwierigkeit ersehen läßt, so könnten dem Nachweis von Pflanzenschleimen durch die Mitfällung des Caseins durch Bleiessig, einige Schwierigkeiten erwachsen. Die Bleicaseinfällung hinterläßt an und für sich auf dem Filter bei der Zerlegung mit Essigsäure eine klebrige Masse, welche auf den ersten Blick mit Rückständen von Pflanzenschleimen verwechselt werden kann. Mit Hilfe der Millonschen Reaktion, sowie durch die Biuretprüfung läßt sich der Nachweis der Gegenwart von Eiweißkörpern auf dem Filter erbringen, wenn nach den Ergebnissen der Vorprüfung auf alkalische, durch Säuren zersetzbare Lösungen von Eiweißkörpern Rücksicht zu nehmen ist. Beim Erwärmen solcher Filtrerrückstände mit Natronlauge erhält man getrübe Lösungen.

Um etwa beigemengte Pflanzenschleime nachzuweisen, könnte man den Versuch machen, diese durch Auskochen des Filtrerrückstandes mit Wasser nach der Zerlegung der Bleifällung mit Essigsäure und deren Abtropfen, so weit als möglich in Lösung zu bringen, die Flüssigkeit zu kolieren und das Kolat aufs neue mit Bleiessig zu fällen, worauf der etwa eintretende, dem Pflanzenschleime entsprechende Niederschlag wie sonst zu behandeln wäre.

Zweckentsprechender ist es jedoch von vornherein, eine Trennung von Pflanzenschleim und Caseinlösung zu versuchen. Die Fällung mit der ca. zehnfachen Menge Alkohols in der ursprünglichen Flüssigkeit führt in der Regel zu einer nahezu völlig kolierbaren Abscheidung des Pflanzenschleimes etc., während in der stark getrüben Fällflüssigkeit das Casein suspendiert bleibt. Nach der Trennung des erhaltenen Niederschlages fällt man das Casein durch Zusatz von Chlorammonium und mehrstündiges Stehenlassen. In dem durch Alkohol gewonnenen Niederschlage prüft man auf Pflanzenschleime, in der mit Chlorammonium erhaltenen zweiten Abscheidung würde dann der Gegenwart der in heißem Wasser löslichen Eiweißverbindungen unter Vernachlässigung des Pflanzenschleimnachweises Rechnung zu tragen sein. Die wässrige Lösung des Casein-niederschlages ergibt auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäure eine weiße flockige Abscheidung, welche abfiltriert und auf Albumin nach der Reaktion von Adamkiewicz oder nach Millon geprüft werden kann.

¹⁾ Schwächere oder stärkere Trübungen entstehen auf Zusatz von Bleiessig unter den obwaltenden Umständen fast immer.

²⁾ Bei Niederschlägen, welche langsam filtrieren, haben sich die Filter Nr. 251 oder 481 von Max Dreverhoff in Dresden bewährt. Ist die Flüssigkeit abgetropft, so überführt man den Rückstand auf ein dichtes Filter und zerlegt ihn da mit Essigsäure.

c) Die Prüfung auf Leim (Gelatine).

Man verwendet einen Teil der wässrigen Lösung des Alkoholniederschlags¹⁾. Nach Zusatz von Kochsalz bis zur Sättigung der Flüssigkeit und ein bis zwei Tropfen Essigsäure kocht man ein bis zwei Minuten, um etwaige kleine Anteile von Eiweißkörpern, welche sich in Lösung befinden könnten, zu koagulieren. Von Ausscheidungen wird abfiltriert.

Falls die Lösung schwach alkalisch reagieren sollte und in der Vorprüfung die Gegenwart von alkalilöslichen Eiweißsubstanzen festgestellt wurde, ist der Abscheidung von Casein oder Pflanzenkleber, die sich in kleinen Mengen in der wässrigen Lösung des mit Alkohol und Chlorammonium gefällten Niederschlages finden könnten, besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Man säuert schwach an, kocht auf und filtriert.

Zur Leimprüfung wird die von Eiweißkörpern befreite Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht und vorsichtig tropfenweise mit Fehlingscher Lösung versetzt, bis die Flüssigkeit eben blau erscheint. Man schüttelt um und erwärmt gelinde. Eine Violettfärbung der Lösung, welche sofort, oft auch erst nach einigem Stehen eintreten kann, ist beweisend für Leim oder Gelatine. Die Reaktion läßt sich statt mit Fehlingscher Lösung auch mit ein bis zwei Tropfen einer etwa 10 % igen Kupfersulfatlösung ausführen, jedoch erhält man in diesem Falle leicht flockige blaue Abscheidungen, welche die Reaktion etwas beeinträchtigen können. Ein Überschuß sowohl von Fehlingscher Lösung, wie auch von Kupfersulfat ist zu vermeiden, da eine stark tiefblaue Färbung die Biuretreaktion verdecken kann oder bei Verwendung von Kupfersulfatlösung Abscheidungen von Kupferoxydhydrat, beim Erwärmen schwarz werdend, das Erkennen der Leimreaktion unnötig erschweren.

Bei Flüssigkeiten, welche stark reduzierende Substanzen enthalten, z. B. bei Gegenwart von Achroodextrin (siehe unten S. 152) oder Anteilen von Sulfitcelluloseablaugen darf nur ganz gelinde erwärmt werden, um die Abscheidung von Kupferoxydul zu vermeiden, welche die Reaktion verdeckt. Eventuell läßt man bei gewöhnlicher Temperatur stehen, der Farbumschlag macht sich dann in der Regel nach und nach bemerkbar.

Stets ist es empfehlenswert die entsprechenden Lösungen vor Ausführung der Biuretreaktion möglichst zu konzentrieren, da es sich oft um sehr kleine Leimmengen handeln kann, die in verdünnten Flüssigkeiten übersehen werden könnten. Lösungen, welche größere Mengen von Metallsalzen enthalten, bedürfen eines kräftigen Überschusses von Natronlauge, um die Biuretreaktion hervortreten zu lassen.

Zu einem anderen Teile der von Eiweißkörpern befreiten neutralen Lösung des Alkoholniederschlages gibt man Tanninlösung im Überschuß.

¹⁾ Eventuell kann für diesen Zweck auch die ursprüngliche, genügend konzentrierte Lösung herangezogen und in gleicher Weise behandelt werden.

Leim erzeugt damit eine Trübung oder Fällung. Diese Reaktion kann jedoch nur dann als Leimreaktion betrachtet werden, wenn auch die Biuretreaktion dafür spricht und Stärke nicht zugegen ist, denn auch durch diese wird bekanntlich eine ähnliche Fällung veranlaßt und ebenso sind Pflanzenschleime unter Umständen ebenfalls imstande, Trübungen oder auch starke Abscheidungen zu bewerkstelligen. Letztere pflegen sich jedoch auf Zusatz verdünnter Säuren meist noch zu verstärken, während die Gerbsäure-Leimfällung eher die Neigung besitzt, sich in verdünnter Salzsäure zu lösen.

Als typisch für Leim (Gelatine) können im Anschluß an die Biuretreaktion die durch Phosphorwolframsäure in eiweiß- und metallsalzfreien Lösungen eintretenden Fällungen angesehen werden.

Der zuweilen als Appreturmittel dienende Pflanzenleim, welcher aus dem Kleber von Getreidefrüchten (Roggen, Weizen) herstellbar und nicht mit den aus Stärkekleister bestehenden Präparaten gleichen aber unberechtigten Namens zu verwechseln ist, zeigt in chemischer Beziehung mit dem tierischen Leim große Ähnlichkeit. Das Produkt wird in wässriger Lösung durch Tannin gleichfalls gefällt, man erhält wie beim Leim mit Aluminiumsulfat Trübungen bis Fällungen, mit Bleiessig tritt keine Veränderung ein. Sowohl der tierische wie der Pflanzenleim erzeugen in ihren wässrigen Lösungen mit konzentrierter Natronlauge einen flockigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen auflöst. Kocht man die Lösungen einige Zeit, so erhält man auf Zusatz von Bleiessig bei tierischem Leim einen weißen oder nur wenig grauen Niederschlag, während bei Pflanzenleim infolge des höheren Schwefelgehaltes ein deutlich grauer bis schwarzer Niederschlag erhalten wird. Auch die bei Handelspräparaten mit Millons Reagens eintretende Ausscheidung und Rotfärbung beim Erhitzen, die dem Albumincharakter entspricht, kann mit als typisch für Pflanzenleim gelten, obwohl diese Reaktion für tierische Leime nicht als völlig ausgeschlossen zu betrachten ist.

Zur Unterscheidung von tierischem Leim und von Pflanzenleim kann man ferner die nötigenfalls unter Zusatz einer Spur Natronlauge in der Wärme bewerkstelligte Lösung, unter Schütteln mit einigen Grammen Chlornatrium oder Magnesiumsulfat versetzen. Bei tierischem Leim bleibt die Lösung klar, während bei Anwesenheit von Pflanzenleim ein voluminöser, gallertartiger Niederschlag abgeschieden wird¹⁾.

d) Prüfung auf Achroodextrin und Diastase.

Der Nachweis von Achroodextrin kommt praktisch fast nur in solchen Lösungen in Frage, welche auffallend große Mengen von Glykose enthalten, die unter der Einwirkung von Säuren, eventuell auch von Malz auf Stärke entstanden sind und als Nebenprodukt die Bildung von Achroodextrin zeitigten.

¹⁾ Vergl. Evers Chemiker-Zeitung 1899, 31, 333. Über Pflanzenleim siehe auch Adolf Mayer, J. Landwirt, 46, 65—70.

Solche Flüssigkeiten enthalten dann meistens gleichzeitig erhebliche Anteile von Magnesiumsalzen, da sie für schwere Füllappreturen bestimmt sind. Zuweilen sind solche Präparate reich an Diastase und haben eben ihres stärkelösenden Fermentes halber ein in dieser Richtung liegendes Anwendungsgebiet.

Außer einer starken Reduktion mit Fehlingscher Lösung, einer voluminösen weißen, oft zähe klebrigen, oder manchmal bei gleichzeitiger Anwesenheit von sehr viel Salzen fast krystallin aussehenden Fällung, finden sich in der Vorprüfung gewöhnlich keine Hinweise. Ab und zu tritt noch durch Jod färbbares Dextrin oder auch Leim zu den Bestandteilen einer solchen Appreturmischung hinzu.

Hauptkennzeichen für die Gegenwart von Achroodextrin ist das Auftreten eines weißen voluminösen Niederschlages in stark zuckerhaltigen Lösungen, welcher eine stark reduzierende Wirkung auf Fehlingsche Lösung ausübt. Ein Teil der wässrigen Lösung des Alkoholniederschlages wird in dieser Richtung geprüft. Häufig verhält sich die Lösung einer solchen alkoholischen Fällung gegen andere Reagentien total indifferent, und gerade dieser Umstand kann mit als Charakteristikum dienen.

Der durch Alkohol entstandene schneeweiße Niederschlag, der sich bei längerem Stehen unter der alkoholischen Flüssigkeit zuweilen am Boden festhaftend im Aussehen ändert, indem er eine durchsichtige Beschaffenheit annimmt, löst sich mit Leichtigkeit völlig klar in Wasser. Von Glykose unterscheidet sich das Achroodextrin durch seine Fällbarkeit mit Alkohol, obwohl der Alkoholfällung meistens Anteile von Zucker anhaften, welche in den meist konzentrierten Flüssigkeiten mechanisch mit niedergefallen werden. Der Unterschied zwischen Dextrin und Achroodextrin liegt in dem Nichteintreten der bekannten Jodreaktion bei dem letztgenannten.

Zum Nachweis von Diastase in stark zuckerhaltigen Flüssigkeiten verwendet man wieder einen Teil des Alkoholniederschlages, eventuell auch der ursprünglichen Lösung. Einen kleinen Anteil prüft man zu nächst im Reagensglase auf den Eintritt der Biuretreaktion, eventuell mit Millons Reagens auf Albuminkörper, zu welchen die Diastase gerechnet werden kann. Für die folgende Probe darf der Alkoholniederschlag nur bei einer 30—40° C nicht übersteigenden Temperatur in Wasser gelöst werden. Von dieser Flüssigkeit gibt man einige Kubikcentimeter zu einer Lösung von einigen Körnchen Guajakharz in wenig Alkohol, der man alsdann etwas Wasserstoffsperoxyd hinzufügt und soviel Alkohol, daß die entstandene Trübung eben wieder verschwindet. Der Eintritt einer sofortigen Blaufärbung durch Wasserstoffsperoxyd weist auf Diastase hin.

Den Rest der bei relativ niedriger Temperatur erhaltenen Lösung oder einen Teil der ursprünglichen Lösung wird man zu Verzuckerungsversuchen mit Stärke verwenden, indem man sich ca. 0,2—0,4 % ige Stärke-

lösungen herstellt, davon Proben, welche die Jodreaktion zeigen, in Reagensgläschen füllt, in ca. 50—60° C warmes Wasser einstellt, dann mit kleinen Mengen der vermutlich Diastase enthaltenden Lösung versetzt und beobachtet, ob die Jodreaktion nach 20—30 Minuten nahezu oder vollständig verschwunden ist, eine Erscheinung, welche, falls sie eintritt, der Verzuckerung der Stärke unter dem Einfluß des Diastasefermentes zuzuschreiben wäre.

e) Prüfung auf Pflanzengummi.

In genügend konzentrierten Lösungen pflegen sich durch Alkohol entstehende Fällungen von Pflanzengummi, namentlich nach Zusatz von Chlorammonium als zähe, dickflüssige Massen von klebender Beschaffenheit und grauem Aussehen niederzuschlagen.

Die in der Wärme bewirkte wässrige Lösung des Alkoholniederschlages läßt man erkalten und versetzt einen Teil derselben mit Bleiessig. In konzentrierten Pflanzengummilösungen entsteht zunächst eine Fällung, die sich im Überschusse des Fällungsmittels allmählich unter Hinterlassung einer schwachen Trübung wieder nahezu vollständig auflöst. Jodreaktion tritt nicht ein, Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.

Von Gummi arabicum unterscheidet sich der sog. Pflanzengummi durch die Nichtfällbarkeit durch Bleiessig und ferner durch das Nichteintreten der Guajakol-Wasserstoffsperoxydreaktion. Im Gegensatz zu Achroodextrin, welches aus konzentrierten Lösungen zuweilen ebenfalls als klebender festhaftender Niederschlag mit Alkohol fallen könnte, reduziert Pflanzengummi Fehlingsche Lösung nicht¹⁾.

f) Nachweis der Gegenwart von Sulfitcelluloseablaugen.

Die wässrige Lösung des Alkoholniederschlages wirkt auf Fehlingsche Lösung stark reduzierend. In dieser Hinsicht besteht also eine große Übereinstimmung mit dem Verhalten von Achroodextrin. Auch die oft klebende Beschaffenheit des Alkoholniederschlages könnte in dieser Richtung zu Verwechslungen führen. Im Gegensatze dazu steht indessen das Verhalten zu Millons Reagens, welches sofort eine Rotfärbung bewirkt, die beim Stehen oder Erwärmen sehr bald schmutzig violett wird. Bei Eiweißkörpern bleibt die Rötung der koagulierten Partikelchen und ebenso bei Gummi Tragasol die Rötung der Lösung bestehen. Auch Chlorkalklösung bewirkt Rotfärbung in den Sulfitlaugen.

Dieselben Reaktionen, sogar meist in ausgesprochenerer Weise, beobachtet man in der von Alkohol befreiten Lösung von Gruppe I. Auch erhält man dort stets mit Phenylhydrazinchlorhydrat ein Hydrazon wie bei Glykose.

¹⁾ Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß je nach der Herkunft und Herstellungsweise der Handelspräparate Abweichungen im Verhalten hervortreten.

Versetzt man einen Teil der wässrigen Lösung des Alkoholniederschlags mit etwas Phosphormolybdänsäurelösung, so erhält man im ersten Augenblick eine dunkelbraunrote Färbung, die nach wenigen Minuten in dunkelgrün umschlägt, ohne Eintritt einer Trübung oder Fällung.

Sulfitcelluloseablaugen erleiden durch Bleiessig Fällungen von flockiger, bräunlichgelber aber nicht gelatinöser Beschaffenheit. Auf dem Filter gesammelt und mit 50 %iger Essigsäure übergossen, erhält man meist ein trübes Filtrat und wenig Filtrerrückstand, falls die Bleifällung sofort ohne angetrocknet zu sein auf dem Filter mit Essigsäure behandelt wurde. Ein etwaiger Filtrerrückstand unterscheidet sich schon äußerlich von Pflanzenschleimaufquellungen. Beim Kochen mit Wasser tritt fast keine Lösung ein. Mit Millons Reagens entsteht in der Kälte die bekannte Rotfärbung, die beim Erwärmen schmutzig violett wird.

Eine Prüfung auf Pflanzenschleim neben Sulfitcelluloseablaugen dürfte praktisch ohne Interesse sein.

2. Die Untersuchung des in Wasser unlöslichen Teiles des Alkoholniederschlags.

Es können sich hier noch vorfinden koaguliertes Eiweiß und Reste von Stärke, wenn letztere in der Vorprüfung oder in der wässrigen Lösung des Alkoholniederschlags nachgewiesen wurde, Gewebereste von Pflanzenschleimen und in seltenen Fällen Metallseifen.

Man spült den Niederschlag vom Filter bzw. Koliertuch mit destilliertem Wasser in ein Schälchen, oder entfernt ihn, falls die Menge genügt, mechanisch durch Abkratzen mit einem Hornspatel oder einem Glasstabe, nachdem man das Filter auf einer Glasplatte ausgebreitet hat.

Zur Prüfung auf Eiweißkörper gibt man einen in Wasser suspendierten Teil des Filtrerrückstandes in ein Reagensgläschen und führt die Biuretprobe mit etwas Fehlingscher Lösung und Natronlauge aus. Eine andere Probe kocht man mit Millons Reagens. Tritt hierbei eine gelbliche Färbung der einzelnen Partikelchen ein, welche allmählich in rosa übergeht, so spricht diese Erscheinung für Eiweiß.

Außerdem setzt man einem Gemisch aus 1 Volum konzentrierter Schwefelsäure und 2 Volum Eisessig etwas von dem Niederschlag hinzu, nachdem man denselben von Wasser möglichst befreit hat. Die Flüssigkeit wird bei Anwesenheit von Eiweiß bei Zimmertemperatur langsam, schneller beim gelinden Erwärmen rotviolett. Leim gibt zum Unterschiede von Eiweiß diese Reaktion nicht. Ihr Eintritt ist daher für die Feststellung des letzteren von Wichtigkeit, falls bei ungenügendem Auswaschen des in Wasser unlöslichen Filtrerrückstandes Spuren von Leim zurückgeblieben sein sollten, welche zur Biuretfärbung führten.

Erhitzt man Teilchen des Niederschlags mit starker Salpetersäure zum Sieden, so bilden sich bei Gegenwart von Eiweiß gelbe Flöckchen.

Der Nachweis von Eiweißkörpern läßt sich, wie aus den Vorprüfungen hervorgeht, auch direkt mit einer zu untersuchenden Lösung vornehmen, ohne daß man erst die Fällung mit Alkohol ausführt. Zu diesem Zwecke wird die Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit ganz wenig Essigsäure oder etwas Salpetersäure zum Sieden erhitzt. Erhält man dabei flockige Ausscheidungen, welche auf Albuminkörper hindeuten, so können dieselben zu den obigen Reaktionen herangezogen werden¹⁾.

Um etwaige Überreste von Stärke, welche dem Filtrerrückstande noch beigemischt sein können, zu erkennen, setzt man einer mit Wasser angeschüttelten Probe einige Tropfen Jodlösung zu und beobachtet die Wirkung. Es kann sich bei dieser Prüfungsmethode nur noch darum handeln, einen etwaigen auf dem Filter zurückgebliebenen Rückstand, welcher keine Eiweißreaktionen ergab, zu identifizieren. Die Prüfung aus Metallseifen erfolgt in der bereits angegebenen Weise (siehe S. 111).

Allgemeine Angaben zur näheren Untersuchung von Fetten und Ölen, Fettsäuren, Wachs, Paraffin, Mineralölen, Harzen, Pech, Asphalt, Teer, Kautschuk.

Gruppe III.

1. Aus Seifen abgeschiedene Fettsäuren, eventuell Harzsäuren.

a) Es kommen nur Fettsäuren in Betracht, auf Harz ist nicht Rücksicht zu nehmen.

Von festen und halbfesten Fettsäuren bestimmt man Schmelz- und Erstarrungspunkt, von flüssigen ebenso Erstarrungs- und Schmelzpunkt. Eventuell sind Verseifungs-, bezw. Neutralisationszahl, Jod- und Acetylzahl zu bestimmen.

b) Außer Fettsäuren sind gleichzeitig Harzsäuren (Fichtenharz, Colophonium) zu berücksichtigen.

Man behandelt das Fettsäure-Harzgemenge in der Wärme mit 80 % igem Alkohol bis sich alles soweit als möglich gelöst hat und fällt sodann mit einer alkoholischen Chlorcalciumlösung, welche 1 Teil Chlorcalcium auf 15 Teile 80 % igen Alkohol enthält, unter Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion. Nach dem Erkalten wird filtriert, den Rückstand, welcher fettsauren Kalk, besonders die Kalksalze der festen Fettsäuren (Stearinsäure und Palmitinsäure), weniger dasjenige

¹⁾ Die ursprüngliche Lösung wird man stets für die Beurteilung der Natur der Eiweißkörper nötig haben. Lösungen von Casein oder Pflanzenkleber werden fast immer eine schwache oder starke alkalische Reaktion aufweisen. Dieselben werden durch Kochen nicht koaguliert, wohl aber durch vorsichtigen Zusatz von verdünnten Mineralsäuren unter Abscheidung von Eiweißkörpern zersetzt. Auch durch Alkohol wird die alkalische Casein- beziehungsweise Kleberlösung gefällt, der Niederschlag ist indessen in heißem Wasser löslich.

etwaiger Ölsäure enthält, wäscht man mit 80 %igem Alkohol nach. Im Filtrate befinden sich nun harzsaure Kalk und ölsaurer Kalk, falls Ölsäure im Gemische war. Nach dem Ansäuern des Filtrats mit verdünnter Salzsäure und Erwärmen scheidet sich Harz als weiche klebrige, deutlich erkennbar harzartige Masse ab, während der größere Teil der Ölsäure in der Flüssigkeit suspendiert bleibt, wodurch diese ein milchiges Aussehen erhält. Letzteres ist weniger der Fall wenn nur Harzabscheidung stattfand. Das Harz-Ölsäuregemisch, oder die Harzausscheidung kann durch Ausschütteln mit Äther in Lösung gebracht, das Lösungsmittel verdunstet und mit dem Rückstand die Liebermann - Storchsche Reaktion (siehe Vorprüfungen S. 116) zum Nachweis von Harz wiederholt werden. Den oben erwähnten Filtrerrückstand, welcher aus Kalksalzen der Palmitin- und Stearinsäure bestehen kann, suspendiert man in Wasser, zersetzt ihn mit Salzsäure, extrahiert die freie Fettsäure mit Äther, isoliert sie daraus in reinem Zustande und nimmt Schmelz- und Erstarrungspunkte.

Zur möglichst vollständigen Trennung der Harze von Fettsäuren, so daß man das aus einer Seife abgeschiedene Fettsäuregemisch in seiner Gesamtheit auf Schmelz- und Erstarrungspunkt etc. untersuchen kann, eignet sich folgende Methode, welche im wesentlichen mit der quantitativen Untersuchung eines Harzfettsäuregemenges nach Barfoed übereinstimmt. Danach wird eine Probe auf dem siedenden Wasserbade in verdünnter Natronlauge und zwar mit einer Mischung von 1 Teil Natronlauge (spez. Gewicht 1,1) auf 6 Teile Wasser, ohne daß man einen unnötigen Überschuß verwendet, gelöst, bis zur völligen Trockne eingedampft, der Rückstand fein gepulvert und im Luftbade bei 100° einen Tag lang getrocknet. Alsdann bringt man das Pulver noch warm in eine gut ausgetrocknete Glasstöpselflasche, übergießt mit wasserfreiem Alkohol, etwa mit 10 ccm für ungefähr jedes Gramm des Pulvers, schließt mit dem Stöpsel, bindet diesen mit Bindfaden fest, umwickelt die Flasche mit einem Tuche und erhitzt dieselbe in ein Wasserbad eingehängt, möglichst unter Wasser einige Zeit lang auf 80°. Die Harzseife und ein Teil der Fettsäureseife lösen sich hierbei, letztere scheidet sich jedoch, sobald man nach dem Herausnehmen aus dem Bade abkühlen läßt, in Form einer Trübung wieder ab. Nun setzt man etwa das fünffache Volum von alkohol- und wasserfreiem Äther hinzu, wodurch die Abscheidung in Lösung gegangener Fettsäureseifen in Form eines voluminösen Niederschlages vollständig wird. Gut zugestopft bleibt nun das Ganze unter anfangs öfterem Durchschütteln ca. 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Ist Klärung eingetreten, so filtriert man ab, verdunstet das Filtrat zur Trockne, löst den Rückstand soweit als möglich in Wasser und zersetzt die Harzseife mit verdünnter Schwefelsäure. Die Abscheidung kann speziell auf Harz geprüft werden¹⁾.

¹⁾ Über Trennungen von Harz-Fettsäuregemischen siehe auch Benedikt-Ulzer, 5. Auflage, S. 244 ff.

Auf dem Filter befinden sich die Natronsalze der Fettsäuren, welche man in Wasser gelöst gleichfalls mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die wieder mit Hilfe von Äther oder Petroläther getrennten, in geeigneter Weise von Schwefelsäure und Feuchtigkeit befreiten Fettsäuren sind nach den vorstehend angegebenen Methoden (Schmelzpunkt oder Erstarrungspunkt, Neutralisations-, Jodzahl, spez. Gewicht, Löslichkeit etc.) näher zu bestimmen.

2. Es liegen Fette, Öle, fettähnliche Körper (Wachs, Paraffin, Mineralöle, Harzöle), harzartige Substanzen vor.

Die Ausführung einer genaueren Untersuchung ist wesentlich abhängig von der zur Verfügung stehenden Quantität. Bei ganz unbedeutenden Rückständen, wie sie z. B. häufig nach dem Verdunsten ätherischer Auszüge von Gewebestücken erhalten werden, wird man sich, falls von dem Untersuchungsmaterial nichts mehr zu beschaffen ist, mit einer Prüfung auf Verseifbarkeit oder Unverseifbarkeit eines flüssigen oder festen hierher gehörigen Körpers, überhaupt mit den Ergebnissen der Vorprüfung begnügen müssen. Hat man z. B. kleine Fettanteile nach dem Verdunsten des ätherischen Lösungsmittels als Rückstand in einem Porzellanschälchen erhalten, und ist derselbe fest oder halbfest, so wird man zunächst ein Kapillarröhrchen für die Schmelzpunktsbestimmung beschicken und den Rest für eine Verseifungsprobe in folgender Weise verwerten. Man übergießt mit 20—30 ccm Alkohol, erwärmt auf dem Wasserbade, rührt um und überführt in ein kleines Erlenmeyerkölbchen von ca. 100 ccm Inhalt, spült mit etwas Alkohol nach und versetzt schließlich mit 1 g Ätzkali, welches vorher in 1—2 ccm Wasser gelöst wurde. Das Ganze wird auf dem Wasserbade am Rückflußkühler oder am Steigrohr eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt und alsdann in ein Becherglas, welches 200—300 ccm destilliertes Wasser enthält, eingegossen. Bleibt die Flüssigkeit klar, so liegen nur verseifbare Anteile vor. In diesem Falle wird man durch Zusatz von Mineralsäure bis zur sauren Reaktion eine mehr oder weniger starke Trübung durch Ausscheidung der Fettsäuren bewerkstelligen können.

Ergibt sich jedoch beim Eingießen in das destillierte Wasser eine deutliche Trübung, so ist mit unverseifbaren Anteilen zu rechnen, falls der Verseifungsversuch regelrecht durchgeführt wurde. Man verjagt alsdann den Alkohol nach Überführung der Flüssigkeit in eine Schale, durch Erhitzen auf dem Wasserbade, bringt die abgekühlte Flüssigkeit auf einen Scheidetrichter und schüttelt mit Petroläther tüchtig durch. Unverseifte Anteile lösen sich auf. Nach einigem Stehen trennt man die wässrige Schicht von der darüberliegenden Petrolätherschicht, verjagt die kleinen noch darin enthaltenen Anteile von Petroläther durch Erwärmen auf dem Dampfbad und säuert die abgekühlte Flüssigkeit

mit verdünnter Schwefelsäure an. Tritt alsdann eine Trübung auf, so sind auf alle Fälle verseifbare Anteile zugegen gewesen. Wenn die Trennung von wässriger und ätherischer Schicht auf Schwierigkeiten stößt, läßt sich die Scheidung beider Zonen durch Zusatz von etwas Glycerin erleichtern. — Kleine Rückstände von bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Fetten würden in gleicher Weise zu behandeln und wenn möglich auf ihren Erstarrungspunkt zu prüfen sein.

Durch Verdunstung des mit destilliertem Wasser gewaschenen Petrolätherauszuges erhält man die unverseifbaren Anteile.

Ist ein zu näherer Untersuchung und Bestimmung ausreichendes Quantum des Fettkörpers etc. vorhanden, so nimmt man damit die nachfolgenden Prüfungen vor:

a) Bei Zimmertemperatur flüssige Körper, Öle.

a) *Unverseifbare Anteile sind nicht gefunden, freie Fettsäuren sind in erheblicher Menge nicht zugegen, es liegt also ein fettes Öl vor*¹⁾: Mit einem Teile prüft man das Verhalten bei der Lösung in absolutem Alkohol und in Eisessig (siehe S. 42). Eine weitere Probe benutzt man zur Feststellung des Erstarrungspunktes und führt außerdem eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes aus. Schließlich verseift man den Rest des Öles, scheidet die Fettsäuren in reinem Zustande ab und prüft deren Erstarrungs- und Schmelzpunkt. Außerdem können Jodzahl, Verseifungszahl event. die Acetylzahl sowie die Elaidinprobe gute Dienste leisten. Bezüglich qualitativer Reaktionen sei auf die Vorprüfungen (Seite 116 ff.) verwiesen.

β) *Unverseifbare Bestandteile sind nicht zugegen, jedoch ist die Gegenwart von Sulfoleat oder von Seifen nachgewiesen*: Es wird sich in der größten Zahl der Fälle um sulfuriertes Rizinusöl, seltener um Schwefelsäureverbindungen der Ölsäure, Oxystearinschwefelsäure, handeln. Man kocht, wie bei der Vorprüfung, ein nicht zu kleines Quantum mit ca. 20—25 % iger Salzsäure am Rückflußkühler, bis sich Fett und Wasser klar geschieden haben, filtriert durch ein genäßtes Filter, wäscht die Fettsäure mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion aus, trocknet dieselben und prüft mit Hilfe der Acetyl-, Jodzahl etc. (Nähere Untersuchung von Sulfoleaten siehe Türkischrotöl-analyse Benedikt-Ulzer, Seite 363, 5. Aufl.)

Bei klaren oder nahezu klaren, nicht sulfoleathaltigen, jedoch Seifen enthaltenden Ölen, einerlei ob unverseifbare Bestandteile nachgewiesen sind oder nicht, läßt sich eine Trennung von Seife meist so bewerkstelligen, daß man das Öl, welches sich ganz oder teilweise in Petroläther löst, damit auf dem Scheidetrichter durchschüttelt und mit nicht zu viel destilliertem Wasser vorsichtig versetzt. Der Scheide-

¹⁾ Zur Unterscheidung von trocknenden und nicht trocknenden Ölen kann die Maumenésche Probe Verwendung finden. (Siehe Benedikt-Ulzer, 5. Auflage, S. 617.)

trichter wird mehrmals umgeschwenkt, nicht durchgeschüttelt, um die Bildung einer Emulsion zu verhindern, die sich nur sehr schwer unter Abscheidung des Petroläthers trennen würde. Sobald sich die wässrige und ätherische Schicht genügend geschieden haben, was man durch Alkoholzusatz begünstigen kann, trennt man, zerlegt die wässrige Seifenlösung mit Salzsäure und untersucht die abgeschiedenen Fettsäuren nach ihrer völligen Isolierung nach Gruppe III, 1. a oder b (Seite 156). Die Petrolätherlösung wird noch einige Male mit destilliertem Wasser vorsichtig in gleicher Weise behandelt, bis sie keine nennenswerten Bestandteile von Seife mehr abgibt, filtriert, der Petroläther verdunstet und der Rückstand je nach den Ergebnissen der Vorprüfung nach Gruppe III weiter untersucht.

In solchen Fällen, in welchen sich durch Erhitzen auf dem Wasserbade Verdickungen seifenhaltiger Ölprodukte bis zur Konsistenz einer Paste erreichen lassen, kann die Extraktion mit Petroläther auch im Soxhletapparate vorgenommen werden. Der Petrolätherauszug ist mit destilliertem Wasser zu waschen, der Rückstand in destilliertem Wasser zu lösen.

γ) Unverseifbare Bestandteile sind nicht zugegen, jedoch freie Fettsäuren in erheblicher Menge nachgewiesen: Zwei Möglichkeiten sind alsdann zu berücksichtigen. Entweder besteht der ölförmige Körper nur aus freien Fettsäuren, oder es sind außer diesen gleichzeitig auch Neutralfette zugegen ¹⁾. Um Neutralfette neben freien Fettsäuren nachzuweisen, verfährt man nach Geitel folgendermaßen: 2 g der Fettsäuren löst man in 15 ccm heißem Alkohol und versetzt mit 15 ccm Ammoniak. Bei einigermaßen erheblichen Mengen von Neutralfett trübt sich die Mischung. Ist die Ammoniakseifenlösung klar, so schichtet man sehr vorsichtig Methylalkohol darauf. Bei Spuren von Neutralfett entsteht noch eine Trübung in Form eines Ringes an der Berührungsstelle. Bei Palmöl und dunkelgefärbten Ölen ist der letzte Teil der Probe nicht ausführbar, indem der Ring nicht zur Erscheinung kommt. Liegen den Ergebnissen dieser Reaktion nach nur freie Fettsäuren vor, so wird direkt zur Bestimmung des Erstarrungs- und Schmelzpunktes geschritten. Die Gegenwart erheblicher Mengen freier Fettsäuren läßt sich, worauf schon in der Vorprüfung hingewiesen wurde, durch das Vorhandensein einer hohen Säurezahl feststellen. Ergeben Säurezahl und Verseifungszahl das gleiche Resultat, so sind nur freie Fettsäuren zugegen.

Zur Trennung der Fettsäuren von Neutralfett, um jeden Teil für sich einer näheren Prüfung zu unterwerfen, bringt man etwa 10 g des Öles in einen Mörser, zerreibt mit ca. 5 g entwässertem Natriumkarbonat und erwärmt unter häufigem Umschütteln eine Stunde lang auf dem Wasserbade. Nachdem man soviel gepulverten Bimsstein zu-

¹⁾ Spuren von freien Fettsäuren sind als normale Bestandteile in jedem Fette enthalten, kommen also hier nicht in Betracht.

gemischt hat, daß eine lose Paste entstanden ist, zieht man mit Petroläther am Rückflußkühler in einem Köhlbehen, besser in einem Soxhlet'schen Extraktionsapparat aus. Neutralfett geht in Lösung und kann nach der Verdunstung des Petroläthers als solches isoliert und näher untersucht werden (siehe unter *a*, Seite 159). Übrigens ist es empfehlenswert, den Petrolätherauszug vor der Verdunstung des Lösungsmittels nochmals mit Wasser durchzuschütteln, um kleine Anteile von Seifen, welche stets mit dem Fett gelöst werden, zu entfernen.

Den Bimssteinrückstand, welcher die aus den freien Fettsäuren bei der Behandlung mit Natriumkarbonat hervorgegangenen Seifen enthält, zieht man mit Wasser oder mit verdünntem Alkohol in der Wärme aus und zersetzt mit verdünnter Schwefelsäure. Die abgeschiedenen Fettsäuren sind die ursprünglich in freiem Zustande vorhandenen. Sie sind mit Hilfe von Äther oder Petroläther zu trennen, zu reinigen und nach den üblichen Methoden näher zu bestimmen.

In einfacherer Weise kommt man folgendermaßen zum Ziele. Man versetzt ein nicht zu kleines Quantum des betreffenden Fettkörpers mit Alkohol und erhitzt auf dem Wasserbade, gibt etwas Phenolphthalein hinzu und läßt bis zur beginnenden Rötung $\frac{n}{10}$ Natronlauge aus der

Bürette zufließen. Nebenbei findet man die Säurezahl des Fettes (siehe Seite 50). Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, wird mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und auf dem Schütteltrichter mit Petroläther extrahiert. Nach der Trennung der wässerigen Flüssigkeit von der Ätherschicht behandelt man zur näheren Untersuchung von Fettsäuren und Neutralfett in derselben Weise, wie dies bei der Schilderung der zuletzt angegebenen Methode vorgeführt wurde. Der Petroläther enthält das Neutralfett, die wässerige Lösung die Natronsalze der Fettsäuren.

d) Unverseifbare Bestandteile sind zugegen, Harzreaktion ist in der Vorprüfung nicht eingetreten. Zur Entscheidung, ob gleichzeitig noch verseifbare Anteile, fette Öle vorhanden sind, verfährt man nach Lux ¹⁾ in folgender Weise:

Zunächst erhitzt man eine Probe von etwa 5 ccm in einem Reagensglase mit einem Stückchen Ätznatron über der Flamme bis zum Sieden und erhält darin 1—2 Minuten. Bei Gegenwart von beträchtlichen Mengen fetten Öles, 10 % und mehr, entsteht ein brenzlicher Geruch und die Flüssigkeit erstarrt meist bei geringer Abkühlung. Tritt diese Erscheinung nicht ein, so verfährt man, um etwaige geringe Bestandteile, von etwa 2 % an, nachzuweisen, noch folgendermaßen:

Zwei mittelgroße Bechergläser, von welchen das eine sich derart in das andere schieben läßt, daß die beiden Böden etwa 1—2 cm voneinander entfernt sind, werden als Paraffinbäder benutzt. Zu diesem

¹⁾ Die Methode eignet sich namentlich zum Nachweis kleiner Fettmengen in Mineralölen.

Zwecke füllt man in das weitere Glas so viel geschmolzenes Paraffin, daß dieses, sobald das zweite Glas eingesetzt ist, in dem zwischen den Seitenwandungen befindlichen engen Raume etwas über der halben Höhe steht. Auch das zweite Glas wird nun mit geschmolzenem Paraffin gefüllt, so daß inneres und äußeres Niveau ungefähr in gleicher Höhe befindlich sind. In dem so vorgerichteten Bade, welches auf einer konstanten Temperatur von 200—210° (Kontrolle durch ein eingelegtes Thermometer) erhalten wird, werden zwei Reagensgläser erhitzt, welche mit einigen Kubikcentimetern der Probe angefüllt sind. In das eine Gläschen bringt man einige Schnitzel von metallischem Natrium, in das andere eine kleine Stange von Ätznatron, welche noch etwa 1 cm hoch mit Öl bedeckt bleibt. Nach 15 Minuten nimmt man die Proben aus dem Bade, wischt die Gläser ab und läßt abkühlen. Sind auch nur 2 % fettes Öl vorhanden, so erstarrt der Inhalt in dem einen oder anderen Gläschen nach dem Erkalten, meist aber in beiden zu einer mehr oder minder zähen Gallerte, oder es entsteht ein Seifenschaum an der Oberfläche. Statt mit dieser Probe kann auch durch Feststellung der Verseifungszahl der erwünschte Aufschluß erlangt werden.

Ist auf diese Weise die Gegenwart von fettem Öl nachgewiesen, so muß zur näheren Untersuchung eine Trennung von den unverseifbaren Bestandteilen vorgenommen werden.

Um gleichzeitig auch etwaige erhebliche Anteile freier Fettsäuren von Neutralfetten und Mineralölen zu trennen, unterwirft man zunächst das Gemisch derselben Behandlung mit kohlen-saurem Natron, wie sie unter γ Seite 160—161 beschrieben wurde. Den Petrolätherauszug der Bimssteinpaste, welcher Neutralfette und unverseifbare Körper enthält, destilliert man zur Gewinnung derselben ab und trennt den Rückstand durch Verseifung. 10 g der Probe werden mit etwa 50 ccm Alkohol und 5 g Kaliumoxydhydrat, welches man vorher in ganz wenig Wasser gelöst hat, am Rückflußkühler auf dem Wasserbade unter 30—50 Minuten langem Kochen verseift. Alsdann setzt man 50 ccm Wasser hinzu, läßt kalt werden und schüttelt auf dem Schütteltrichter mit Petroläther aus. Nach der Trennung der beiden Schichten läßt man die untere ablaufen und wäscht den Petroläther, welcher die unverseifbaren Bestandteile enthält, mit destilliertem Wasser. Auch in folgender Weise kann man verfahren, um verseifbare und unverseifbare Bestandteile zu trennen: 10—20 g des Öles werden in einer Porzellanschale mit 50—100 ccm alkoholischer Natronlauge, welche 80 g Ätznatron im Liter enthält, bis zum Festwerden auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit 100—200 ccm heißem Wasser versetzt, um die Seife zu lösen. Das Ganze gießt man nach dem Erkalten in einen Scheidetrichter, spült mit etwas Wasser nach und schüttelt mit 60—100 ccm Petroläther tüchtig durch. Durch Zusatz von etwas Alkohol läßt sich die Trennung der Ätherschicht, welche die unverseifbaren Bestandteile (Mineralöle) enthält, von der wässrigen Seifen-

lösung wiederum bedeutend erleichtern. Sobald vollständige Scheidung eingetreten ist, läßt man die wässrige Flüssigkeit ablaufen, macht die Fettsäuren, welche dem Neutralfette entsprechen, durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure frei, reinigt sie in der üblichen Weise und unterwirft sie einer näheren Prüfung. Den Äther- oder Petroläther-Auszug schüttelt man zur Befreiung von kleinen Seifenanteilen ein- bis zweimal mit Wasser durch, trennt davon und verdunstet den Äther. Der hinterbleibende Rückstand besteht aus den unverseifbaren Anteilen, welche in dem Öle enthalten waren, Mineralölen. Nähere Untersuchung derselben siehe Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, sowie Holde, Untersuchung der Mineralöle und Fette 1910.

Im Falle unverseifbare Bestandteile zugegen sind und gleichzeitig Sulfooleate vorliegen, wird das Öl, wie unter β Seite 159—160 angegeben, zunächst mit verdünnter Salzsäure gekocht, der Fettrückstand auf genäßtem Filter gesammelt, ausgewaschen, sodann wie oben angegeben, mit alkoholischer Kalilauge verseift. Die aus der Seifenlösung abgetrennten Fettsäuren sind Gegenstand der Untersuchung.

ε) *Verseifbare Öle mit Harzgehalt.* Man erwärmt einen größeren Anteil des Öles mit einer wässrig-alkoholischen Sodalösung, welche 1 Teil Krystallsoda oder 0,37 calcinierte Soda in 3 Teilen Wasser vermischt mit 7 Teilen 30 % igem Alkohol enthält. (7 Teile 30 % igen Alkohol erhält man, wenn man 2 Volumen Alkohol von 93 % und 5 Volumen Wasser mischt.) Nur das Harz geht in Lösung, während Neutralfett unverändert bleibt. Man trennt beide Flüssigkeiten und zersetzt die alkoholisch wässrige Lösung mit Schwefelsäure zur Abscheidung des Harzes. Sind freie Fettsäuren vorhanden gewesen, so sind diese an Natron gebunden mit in Lösung gegangen und gleichzeitig mit dem Harze abgeschieden worden. Eine Trennung erreicht man, wenn nötig, nach 1, b Seite 156. Das unlöslich zurückgebliebene, von Harz befreite Öl wird wie bei a, a Seite 159 näher bestimmt.

ζ) *Unverseifbare Öle mit Harzgehalt.* (Unverseifbare Rückstände aus Ölgemischen mit Harzreaktion.) Es kann sich um ein Gemisch von Mineralöl mit Harzöl oder um Harzöl allein handeln. Auch Beimischungen von Teerölen sind möglich. Mineralöle und Harzöle sind meistens ausgezeichnet durch eine charakteristische Fluoreszenz, welche namentlich beim Schütteln mit dem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure deutlich zutage tritt, in manchen Fällen auch beim Verdünnen mit Äther. Das Fehlen der Fluoreszenz ist keineswegs ein Beweis für die Abwesenheit dieser Körper, da man das Fluoreszieren durch gewisse Zusätze, z. B. Nitronaphtalin, verdecken kann. (Über den Nachweis von Nitronaphtalin siehe Holde, Unters. der mineral. Öle und Fette, 3. Aufl., S. 177.) Die Gegenwart von Harzöl erkennt man nach Storch, wenn man 1—2 ccm des Öles mit 1 ccm Essigsäureanhydrid schüttelt, die Flüssigkeit sich wieder scheiden läßt, das Essigsäureanhydrid mit einer Pipette entfernt und dann einen

Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzugibt. Harzöl macht sich durch eine violettrote Färbung vorübergehend bemerkbar. Statt konzentrierter Schwefelsäure kann auch Schwefelsäure von 1,53 spez. Gewicht Verwendung finden.

Werden 10—12 Tropfen Harzöl mit 1 Tropfen wasserfreiem Zinnchlorid gemischt, so entsteht eine schöne Purpurfärbung (Renard). Zu demselben Zwecke kann man auch Zinnbromid (siehe Anhang) verwenden. Während Mineralöl bei der Elaidinprobe unverändert bleibt, zeigt Harzöl eine dunkelrote Farbe bei klarer Flüssigkeit. Harzöl löst sich außerdem in jedem Verhältnis in Aceton, während Mineralöle zur Lösung das mehrfache Volum bedürfen. Bei Gemischen von Mineralöl und Harzöl wird sich daher beim Übergießen mit dem gleichen Volum Aceton ein Teil lösen, während je nach der Quantität des zugesetzten Mineralöles ein größerer oder geringerer Rest ungelöst zurückbleibt. Das spezifische Gewicht beträgt bei Harzölen 0,97—1,00, bei Mineralölen (Mineralschmierölen) 0,840—0,930 bei 15° C gemessen. — Die Jodzahl beträgt bei Harzölen 43—48, bei Mineralölen liegt sie unter 6. Näheres siehe Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten, 5. Aufl., Seite 223 und Holde, Untersuchung der Schmiermittel, 3. Aufl.

Zur Unterscheidung von Teerölen und Mineralölen kann ebenfalls das spezifische Gewicht dienen, welches bei Teerölen über 1 liegt. Zum Nachweis der Teeröle läßt sich außerdem die Diazobenzolreaktion auf Phenole versuchen (Gräfe). Einen mit Hilfe von n-Natronlauge hergestellten Auszug des betreffenden Öles versetzt man nach vorausgegangener Filtration mit Diazobenzolchlorid. Dabei erhält man bei Gegenwart von phenolartigen, den Teerölen eigentümlichen Körpern eine Rosafärbung.

Die Diazobenzollösung bereitet man sich durch Diazotieren von salzsaurem, in Wasser gelöstem Anilin mit der molekularen Menge Natriumnitrit bei Gegenwart von Salzsäure unter Eiskühlung.¹⁾

In Mineralölen lassen sich Teeröle meist auch an der sehr starken Temperaturerhöhung erkennen, welche eintritt, wenn man gleiche Teile Öl und Salpetersäure von 1,45 spez. Gewicht mischt¹⁾.

Um Teeröle in Gemischen mit Harzölen und Mineralölen nachzuweisen, verfährt man nach Valenta folgendermaßen²⁾: Ein in halbe Kubikzentimeter geteilter, mit gutschließendem Stopfen versehener Glaszylinder von 100 ccm Inhalt wird mit einem bestimmten Quantum der Ölmischung beschickt, worauf man etwa die anderthalb bis zweifache Menge Dimethylsulfat hinzugibt. Nach einminutenlangem Schütteln läßt man solange bei Zimmertemperatur stehen, bis sich die Schichten klar getrennt haben. Aus dem Volum der unteren Schicht läßt sich dann feststellen, ob und wieviel des Öles durch das Dimethylsulfatgelöst wurde. Die verschwundene Menge entspricht dem Teeröl.

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie 18, 546.

²⁾ Chemiker-Zeitung 1906, 30, 266.

9) *Neutralfette, freie Fettsäuren, Mineralöle, Harz oder Harzöle, Teeröle*: 20—30 g des Gemisches werden durch Behandlung mit entwässelter Soda auf dem Wasserbade, wie unter γ Seite 160 beschrieben, von freien Fettsäuren befreit. Die mit Bimsstein hergestellte Paste wird sodann wie früher mit möglichst alkoholfreiem Äther oder Petroläther ausgezogen, wobei Neutralfette (fette Öle), sowie Mineralöle und die Hauptanteile der Harzöle etc. in Lösung gehen. Nach der Befreiung des Auszuges von Seifeanteilen durch Schütteln mit Wasser destilliert man den Äther ab und trennt verseifbare und unverseifbare Anteile nach δ Seite 161. Letztere unterliegen alsdann einer näheren Betrachtung nach ζ Seite 163. Die nach dem Ausziehen mit Äther zurückbleibende Bimssteinmasse, welche die Natronsalze der Fettsäuren und event. Harzseifen enthält, wird mit verdünntem Alkohol in der Wärme behandelt, in der vom Rückstand abfiltrierten Lösung Fettsäuren und Harze mit Schwefelsäure abgeschieden und das Gemisch nach I b, Seite 156, näher untersucht. Werden in dem unverseifbaren Anteile Harzöle nachgewiesen, so steht die Auffindung von harzartigen Substanzen nach der Zerlegung der Natronseifen mit Schwefelsäure meist damit in Zusammenhang, indem kleinere Anteile von Harzsäuren an die Soda abgegeben werden.

b) Bei gewöhnlicher Temperatur feste oder halbfeste Fette, Wachs, Paraffin.

a) *Unverseifbare Anteile sind nicht zugegen, erhebliche Mengen freier Fettsäuren fehlen: Neutralfette*. Zur Erkennung bestimmt man zunächst den Schmelz- und Erstarrungspunkt des Fettes selbst, sowie das spezifische Gewicht desselben, scheidet sodann die Fettsäuren in reinem Zustande nach Seite 38 ab, prüft wiederum den Schmelz- und Erstarrungspunkt und anschließend daran, falls dies noch erforderlich sein sollte, die Löslichkeitsverhältnisse der freien Fettsäuren in absolutem Alkohol. (Vergl. die entsprechenden Angaben auf Seite 42.)

β) *Unverseifbare Bestandteile sind nicht zugegen, wohl aber erhebliche Mengen freier Fettsäuren*: Zum Nachweise von Neutralfett neben freien Fettsäuren bedient man sich auch hier wieder der Probe nach Geitel (vgl. Seite 160,2 γ). Die Trennung erfolgt nötigenfalls nach der an dieser Stelle angegebenen Methode.

γ) *Unverseifbare Bestandteile sind zugegen, Harze nicht zu berücksichtigen*: Zur Trennung von Fetten unterwirft man einen größeren Anteil der Verseifung in alkoholischer Lösung (siehe Seite 162), extrahiert den unverseifbaren Rückstand mit Petroläther und prüft ihn durch Feststellung der Schmelz- und Erstarrungspunkte auf Paraffin¹⁾ und

¹⁾ Sollten die hier erhältlichen, unverseifbaren Rückstände flüssig sein, wie es bei der Untersuchung von halbfesten Fetten nicht selten der Fall ist, so prüft man am besten direkt weiter nach S. 169 ϵ , um Mineralöle von Wachsalkoholen zu trennen.

Wachsalkohole. In der Seifenlösung scheidet man die Fettsäuren durch verdünnte Schwefelsäure ab, reinigt sie und unterwirft sie ebenfalls einer näheren Prüfung.

Da feste Fette vorwiegend aus Glyceriden der Stearinsäure und Palmitinsäure zu bestehen pflegen, welche Seifen bilden, die sich beim Abkühlen der wässerigen Lösung trüben, wodurch das Ausschütteln der unverseifbaren Anteile mit Äther oder Petroläther erschwert wird, so verfährt man nach Allen und Thomson vorteilhaft folgendermaßen:

10 g der Substanz werden in einer Abdampfschale mit 50 ccm 8 % iger alkoholischer Natronlauge unter beständigem Umrühren bis zum beginnenden Schäumen schwach gekocht, mit 15 ccm Methylalkohol versetzt und bis zur Lösung der Seife weiter erhitzt. Unter Umrühren fügt man nun in kleinen Partien 5 g Natriumkarbonat und zuletzt 50—70 g geglähten reinen Sand oder auch Bimssteinpulver hinzu, trocknet 20 Minuten im Wasserbade und extrahiert im Soxhletapparate mit Petroläther. Die Neutralfette bleiben in Form von Seifen zurück und können durch Ausziehen des Rückstandes mit verdünntem Alkohol in Lösung gebracht und durch Abscheidung und Prüfung der Fettsäuren näher bestimmt werden, während die unverseifbaren Anteile sich im Petroläther lösen und nach der Verdunstung des Äthers näher zu prüfen sind.

Unter den unverseifbaren Bestandteilen könnte sich bei Gegenwart von Wollfett hier auch Cholesterin finden, welches eine der Harzreaktion ganz ähnliche Erscheinung bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure hervorruft. Während aber bei Cholesterin die rötlich braune Färbung nach ganz kurzer Zeit meist nach Grün umschlägt, geht die rotviolette Harzfärbung äußerst schnell in Braun über.

Zum Nachweis von Cholesterin löst man einen kleinen Teil des unverseifbaren Rückstandes in Chloroform und schüttelt mit dem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure durch. Sehr bald tritt eine purpurrote Färbung auf, die sich lange Zeit hindurch unverändert hält. Ab und zu begegnet man bei aus Fetten abgeschiedenen, unverseifbaren Rückständen bei dieser Probe zunächst einer Blaufärbung, die sehr bald in die Rotfärbung umschlägt und ihren Grund in der Gegenwart gewisser Farbstoffe hat, die als Lipochrome bezeichnet werden und in manchen Fetten, z. B. im Palmöl und im Lebertran vorkommen.

Zur Prüfung auf Cholesterin kann man einen kleinen Anteil ferner in Eisessig lösen, nicht zu wenig Acetylchlorid und ein Stückchen wasserfreies Chlorzink hinzugeben und alsdann erwärmen. Cholesterin gibt sich durch eine eosinrote Färbung zu erkennen, die nach mehrminutenlangem Kochen zunimmt. Statt dessen kann man auch zu etwas in einem trockenen Reagensgläschen geschmolzener Chloressigsäure eine Spur der zu charakterisierenden Probe hinzugeben. Man

erhält durch Cholesterin eine hellrosa bis dunkler rötlich werdende Färbung ¹⁾).

Der deutliche Nachweis von Cholesterin, bezw. Isocholesterin in relativ kleinen Anteilen von Fettkörpern dürfte bei der Prüfung von Appreturfetten einen deutlichen Hinweis auf die Verwendung von Wollfett bieten, wenn auch die übrigen Anzeichen dafür sprechen. Für Wollfett allein sind die Konsistenz des vorliegenden Fettkörpers vor der Verseifung, der Schmelzpunkt von 35,5—42° C, die relativ niedrige Jodzahl, weniger die unregelmäßige Verseifungszahl, sehr bezeichnend. Auch der charakteristische Geruch kann die Erkennung erleichtern. In Fettgemischen wird aber gerade der deutliche Nachweis von Cholesterin von Wichtigkeit sein. Auch da kann oft der meist noch gut erkennbare Wollfettgeruch gute Dienste leisten, ferner die Fähigkeit des Fettes verhältnismäßig große Wassermengen unter dauernder Emulgierung aufzunehmen. Auch das Verhalten von Petrolätherlösungen, welche viel Wollfett enthalten, beim Durchschütteln mit destilliertem Wasser in diesem, nachdem sich die beiden Schichten getrennt haben, wiederholt starke Trübungen zu veranlassen, ist eine auffallende, wenn auch nicht ganz sichere Erscheinung.

Um in einem unverseifbaren Rückstande die Wollfettalkohole (Cholesterin, Isocholesterin, Myrikyllalkohol) von unverseifbaren Kohlenwasserstoffen zu trennen, wird das Gemisch mit Essigsäureanhydrid ausgekocht, wobei die Kohlenwasserstoffe (Paraffine) unlöslich zurückbleiben.

Ist in einem Fettgemische Bienenwachs enthalten, so entstehen bei der Verseifungsprobe durch Verdünnen mit Wasser je nach der größeren oder kleineren Menge des Wachses stärkere oder schwächere Trübungen, ähnlich wie bei Gegenwart von Kohlenwasserstoffen (Mineralfetten). Solche Ausscheidungen sind zurückzuführen auf das Freiwerden des in Wasser unlöslichen Melissylalkohols, welcher verestert einen Bestandteil des Wachses ausmacht. Bei Verwendung von sehr viel Wasser kann allerdings die Flüssigkeit auch bei Bienenwachsgegenwart einen nahezu klaren Eindruck machen, da die unverseifbaren Anteile von dem in Lösung befindlichen palmitinsäuren und cerotinsäuren Kalium aufs feinste in Suspension gehalten werden. Gerade so verhalten sich Carnaubawachs und Walrat, ebenso auch Wollfett. Die anfangs oft nur mäßig getrüben, wässrig alkoholischen Flüssigkeiten erleiden zuweilen beim Stehen starke Abscheidungen, da die vorhandenen Seifen in kaltem Wasser schwer löslich sein können. Es bedarf also einer eingehenderen Untersuchung, um feststellen, ob der Rückstand aus dem obigen ätherischen Auszuge aus Wachsalkoholen, Paraffin allein, oder aus beiden gleichzeitig besteht. (Näheres siehe unter ε unten.)

¹⁾ Chemiker-Zeitung 1906, 30, 1041.

Sollte sich Melissylalkohol vorfinden, so sind die aus der Seife abgeschiedenen Fettsäuren des Neutralfettes vermischt mit denjenigen des Bienenwachses, ihr Verhalten bei den üblichen Prüfungsmethoden kann also nicht ohne weiteres maßgebend sein für die Erkennung des zugehörigen Neutralfettes. Ebenso liegen die Verhältnisse für die anderen Wachsorten. Immerhin lassen sich aus der Höhe des Schmelzpunktes, der Jodzahlen und Neutralisationszahlen annähernde Schlüsse ziehen, welche den Gesichtspunkten der Untersuchung entsprechend genügen werden.

δ) *Verseifbare Fette, Harz*: Die Trennung erfolgt wie bei verseifbaren Ölen (siehe Seite 163). Freie Fettsäuren, welche, falls in größeren Mengen vorhanden, zu berücksichtigen sind, werden wiederum gleichzeitig mit dem Harze vom Neutralfett getrennt und sind zur näheren Untersuchung zu isolieren. Vgl. Seite 156 b.

ε) *Wachsorten, Paraffine*: Auf die Möglichkeit der Gegenwart von Bienenwachs, Carnaubawachs, Walrat etc. wird man schon bei Beachtung der Erscheinungen, auf welche unter γ oben, Seite 167 hingewiesen wurde, aufmerksam geworden sein.

Um die Anwesenheit der genannten Körper, soweit sie sich nicht durch ihren Schmelzpunkt und ihre übrigen Eigenschaften erkennen lassen, in etwaigen Mischungen mit Fetten und Paraffinen festzustellen, ist es am besten, die Wachsalkohole zunächst zu isolieren und zu charakterisieren. Zu diesem Zwecke kann die alkoholische Verseifungsflüssigkeit, soweit die in Betracht kommenden unverseifbaren Anteile nach den vorausgehenden Angaben unter γ, Seite 166 nicht schon getrennt sind, in ein Porzellanschälchen überführt und auf dem Wasserbade völlig bis zur Trockne abgedampft werden, worauf man tunlichst zerteilt und im Soxhletapparat mit niedersiedendem Petroläther extrahiert. Dabei gehen die unverseifbaren Alkohole zugleich aber auch Paraffine in Lösung und lassen sich durch Verdunstung des Lösungsmittels isolieren, während die rückständige Seife durch Auskochen mit destilliertem Wasser gelöst und nach Abscheidung der Fettsäuren zur näheren Prüfung dienen kann. Die Alkohole des Bienenwachses schmelzen bei 75—76° C (reiner Melissylalkohol bei 88° C), der Cetylalkohol aus Walrat schmilzt bei 50° C, die Alkohole aus Carnaubawachs bei 85° C, Cerylalkohol aus chinesischem Wachs bei 79° C. Der Schmelzpunkt der Alkohole, bezw. unverseifbaren Rückstände des Wollfettes, liegt bei 33,5° C. Letztere zeigen die Jodzahl 26,4—36 und die oben bereits angeführten qualitativen Reaktionen des Cholesterins.

Speziell Carnaubawachs zeichnet sich als solches durch seine außerordentlich harte und spröde Beschaffenheit bei gewöhnlicher Temperatur aus, die es gestattet, den Körper zu zerreiben. Es ist bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge in der Siedehitze nur langsam, etwa bis zu 45 % verseifbar. Der Schmelzpunkt des Wachses ist bei 83—91° C liegend gefunden worden, ist also ein auffallend hoher. Die

übrigen Konstanten siehe Seite 51. Das Carnaubawachs geht beim Behandeln mit Äther im Soxhletapparat nur äußerst langsam und unvollständig in Lösung. Auf diese Weise wird zuweilen eine Trennung von anderen Fetten, welche leicht gelöst werden, ermöglicht, während das schwer lösliche Produkt im Rückstand bleibt und sich durch Extrahieren mit Chloroform gut in Lösung bringen läßt.

Mischungen von Carnaubawachs mit Stearinsäure, Ceresin und Paraffin zeigen bei bestimmten Zusätzen des Waxes folgende Schmelzpunkte ¹⁾:

Der Zusatz von Carnaubawachs vom Schmelzpunkt 85° C beträgt in Prozenten:	Mischungen von Carnaubawachs mit:		
	Stearinsäure Fp. 58,5° C	Ceresin Fp. 72,7° C	Paraffin Fp. 60,13° C
	Schmelzen bei Graden Celsius		
5	69,75	79,10	73,90
10	73,75	80,56	79,20
15	74,55	81,60	81,10
20	75,20	82,53	81,50
25	75,80	82,95	81,70

Walrat besteht aus einer blättrig krystallinen, weißen Masse, die sich gut in heißem starkem Alkohol auflöst, beim Erkalten aber wieder ausfällt. Mit alkoholischer Kalilauge tritt die Verseifung leicht ein.

Chinesisches Wachs (Cerotinsäure-Cerylester) von weißer bis gelblicher Farbe, krystallinisch, löst sich leicht in siedendem Chloroform und krystallisiert beim Erkalten daraus in nadelförmigen Blättchen. In Alkohol, Äther und Petroläther ist die Löslichkeit gering. Schwer verseifbar.

In unverseifbaren Anteilen können, wie schon hervorgehoben wurde, Paraffine neben Wachsalkoholen vorliegen.

Zum Nachweis von Wachsalkoholen neben Paraffin oder umgekehrt wird der nach der Entfernung des Petroläthers erhaltene Rückstand (Rückstand des aus den verseiften Anteilen hergestellten Petrolätherauszuges, siehe oben), welcher sowohl Paraffine, als auch Wachsalkohol enthalten kann, 1—2 Stunden lang mit dem doppelten Gewichte Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler auf der Asbestplatte gekocht. Tritt dabei vollständige Lösung ein — beim Erkalten können Abscheidungen eintreten oder nicht — so liegen keine Paraffine vor, wohl aber können Wachsalkohole und Cholesterin zugegen sein.

Tritt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid keine völlige Lösung ein, sondern schwimmt auf dem Essigsäureanhydrid eine klare ölige Flüssigkeit, so liegen Kohlenwasserstoffe (Paraffin, Ceresin) vor. Dabei können sich die aliphatischen Alkohole der Wachsorten, sowie Cholesterin in Lösung befinden. Eine Trennung erreicht man nach Lewkowitsch ²⁾ in folgender Weise:

¹⁾ Valenta, Zeitschrift für analytische Chemie 1884. 23. 257.

²⁾ Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Fette und Wachsorten. 1905, Bd. I, S. 410.

Man überführt die noch heiße acetylierte Masse in einen vorgewärmten dünnwandigen Scheidetrichter und wäscht das Kölbchen mit etwas Essigsäureanhydrid nach. Man erwärmt den Scheidetrichter vorsichtig, sodaß etwaige Alkohole in Lösung bleiben und sich zwei Schichten bilden. Bei Verwendung von zuviel Essigsäureanhydrid können Kohlenwasserstoffe in Lösung gehen. Die klare untere Schicht läßt man ablaufen und prüft sie näher auf Alkohole (siehe unten). Die zurückgebliebene obere Schicht wäscht man mit kleinen Mengen warmen Essigsäureanhydrids etwas aus, läßt etwas abkühlen, bringt auf ein genäßtes Filter und wäscht mit Wasser aus. Nach dem Trocknen und Erstarren bestimmt man den Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs ¹⁾. Die Methode kann auch zur quantitativen Bestimmung des Paraffins gute Dienste leisten.

Die von der öligen, in Essigsäureanhydrid unlöslichen Schicht getrennten Anteile, welche die Alkohole enthalten können, oder, falls beim Kochen mit Essigsäureanhydrid alles in Lösung ging, das Ganze, läßt man in siedendes Wasser einlaufen. Etwaige Ausscheidungen, welche aus den Acetaten der Alkohole bestehen, sammelt man auf einem genäßten Filter und wäscht mit heißem Wasser aus solange noch saure Reaktion vorhanden ist.

Die mit den getrockneten Acetaten vorzunehmenden Verseifungszahlen, bezw. ihre Schmelzpunkte lassen eine Bestimmung des jeweiligen Alkohols zu.

	Verseifungszahl	Schmelzpunkte
Acetat des Cetylalkohols	197,5	22—23° C
„ „ Melissylalkohols	116,7	70 „
„ „ (Myrikylalkohols)		
„ „ Cholesterins	135,5	114 „
„ der Rohwollfettalkohole	150,6	— „
„ „ Bienenwachsalkohole	99—103	— „
„ „ Carnaubawachsalkoh.	123	— „

Paraffin allein bildet eine blättrig krystalline oder homogene weiße Masse, welche nicht klebrig wie Bienenwachs und vollständig geruchlos ist. In Alkohol löst es sich wenig, leichter in Äther und Petroläther in der Wärme. Die einzelnen Handelssorten unterscheiden sich durch größere oder geringere Härte, höheren oder tiefer liegenden Schmelzpunkt. Manche Sorten zeigen strahlig krystallines Gefüge.

ζ) *Neutralfette, Fettsäuren, unverseifbare Bestandteile, Harz*: Die Trennung erfolgt nach 9, Seite 165. Sind Fettsäuren in erheblicher Menge nicht zu berücksichtigen, so kann man auch wie folgt verfahren. 20—30 g des Gemisches werden am Rückflußkühler mit alkoholischer Kalilauge verseift, mit Wasser verdünnt und der unverseifbare Anteil im Scheidetrichter mit Petroläther ausgeschüttelt, oder durch Extrahieren

¹⁾ Mineralöle (flüssige Paraffine) hinterbleiben als nicht erstarrende ölige Masse.

der wasserfreien Verseifungsmasse mit Petroläther getrennt. Die Verseifung und Trennung kann nach Seite 166 γ nach Allen und Thomson ausgeführt werden. Die Seifenlösung wird nach der Trennung vom Petroläther wie früher mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das Gemisch von Fettsäuren und Harzsäuren isoliert und beide nach einer der Methoden von Seite 156, 1 b getrennt und näher geprüft.

c) Harze.

Kolophonium. Besteht aus gelben durchsichtigen, oft braunrot durchscheinenden spröden Massen, vom durchschnittlichen spez. Gewicht 1,100. Der Schmelzpunkt zeigt oft große Verschiedenheit und schwankt etwa zwischen 90—100°. Die obere Grenze liegt bei 135°. Mit Wasserdämpfen ist es destillierbar. Beim Erwärmen verbreitet es einen angenehm harzigen Geruch und verbrennt an der Luft mit rußender Flamme. Es löst sich in absolutem Weingeist, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Die so erhaltenen Lösungen fluoreszieren etwas. Das Kolophonium ist bei der Behandlung mit wässrigen oder alkoholischen Alkalihydroxyden oder Alkalikarbonaten verseifbar. (Harzseifen.)

Fichtenharz. Besitzt eine trübe Beschaffenheit, blaßgelbe bis braune Farbe, körniges unter Umständen mehliges Aussehen, ist weich bis hart bei gewöhnlicher Temperatur. Das Harz schmilzt leicht bei Wasserbadtemperatur. In Weingeist ist es völlig löslich, in Äther, Chloroform, Terpentinöl wegen seines Wassergehaltes mehr oder weniger trübe löslich. Mit Ätzalkalien verseifbar. Über den Nachweis von Harzen in Ölgemischen und Fetten überhaupt wurde das Nähere schon oben gesagt.

Schellack. Ist hellgelb bis dunkelbraun, undurchsichtig, spröde, in der Wärme erst weich, dann flüssig werdend und einen eigentümlichen Geruch verbreitend. Heißer Weingeist löst ihn ganz, kalter Weingeist ca. 90% davon, eine wachsartige Substanz zurücklassend. Äther nimmt etwa 10% auf. Beim Behandeln mit Ätzalkalien, Kaliumkarbonat oder Borax und Wasser in der Wärme tritt Lösung ein. In Ammoniakflüssigkeit quillt Schellack langsam auf und geht dann teilweise in Lösung über. Aus seiner Lösung in Alkalien wird er durch Säuren gefällt.

Im ungebleichten Schellack ist ein Farbstoff enthalten, der mit dem Cochenillefarbstoff eine gewisse Ähnlichkeit aufweist und soweit er in Handelssorten nicht beseitigt ist — in den weißen Handelssorten fehlt er — zum Nachweis des Harzes dienen kann ¹⁾. Die Lösungen des Farbstoffes in Mineralsäuren oder in organischen Säuren sind hellrot gefärbt und nehmen durch überschüssiges Alkali eine tiefviolettrote Färbung an. Um weingeistige Harzlösungen, Harzlacke etc. auf Schellack zu prüfen, kocht man eine Probe des Verdampfungsrückstandes mit einem Überschuß von 25% iger Salzsäure oder mit verdünnter Essig-

¹⁾ Vergl. Hager, Untersuchungen, Leipzig, 1888. S. 703.

säure bis sich die trübe Flüssigkeit wieder geklärt und das Harz zu Klumpen zusammengeballt hat. Ist Schellack zugegen, so erhält man bei Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge eine rotviolette Färbung. In gleicher Weise läßt sich die Prüfung auf Schellack in alkalischen Flüssigkeiten nach vorausgegangener Abscheidung mit Salzsäure versuchen. Um Schellack in Gemischen mit anderen Substanzen nachweisen zu können, extrahiert man am besten mit Alkohol und untersucht dann die alkoholische Lösung.

Läßt sich die Farbstoffreaktion nicht durchführen, so kann das Verhalten zu einigen Lösungsmitteln gute Dienste leisten. (Siehe nachstehende Tabellen.)

Um Schellack auf Beimischungen von Colophonium zu prüfen, übergießt man den isolierten Harzrückstand mit etwa der 30fachen Menge 10 %-iger Ammoniakflüssigkeit und läßt bei 25—35° etwa 3 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen. Man dekantiert die ammoniakalische Flüssigkeit und übersättigt mit verdünnter Essigsäure. Bleibt die Flüssigkeit klar, so ist kein Colophonium zugegen, anderenfalls scheiden sich harzige Flocken aus ¹⁾).

Sandarak. Gelbliche, durchsichtige, glasglänzende Stücke und Körner, ev. einheitliche Massen von genannter Beschaffenheit, welche beim Kauen pulverig zerfallen, nicht erweichen. In Alkohol und Äther völlig löslich, nur teilweise in Chloroform.

Mastix. Blaßgelbe Masse von muscheligen Bruche, beim Kauen erweichend. Fast völlig löslich in Alkohol und Äther, auch in Chloroform.

Dammar. Im Aussehen dem Vorigen ähnlich. Beim Kauen zu einem weißen Pulver zerfallend. In Alkohol und Äther nur teilweise, in Chloroform ganz unlöslich.

Bernstein. Gelbe oder gelblichbraune, durchsichtige oder auch undurchsichtige spröde Massen mit muscheligen Bruche. Schmelzpunkt 250—300°. In Alkohol fast ganz unlöslich, in Chloroform teilweise löslich.

Kopal ist ein Sammelnamen für eine größere Reihe von Harzkörpern, welche mehr oder weniger glasig und hart, mehr oder weniger durchsichtig sind und eine gelblich bis rote Farbe aufweisen. In Alkohol meist unlöslich, einzelne Sorten jedoch teilweise löslich, selten fast löslich (Zanzibarkopal), in Chloroform teilweise löslich (Angolakopal rot löslich).

Elemi ist ebenfalls ein Sammelnamen für eine größere Anzahl von Harzen. Manila Elemi ist entweder eine weiche, bald eine durch krystalline Ausscheidungen getrübe, zähflüssige Masse, oft auch erhärtet. Besitzt charakteristischen Geruch ²⁾).

¹⁾ Hager, Untersuchungen, 1888, S. 702.

²⁾ Näheres über die hier angeführten Harze siehe: Dieterich, Analyse der Harze, Balsame und Gummiarten. Julius Springer, Berlin 1900.

Zur Unterscheidung der Harze kann das Verhalten derselben gegen Lösungsmittel, nach Valenta, herangezogen werden.

Lösungsmittel:

Harz	Epichlorhydrin	Dichlorhydrin
Elemi:	Löst leicht und vollkommen sowohl kalt, wie in der Wärme, gibt gelbliche, bis grünliche Lösung, die beim Verdunsten klare, klebrige Schichten hinterläßt.	Löst leicht und vollkommen. Beim Erwärmen bräunt sich die Lösung.
Mastix:	Löst leicht in der Kälte u. in der Wärme. Die Lösung ist lichtgelb und hinterläßt beim Verdunsten eine farblose, glänzende Schicht.	Löst etwas schwerer. Beim Erwärmen bräunt sich die Lösung.
Dammar:	Löst unvollkommen, leichter in der Wärme; das klare gelbliche Filtrat gibt eine feste, klare farblose Lack-schicht.	Löst in der Kälte ziemlich leicht mit bräunlicher Farbe; die Lösung wird beim Erwärmen dunkelbraunviolett.
Courbarilkopal	Löst kalt unvollständig, in der Hitze fast vollständig zu klarem, gelblichem Firnis.	Löst kalt vollkommen, die gelbe Lösung wird beim Erwärmen braun.
Sandarak:	Löst kalt und warm unvollkommen, Lösung hellgelb gefärbt.	Löst kalt vollkommen; braungelbe Lösung wird in der Wärme tiefbraun.
Schellack gebleicht:	Löst wenig, auch warm unvollkommen.	Löst in der Wärme leicht u. vollkommen; Lösung gelblich, wird nicht braun, Lack-schicht trocknet sehr langsam.
Zanzibarkopal:	Löst in der Kälte zum Teil, leichter warm. Die Lösung ist lichtgelb und gibt eine harte klare Schicht.	Löst kalt, teilweise mit bräunlicher Farbe, b. Erhitzen dunkelbraune Lösung.
Angolakopal:	Löst in der Kälte teilweise, leichter warm. Die schwach gelbliche Lösung gibt eine feste Lackschicht.	Löst leichter; Lösung wird beim Erwärmen braun.

Harz	Epichlorhydrin	Dichlorhydrin
Manilakopal:	Löst kalt zum Teil (oder ungelöster Teil quillt gallertartig auf), warm fast vollständig; gibt eine gelbe Lösung und feste Lack-schichten.	Löst in der Wärme zum größten Teil; Lösung braungelb, wird beim Erhitzen braun.
Kaurikopal:	Löst kalt teilweise (Rest quillt auf), in der Wärme vollkommen. Farbe lichtgelb, Lack klar.	Löst fast vollkommen; Lösung ist braungelb, wird beim Erhitzen braun.
Bernstein:	Löst teilweise, sehr langsam. Lösung gelb.	Löst nur wenig. Beim Erhitzen färben sich d. Bernsteinstücke braun.
Asphalt:	Löst kalt und warm nur wenig.	Löst kalt und warm nur wenig.

Bei der Liebermannschen Reaktion — Auflösen in 1 cm Essigsäureanhydrid, Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure 1,53 spez. Gewicht, verhalten sich die Harze folgendermaßen ¹⁾:

Harz:	Liebermannsche Reaktion:
Colophonium:	Sofort stark blau oder rotviolett. (Fügt man zu 1—2 ccm neutralen Methylsulfates eine kleine Menge Colophonium und erwärmt, so entsteht eine Färbung, die von Rosa über Violett in Dunkelviolett übergeht und beim stärkeren Erhitzen wieder verschwindet. Die Reaktion ist sehr empfindlich und charakteristisch (Annal.-chim. anal. appl. 14. 140. 1909). (Über eine Farbenreaktion des Colophoniums siehe auch P. Förster, Zeitschr. f. anal. Chemie 22. 984.)
Schellack:	Kalt gelöst keine Färbung, warm gelöst keine charakteristische Färbung.
Bernstein:	Kalt gelöst farblos bis kaum merklich rötlich, warm gelöst violettrot.
Zanzibarkopal:	Braun.
Kaurikopal:	Rötlich.
Manilakopal:	Braun.
Dammar ²⁾ :	Rot.
Sandarak:	Braun.
Mastix:	Bräunlichrot.

¹⁾ Vergl. die Tabelle in Holde, Untersuchung der Mineralöle und Fette, 1910, S. 426. Dieselbe enthält außerdem die wichtigsten Konstanten der Harze.

²⁾ Über den Nachweis und die Schätzung von Dammarharz in Kauriharz siehe Zeitschrift für angewandte Chemie 22, 1854.

Außer den vorstehend mitgeteilten qualitativen Prüfungen bedient man sich zur Unterscheidung der Harze mit Vorteil einiger quantitativer Bestimmungsmethoden, welche in der Feststellung der Säure-, Ester-, Verseifungs-, Acetyl- und Methylzahlen bestehen. Bezüglich des näheren sei auf das schon mehrfach erwähnte Werk von Dieterich, Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze, Springer 1900, verwiesen.

d) Pech, Asphalt, Teer.

Die genannten Körper finden zwar in der eigentlichen Appretur fertiger Gewebe sogut wie keine Verwendung, sie kommen jedoch zur Imprägnierung von wetterfesten Stoffen, zur Herstellung von Dachpappen in Frage und mögen deshalb, da ihr Nachweis in solchen Fällen in Frage kommen könnte, hier eine Stelle finden.

Zu unterscheiden sind die Fettpeche, welche als Rückstände bei der Destillation des Wollfettes und der Kerzenfettsäuren erhalten werden, von dem Holzteerpech und Steinkohlenteerpech, sowie dem Erdöl und Braunkohlenteerpech und dem Asphalt. Diese Körper zeichnen sich durch ihre schwarze kohlige, halbweiche oder auch spröde Beschaffenheit und vielfach durch ihren charakteristischen Geruch aus.

Die Fettpeche lassen sich durch den ihnen anhaftenden relativ hohen Fettsäuregehalt von den Erdöl- und Braunkohlenteerpechen im allgemeinen unterscheiden, namentlich wenn man die durch Behandlung mit Wasserdampf erhaltenen Destillate zur Bestimmung der Säurezahlen in Betracht zieht ¹⁾.

Durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Tetrachlorkohlenstoff ²⁾ unterscheidet sich das Holzteerpech von allen übrigen Pecharten.

Steinkohlenteerpech gibt sich durch seinen charakteristischen, eigenartigen Geruch zu erkennen, läßt sich aber außerdem infolge seines Gehaltes an Phenolen durch die Gräfesche Reaktion mit Diazobenzolchlorid ermitteln. Diese Reaktion erhält man indessen auch bei Braunkohlenteerpech ³⁾. Man behandelt etwa 2 g der betreffenden Masse 5 Minuten lang mit 20 ccm $\frac{1}{2}$ Normalnatronlauge in der Siedehitze, filtriert nach dem Erkalten und gibt zu dem Filtrate eine frisch bereitete Diazobenzolchloridlösung. Fettpeche, Erdölpeche und Naturasphalt geben hierbei keine Rotfärbung, sie färben sich gelb bis orange ⁴⁾.

Neben Naturasphalt und Erdölpech läßt sich der Nachweis für Braunkohlen- und Steinkohlenteerpech in folgender Weise erbringen. Man pulverisiert, mischt mit Seesand und extrahiert einige Gramme mit Aceton in der Kälte. Bei Braunkohlenteer- und Steinkohlenteerpech ist der Auszug rotbraun bis tiefbraun gefärbt, bei Erdöl und Naturasphalt farblos oder citronengelb (Loebell). Verdampft

¹⁾ Holde, Untersuchung der Mineralöle etc. 1910, S. 227.

²⁾ Donath und Margosches, Chemische Industrie 1904, 224.

³⁾ Chemiker-Zeitung 1906, 298.

⁴⁾ Chemiker-Zeitung 1908, 965.

man das Aceton und nimmt den Rückstand mit $\frac{1}{2}$ Normalnatronlauge auf, so erhält man bei Steinkohlen- und Braunkohlenteerpechen mit Diazobenzolchlorid die schon erwähnten roten Färbungen.

Naturasphalt ist ein verharzter Erdölrückstand und enthält neben Kohlenstoff etwas Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Der Nachweis eines beträchtlichen Schwefelgehaltes kann mit als Hinweis für die Gegenwart von Naturasphalt dienen, da Petroleumpeche schwefelfrei sind. (Schmelzen mit Natriumkaliumkarbonat und Salpeter, Auslaugen mit Wasser, Ansäuern mit Salzsäure, Zusatz von Chlorbaryum.)

Zum Nachweis von Steinkohlenteer dient gleichfalls die Gräfe'sche Reaktion, nachdem man sich mit Normalnatronlauge einen Auszug bereitet hat ¹⁾.

Holzteer ist durch seinen charakteristischen Geruch und seine fast vollkommene Löslichkeit in kaltem, absolutem Alkohol, ebenso in Eisessig nachzuweisen. Wässrige Auszüge reagieren sauer und erzeugen mit einem Tropfen Eisenchlorid anfangs grüne, später blaugrüne Färbung.

e) Kautschuk, Paragummi.

Die Gegenwart von Kautschuk in Pasten oder in aus Geweben durch Abziehen mit Chloroform und Verdunsten desselben erhaltenen Rückständen wird man in der Regel schon durch die äußere Beschaffenheit, an den klebenden, zähen, fadenziehenden Eigenschaften feststellen können, die von denjenigen aller Fette und ähnlicher Körper gänzlich verschieden sind. Da Mineralöle, fette Öle den zur Verwendung gelangenden Kautschukmassen beigemischt sein könnten, so möge auf folgende Untersuchungsmethoden verwiesen sein ²⁾.

Halbfeste oder nahezu feste Massen, welche ihrer elastischen und zähen Beschaffenheit, ihrem Geruch nach, Kautschuk vermuten lassen, übergießt man mit Benzol, auf 5 g Substanz kommen ca. 25 ccm Benzol, erhitzt eine Stunde am Rückflußkühler im trockenen Kölbchen auf dem Wasserbade und läßt über Nacht stehen. Dadurch erhält man eine homogene, dickflüssige Masse. Extraktionsrückstände, welche diese Eigenschaften schon besitzen, können direkt der nachfolgenden Behandlung unterworfen werden:

Die Masse wird 4 Stunden am Rückflußkühler mit etwa 25 ccm $\frac{1}{2}$ normal alkoholischer Kalilauge gekocht. Nach völliger Entfernung des Alkohols und Benzols durch Destillation spült man den Rückstand in eine Schale, worauf man ihn mehrmals mit destilliertem Wasser auskocht und die alkalische Flüssigkeit sammelt und aufbewahrt. Meist ist eine Filtration überflüssig, da sich die rückständige Kautschukmasse zusammenballt. Durch mehrmaliges Auskneten mit heißem Wasser läßt sich alles Alkali entfernen. Ist die alkalische Flüssigkeit stark

¹⁾ Siehe auch Holde, Untersuchung etc. 1910, S. 233.

²⁾ Siehe auch Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.

getrübt, so kann sie neben Seifen, die von fetten Ölen herrühren, auch Mineralöle enthalten. Zum Nachweis schüttelt man auf dem Scheidetrichter mit Petroläther durch und trennt die Schichten, von welchen die obere das etwaige Mineralöl gelöst enthalten würde, oder man verdampft soweit als möglich auf dem Wasserbade und extrahiert den Rückstand mit Petroläther im Soxhletapparat. Nach Verdunstung des Lösungsmittels kann mit dem verbleibenden Rückstande der Nachweis von Mineralölen, Harzölen, Teerölen, in bekannter Weise erbracht werden. Die Gegenwart von Seife stellt man in der wässerigen alkalischen Flüssigkeit oder in dem mit Petroläther extrahierten Verdampfungsrückstand, im letzten Falle nach vorausgegangener Lösung in Wasser, durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fest.

Die rückständige Kautschukmasse kann im Soxhletapparate nochmals einige Stunden mit Aceton extrahiert werden, wobei etwa noch vorhandene Öle in Lösung gehen. (Prüfung im Verdampfungsrückstand auf Mineralöle, Harzöle, Teeröle.)

Zur Feststellung von etwaigen Anteilen von Asphalt bedient man sich am besten einer quantitativen Methode, indem man die mit Aceton extrahierte, vorher mit Kalilauge nach der vorstehenden Vorschrift behandelte, getrocknete Masse wägt und mit Nitrobenzol übergossen eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Man bringt nun auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit Nitrobenzol nach, verdrängt das Nitrobenzol mit Äther, trocknet und wägt. Ein relativ beträchtlicher Gewichtsverlust könnte auf Rechnung von Asphalt gesetzt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß reiner Kautschuk in Nitrobenzol etwas löslich ist, so daß 1,5 % der Kautschuksubstanz als in Lösung gehend angesehen werden müssen.

Kolophoniumzusätze würden sich in den bei der Behandlung mit alkoholischem Kali erhaltenen Laugen feststellen lassen. (Ansäuern nach Verjagung des Alkohols mit verdünnter Schwefelsäure, prüfen einer etwaigen Abscheidung auf Harze.)

Abschnitt IV.

Die qualitative Analyse der Appretur der Gewebe und der auf Garnen befindlichen Schlichte.

Schwieriger als die Untersuchung von Appreturgemischen, bei welchen dem Analytiker in der Regel hinreichende Quantitäten für seine Versuche zur Verfügung stehen, kann sich die Analyse von appretierten Geweben gestalten, namentlich wenn auf ein völlig abschließendes Urteil über die Zusammensetzung des Apprets Wert gelegt wird.

Der in den vorausgegangenen Abschnitten dargelegte Untersuchungs-gang ist der Feststellung der einzelnen Appretur und Schlichtemittel auf der Faser im wesentlichen zugrunde zu legen, soweit nicht besondere Umstände einen abweichenden Arbeitsgang erfordern. Die Ausführung der Untersuchungen verlangt zunächst insofern eine gewisse Umständlichkeit, als zur Bewältigung der notwendigen Reaktionen und der häufig erforderlichen Trennung mehrerer Körper voneinander, meistens eine Ablösung der auf dem Strang oder Gewebe fixierten Appreturmittel vorausgehen muß, soweit sich dieselben von der Faser entfernen lassen. Auf jeden Fall ist es alsdann von Wichtigkeit, sich zu vergegenwärtigen, wie klein die Mengen sein können, welche aus einer vielleicht dünnen Appreturflotte auf die Fläche des Gewebes übertragen wurden, ferner, daß die Veränderungen, welche sich durch Zersetzungen und Umwandlungen der Stoffe an den Appreturmassen als solchen abspielen können, teilweise wenigstens auch für die appretierten Stücke, wenn auch in geringerem Umfange, Geltung haben. Je nach dem Ort und der Zeitdauer des Lagerns der appretierten Stücke kann daher die Analyse zuweilen Ergebnisse liefern, welche mit den ursprünglich angewandten Ingredienzien nicht ganz im Einklang stehen. Solche Fälle dürften allerdings die große Minderzahl bilden.

Vielfach liegen zu solchen Untersuchungen nur geringfügige Quantitäten, kleine Stoffmuster vor, alsdann hat die analytische Prüfung

besonders da, wo es sich um den Nachweis von Körpern handelt, für welche exakte chemische Reaktionen nicht bekannt sind, mit nicht geringen Schwierigkeiten zu kämpfen. Dies trifft z. B. für die Auffindung von Pflanzenschleimen verschiedener Herkunft zu. Dadurch bleibt sehr häufig der praktischen Erfahrung und der Kombination zur endgültigen Erledigung und Meinungsäußerung ein nicht unerheblicher Teil an der Lösung der Aufgabe übrig. Zu Komplikationen tragen auch ab und zu die Färbungen der Stücke bei, indem sie das sichtbare Erkennen derjenigen Reaktionen, welche auf Farbumschlägen beruhen, in den meist gefärbten Auszügen erheblich erschweren.

Ist es schließlich gelungen, die einzelnen Bestandteile des Apprets festzustellen, so müssen praktische Appretur-, bzw. Schlichteversuche das Resultat der Analyse bestätigen oder vervollständigen.

Eine annähernde Schätzung der qualitativ festgestellten Einzelbestandteile des Apprets auf Grund praktischer Erfahrungen und der im allgemeinen üblichen Anwendung und Gebrauchsweise leisten fast ebensoviel als eine etwaige quantitative Bestimmung, deren Durchführung mit dem Appret der Gewebe, bei den organischen Substanzen wenigstens, nur ungenaue Resultate ergeben dürfte.

Zu den Körpern, welche sich mit voller Sicherheit auf Geweben oder auf dem geschlichteten Strange nachweisen lassen, gehören zunächst naturgemäß alle anorganischen Salze, sowie Metalloxyde, welche als Füll- oder Beschwerungsmittel, oft auch als Färbungsmittel (Mineralfarbstoffe) gangbar sind. Von den organischen Stoffen sind diejenigen hierher zu rechnen, welche den Appreturflotten meist in größeren Massen angehören, z. B. Stärke, Dextrin, Glykose, Leim, Gummi arabicum, Albuminsubstanzen. Auch die Fette und Mineralfette, Harze, Teer, Pech, Kautschuk, sind Stoffe, welche man stets nachweisen kann. Seifen und Glycerin sind nur dann mit Sicherheit zu erkennen, wenn nicht zu kleine Muster zur Verfügung stehen.

Dem Erfahrenen wird es bei der Beurteilung von Proben der verschiedenen Warengattungen in großen Zügen wenigstens bekannt sein, welche Appreturmittel und welche Behandlungsweise für die vorliegende Ware in Betracht kommen können.

Die Prüfung eines Gewebes auf die zu seiner Appretur verwendeten Mittel kann, indem man die Natur der vorliegenden Probe, ob aus Baumwolle, Wolle, Seide oder aus Gemischen derselben bestehend, berücksichtigt und daraus allgemeine Schlüsse zieht, unter dem Gesichtspunkte folgender Erwägungen und gewissermaßen Vorprüfungen, begonnen werden:

Das Äußere des Gewebes gibt oftmals schon Anhaltspunkte über die Art der Appretur. Ob stark oder wenig appretiert ist, läßt sich vielfach aus der größeren oder geringeren Steifheit beurteilen. Fühlt sich das Stück fettig an, so werden Fettkörper, Wachs, Paraffin etc.

oder auch Verseifungsprodukte von Fetten vorliegen. Zeigt das Muster beim Anfassen eine gewisse feuchte Beschaffenheit, so kann Glycerin in der Appretur enthalten sein, oder es können wasseranziehende Salze wie Chlorkalcium, Chlormagnesium auch Glykose Verwendung gefunden haben. Ist das Stück andererseits sehr trocken, so werden die letztgenannten Körper fehlen. Stäubt das Gewebe deutlich beim heftigen Zerreißen, so handelt es sich meist um Stärke oder Mehlapreturen. Da die Kette gewöhnlich vor dem Verweben geschlichtet wurde, so besitzt sie meist eine bedeutend größere Steifheit als der Einschlag. Das Stück kann bei dem Befühlen in der Richtung der Kette einen anderen Effekt erkennen lassen als beim Befühlen des Gewebes in der Schußrichtung. Auch kann es bisweilen von Interesse sein, Schuß und Kette besonders auf die ihnen beim Schlichten etwa applizierten Bestandteile zu prüfen und zu diesem Zwecke das Gewebe in seine beiden Bestandteile zu zerlegen, zumal in manchen Fällen allein durch das Schlichten vor dem Verweben der Appretureffekt bewerkstelligt zu werden pflegt.

So verschiedenartig auch die Gesichtspunkte bei einer derartigen Untersuchung sein mögen, so wird doch das Ziel stets am besten nach einem feststehenden Schema zu erreichen sein, welches sich auf das Prinzip stützt, den Appret möglichst abzulösen, was nur in seltenen Fällen nicht gelingt, die Einzelstoffe gruppenweise zu isolieren und zu analysieren.

In diesem Sinne lassen sich drei Gruppen festlegen:

Erstens: Fettkörper, fettähnliche Körper (Wachs, Mineralfette), *Harze, Kautschuk, Teer, Pech, Asphalt*, auch Nitrocellulose, welche durch Extraktionsmittel wie Äther, Petroläther, Benzin, Benzol, Toluol etc., Alkohol, Chloroform ganz oder zum großen Teile entfernbar sind.

Zweitens: in Äther etc. unlösliche, in Wasser aber lösliche organische und anorganische Körper, die größere Anzahl der Appreturmittel, siehe S. 4, 59, 101.

Drittens: in Wasser unlösliche organische und anorganische Körper, (Näheres siehe S. 4, 59, 101). Hierher gehören auch außer *Albuminsubstanzen*, von organischen Körpern *Celluloseüberzüge* aus Viskose, Kupferoxydammon, Füllmittel wie *Korkpulver, Holzmehl, Lederpulver, Scherhaare, Gewebereste und Haare von Getreidemehlen*, im letzten Falle zufällige, aber für die Diagnose oft nicht unwesentliche Bestandteile; *Leimgerbsäureimprägnationen, Metallseifen*.

Soweit diese Körper mit Hilfe von Klebemitteln, welche sich in Äther, Petroläther, oder in Wasser lösen, fixiert sind, lassen sie sich bei einer der die Abtrennung des Apprets bezweckenden Operationen von dem Gewebe entfernen und finden sich dann gewöhnlich als Sediment am Boden der Gefäße, in welchem die Behandlung vorgenommen wurde.

Unter den anorganischen Substanzen ist auf die bekannten Füllmittel China Clay, Talkum, Schwerspat, Mineralfarbstoffe wie Ultramarin, Smalte, Berlinerblau, Zinnober, Mennige, Eisenoxyd, Chromoxyd, Bleisuperoxyd, Antimonsulfid und andere hinzuweisen.

Die Ablösung der Appretur von den Geweben.

I. a) *Prüfung auf Fette, fettähnliche Körper (Wachse, Paraffin, Mineralöle), Harze, Harzöle, Teeröle, Nitrocelluloseüberzüge etc.*

Man extrahiert das Gewebemuster mit Petroläther oder Äther.

Das gewöhnlich verwendete Lösungsmittel für Fette, Öle, Paraffine etc. ist niedersiedender Petroläther. Nach Beendigung der Extraktion unterwirft man das Gewebe einem Vergleich mit einem unbehandelten Teile des Musters. Ist in bezug auf Griff und Geschmeidigkeit ein Unterschied nicht zu entdecken, so liegt entweder ein Fettkörper enthaltender Appret überhaupt nicht vor, oder die Behandlung mit Petroläther war der Natur des Fettkörpers etc. halber ungenügend. Die Verdunstung des Auszuges und die Beurteilung des Rückstandes gibt einigen Aufschluß. An Stelle des Petroläthers kann der beträchtlich kostspieligere Äthyläther Verwendung finden, welcher indessen leichter als der vorige kleinere Anteile von Seifen in Lösung führt. Sein Gebrauch empfiehlt sich beispielsweise besonders da, wo Ricinusöl in Betracht kommen könnte, z. B. bei Untersuchungen von Pegamoidwaren. Überzüge auf Geweben, welche mit trocknenden Ölen, z. B. mit Leinölfirnis hergestellt sind, werden nur unvollständig mit Hilfe der gewöhnlichen Fettlösungsmittel entfernt. In solchen Fällen erwärmt man das mit Äther extrahierte Gewebe mit einer etwa 10 % igen Natriumkarbonatlösung einige Stunden auf dem Wasserbade, wobei der Überzug entfernt wird. Das Gewebe wird ausgewunden, die Flüssigkeit filtriert. Auf dem Filter bleiben die dem Firnis zugesetzten Metalloxyde und können nach dem Gange der anorganisch qualitativen Analyse nachgewiesen werden, während die Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure die gebundenen Fettsäuren freigibt.

Unter den Harzen, welche für sich allein oder in Gemischen mit Fettkörpern vorzukommen pflegen, auch in Gestalt von Lackfirnis aufgetragen sein können, um dünnen Geweben einen gewissen Halt und spröden Griff zu verleihen, wie beispielsweise bei Kreppwaren, ist besonders auf Kolophonium sowie auf Schellack Rücksicht zu nehmen. Seltener kommen Kopal, Dammar, Sandarak, Mastix, und Elemi etc. in Frage. Bezüglich der Löslichkeit derselben siehe S. 122 u. 173. Kolophonium geht durch Petroläther zum größten Teil in Lösung, während Schellack nur höchst unvollständig entfernt wird. Zu seiner Ablösung ist eine Behandlung mit Alkohol in der Wärme am Rückflußkühler notwendig. Nach der Verdunstung des Alkohols verbleibt ein in der Kälte vollkommen harter und spröder Rückstand. Meist sind derartige Harzrückstände nicht farblos, da die zur Verwendung gelangenden Lacke vielfach mit spirituslöslichen Farbstoffen gefärbt werden. Die übrigen Harze lassen sich mit entsprechenden Lösungsmitteln (siehe S. 122) extrahieren und im Verdunstungsrückstand zunächst als solche überhaupt an ihrer charakteristischen physikalischen Beschaffenheit schwieriger individuell erkennen.

Petroläther oder Ätherauszüge von Geweben müssen stets vor ihrer Verdunstung mit destilliertem Wasser auf dem Schütteltrichter durchgeschüttelt werden, worauf man die beiden Flüssigkeiten wieder sorgfältig trennt und auf Seifenanteile besonders aber auch auf Glycerin prüft. Dieses wird häufig, ja meistens, mechanisch von dem Äther ausgewaschen und bildet nicht selten am Boden der Extraktionskölbchen eine sirupartige Schicht, auf welche besonders zu achten ist. Ein ähnliches Bild erhält man, wenn sich wässrige Seifenlösungen am Boden des Gefäßes ansammeln.

Harzseifen werden am besten durch Behandlung einer Probe mit 30—40 % igem Alkohol in der Wärme entfernt.

b) Prüfung auf Teer, Teeranteile, Asphalt, Pech, Kautschuk auf wasserdichten, wetterfesten Geweben oder Pappen.

Man behandelt mit Benzol, Toluol, Aceton, Chloroform etc. und wechselt, falls nicht genügende Lösung eintritt, mit dem Lösungsmittel bis diese in befriedigender Weise erfolgt ist.

II. Prüfung auf in Wasser lösliche und in Wasser unlösliche, aber mechanisch entfernbare Körper.

Das mit Äther oder Petroläther ausgezogene Gewebe wird mit destilliertem Wasser abgekocht, um die übrigen Bestandteile, soweit sie sich in Wasser lösen, zu entfernen. Die vorausgegangene Extraktion mit Äther erleichtert durch die Beseitigung der Fette das Inlösgehen der übrigen Appreturbestandteile. Da außer den in Äther, Petroläther einerseits und Wasser andererseits löslichen Körpern auch solche Appreturmittel zur Verwendung kommen, welche in den genannten Flüssigkeiten unlöslich sind, aber beim Abkochen mechanisch von der Faser heruntergezogen werden, so ist darauf zu achten, ob in den erhaltenen Lösungen nach der Entfernung und Abspülung des Gewebestückchens deutliche Trübungen vorliegen, welche sich nach einiger Zeit als Bodensatz abscheiden. Abzusehen ist natürlich von Fäserchen und Flöckchen, welche fast stets beim Kochen mit Wasser abgelöst werden.

1. Der Auszug mit Äther oder Petroläther etc.

Man bringt eine genügende Stück- oder Strangprobe in ein trockenes Kölbchen, übergießt mit Äther oder Petroläther, so daß der Lappen 1—2 cm hoch davon bedeckt ist und erhitzt einige Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Die Extraktion kann zweckmäßig auch im Soxhlet'schen Extraktionsapparate (siehe Anhang) vorgenommen werden, wobei man Gewebeproben zusammengerollt ohne Hülse in den Apparat gibt, um ein möglichst großes Stück auf einmal extrahieren zu können. Nachdem das Zeugstück entfernt ist, gießt man den Äther

durch ein trockenes glattes Filterchen, wodurch in der Lösung etwa suspendierte feste Bestandteile gesammelt werden. Zweckmäßig ist es, die ätherische Lösung alsdann auf dem Scheidetrichter mit Wasser durchzuschütteln. (Siehe oben S. 182). Man trennt vom Wasser, filtriert abermals durch ein trockenes Filter und verdunstet schließlich das Lösungsmittel in einem kleinen Porzellanschälchen oder einem kleinen Becherglase auf dem Wasserbade. Zur Beurteilung, ob der hier etwa bleibende Rückstand Fett oder fettartige Körper enthält, dient sein Aussehen im allgemeinen, seine Unlöslichkeit in Wasser und sein Vermögen auf Papier, namentlich auf Seidenpapier, einen dauernden Fettfleck zu erzeugen. Auch die Verflüssigung beim Erwärmen fester Rückstände und das Erstarren von Flüssigkeiten beim Abkühlen kann mit als Charakteristik angesehen werden. Harzartige Körper lassen sich oft durch den Geruch beim Erwärmen, durch ihre Sprödigkeit in der Kälte und ihre Schwerschmelzbarkeit im Verhältnis zu Fetten, erkennen. Ein derartiger Rückstand ist, soweit es seine Quantität zuläßt, mit Hilfe der allgemeinen Vorprüfungen und nach Abschnitt III Gruppe III näher zu untersuchen. Man wird sich, falls nicht genügend Material zur Vermehrung einer vorliegenden geringfügigen Menge zu beschaffen ist, auf die notwendigsten und allgemeinsten Prüfungen beschränken müssen, um die Natur des Rückstandes soweit als möglich festzustellen. Man beobachtet, ob ein öliger Körper beim Abkühlen leicht oder schwer zum Erstarren zu bringen ist, um aus den Angaben über Erstarrungspunkte der Öle Schlüsse ziehen zu können. Bei festen Fetten wird man, soweit es angeht, den Schmelzpunkt festzustellen suchen, oder wenigstens sich überzeugen, ob das Schmelzen schon bei gelindem Erwärmen oder erst bei mehr Wärmezufuhr eintritt, ob der Körper beim Abkühlen auf Zimmertemperatur salbenartig oder hart und spröde ist. Harte Konsistenz bei gewöhnlicher Temperatur, ein verhältnismäßig hoher Schmelzpunkt, deuten auf Stearin, Talg oder Paraffin ev. auf Wachs hin, mehr salbenartige Konsistenz mit tieferem Schmelzpunkte, lassen Fette mit größerem Oleingehalte vermuten.

In dieser Weise wird man sich an der Hand der Tabellen über die Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fette annähernd Aufschluß über die Zugehörigkeit eines Fettes oder verwandten Körpers verschaffen können, wenigstens solange es sich nicht um kompliziertere Gemische handelt. Die Prüfung auf Verseifbarkeit oder Unverseifbarkeit ist nach den unter den Vorprüfungen gemachten Angaben (siehe S. 113 und 158) vorzunehmen. Kleine Mengen von Wachs lassen sich vielfach an dem charakteristischen Geruche besonders beim Erwärmen der gelben Färbung und der Klebrigkeit erkennen.

Auszüge mit Benzol, Toluol, Aceton, Chloroform werden nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels nach Abschnitt III, Gruppe III d und e S. 175 u. 176 weitergeprüft.

2. Der Auszug durch Abkochen mit destilliertem Wasser.

Das durch Behandlung mit Petroläther oder Äther von Fetten, Harzen, Paraffinen etc. befreite Gewebestück oder die Probe, welche diese Körper nicht enthielt, bringt man in eine Porzellanschale, übergießt mit destilliertem Wasser, so daß der Abschnitt davon bedeckt ist und läßt etwa 10 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Man erreicht in dieser Weise in der Regel die Möglichkeit eines sehr bequemen Nachweises von Dextrin neben Stärke. Ersteres löst sich in kaltem Wasser im Laufe der angegebenen Zeit zum großen Teile auf, während der Stärkeappret unter diesen Umständen nur wenig verändert wird und unerheblich in Lösung geht. Gießt man einen Teil des Wassers in ein Reagensglas und versetzt mit einigen Tropfen Jodlösung, so ist eine etwaige Dextrinreaktion ohne Beeinflussung durch Stärke festzustellen. Sobald die An- oder Abwesenheit von Dextrin entschieden ist, gießt man den in der Kälte bereiteten Auszug ab, stellt beiseite, überschichtet die Stoffprobe aufs neue mit Wasser und kocht nun auf dem Drahtnetze über dem Bunsenbrenner unter Erneuerung des verdampfenden Wassers zunächst etwa 30—40 Minuten, im ganzen aber solange bis der Appret — soweit sich dies beurteilen läßt — im wesentlichen entfernt ist¹⁾. Eine bestimmte Kochdauer läßt sich nicht angeben, da die Masse und die jeweilige Beschaffenheit der Ausrüstung des Stückes die Umstände bedingen.

Man macht oft die Beobachtung, daß sehr stärkereiche Apprets, namentlich solche, welche mit Hilfe von aufgeschlossener Stärke hergestellt sind, sich langsam herunterkochen lassen und zur Entfernung mit dem Spatel oder Messer heruntergeschabt werden müssen. Wird der Appret als losgelöst betrachtet, so entfernt man den Abschnitt aus der Flüssigkeit, spritzt denselben oder die etwa vorliegende Strangprobe, die auf ihre Schlichtebestandteile geprüft werden soll, mit destilliertem Wasser ab und windet aus. Durch Vergleich mit einer genäßten, unabgekochten Probe, oder einer getrockneten abgezogenen mit einem lufttrockenen unbehandelten Muster läßt es sich leicht feststellen wie weit die Behandlung den beabsichtigten Erfolg gebracht hat.

In solchen Fällen, wo eine Loslösung der Appreturbestandteile von der Faser nicht oder nur unvollständig gelingt — es sind dies Ausnahmefälle — ist der abgekochte Abschnitt als solcher einigen Prüfungen zu unterwerfen.

Nach dem Erkalten prüft man einen kleinen Teil des Abziehbades auf Stärke. Der Auszug wird alsdann mit dem in der Kälte hergestellten vereinigt und unter sorgfältigem Nachspülen in ein Becherglas überführt.

¹⁾ Zur Prüfung auf Leim bei rohseidenen Geweben darf nur in kaltes bis lauwarmes Wasser für einige Zeit eingelegt werden, um die Lösung von Seidenleim zu verhüten, welcher zu den gleichen Reaktionen führt, wie sie für Leim angeführt wurden.

Man hat nun zu unterscheiden zwischen solchen Auszügen, welche klar sind, oder wenn auch mehr oder weniger getrübt, beim Stehen *keine nennenswerten Abscheidungen* ergeben — Verhältnisse, welche viel Stärke, Tragant oder Pflanzenschleime enthaltenden Flüssigkeiten eigentümlich sind — und zwischen solchen Auszügen, welche trübe aussehen und beim Stehen stärkere oder geringere *Sedimente* abscheiden.

Im ersten Falle wird man direkt zur Analyse übergehen, da schleimige stärkereiche Flüssigkeiten nur äußerst langsam oder gar nicht filtrieren. Im zweiten Falle überläßt man bedeckt zum Absitzen einige Zeit der Ruhe oder man schleudert, falls eine Zentrifuge mit geeigneter Vorrichtung zur Verfügung steht, ab, um das Sediment schneller und vollständiger isolieren zu können. Von dem Bodensatz gießt oder hebert man so vollständig als möglich ab und unterwirft die Lösung, einerlei ob klar oder durch schleimige Bestandteile getrübt, der Analyse auf organische und anorganische Bestandteile. Ein Teil des Sedimentes dient zur mikroskopischen Betrachtung, auf deren Wert schon früher hingewiesen wurde, während ein anderer Teil der Bodenabscheidung auf unlösliche Albuminsubstanzen mit Hilfe der hierfür maßgebenden Reaktionen (Millonsche Reaktion, Reaktion nach Adamkiewicz) geprüft wird.

Um die anorganischen Bestandteile der unlöslichen Abscheidung zu bestimmen, muß das Sediment von allen noch anhaftenden Teilen der Lösung getrennt werden, damit die darin möglicherweise enthaltenen löslichen Salze beseitigt sind. Durch Filtration des kleinen, noch über den Abscheidungen stehenden Flüssigkeitsrestes ist dies bei schleimigen Flüssigkeiten kaum zu erreichen. Leicht kommt man jedoch zum Ziele, wenn man die über dem Sediment stehende Flüssigkeit mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Salzsäure versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Man erreicht dadurch eine Verzuckerung der Stärke und der Pflanzenschleime, worauf die Lösung das Filterchen in der Wärme glatt passiert, während das Sediment gesammelt und mit Wasser ausgewaschen werden kann¹⁾. Nach dem Durchstechen des Filters spült man das auf demselben Befindliche in eine Platinschale, befreit durch Glühen von organischen Resten und untersucht den Rückstand nach dem allgemeinen Gange der anorganischen Analyse.

Ein sehr wichtiges Moment bei der Untersuchung des Apprets von Geweben besteht darin, die Färbung der beim Abziehen der Stoffe mit Wasser erhaltenen Flüssigkeiten zu kompensieren, d. h. die Schwierigkeiten, welche für den Verlauf einiger Reaktionen durch die Anwesenheit von Farbstoffen entstehen können, zu beseitigen. Während man solche Färbungen für den systematischen Gang der Analyse im großen ganzen vernachlässigen kann, wird man sich bemühen müssen bei gewissen Einzelreaktionen, die sich auf typische Farbumschläge gründen, wie beispielsweise bei der Prüfung auf Stärke, Dextrin, Leim, Albumin etc., eine Entfärbung herbeizuführen. Die Entfärbung durch Tierkohle ist nicht

¹⁾ Auch Malzauszug oder Diastaförderung leistet in diesem Sinne gute Dienste.

immer empfehlenswert, da sehr leicht auch Anteile der nachzuweisenden Substanzen mit den Farbstoffen zurückgehalten werden und der Prüfung entgehen können. Zweckmäßiger erscheint es, einen Teil der in Frage kommenden Flüssigkeit im Reagensglase zu Entfärbungsversuchen heranzuziehen und dann für einen größeren Teil der Lösung das sich am besten bewährende Entfärbungsmittel zu benutzen.

So wird man z. B. einen Teil der Flüssigkeit mit einer frisch bereiteten Hydrosulfitlösung behandeln, oder falls diese versagen oder nicht genügend wirksam sein sollte, mit etwas Natriumhypochloritlösung zu entfärben suchen. In einem Falle also Reduktion, im anderen Oxydation. Erreicht man keine vollständige Entfärbung, so genügt es oft soweit zu kommen, daß der stehenbleibende Farbenton oder die eintretende Mißfärbung die typische Farbenreaktion mit Hilfe des Reagenses deutlich erkennen läßt. Auch durch genügendes Verdünnen mit Wasser kommt man zuweilen da zum Ziele, wo die Konzentration der die Appretursubstanzen enthaltenden Lösung genügend groß ist und ohne Beeinträchtigung der Erkennbarkeit der Reaktionen den Wasserzusatz vertragen kann.

Stärke und Dextrinreaktionen mit Jod lassen sich vielfach auch in gefärbten Flüssigkeiten noch gut erkennen, sie treten jedoch bei Anwendung alkalischer Entfärbungsmittel erst nach völliger Bindung von überschüssigem Alkali durch das Jod ein. Man muß den Zusatz von Jod fortsetzen bis wenigstens eine Gelbfärbung eingetreten ist, wenn die erwartete Reaktion ausbleiben sollte. Die Biuretreaktion kann durch vorausgehende Entfärbung einer Lösung mit Hydrosulfit durch die rasch eintretende Reduktion der Fehlingschen Lösung gestört werden. — Schließlich läßt sich die Entfärbung der hier in Betracht kommenden Lösungen zuweilen auch durch tropfenweisen Zusatz einer dünnen Kaliumpermanganatlösung, eventuell bei Gegenwart einer kleinen Menge Schwefelsäure und durch ganz gelindes Erwärmen bewerkstelligen. Von Mangansuperoxydflockchen filtriert man ab. Auch schweflige Säure, Wasserstoffsuperoxyd, Perborat, Ammoniumpersulfat können als Entfärbungsmittel gute Dienste leisten. Immerhin muß es als empfehlenswert gelten, bei etwaigem Nichteintritt einer erwarteten, auf Farbumschlag beruhenden Reaktion, bei Anwendung von Entfärbungsmitteln, durch kleine Zusätze des gesuchten Körpers zu einer Probe festzustellen, ob das Reduktions- oder Oxydationsmittel nicht störend einwirkt.

Mit denselben Entfärbungsmitteln gelangt man auch bei festen, in Wasser unlöslichen Abscheidungen, Sedimenten, Niederschlägen, Albuminsubstanzen, die auf ihre organischen Bestandteile geprüft werden sollen, zum Ziele. Bei Eiweißkörpern, wenigstens bei Casein, kann bei der Behandlung mit dem alkalischen Hydrosulfit nahezu Lösung eintreten. Beim Ansäuern erhält man wieder flockige Abscheidungen, welche dann meist völlig entfärbt sind und keinerlei Schwierigkeiten beim Nachweis mehr bieten.

Andererseits wird man zuweilen Wert darauf legen, einen Anilin-farbstoff, welcher zum Färben von Appreturmassen bezw. von Apprets diente und die beim Auskochen eines Musters mit Wasser erhaltene Flüssigkeit anfärbte, seiner Natur nach zu bestimmen, um ihn bei einer Nachahmung wieder zu verwenden.

Zu diesem Zwecke verteilt man etwas von der zur Verfügung stehenden gefärbten Lösung auf einige Reagensgläschen und geht in das erste Glas mit etwas Wolle, wenig Glaubersalz und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure ein. (Genauer 10 % Glaubersalz und 4 % Schwefelsäure.) Saure Farbstoffe ziehen beim Erhitzen auf die Wolle. Im negativen Falle wiederholt man den Versuch im zweiten Gläschen mit chromgebeizter Wolle. Erweist sich ein dritter Versuch notwendig, so verwendet man die Farbstofflösung zum Färben auf Wolle unter Zusatz von ca. 10 % Glaubersalz allein. Beim Aufziehen im zweiten Falle würde ein Beizenfarbstoff vorliegen, im dritten mit Glaubersalz allein kommen drei Möglichkeiten in Betracht. Es kann sich um einen sauren, substantiven oder basischen Farbstoff handeln. Im ersten Falle müßte auch mit Glaubersalz und Schwefelsäure eine Färbung eingetreten sein.

Auf substantive Farbstoffe wird man weiter mit etwas Baumwolle und Kochsalz, auf basische mit Tannin-Brechweinstein gebeizter Baumwolle prüfen. Die auf die eine oder andere Weise angefärbten Faserproben sind nach den Regeln des Farbstoffnachweises auf der Faser näher zu prüfen¹⁾.

Unter Berücksichtigung der im vorstehenden dargelegten allgemeinen Gesichtspunkte, welche bei der Herstellung eines wässerigen Auszuges und seiner Untersuchung zur Geltung kommen, gestaltet sich alsdann der weitere Gang der Analyse folgendermaßen:

Einen kleinen Teil der wässerigen nicht zu verdünnten Abkochung verwendet man zur Ausführung der in Abschnitt III angeführten Vorprüfungen wässriger Lösungen. Einen weiteren noch kleineren Anteil dampft man auf dem Deckel eines Platintiegels vorsichtig zur Trockne, glüht kurze Zeit in der nicht leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners und beobachtet, ob neben vorübergehender Verkohlung organischer Substanzen Aschenbestandteile hinterbleiben. Etwa vorhandene Ammonsalze würden sich hierbei in Form weißer Nebel verflüchtigen. Liefert diese Vorprüfung das Ergebnis, daß sowohl organische als auch anorganische Verbindungen zugegen sind, so teilt man die Lösung in zwei Teile und benutzt den einen zum Nachweis der organischen Körper, den anderen dampft man in einer kleinen Porzellan- oder Platinschale zur Trockne ein, glüht den Rückstand zur Zerstörung der organischen Sub-

¹⁾ Vergl. die Tabellen zum Nachweis von Farbstoffen auf tierischen und pflanzlichen Textilfasern von A. Green, Zeitschrift für Farben-Industrie, 1905. 510 und 1908, Heft 5. Siehe auch: Kurzer Ratgeber für die Anwendung der Teerfarbstoffe der Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M., III. Auflage, 1908. Bezüglich des Farbstoffnachweises vergleiche auch P. Heermann, Koloristische und textilchemische Untersuchungen. Berlin, 1903.

stanz und prüft ihn nach dem Gange der qualitativen anorganischen Analyse. (Abschnitt II.) Steht genügend Untersuchungsmaterial zur Verfügung, so verwendet man für die eine oder die andere Prüfung zweckmäßig den wässerigen Auszug einer weiteren Probe. In einem solchen würde man beispielsweise den Nachweis von Ammonsalzen durch Behandlung mit Natronlauge zu führen suchen.

Liegen keine organischen, sondern nur anorganische Substanzen vor, so kann die Analyse derselben sofort ohne Eindampfen zur Trockne etc. in der Lösung vorgenommen werden. Anorganische Bestandteile der Appreturmasse können auch durch direktes Veraschen einer Stoffprobe und Analyse des Rückstandes aufgefunden und bestimmt werden, wobei es sachkundiger Einsicht überlassen bleiben muß, wie weit das Ergebnis der Untersuchung auf die Appretur oder auf einen etwaigen von dieser unabhängigen Beiz- und Färbeprozess der Ware zurückzuführen ist. In solchen Fällen, in welchen es augenscheinlich nicht gelingt, den Appret auf die eine oder die andere Weise von dem Gewebe abzulösen, ist die Veraschung des ganzen Musters stets geboten.

Imprägnierungen von Baumwollgeweben mit Gerbstoffen und Leim, eventuell mit nachfolgender Behandlung mit Kaliumbichromat lassen sich nicht mit Wasser, wohl aber durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure vom Stück entfernen. Solange keine Metalloxyde vorhanden sind, kann der Nachweis für Leim durch Zusatz von etwas erwärmter Phosphorwolframsäure in der heißen, klaren salzsauren Flüssigkeit erbracht werden, welche sich, im Falle Leim vorliegt, stark in der Hitze trübt. In der Kälte ist der salzsaure Auszug leicht an und für sich schon trübe. Ist dagegen Chromat, welches meist in eine Chromoxydverbindung übergeht, oder ein anderes Metalloxyd zugegen, so kann die Reaktion in dieser Weise nicht ausgeführt werden, da das Reagens alsdann stets Fällungen hervorruft. Unter diesen Umständen schneidet man von dem Muster möglichst kleine Stückchen ab und bringt diese zusammen mit einigen Natriumschnitzeln in ein trockenes Reagensglas, welches bis zur völligen Verkohlung des Inhaltes über der Bunsenflamme erhitzt wird. Das Gläschen wird durch Einbringen in kaltes Wasser zertrümmert und die Schmelze mit Natronlauge und einigen Kryställchen Ferrosulfat gekocht. Nach Zusatz von einigen Tropfen Eisenchlorid und Salzsäure bis zur sauren Reaktion erhält man bei Gegenwart von stickstoffhaltigem Leim eine Blaufärbung. Das Vorhandensein von Albuminkörpern würde naturgemäß dieselbe Reaktion veranlassen.

Der Nachweis von Metalloxyden wird am besten durch Veraschen eines Teiles des Musters erbracht, wobei sich Chromverbindungen schon an der Grünfärbung der Asche erkennen lassen.

Die Anwesenheit von Gerbstoffen läßt sich zuweilen schon durch Betupfen des Musters mit einer 1%igen Ferriammoniumsulfatlösung an der auftretenden Blauschwarzfärbung erkennen. Dieselbe Erscheinung erreicht man durch einen Tropfen dünner Eisenchloridlösung. Wo dieses

einfache Mittel versagt, kocht man das Gewebe mit verdünnter Salzsäure aus, läßt abkühlen und schüttelt auf dem Scheidetrichter mit einem Gemisch, aus gleichen Teilen Äther und Essigester tüchtig durch. Man läßt den sauren wässerigen Auszug ablaufen, filtriert den Ätherauszug durch ein trockenes Filter und verdunstet zur Trockne. Durch Betupfen des Rückstandes mit einer dünnen Ferriammonsulfatlösung läßt sich auch hier wiederum der Nachweis von Gerbstoffen am Auftreten eines blauschwarzen Flecks erbringen.

Über ein äußerst scharfes Reagens auf Gerbstoffe (Tannin) in wässriger Lösung siehe A. Sanin, Zeitschr. f. Farben-Industrie, 8, 344, 1909. Dasselbe besteht aus einer Lösung von 100 ccm Wasser, 20 g Brechweinstein, 20 g Kochsalz, 40 g Natriumacetat und 5 g Natriumbitartrat.

Mit Hilfe dieser Lösung sollen sich noch 0,004 g eines 80 %igen Tannins in 1 Liter Wasser nachweisen lassen. Man würde das Reagens der wässerigen klaren Flüssigkeit zusetzen können, welche durch Behandlung des beim Verdampfen der Äther-Essigesterlösung entstandenen Rückstandes mit Wasser erhalten wurde. Tannin macht sich durch Trübungen bemerkbar.

Um Imprägnierungen von Geweben mit Metallseifen (fett-sauren Tonerdeverbindungen), welche sich beim Auskochen mit Wasser nicht entfernen lassen, nachzuweisen, behandelt man das betreffende Muster nach der Äther-Extraktion und Abkochung mit Wasser mit verdünnter Salzsäure in der Wärme, um eine Zerlegung der fettsauren Metallverbindungen herbeizuführen. Man wäscht sodann mit destilliertem Wasser nach und vereinigt das Waschwasser mit dem salzsauren Auszug, welchen man mit Äther oder Petroläther auf dem Schütteltrichter extrahiert. Der mit Wasser ausgewaschene Gewebeabschnitt wird getrocknet und wiederum mit Petroläther im Soxhletapparate extrahiert. Die beiden Ätherauszüge sind zu vereinigen und auf Fettsäuregehalt zu prüfen, während die salzsaure wässrige Lösung auf Basen zu untersuchen ist.

3. Der in der ätherischen oder wässerigen Lösung suspendierte unlösliche Rückstand.

Derselbe kann enthalten von anorganischen Verbindungen: Calciumsulfat, Baryumsulfat, Bleioxyd, Magnesiumsilikat (Talk), Tonerdesilikat (China Clay), Baryumkarbonat (Witherit), Ultramarin, Smalte, Berlinerblau und die übrigen Mineralfarbstoffe. (Siehe die in Wasser unlöslichen anorganischen Verbindungen S. 59.)

Von organischen Bestandteilen: Eiweißkörper, Zelltrümmer, d. h. Teilchen von Samengeweben, Restchen von Spreublättchen, falls nicht reine Stärke, sondern stärkehaltige Mehle zur Appretur Ver-

wendung fanden. Stärke, Korkpulver, Holzmehl, Lederpulver, Scherhaare.

Den beim Ausziehen mit Äther mechanisch abgelösten Anteil, welcher auf einem Filterchen gesammelt wurde, behandelt man mit heißem Wasser. Löst er sich darin auf, so vereinigt man die erhaltene Lösung mit dem wässrigen Auszuge des Gewebes und untersucht beide gemeinsam. Findet jedoch beim Übergießen mit heißem Wasser keine Lösung statt, oder bleibt ein Teil ungelöst, so ist dieser ebenso wie eine im wässrigen Auszuge etwa erfolgte Abscheidung besonders zu untersuchen, worauf oben S. 185 schon genügend hingewiesen wurde. Zu diesem Zwecke unterwirft man zunächst eine kleine Probe auf dem Objektträger in einem Tröpfchen Wasser, mit Deckgläschen bedeckt der mikroskopischen Betrachtung bei etwa 200—300 facher Vergrößerung. Vergleiche diesbezüglich die Ausführungen in Abschnitt III Seite 126 ff. Neben kleinen Fäserchen, welche mechanisch vom Gewebe getrennt wurden, erkennt man alsdann gegebenen Falles leicht etwaige Reste von Gewebeanteilen etc. von Mehlsorten der Hülsenfrüchte herrührend, daneben meist verquollene Stärkekörnchen und außerdem in überwiegender Menge oft strukturlose Gebilde, welche aus unorganischen Körpern, den oben genannten in Wasser unlöslichen Verbindungen, unter Umständen auch aus Anteilen von Eiweißkörpern bestehen können. Die Ablösung von Eiweißkörpern von der Faser beim Kochen mit Wasser oder Ausziehen mit Äther ist meist eine sehr unvollständige, immerhin sind Anteile derselben im Bodensatze der Auszüge möglich. Zur Prüfung darauf eignet sich die Biuretreaktion, ferner die Reaktion nach Adamkiewicz und diejenige mit Millons Reagens.

Ultramarin, welches als Mittel zum Bläuen ab und zu Verwendung findet, wird beim Abkochen eines Lappens mit Wasser zum großen Teil abgezogen und setzt sich dann in der Regel in Form eines blauen Mehles zu Boden, ebenso verhalten sich Smalte, sowie Berlinerblau. Zur Erkennung von Ultramarin bringt man die blaue Abscheidung oder einen Teil der Flüssigkeit mit Niederschlag in ein kleines Becherglas, übergießt mit verdünnter Salzsäure und bedeckt sofort mit einem Uhrgläschen, an dessen der Flüssigkeit zugekehrten Fläche man einige Streifen Filtrierpapier angelegt hat, welche mit alkalischer Bleioxydlösung getränkt sind. Das schwefelhaltige Ultramarin entwickelt beim Übergießen mit verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoff, welcher das Bleipapier nach einiger Zeit schwärzt. Smalte und Berlinerblau sind beide säurebeständig. Smalte läßt sich durch die Bildung einer blauen Perle am Platindraht mit Phosphorsalz nachweisen, während Berlinerblau sich beim Kochen mit Natronlauge entfärbt und auf Zusatz von Salzsäure wieder blau wird.

Zum Nachweis von Eiweißkörpern, welche durch die Appretur auf Gewebe etc. übertragen wurden, kann die Faser selbst herangezogen werden, falls es nicht gelungen ist bei der Abkochung durch mechanische

Ablösung in Wasser unlösliche Appreturanteile von der Faser zu entfernen, welche mit Hilfe der entsprechenden Reaktionen (Biuretprüfung, Reaktion nach Adamkiewicz, Reaktion mit Millons Reagens) die Gegenwart von Eiweißkörpern genügend dargetan haben.

Zur Ausführung einer Eiweißprüfung auf der Faser eignet sich bei pflanzlichen Fasern die Biuretreaktion, weniger bei tierischen Fasern wie z. B. bei Seide, weil diese selbst Biuretfärbung erzeugen können. Bei tierischen und auch bei pflanzlichen Fasern führt meist die Reaktion nach Adamkiewicz zum Ziele, eine deutlich violettrote Färbung erhält man nur bei Gegenwart von Eiweißkörpern. Ein Stückchen Gewebe oder Faser bringt man in ein Reagensgläschen und setzt das Reagens hinzu. Bei Vornahme der Biuretreaktion wird zunächst mit etwas Wasser übergossen, dann mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit wenig Fehlingscher Lösung versetzt. Ungefärbte Gewebe färben sich bei Gegenwart von Eiweiß dann meist nach einigem Stehen violett. Die sichere Erkennung des Eiweißes auf der Faser wird erschwert, sobald gleichzeitig Farbstoffe vorhanden sind, welche die charakteristischen Färbungen der Eiweißreaktionen verdecken würden. In diesem Fall ist von den vorher erwähnten Entfärbungsreaktionen Gebrauch zu machen. Über die Behandlung von Geweben, deren Appret sich in gewöhnlicher Weise nicht entfernen läßt, siehe Abschnitt V, S. 231. VI, S. 238. 242. 243.

Die Entfernung des Apprets von Baumwollgeweben zwecks quantitativer Bestimmung der Gesamtmasse desselben.¹⁾

a) Bestimmung der Feuchtigkeit.

10 g Gewebe werden bei 100° im Luftbade bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. (Durchschnittlich 2 Stunden.)

b) Bestimmung der Gesamtappretur inkl. Feuchtigkeit.

Extrahieren des Musters im Gewichte von etwa 10 g mit Äther in gewöhnlicher Weise, Nachbehandlung mit 96 volumprozentigem Alkohol in der Wärme solange noch lösliche Teile entfernt werden (Harze), dann mit verdünnterem Alkohol. Kochen mit Wasser 5 Minuten lang, Einlegen in eine Diastafarblösung 15 Minuten lang bei 70°. Einmaliges Spülen in Wasser. Eine Viertelstunde hindurch mit verdünnter Natronlauge bei 100° behandeln. Mit warmem Wasser ausspülen, sodann in fließendem Wasser in der Kälte. Alsdann folgt eine Behandlung mit schwacher Salzsäure 5—10 Minuten lang bei 100°, schließlich wird gründlich unter dem Wasserstrahl gewaschen, mit Alkohol nachbehandelt und 2 Stunden lang bei 100° getrocknet.

Sind die Bestandteile der Appretur bekannt, so wird sich die vorstehende Behandlungsweise entsprechend vereinfachen lassen, ebenso

¹⁾ Nach Tagliani, siehe Appretur-Zeitung Nr. 25, 1909, S. 201.

wie sie in komplizierten Fällen event. noch Erweiterungen erfahren könnte. Auf wollenen und seidenen Geweben muß beim Abziehen der Appretur naturgemäß von einer Behandlung mit Alkalien abgesehen werden. Die Kenntnis der Bestandteile des Apprets wird auch hier den Weg weisen, in der Regel wird man mit Ausäthern und Ausziehen mit heißem Wasser, event. mit Diastaför und Salzsäurebehandlung zum Ziele kommen. Mechanische Behandlung, starkes Reiben, ist möglichst zu vermeiden, um die durch Ablösung von Fäserchen entstehenden Verluste nicht zu vergrößern.

Glanzeffekte auf Geweben.

Eine bei der Beurteilung von Appretureffekten auf Geweben sich sehr häufig ergebende Frage bezieht sich darauf festzustellen, auf welchem Wege die Erzeugung von Glanz bewerkstelligt wurde. Meist ist die Entscheidung nicht nur durch eine chemische Prüfung allein im Sinne einer gewöhnlichen Analyse zu erreichen, da der seidenartige Glanz der Fasern unter dem Einfluß der Mercerisierung von Baumwolle, der Finishkalandrierung mercerisierter Baumwolle, durch Kalandrieren überhaupt, ferner durch Glanzwirkung chlorierter Wolle, auch durch Mitwirkung von Kunstseide hervorgerufen werden kann. In solchen Fällen kann die Untersuchung in das Gebiet der Faserprüfung hinübergreifen.

Wenn unter Anwendung von Druckvorrichtungen die Unebenheiten der Oberfläche der Gewebe beseitigt, die einzelnen Fäden platt gedrückt werden, so erzielt man infolge der erreichten Glätte einen gewissen Glanz, welcher nach Belieben verstärkt werden kann, wobei man zuweilen die Ware gleichzeitig durch Anwendung von Moiré und Gaufrirkalander mit Mustern versieht, die zur Verstärkung des Glanzeffektes beitragen sollen¹⁾. Meist geht der mechanischen Druckwirkung durch Kalandrieren das Auftragen eines Apprets voraus.

Die durch den Mercerisierungsprozeß der Baumwolle erzielten Erfolge erfahren speziell noch eine Steigerung des Seidenglanzes durch Kalandrierung von Stückwaren mit gravierten Stahlwalzen. Auf diese Weise gelangt man zum Seidenfinish.

Der erste, welcher eine Anleitung dazu gab, Geweben, die nicht aus Seide bestehen, durch Kalandrieren ein seidenähnliches Aussehen zu verschaffen, war der Engländer John Appleby²⁾ in Manchester 1860. Nach seinem Patente ging die Behandlung der Gewebe auf einem Frikationskalander vor sich, dessen Heißwalze so eng gestellte, rundum oder in der Achsenrichtung verlaufende Rippen trug, daß ein jeder Ketten-

¹⁾ Vergl. den Abschnitt in Bernhard Kozlik, Technologie der Gewebeappretur. Julius Springer, Berlin, 1908, S. 185 ff.

²⁾ Siehe H. Fischer, Seidenglanz auf Baumwollgeweben. Zeitschrift für Farben-Industrie 6, 271. Dasselbst finden sich auch gute Abbildungen von Finishflächen bei Vergrößerung. Siehe auch Zeitschrift für angewandte Chemie 21, 340 ff.

bzw. Schußfaden des Gewebes durch eine derselben gestrichen und ge-
glättet wurde. Die Frage scheint jedoch erst im Jahre 1885 praktisch
bedeutungsvoll geworden zu sein, als Georg William Chambers
Kirkham in einem neuen Patent dasselbe Ziel durch Aufprägen von
 $\frac{1}{45}$ — $\frac{1}{46}$ Zoll englisch breiten, das Licht reflektierenden Rillen (1,8 auf
1 mm) mit Hilfe geriffelter Walzen zu erreichen suchte. Das Prinzip
dieser Erfindung dient auch den noch gegenwärtig praktisch gebräuch-
lichen Verfahren als Grundlage. Schreiner ermöglichte die Entstehung
eines stärkeren und gleichförmig verteilten Glanzes nach einem paten-
tierten Verfahren¹⁾ durch Erzeugung zahlreicher kleiner, in verschiedenen
Ebenen rechtwinkelig zueinander liegenden Flächen auf der Haupt-
seite der Gewebe durch Kalandrierung mit Walzen, die 5—20 Rillen
pro Millimeter enthalten. Nachdem das Problem der Glanzerzeugung
auf diesem Wege durch Verfeinerung der Rillenteilung in befriedigender
Weise vervollkommen war, führten weitere Versuche dahin, die Glanz-
wirkung durch eigenartige Gestaltung und Vermehrung der reflektierten
Flächen zu steigern. Dies gelang der Firma J. Eck u. Söhne in Düssel-
dorf durch Einführung des ungleich geböschten Rillenquerschnittes
nach dem D.R.G.M. 150612 und unter Beibehaltung dieses Prinzips
durch gleichzeitiges Auftragen mehrerer, sich unter spitzem Winkel
kreuzender Rillenscharen nach dem D.R.P. 160911. Die Beschaffen-
heit solcher Prägeflächen führte zur Aufstellung der Bezeichnung Netz
oder Diamantgravur im Gegensatz zu der einfachen Riffel- oder
Diagonalgravur.

Im Jahre 1904 wurde von William Jackson Pope und Julius
Hübner zu Manchester ein deutsches Patent 167930 genommen.
Danach wird die Oberfläche des Werkzeuges mit einer Riffelgravur ver-
sehen, die aus völlig voneinander getrennten, einander nicht durch-
setzenden Gruppen von parallel oder spiralförmig verlaufenden, dicht
nebeneinander liegenden, mit bloßem Auge nicht wahrnehmbaren Riffeln
gebildet sind, welche vorteilhaft regelmäßige Figuren darstellen. Schließ-
lich ist die Firma A. Keller-Dorian in Mülhausen i. E. mit einer Er-
findung hervorgetreten, durch welche beabsichtigt wird, auf dem Ge-
webe kleine, in flachen Wellenlinien verlaufende Erhöhungen zu er-
zeugen, die in Reihen angeordnet sind. Ebenso wie eine grobe Rillen-
einteilung das Aufkommen eines gleichförmigen Glanzes beeinträchtigt,
so wird die Entstehung desselben auch durch sehr feine Rilleneinteilung
ungünstig beeinflusst. Im letzteren Falle ist die Kleinheit und das
dichte Zusammenrücken der spiegelnden Einzelflächen ein Hemmnis für
das Auftreten bestimmter Spiegelungsrichtungen. Mit zunehmender
Kleinheit der Rillenteilung und der Rillentiefe nähert sich die Gesamt-
oberfläche des Gewebes einer einheitlichen Fläche, wie sie bei der Prägung
mit glatten Prägeflächen entsteht.

¹⁾ Deutsches Reichs-Patent 85 368.

Für den Praktiker ist es unter Umständen von Interesse festzustellen, ob eine mit sog. Seidenglanz ausgerüstete Baumwollware mit Hilfe des Finishkalanders hergestellt wurde oder nicht, und wenn dies der Fall, wie viel Rillen sich pro Quadratmillimeter des Stückes, entsprechend der auf der Gravürewalze befindlichen Anzahl der Rippen befinden, oder welcher Art überhaupt die Prägeflächen sind. Schon mit einer guten Lupe läßt sich in der Regel oberflächlich wenigstens feststellen, ob eine Finishkalandring vorgenommen wurde. Sicherer und genauer geschieht die Begutachtung jedoch wiederum mit Hilfe des Mikroskops und zwar indem man sich ganz schwacher Vergrößerung bedient und nicht wie gewöhnlich im durchfallenden, sondern den Verhältnissen Rechnung tragend, im auffallenden Lichte beobachtet.

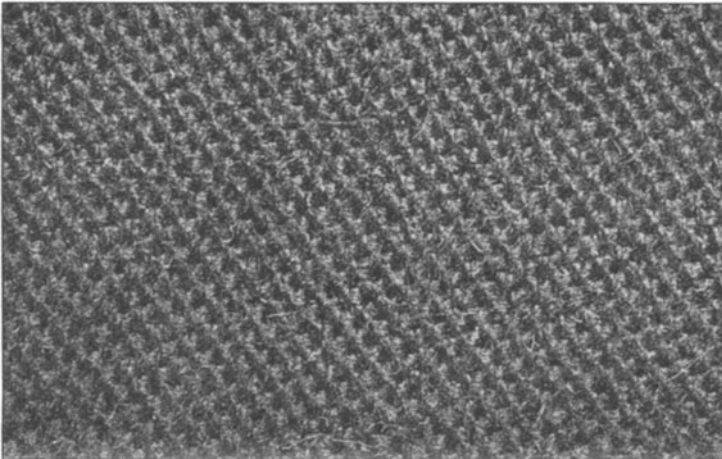


Fig. 34.

Mercerisiertes, baumwollenes Muster in ungeprägtem Zustand. Vergrößert.

Vorteilhaft benutzt man zu diesem Zwecke statt des hellen Tageslichtes eine künstliche Lichtquelle, z. B. Gasglühlicht, welches man in dem verdunkelten Raume so aufstellt, daß die Lichtstrahlen direkt auf eine genügend große Fläche des Stoffmusters fallen, welches man mit seiner glänzenden Fläche dem Objektiv zugewendet, glatt auf dem Objektive des Mikroskopes ausgebreitet und mit Klammern befestigt hat. Erscheint das Bild bei scharfer Einstellung nicht detailliert genug, so läßt sich die Beleuchtung mit Hilfe eines Spiegels oder einer Beleuchtungslinse, welche die Strahlen der Lichtquelle reflektieren oder sammeln, verstärken. Diese Maßnahmen genügen auf alle Fälle, um die Gegenwart von eingepreßten Glanzmustern oder Rillen überhaupt festzustellen. Sobald sich das Auge angepaßt hat, lassen sich dieselben in ihrer jeweiligen Richtung von den Fasern und Maschen des Gewebes, welches

sie durchschneiden, deutlich oder weniger deutlich, je nach dem Grade der Pressung und der Art der Gravüre, unterscheiden. Auf dem Stück erscheinen die Einpressungen der Walze als mehr oder weniger flache

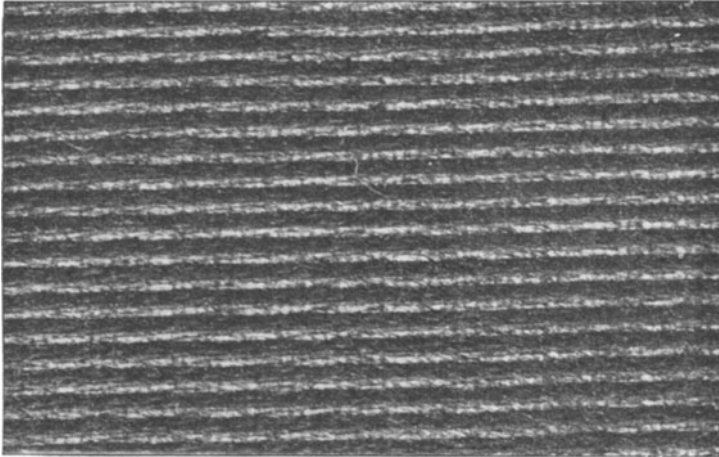


Fig. 35.

Muster mit Kirkham Rillen. 1,6 Rillen pro m/m. Vergrößert.

Vertiefungen, welche sich linienförmig durch gleichbreite Erhöhungen voneinander getrennt, ohne Unterbrechung über die ganze Fläche des

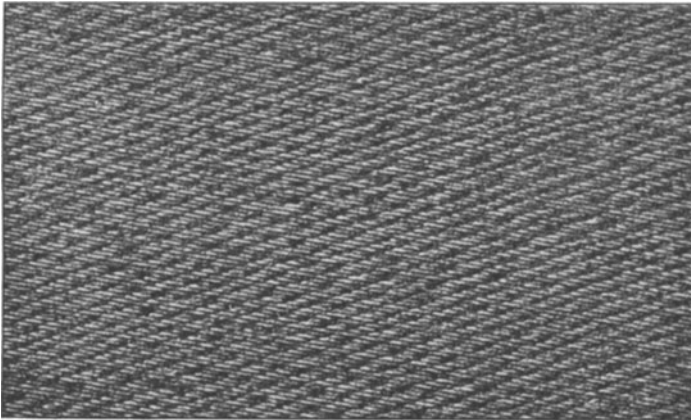


Fig. 36.

Muster mit 10 Rillen pro m/m. diagonal zur Walzenachse. Vergrößert.

Stückes hinziehen. Unter Umständen kann es sich empfehlen, die Vergrößerung noch etwas stärker zu wählen, als oben angegeben wurde. (Siehe Fig. 34, 35 u. 36.)

Zum Zählen der Rillen, d. h. zur Feststellung der Anzahl von Einschnitten, welche sich über einen Millimeter der Ware hinziehen, muß man sich eine entsprechend große Fläche auf dem zu prüfenden Muster mit Marken abteilen und diese alsdann ins Gesichtsfeld bringen. Am vorteilhaftesten bedient man sich für diese Zwecke eines Oculars mit einer Einlage, welche einen Quadratmillimeter abgrenzt. Solche Oculare sind von jeder optischen Werkstätte zu beziehen.

Der durch einfaches Kalandern hervorgerufene Glanz einer Ware pflegt nach dem Auskochen mit Wasser in der Regel zu verschwinden, weil die Ursache, welche ihn hervorbrachte, die Glätte der Oberfläche aufhört. Auch die Rillen des Seidenfinish werden beim Abkochen verwischt. Um sie vor Nässe zu schützen, beobachtet man zuweilen dünne

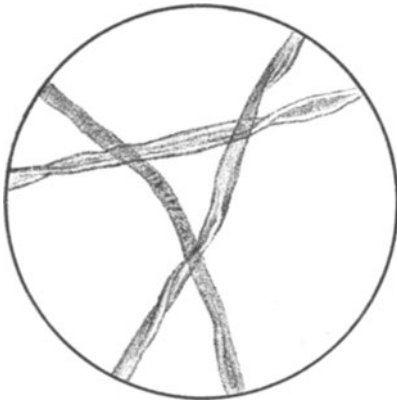


Fig. 37.

Unmercerisierte Baumwolle nach H. Lange. Siehe Lehne's Färberzeitung. 1889. Seite 197. Fig. 30.



Fig. 38.

Querschnitt der unmercerisierten Baumwolle. Nach H. Lange. (Siehe Lehne's Färberzeitung. 1898. Seite 197. Fig. 31.)

Überzüge aus Nitrocellulose, welche durch Ätheralkoholbehandlung entfernt und im Verdunstungsrückstand des Auszuges nachgewiesen werden können ¹⁾. (Siehe Abschnitt V, Seite 231.)

Im allgemeinen ist es nicht schwierig festzustellen, ob man es bei einem baumwollenen Gewebe mit Seidenglanz mit mercerisierter Baumwolle zu tun hat, oder nicht. Man zerlegt sich das Gewebe in Schuß und Kette, entfärbt wenn nötig durch Behandlung mit Hydro-sulfit oder mit Chlorkalklösung von 2^o Bé Stärke oder durch eine andere geeignete Behandlungsweise, z. B. mit Kaliumpermanganatlösung und nachfolgender Behandlung mit schwefliger Säure, wäscht aus, zerlegt die Fäden möglichst in die Einzelfasern und betrachtet unter dem Mikroskop bei ca. 150—200 facher Vergrößerung. Den mercerisierten Fasern, welchen durch die Einwirkung der Lauge eine gewisse Anquellung eigen-

¹⁾ Vergl. auch W. Massot, Monatsschrift für Textilindustrie 18, 590.

tümlich ist, fehlt die Cuticula, sie zeigen sich glatt, gestreckt verlaufend, ohne die sonst für Baumwolle so charakteristischen, korkzieherartigen Windungen. Im allgemeinen tritt das Aussehen eines geraden, runden, glatten Stabes hervor. Hierbei ist die Charakteristik der mercerisiert gestreckten Baumwolle zugrunde gelegt. Das Lumen erscheint meistens als abwechselnd dickere und dünnere Linie, stellenweise auch noch ziemlich weit, zuweilen fehlt es vollständig (siehe Fig. 39). Sehr deutlich werden diese abwechselnden Verengungen und Erweiterungen des Lumens, wenn man die Fasern in einem Tropfen nicht zu frischen Kupferoxydammonreagenses quellen läßt.

Sehr scharf ausgeprägte Unterschiede zwischen ¹⁾ mercerisierter und

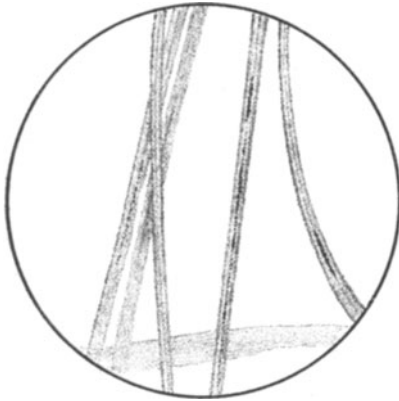


Fig. 39.

Mercerisiert gestreckte Baumwollfasern. Nach H. Lange. Siehe Lehn's Färberzeitung. 1898. Seite 198. Fig. 34.



Fig. 40.

Querschnitte der mercerisiert gestreckten Baumwolle. Nach H. Lange. Siehe Lehn's Färberztg. 1898. S. 198. Fig. 35.

nichtmercerisierter Baumwolle liefern die Querschnittsbilder der Fasern unter dem Mikroskop. Querschnitte erhält man bekanntlich, wenn man ein Bündel Schuß- oder Kettfäden mit einer dicken Gummi arabicum-lösung verklebt, trocknen läßt und dann senkrecht zur Achse des Bündels mit einem scharfen Messer eine glatte Fläche herstellt. Durch Schneiden mit dem Rasiermesser lassen sich dann dünne kleine Schnitte gewinnen, die auf einen Objektträger gebracht und dort mit einem Tropfen Wasser betupft, mit dem Deckgläschen bedeckt unter das Mikroskop kommen. Bei ca. 150—200facher Vergrößerung gewahrt man nun runde, ab und zu etwas eckige Gebilde mit meist runder, zentral liegender Öffnung, die oft kleine Risse nach der Peripherie zu aussendet ²⁾ (siehe Fig. 40). Das gewöhnliche Aussehen des normalen Baumwollquerschnittes zeigt Fig. 38.

¹⁾ Vergl. H. Lange, Lehn's Färberzeitung 1898, 197.

²⁾ Siehe auch: W. Massot, Monatsschrift für Textilindustrie 18, 375, 447, 518.

Abgesehen von der mikroskopischen Untersuchung läßt sich der Nachweis für das Vorhandensein mercerisierter Baumwolle auch auf chemischem Wege erbringen.

Das zur Verwendung gelangende Reagens ist Chlorzinkjodlösung ¹⁾. Gefärbte Muster müssen zunächst mit Reduktions- oder Oxydationsmitteln entfärbt und dann gewaschen werden (siehe oben). Hat man das zu untersuchende Muster in dieser Weise vorbereitet, so bringt man einen kleinen Abschnitt davon auf ein Uhrgläschen, gibt dazu eine gleichgroße Probe von unmercerisiertem Baumwollstoff und durchtränkt beide gleichmäßig mit Chlorzinkjodlösung. Nach wenigen Minuten zeigt sich sowohl die mercerisierte wie die unmercerisierte Probe tiefblauschwarz angefärbt. Ein deutlicher Unterschied ist in diesem Zustande nicht wahrnehmbar. Übergießt man nun in dem Schälchen mit destilliertem Wasser, so macht sich in beiden Fällen eine Veränderung wahrnehmbar, welche zunächst in einer Aufhellung der schwarzblauen Baumwolle mit dem Übergang in deutliches Blau besteht. Während aber das Blau der mercerisierten Baumwolle oftmals mit einem Stich ins Violette nun mehr oder weniger erhalten bleibt, zeigt die unmercerisierte Probe im Verlauf derselben Zeit ein deutliches Violett, welches sehr schnell in bräunlichrot und in farblos übergeht, und fast stets ist bereits völlige Farblosigkeit eingetreten, wenn die mercerisierte Probe noch starke Blaufärbung aufweist. Diese Unterschiede spielen sich deutlich erkennbar im Verlaufe weniger Minuten ab. Genau dasselbe Verhalten zeigen übrigens auch Baumwollwaren, welche mit Kupferoxydammoniak behandelt und dann abgesäuert wurden. Zuweilen lassen sich die Baumwollfasern indessen in solchen Fällen durch die vorhandenen Deformationen unter dem Einfluß des stark angreifenden Mittels entstanden, von mercerisierten Fasern unterscheiden. Im übrigen kann das Aussehen an das der mercerisierten ungestreckten Fasern erinnern. Apprets dieser Art, welche dem Gewebe einen gewissen Halt, Griffigkeit, etwas Glanz nach dem Kalandern und im ganzen schönes, gefälliges Aussehen verleihen, werden durch Abkochen mit Wasser nicht verändert.

Auch Garne, welche mit Viskose geschlichtet wurden, also einen dünnen Celluloseüberzug besitzen, zeigen mit Chlorzinkjod behandelt das Verhalten der mercerisierten Baumwolle, sie unterscheiden sich indessen durch ihr stumpfes Aussehen sofort von der Natronbaumwolle. Beim Kochen mit Wasser tritt keine Veränderung ein.

Mercerisierte Baumwolle läßt sich chemisch von echter Seide leicht dadurch unterscheiden, daß die letztere beim Durchtränken mit Chlorzinkjodlösung nur gelb, nicht blauschwarz wird. Echte Seide löst sich beim Kochen mit 30 % iger Kalilauge glatt auf, während Baumwolle, einerlei ob mercerisiert oder nichtmercerisiert, unverändert bleibt.

¹⁾ H. Lange, Chemiker-Zeitung 1903, 735.

Man erwärmt die zu untersuchende Probe gleichzeitig mit einem Baumwollfaden.

Außer der genannten Langeschen Reaktion zum Nachweis mercerisierter Baumwolle sind noch die folgenden Prüfungsmethoden bekannt geworden, von welchen die nächste eine Modifikation des Langeschen Verfahrens darstellt. 1 g Jod, 20 g Jodkalium, 100 ccm Wasser und eine Lösung von Chlorzink, welche 280 g davon in 300 ccm Wasser enthält, sind die Reagentien. Zu 100 ccm dieser Chlorzinklösung setzt man 10—15 Tropfen Jodjodkaliumlösung, benetzt die fraglichen Muster mit Wasser, preßt zwischen Filtrierpapier ab und legt sie in die Chlorzinkjodlösung ein. Die mercerisierte Baumwolle färbt sich bald dunkelblau, dagegen bleibt die nichtmercerisierte ungefärbt. Die Jodjodkaliumlösung soll der Chlorzinklösung erst kurz vor der Verwendung zugesetzt werden. Ist die Baumwolle unvollkommen mercerisiert oder mit schwächeren Laugen behandelt, als sie in der Praxis üblich sind, so erhält man eine schwächere, der Stärke der Lauge entsprechende Blaufärbung ¹⁾.

Beim Vergleich der Einwirkung von Benzopurpurin auf mercerisierte und nichtmercerisierte Baumwolle stellte Knecht²⁾ einen erheblichen Unterschied im Verhalten des Farbstoffes fest. Während gewöhnliche Baumwolle durch Salzsäure rasch blau gefärbt wird, nimmt die mercerisierte Baumwolle einen rötlichvioletten Ton an, wenn nicht viel Säure zur Anwendung kommt. Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens sei auf die Originalmitteilung verwiesen.

Knaggs³⁾ schlägt zur Ausführung dieser Methode folgende Arbeitsweise vor. Man stellt sich eine Lösung von 0,1 g Benzopurpurin 4 B auf 1 Liter Wasser her und verdünnt 5 ccm derselben auf 100 ccm mit Wasser. Damit färbt man gewöhnliche und mercerisierte Baumwolle an. In das heiße Bad läßt man sodann etwa 2 ccm starke Salzsäure einfließen, bis die nichtmercerisierte Baumwolle blauschwarz erscheint. Die mercerisierte Baumwolle bleibt dann noch rot.

In ähnlicher Weise läßt sich auch Oxycellulose erkennen. Zu diesem Zwecke wird Baumwolle, auf welcher stellenweise durch Chlorkalkbehandlung Oxycellulose erzeugt wurde, gut gewaschen und mit Kongorot in tiefem Tone angefärbt. Alsdann legt man in Säure ein, um das Rot in Blau zu verwandeln und wäscht solange aus, bis die unveränderte Baumwolle wieder rot aussieht. Die Oxycellulose stellt sich dann fast schwarz dar. Mercerisierte Baumwolle soll unter

¹⁾ Hübner, Chemiker-Zeitung 32, 220; Zeitschrift für angewandte Chemie 21, 1760.

²⁾ E. Knecht, Eine qualitative Prüfungsmethode für mercerisierte Baumwolle. Vortrag vom 13. Februar 1908 in der Sitzung der West Ridding Sektion der Society of Dyers and Colourists. Siehe auch Zeitschrift für angewandte Chemie 22, 241 ff.

³⁾ A. B. Knaggs, Qualitativer Nachweis von mercerisierter Baumwolle und von Oxycellulose. Journal Soc. Dyers and Col. 24, 112. 1908.

diesen Umständen gerötet sein¹⁾. (Über Oxycellulose siehe auch Seite 20.)

Kunstseiden, welche zu Glanzeffekten in Geweben Verwendung gefunden haben, lassen sich von Naturseiden durch ihre Unlöslichkeit in 30 %iger Natron- oder Kalilauge beim Erwärmen erkennen. Sofern dieselben von Farbstoff befreit sind, kann auch die beim längeren Erhitzen mit der Lösung des Alkalis eintretende Gelbfärbung als Charakteristikum dienen. Beim Erwärmen mit ganz verdünnter Natronlauge und etwas Fehlingscher Lösung erhält man bei Naturseiden einen Umschlag der blauen Farbe nach violett, bei Kunstseide tritt dagegen keine Veränderung ein.

Besonders charakteristisch ist für Kunstseide das starke Aufquellen in Wasser (nur die nicht im Handel befindliche Azetatseide quillt nicht), welches zu einer Volumvergrößerung des Fadens bis nahezu 50 % führen kann und unter dem Mikroskop leicht zu beobachten ist. Man bringt einige Fasern auf einen trockenen Objektträger, bedeckt mit dem Deckgläschen, stellt ein und läßt, während man in das Mikroskop sieht, von der Seite her einen Tropfen Wasser unter das Deckglas treten. Im Moment, wo die Kunstseidefasern benetzt werden, tritt sofort eine ganz auffällige Volumvergrößerung ein.

Chlorzinkjod färbt Kunstseiden blauschwarz, Seide wird gelb. Unterwirft man ein aus verschiedenen Fasern hergestelltes Gewebe dem Einflusse einer Temperatur von ca. 200°, so werden Baumwolle, Wolle und Naturseide nicht verändert, während die Kunstseide mürbe und brüchig wird.

Nitroseiden lassen sich stets durch die Blaufärbung des Fadens beim Einlegen in eine 1 %ige Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure erkennen. Die Unterscheidung von Kupferoxydammonseiden und von Viskoseseiden ist schwierig. Gute Dienste kann fuchsin-schweiflige Säure leisten. Man entfärbt eine dünne wässrige Fuchsinlösung mit schwefliger Säure, entfernt den Überschuß der letzteren durch Hindurchleiten von Luft und bringt die zu untersuchenden Seiden in gleichgroßen Proben gleichzeitig in das Bad, in welchem man etwa 15—20 Minuten untergetaucht beläßt. Nach dem Herausnehmen wird gut gespült. Dabei und beim Trocknen an der Luft färben sich die Viskoseseiden rötlich bis deutlich rot, während die Kupferoxydammonseiden fast farblos bleiben oder nur ganz schwache Rötung zeigen, welche gegen die der Viskoseseiden abfällt.

Auch kann konzentrierte kalte Schwefelsäure schätzenswerte Dienste leisten²⁾. Übergießt man gleiche Proben — ca. 0,2 g — in Reagenzgläschen mit gleichen Mengen der konzentrierten Säure, so färben sich Kupferammonseiden zunächst gelb, Viskoseseiden aber bräunlich bis

¹⁾ Vergl. ferner: David, Erkennung mercerisierter Gewebe. Zeitschrift für angewandte Chemie 21, 1184. 1908.

²⁾ Maschner, Lehnes Färber-Zeitung 1910, 352.

deutlich braun. Nitroseiden bleiben zunächst fast farblos. Allmählich verwischen sich die Unterschiede beim Stehen. Die Methode ist jedoch beim Vergleich der einzelnen Seiden sehr gut brauchbar¹⁾.

Glanzeffekte, welche auf die Verwendung von Wollfäden zurückzuführen sind, die durch Chlorbehandlung seidenähnliches Aussehen erhalten haben, lassen sich am besten mikroskopisch nachweisen, die Struktur des Wollhaares ist nicht zu verkennen.

Von E. Pearson²⁾ wurde auf folgende charakteristische Merkmale zur Erkennung gechlorter Wolle hingewiesen. Wenn ein Tropfen Wasser auf ein Stück gechlorten Stoffes fällt, so wird derselbe ziemlich schnell aufgenommen, und der feuchte Fleck besitzt einen kreisförmigen Umfang, während bei der gewöhnlichen Wolle der Tropfen nur sehr allmählich aufgenommen wird, wobei die feuchte Stelle einen ganz unregelmäßigen Umfang zeigt. Vergleichende Färbungen mit gechlorter und nichtgechlorter Wolle zeigen nicht zu verkennende Unterschiede, indem die erstere z. B. mit Orange I und Methylviolett zu tieferen Färbungen führt³⁾.

Ab und zu tritt an den Analytiker die Frage heran, ob ein bestimmtes Gewebe überhaupt als appretiert oder geschlichtet zu betrachten ist oder nicht. Bei Untersuchungen dieser Art ist zunächst zu beachten, daß beim Ausäthern fast stets kleine Mengen von Fettkörpern auf unappretierten Waren festgestellt werden können, die vielfach vom Spinnprozeß herrühren, daß aber auch bei längerem Kochen mit Wasser Bestandteile der Fasern in Lösung gehen und beim Eindampfen der Abziehbäder zur Trockne einen kleinen Rückstand hinterlassen, der beim Veraschen verkohlt und schließlich zu minimalen Ascheresten führen, also Erscheinungen bedingen kann, wie sie bei appretierten Waren stets vorkommen. Solche Verhältnisse berechtigen, wenn die Reaktionen der Vorprüfung ausgeblieben sind, noch nicht zu der Annahme, daß kleine Anteile von Appretursubstanzen zugegen seien.

In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, die Vorprüfungen nochmals mit dem möglichst konzentrierten Abziehbad zu wiederholen, wenn möglich auch Vergleiche unter denselben Umständen mit einer ähnlichen, nachweislich nicht appretierten Ware anzustellen. Das Ausbleiben aller in dem vorgesehenen Untersuchungsgange angeführten Reaktionen berechtigt jedoch wohl, falls sie systematisch vorgenommen wurden, zu der Annahme, daß kein Appret bzw. keine Schlichte vorliegt.

¹⁾ Über die mikroskopische Charakteristik der Kunstseide siehe v. Höhnel, Die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe. 2. Auflage, 221. Hassack, Beiträge zur Kenntnis der künstlichen Seiden. Österreichische Chemiker-Zeitung 1900, Nr. 10—12. Massot, Monatsschrift für Textilindustrie 17, 759, ff.; 18, 4 ff.; 20, 100, 131. Lehn's Färber-Zeitung 18, 146, 166, 182, 201. Chemiker-Zeitung 1907, Nr. 65. Herzog, Chemiker-Zeitung 1910, Nr. 40. Herzog, Die Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seiden. Dresden. 1910.

²⁾ H. E. Pearson, Erkennung und Eigenschaften der gechlorten Wolle. Leipziger Färber-Zeitung 58, 423.

³⁾ Siehe auch Leon Vignon und J. Mollard, Die Chlorierung der Wolle. Veröffentlichung der industriellen Gesellschaft zu Mülhausen, August—September 1906, 254—262. Zeitschrift für angewandte Chemie 20, 313.

Abschnitt V.

Analysen von Appretur und Schlichtemassen sowie appretierter Gewebe als Beispiele.¹⁾

1. Analyse eines als Schlichtemittel empfohlenen Präparates.

Aussehen und Beschaffenheit: Weißes schweres Pulver, in Wasser auch beim Kochen trübe löslich. Beim Veraschen eines kleinen Teiles auf dem Platinblech hinterbleibt ein weißgrauer Aschenrückstand.

Zum Nachweis von Fettkörpern wurde eine größere Probe in der Papierhülse des Soxhletapparates mehrere Stunden mit Petroläther extrahiert. Der Verdunstungsrückstand gab nur Spuren eines verseifbaren Öles, welchem seiner kleinen Menge halber eine eingehendere Beachtung nicht geschenkt wurde.

Der Extraktionsrückstand kam in eine Porzellanschale und wurde solange mit Wasser gekocht bis eine gleichmäßige Flüssigkeit, welche sich nicht mehr veränderte, entstanden war. Die Abscheidung eines Sedimentes fand nicht statt. Die trübe Lösung, welche kaum filtrierbar war, wurde als solche zu den Vorprüfungen wässriger Flüssigkeiten (siehe Abschnitt III, S. 102) herangezogen.

1. Reaktion: schwach sauer.
2. Alkohol erzeugt starke Fällung von milchiger Beschaffenheit.
3. Durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure erfolgt keine Veränderung.
4. Jodlösung ergab starke Blaufärbung ohne Hinweis auf Dextrin. Also Stärke.
5. Bleiessig erzeugte eine starke milchige, nicht flockig klumpige Abscheidung, scheinbar durch Sulfate oder Chloride, auch wohl zum Teil durch die Stärke bedingt. Pflanzenschleime etc. erscheinen den Umständen gemäß ausgeschlossen.
6. Fehlingsche Lösung bewirkte Verstärkung der Trübung in der Untersuchungsflüssigkeit, vermutlich durch Fällung anorganischer Salze. Beim Kochen erfolgte keine Reduktion. Glykose fehlt.

¹⁾ Siehe auch: Monatsschrift für Textilindustrie 23. 310, 340, 366; 24. 19, 47. 73.

7. Ferrocyankalium und etwas Essigsäure verursachen eine Verstärkung der Trübung. Albuminkörper unwahrscheinlich, wahrscheinlicher Zinksalze.
8. Salpetersäure¹⁾ zeigt nichts Bemerkenswertes, keine Koagulation. Albuminkörper fehlen.
9. Tanninlösung bewirkt Fällung. Metallsalze oder Wirkung von Leim oder Stärke.
10. Biuretreaktion ist nicht festzustellen.
11. Millons Reagens zeigt nichts Bemerkenswertes. (Keine Albuminkörper.)
12. Verdünnte Salzsäure veranlaßt keine Trübung. Seifen fehlen, im vorliegenden Falle vorauszusehen bei saurer Reaktion der Lösung.
13. Barytwasser. Fällung. Anorganische Salze. Stärke.
14. Chlorkalklösung. Fällung. Wie oben.

Den Ergebnissen der Vorprüfung nach kann von organischen Substanzen nur Stärke in Betracht kommen, zumal auch ein mit kaltem Wasser hergestellter Auszug keine Dextrinreaktion ergab, Glycerin ist der Beschaffenheit des Pulvers nach nicht zu erwarten. Eine nähere Prüfung nach Gruppe II war daher nicht nötig, ebenso konnte von dem Untersuchungsgehangen nach Gruppe I abgesehen werden. Die Alkohol-fällung der wässrigen Flüssigkeit unterblieb daher.

Zum Nachweis der anorganischen Verbindungen wurde ein kleiner Teil des Pulvers im Platintiegel verascht, der Rückstand den üblichen Vorprüfungen (siehe Abschnitt II, S. 62 u. 95) unterworfen, welche indessen nichts Bemerkenswertes ergaben. Die Asche löste sich in Salzsäure und bestand, wie die Analyse der salzsauren Lösung zeigte, aus Zink und Magnesiumverbindungen. Um festzustellen, an welche Säuren die Basen gebunden waren, schien es in Anbetracht der starken Trübung der wässrigen Aufkochung geboten, einen Teil des Pulvers im Platintiegel unter Zusatz von Natriumkaliumkarbonat und wenig Salpeter zu veraschen. Die wässrige Lösung enthält nach dem Abfiltrieren von unlöslichen Rückständen, mit Salpetersäure angesäuert, Chloride und Sulfate. Da Zink fast stets als Chlorzink zu Erschwerungs- und Konservierungszwecken Anwendung findet, so dürfte im vorliegenden Falle Chlorzink und Magnesiumsulfat in Frage kommen.

Es blieb schließlich noch festzustellen, in welcher Form die Stärke zur Anwendung gekommen war, ob Kartoffel- oder Weizenstärke vorlag. Die mikroskopische Untersuchung zeigte Kartoffelstärke.

Das als Schlichtemittel empfohlene Präparat bestand demnach aus einem Gemisch von Kartoffelstärke, Chlorzink, Magnesiumsulfat und untergeordneten Mengen eines fetten Öles.

¹⁾ Wenn durch Salpetersäure eine Trübung und Veränderung der Lösung nicht stattfindet, so ist die unter 12 angeführte Prüfung mit Salzsäure auf Seifen überflüssig.

2. Analyse eines als Füll- und Beschwerungsmittel für Appretur und Schlichtezwecke empfohlenen Präparates:

Aussehen und Beschaffenheit: Grünlichgraues, nicht allzu feines Pulver, in welchem sich schon mit bloßem Auge bläulich gefärbte Partikelchen wahrnehmen lassen. Mit Wasser trat auch beim Kochen nur unvollständige Lösung ein, es entstand eine etwas viskose Flüssigkeit, in welcher aufgequollene Partikelchen suspendiert waren. Beim Stehen oder beim Abschleudern setzten sich die unlöslichen Anteile in Form eines weißgrau bis bläulich aussehenden dicken Niederschlages ab. Es erschien daher notwendig, Sediment und Lösung getrennt zu untersuchen. Die über dem Unlöslichen stehende schwach getrübe Flüssigkeit wurde getrennt und für sich untersucht.

Die Extraktion im Soxhletapparat mit Petroläther ergab keine Fette.

Beim Veraschen einer Probe auf dem Platinblech hinterblieb eine schwere schwarzgraue Asche.

Vorprüfungen der vom Bodensatz getrennten Flüssigkeit:

1. Reaktion ganz schwach sauer.
2. Alkohol: starke rein weiße Fällung.
3. Salzsäurezusatz zu 2: keine Veränderung.
4. Jodlösung: starke Blaufärbung ohne Anklang an Dextrinreaktion. Stärke.
5. Bleiessig: Trübung bis Fällung, der milchigen Beschaffenheit nach vermutlich in der Hauptsache von anorganischen Salzen herrührend.
6. Fehlingsche Lösung: Keine Reduktion in der Wärme, kein Zucker.
7. Ferrocyankalium und Essigsäure: Schwache Trübung und Rosafärbung. Kupferreaktion.
8. Salpetersäure zeigte nichts Bemerkenswertes an.
9. Tanninlösung erzeugt deutliche Fällung, von Metallsalzen, Leim, Stärke herrührend.
10. Biuretreaktion ist deutlich wahrnehmbar, da keine Albuminreaktion mit Salpetersäure eintrat, vermutlich auf Leim hinweisend.
11. Millons Reagens: Schwache Rosafärbung. In Leimlösungen häufig zu beobachten. Keine Rotfärbung koagulierter Flöckchen.
12. Verdünnte Salzsäure: keine Trübung. Seifen fehlen.
13. Barytwasser: Fällung. Metallsalze.
14. Chlorkalklösung: Trübung. Wie oben.

Die Resultate der Vorprüfung lassen auf Stärke, Leim, ev. auf Spuren von Albuminsubstanzen in der wässrigen Flüssigkeit schließen. Eine eingehendere Prüfung erschien unter diesen Umständen überflüssig: falls Albuminsubstanzen wirklich zugegen waren, mußten sie sich in dem in Wasser unlöslichen Rückstand finden. Die deutliche Biuretreaktion konnte bei dem Ausbleiben der eigentlichen Albuminreaktionen nur auf Leim hinweisen.

Zur Feststellung der in Lösung befindlichen Salze wurde der Rest der Flüssigkeit eingedampft und verascht. Es fand sich nur Kupfer, welches, wie aus der Säureprüfung eines Teiles der wässrigen Lösung hervorging, als Sulfat (Kupfersulfat) vorhanden war.

Bei der Untersuchung des in Wasser unlöslichen Anteiles (Sedimentes der wässrigen Lösung) mußte wiederum die Prüfung auf anorganische und organische Bestandteile durchgeführt werden.

Von organischen Substanzen konnten in Frage kommen Albuminkörper, Stärkereste, Gewebefragmente von Mehlen; von anorganischen Körpern, in Wasser unlösliche Salze und Oxyde, endlich aber auch in Wasser unlösliche Metallseifen.

Das ausgewaschene Sediment zeigte Biuretreaktion und deutliche Rotfärbung mit Millons Reagens, auch trat die Albuminreaktion mit Eisessig und konzentrierter, Schwefelsäure ein, so daß die Gegenwart von Eiweißkörpern als erwiesen angesehen werden konnte. Mit Jod waren Stärkeanteile zu erkennen. Kalkseifen etc. waren beim Kochen mit Salzsäure nicht nachweisbar (siehe S. 111). Die mikroskopische Prüfung zeigte die Abwesenheit von Gewebefragmenten.

Um die anorganischen Bestandteile des in Wasser unlöslichen Teiles des Präparates zu bestimmen, wurde verascht. Die Asche zeigte bei der Vorprüfung in der Phosphorsalzperle deutlich die Gegenwart von Kieselsäure an. Sie wurde daher im Platintiegel mit Natriumkaliumkarbonat geschmolzen und nach Abschnitt II, S. 92 weiterbehandelt. Neben Spuren von Eisen, von Calcium und Tonerde fand sich sehr viel Magnesium, so daß auf Magnesiumsilikat, auf Talk, geschlossen werden mußte. Eisen, Tonerde, und Calcium sind Verunreinigungen.

Die mikroskopische Prüfung konnte feststellen, daß es sich hinsichtlich der Stärke um ein Gemisch aus Kartoffel und Weizenstärke handelt.

Demnach bestand das käufliche Produkt aus einem Gemisch von Kartoffel und Weizenstärke mit Talk, Kupfersulfat, Leim und Albuminsubstanzen. Die letzteren bildeten die in der mit Wasser beim Kochen entstehenden Flüssigkeit deutlich sichtbaren, eingangs erwähnten gequollenen Flöckchen.

3. Untersuchung eines Schlichtemittels.

Aussehen und Beschaffenheit: Das Präparat besteht aus erbsen- bis haselnußgroßen Stücken von gelblichweißer Farbe und fühlt sich seifenartig an. Auch der Geruch ist seifenartig. In heißem Wasser tritt völlige Lösung, beim Schütteln derselben starkes Aufschäumen ein. Die Lösung trübt sich auch beim Abkühlen nur wenig. Die Reaktion der Lösung ist stark alkalisch. Das ganze Verhalten läßt auf Seife schließen. Beim Veraschen tritt lebhaftere Verbrennung ein, es hinterbleibt eine weiße, geschmolzene Asche.

Da die klare Lösung in Wasser die Gegenwart beachtenswerter Mengen von unverseiften Fetten ausschloß, so konnte die wässrige Flüssigkeit direkt zur Ausführung der Vorprüfungen herangezogen werden.

Vorprüfungen: Von positiven Ergebnissen sind zu erwähnen: Mit Alkohol fällbare Körper sind nicht zugegen. Mit basischem Bleiacetat entsteht eine starke weiße Ausscheidung, bei Gegenwart von Seifen verständlich durch die Bildung von unlöslichem fettsaurem Blei. Mit Salzsäure entsteht eine milchige Trübung und beim Erwärmen erhält man die deutlich erkennbare Abscheidung von Fetttröpfchen, als Charakteristikum für die Anwesenheit von Seifen. Alle sauren Reagentien erzeugen demgemäß die gleiche Erscheinung, Barytwasser und Chlorkalklösung führen zur Abscheidung von Baryum bzw. Kalkseifen.

Ergebnisse der Vorprüfung: Wasserlösliche Seife.

Die eingehendere Prüfung hat sich daher in diesem Falle nur damit zu beschäftigen, einen etwaigen Gehalt an Glycerin festzustellen, sowie die Natur der Fettsäuren.

Zu diesem Zwecke wurden die aus einer konzentrierten wässrigen Lösung durch Ansäuern mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Fettsäuren auf dem Schütteltrichter mit Äther aufgenommen, die saure wässrige Flüssigkeit getrennt, der Äther mit Wasser gewaschen und durch ein trockenes Filter filtriert. Nach der Verdunstung desselben hinterblieb eine in der Kälte erstarrende Masse, welche den Schmelzpunkt 22—23° C und den Erstarrungspunkt 18° C zeigte. Die Jodzahl lag bei 90, die Neutralisationszahl bei 190. Diese Zahlen weisen auf die Fettsäuren des Olivenöls hin.

Prüfung auf
Glycerin
in der von
Seifen be-
freiten Flüs-
sigkeit.

Die von den Fettsäuren getrennte schwefelsaure Flüssigkeit wurde in einem Porzellanschälchen mit Baryumkarbonat übersättigt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand kam in einem trockenen Kölbchen am Rückflußkühler zur Extraktion mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Äther, um Glycerin in Lösung zu führen. Nach einstündigem Erwärmen wurde abfiltriert, die Alkohol-Ätherlösung verdunstet. Es hinterblieb eine kleine Menge eines auf dem Wasserbade nicht eintrocknenden Rückstandes, welcher mit Paranitrophenylhydrazin geprüft zur Glycerinreaktion führte. (Siehe Abschnitt III, Gruppe I, S. 136).

Die im Platintiegel befindliche Asche des Seifenpräparates zeigte mit Wasser befeuchtet stark alkalische Reaktion, sie enthielt keinen Borax, brauste mit Säuren stark auf und gab am Platindraht die Natriumflammenfärbung. Natrium war auch mit pyroantimonsaurem Kalium deutlich nachweisbar.

Es liegt also eine Natronseife vor mit etwas Glyceringehalt, ohne weitere Zusätze, zu deren Herstellung ein jedenfalls minderwertiges Olivenöl gedient hat.

4. Untersuchung einer dickflüssigen Appreturmasse.

Aussehen und Beschaffenheit: Braune, unklare zähflüssige Masse. Beim Kochen mit Wasser gleichmäßige Verteilung aber keine klare Lösung. Abscheidungen treten auch beim Stehen nicht ein. Die Veraschung ergibt eine kleine Menge eines geschmolzenen weißen Rückstandes.

Die wässrige Aufkochung wurde zu den Vorprüfungen verwendet.

1. Reaktion schwach alkalisch.
2. Alkohol erzeugte eine starke weiße, etwas flockige Fällung.
3. Durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure keine Veränderung.
4. Jodlösung: keine Blaufärbung.
5. Bleiessig: starke klumpige Fällung wie bei Pflanzenschleimen. Steht im Einklang mit dem flockigen Aussehen des Alkoholniederschlages.
6. Fehlingsche Lösung wurde in der Wärme sofort stark reduziert. Zucker.
7. Ferrocyankalium und Essigsäure bewirken Verstärkung der schon vorhandenen Trübung. Albuminkörper (?), Seife, Salze.
8. Salpetersäure veranlaßt gleichfalls eine Verstärkung der schon vorhandenen Trübung. Albumin (?), Seife.
9. Tanninlösung: Starke weiße Fällung. Leim, Seife.
10. Biuretreaktion: tritt sehr deutlich auf. Leim, Albumin.
11. Millons Reagens: Fällung, beim Kochen nur schwache Rosafärbung, keine eigentliche Rotfärbung koagulierter Partikelchen. Daher vermutlich kein Albumin, sondern nur Leim.
12. Verdünnte Salzsäure: Verstärkung der Trübung. (Vergleichen von zwei gleichgroßen Flüssigkeitsvolumen, einem angesäuerten und einem nicht angesäuerten). Ergebnis läßt auf Anwesenheit von Seifen schließen. Beim Erhitzen konnten kleine Fetttropfen an der Oberfläche bemerkt werden.
13. Barytwasser: Fällung. Seifengegenwart.
14. Chlorkalklösung: dasselbe.

Die Vorprüfung ergab das Vorhandensein von Seife, Glykose, Leim. Albuminkörper sind höchst unwahrscheinlich. Die mit Bleiessig erfolgte Fällung kann teilweise der Seifengegenwart, möglicherweise aber auch der Anwesenheit von Pflanzenschleimen zugeschrieben werden. Eine eingehendere Prüfung ist in diesem Falle geboten, sie ist auch wegen des Nachweises von Glycerin erforderlich.

Zum Nachweis von Fettkörpern (Neutralfetten etc.) wurde zunächst ein größerer Teil des Appreturmittels mit Seesand gemischt und auf dem Wasserbade unter öfterem Umrühren soweit als möglich eingetrocknet, worauf die Extraktion mit Petroläther im Soxhletapparat erfolgte. Der Petroläther wurde mit etwas Wasser durchgeschüttelt, um Seifenanteile und möglicherweise mechanisch mitgerissenes Glycerin

zu entfernen. Letzteres war unwahrscheinlich, da sich am Boden des Extraktionskölbchens keine Flüssigkeitsschicht differenziert hatte, welche auf Glycerin hingedeutet hätte.

Beim Verdunsten des Petroläthers hinterblieb ein bei gewöhnlicher Temperatur erstarrendes Fett vom Schmelzpunkt 42—44°. Dasselbe zeigte sich völlig verseifbar und besaß die Verseifungszahl 194. Schmelzpunkt und Verseifungszahl, auch der Geruch, ließen Talg vermuten.

Der mit Sand vermischte, mit Petroläther extrahierte Rückstand wurde für eine nochmalige Prüfung auf Glycerin beiseite gestellt, während ein neues Quantum der ursprünglichen Appreturmasse mit Wasser aufgeköcht der Hauptprüfung auf Pflanzenschleime, Gummi arabicum etc. unterworfen wurde. Die relativ kleine Fettmenge wirkt nicht störend. Den Sandrückstand auszukochen war nicht empfehlenswert. Man würde in diesem Falle mit der Schwerlöslichkeit der Schleime nach vorausgegangenem Eintrocknen und der Schwierigkeit, die etwa doch noch entstandene schleimig gequollene Masse vom Unlöslichen zu trennen, zu rechnen gehabt haben.

Die wässrige Aufkochung der Appreturmasse wurde mit der etwa zehnfachen Alkoholmenge unter Zusatz von etwas Chlorammonium gefällt, der entstandene Niederschlag auf dem Filter gesammelt, mit Alkohol nachgewaschen, abtropfen lassen, mit heißem Wasser übergossen und durch das durchstossene Filter in ein Becherglas gespült. Nach etwa $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, wobei sich der Filterinhalt in eine schleimige Masse verwandelt hatte, in welcher noch Reste von nicht veränderten, gequollenen oder unlöslichen Anteilen zu sehen waren, wurde aufgeköcht und durch ein genäßtes Nesseltuch gegossen. Da Stärke nicht zugegen war, so konnte das Colat nach dem Erkalten direkt mit basischem Bleiacetat gefällt werden. Der flockig klumpige Niederschlag kam auf ein Filter und hinterließ nach der Zerlegung mit 50 % iger Essigsäure eine nicht filtrierende Schleimmasse. Die eingehendere Prüfung dieses Rückstandes nach den für Pflanzenschleime aufgeführten Reaktionen (Tabelle I, Seite 146) wies auf Tragant hin.

Die nähere Prüfung der geringfügigen Reste, welche beim Behandeln des Alkoholniederschlags mit heißem Wasser zurückblieben, zeigte dieselben frei von Albuminsubstanzen.

Zur Prüfung auf Glycerin wurde der mit Sand vermischte, mit Petroläther von Fetten befreite Rückstand, mit Wasser aufgeköcht, der Auszug vom Bodensatz abgegossen und ohne eine schwierige Filtration direkt mit Alkohol gefällt. Das von Alkohol befreite Filtrat kam zur größeren Hälfte nach den Angaben von Abschnitt III, Gruppe I, Seite 124 zur Prüfung auf Glycerin, wie sie für die Fälle, in welchen Seifen zu berücksichtigen sind, durchgeführt werden muß. Glycerin war nicht nachzuweisen. Ein anderer Teil der gleichen Flüssigkeit gab die Phenylhydrazinreaktion als strikten Beweis für die Anwesenheit von Zucker.

Die Veraschung einer größeren Probe der Masse in der Platinschale führte zur Feststellung von Natrium, der Gegenwart von Seife entsprechend, während im übrigen nur Spuren von Tonerde, Eisen und Calcium nachweisbar waren. Die Appreturmasse bestand demnach aus einem Gemisch von Glykose, Leim, Tragantschleim, kleinen Anteilen von Seife und etwas Talg.

5. Analyse eines als Augusta-Stärke bezeichneten Appreturmittels.

Aussehen und Beschaffenheit: Weißgraues, etwas zusammenbackendes Pulver. Beim Kochen mit Wasser nur unvollständig löslich. Beim Veraschen hinterbleibt eine sehr beträchtliche Menge einer grauweißen Asche.

Da das Präparat beim Anfühlen eine fettige Beschaffenheit zeigte, so schien es angebracht, vor Inangriffnahme der weiteren Untersuchung eine Ausätherung im Soxhletapparat vorzunehmen. Dabei wurde eine relativ große Menge eines in der Kälte festen, verseifbaren Fettes vom Schmelzpunkt 42—43° C aufgefunden und als Talg charakterisiert.

Der zurückbleibende Anteil kam nun zum Auskochen mit Wasser. Von einem ziemlich erheblichen Sediment konnte durch Absitzenlassen getrennt werden. Die abgegossene Flüssigkeit diente zur Ausführung der Vorprüfungen auf organische Substanzen.

Vorprüfungen des wässrigen Auszuges:

1. Reaktion schwach sauer.
2. Alkohol erzeugte starke Fällung.
3. Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure bewirkte keine Veränderung.
4. Jodlösung: Reine Blaufärbung. Stärke.
5. Bleiessig: Starke milchige, scheinbar durch anorganische Salze bewirkte Fällung.
6. Ferrocyanium und Essigsäure: Weiße Trübung bis Fällung. Vermutlich Zinkfällung.
7. Fehlingsche Lösung: Fällung von anorganischen Salzen. Erst nach langem Stehen der aufgekochten Probe Reduktion. Zucker fehlt.
8. Salpetersäure: Keine Veränderung.
9. Tanninlösung: Trübung bis Fällung. Stärke oder Leim.
10. Biuretreaktion tritt nicht ein. Leim also nicht vorhanden, ebenso fehlen Albuminsubstanzen.
11. Millons Reagens: Nichts Bemerkenswertes.
12. Verdünnte Salzsäure: Desgleichen.
13. Barytwasser: Starke Fällung. Stärke. Anorganische Salze.
14. Chlorkalklösung: Trübung.

Die Vorprüfung ergab also, daß es sich um eine mit größeren Mengen Talg und mit anorganischen Salzen gemischte Stärke handelt.

Eine weitere Prüfung auf organische Substanzen erschien, abgesehen von der Untersuchung des in Wasser unlöslichen Teiles der Mischung, unnötig. Die Fällung des wässerigen Auszuges durch Bleiessig war durch Stärke und durch Salze veranlaßt.

Die Prüfung des wässerigen Auszuges war noch durch die Feststellung der darin gelösten Salze zu vervollständigen.

Die Lösung war klar genug, um eine Säureprüfung damit durchzuführen. Es konnten Schwefelsäure und Salzsäure nachgewiesen werden. Zur Basenprüfung wurde die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand gegläht. Die Asche war in Säuren löslich und enthielt Zink und Magnesium. Diese dürften also in Form von Chlorzink und Magnesiumsulfat vorhanden sein.

Es war noch die Untersuchung des in Wasser unlöslichen Anteiles, des Sedimentes vorzunehmen.

Den Umständen gemäß konnten von organischen Körpern höchstens noch Albuminsubstanzen in Frage kommen. Ihre Abwesenheit wurde durch das Nichteintreten der Millonschen, sowie das negative Ergebnis der Biuretreaktion erwiesen.

Ein kleiner Teil des Sedimentes wurde unter das Mikroskop gebracht und bei ca. 250facher Vergrößerung durchmustert. Es zeigten sich deformierte Stärkekörner, welche mit Jod blau wurden, neben unzähligen eckig kantigen kleinen Gebilden, dem Aussehen nach mineralische Substanzen. Gewebereste irgendwelcher Art waren nicht zu finden. Zur näheren chemischen Prüfung war es erforderlich die Bodenabscheidung vollständig von dem noch etwa 1 cm hoch darüberstehenden wässerigen Auszug zu trennen. Der etwas schleimigen Stärkeaufquellung halber war dies durch Filtration zunächst nicht möglich. Zur Beseitigung der Stärke wurde der Bodensatz samt der noch darüberstehenden Flüssigkeit mit einigen Kubikzentimetern Diastaförderung versetzt und auf 60° auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser war eine leicht filtrierbare Flüssigkeit entstanden, auf dem Filter hinterblieb das Sediment und konnte mit heißem Wasser bequem ausgewaschen werden.

Beim Veraschen des in Wasser unlöslichen, in vorstehend geschilderter Weise isolierten Rückstandes hinterblieb ein erheblicher feuerbeständiger Anteil, wie schon aus dem mikroskopischen Befund zu erwarten war. Die Asche erwies sich als silikalthaltig. Sie wurde im Platintiegel mit Natriumkaliumkarbonat geschmolzen und in der bei Silikaten üblichen Untersuchungsweise weiterbehandelt. Prüfungsergebnis: Tonerdesilikat (China Clay).

Die mikroskopische Prüfung des ursprünglichen Produktes führte zur Feststellung von Kartoffel- und Weizenstärke.

Demnach liegt ein Gemisch aus Kartoffelstärke, Weizenstärke, Magnesiumsulfat, Chlorzink, China Clay und Talg vor.

6. Untersuchung eines Handelsappreturmittels.

Aussehen und Beschaffenheit: Sirupartige, gelblich aussehende Flüssigkeit, in Wasser vollkommen löslich. Beim Veraschen hinterließ ein weißer geschmolzener Rückstand.

Mit der mit Wasser verdünnten klaren Lösung konnten die Vorprüfungen direkt vorgenommen werden.

Die Reaktion war schwach alkalisch. Mit Alkohol entstand eine starke Trübung, keine Fällung, welche sich jedoch bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure in Form von Flocken differenzierte. Die Erscheinung deutete auf Gummi arabicum hin. Durch Bleiessig wurde eine starke, weiße klumpige Fällung bewirkt. Fehlingsche Lösung wurde erst nach längerem Kochen schwach reduziert. Im übrigen wurden keine charakteristischen Reaktionen erhalten, so daß es sich nach den Ergebnissen der Vorprüfung um eine Lösung von Gummi arabicum mit oder ohne Pflanzenschleimabkochung unter Zusatz löslicher anorganischer Salze handeln dürfte.

Zur Hauptprüfung wurde ein entsprechendes Quantum der Flüssigkeit mit der zehnfachen Menge Alkohol unter Zusatz von Chlorammonium gefällt. Der Niederschlag wurde nach Gruppe II, das Filtrat nach Gruppe I geprüft. Glycerin war nicht nachzuweisen. Die Lösung des Alkoholniederschlages in heißem Wasser kam zunächst wieder mit Bleiessig zur Fällung, worauf der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und dann — nach dem Abtropfen — einmal mit 50 % iger Essigsäure übergossen wurde. Dabei löste sich alles, ein Rückstand hinterließ nicht auf dem Filter. Pflanzenschleime etc. waren also nicht vorhanden. Im essigsäuren Filtrat war die Reaktion auf Gummi arabicum mit Fehlingscher Lösung und Natronlauge deutlich zu erhalten. Zur Bestätigung wurde in der ursprünglichen Flüssigkeit die Reaktion mit Guajakol und Wasserstoffsperoxyd vorgenommen, welche durch Eintritt einer starken Rötung gleichfalls die Anwesenheit von Gummi arabicum sehr wahrscheinlich machte.

Zur Feststellung der anorganischen Bestandteile wurde ein größeres Quantum in einer Platinschale über dem Brenner zur Trockne gebracht, der Rückstand gegläht. Bei der Durchführung der Vorprüfungen konnte mit Hilfe von Curcumapapier der Nachweis für die Anwesenheit von Borsäure erbracht werden. Außerdem wurde verhältnismäßig viel Calcium und namentlich Natrium nachgewiesen. Dieses liegt zweifellos als Natriumtetraborat vor. Die Gegenwart von Calcium muß der Anwesenheit von Gummi arabicum zugeschrieben werden, welches zum großen Teil aus arabinsaurem Calcium besteht.

In der wässrigen Flüssigkeit konnten sonst keine Säuren in beachtenswerter Weise nachgewiesen werden.

Es liegt also eine Lösung von Gummi arabicum und Borax in Wasser vor.

7. Untersuchung eines als Softening bezeichneten Appreturmittels.

Aussehen und Beschaffenheit: Fester, weißer, sich fettig anfühlender Körper, zerreiblich. Beim Aufkochen mit destilliertem Wasser findet allmählich Lösung unter Bildung einer trüben Flüssigkeit von alkalischer Reaktion statt, die stark beim Schütteln schäumt. Beim Veraschen hinterbleibt eine geschmolzene, mit Wasser alkalisch reagierende, beim Übergießen mit Säure aufbrausende Asche. Der Charakter des Präparates deutet auf eine Seife hin.

Die trübe Lösung in Wasser machte eine Beimischung von unverseiftem Fett wahrscheinlich. Das zerriebene, im Luftbade möglichst entwässerte Präparat wurde daher im Soxhletapparat mit Petroläther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers hinterblieb ein öliges Rückstand.

Mit demselben wurden folgende Vorprüfungen vorgenommen: (Vgl. Abschnitt III, C Seite 113.)

1. Prüfung auf Verseifbarkeit. Der Körper ist völlig verseifbar.
2. Prüfung auf freie Fettsäuren. Nicht vorhanden.
3. Die Prüfung auf Mineralöle und Harzöle fiel weg, da völlige Verseifbarkeit eingetreten ist. Ebenso ist der Umstände wegen die Sulfooleatprüfung hinfällig.

Da ein fettes Öl vorlag, so konnten einige qualitative Reaktionen wertvolle Dienste leisten. (Siehe Abschnitt III, C Seite 116). Das Verhalten des Öles bei der Halphensschen Reaktion, sowie gegen Salpetersäure wies auf Cottonöl hin. Mit diesem Befund stimmte auch die Jodzahl, welche bei 99—100 etwas tiefer als sie normalerweise liegen sollte, einigermaßen überein.

Der von Neutralfett befreite Seifenrückstand kam in heißem Wasser zur Lösung. Die damit vorgenommenen Vorprüfungen bewiesen die Abwesenheit von anderen Körpern. Es konnte nur Seife nachgewiesen werden.

Zur Feststellung der Natur der Fettsäuren, sowie zum Nachweis von Glycerin wurde die wässrige Lösung mit Schwefelsäure zersetzt und erwärmt. Die abgeschiedenen Fettsäuren ließen sich beim Durchgießen durch ein genäßtes Filter von der sauren, wässrigen Flüssigkeit trennen, sie wurden bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser ausgewaschen, vom Filter gebracht und im Luftbad vorsichtig von Wasser befreit. Beim Erkalten erstarrten die Fettsäuren. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 33—35°, die Jodzahl bei 105—106. Die erhaltenen Zahlen liegen etwas niedriger als sie für die Fettsäuren des Baumwollsamensöles verlangt werden, aber immerhin so, daß sie die Verwendung eines nicht ganz reinen Baumwollsamensöles (Cottonöles) höchst wahrscheinlich machen.

Die nach der Abscheidung der Fettsäuren getrennte saure Flüssigkeit wurde mit Baryumkarbonat übersättigt und eingedampft. Durch Extrahieren des Rückstandes mit Alkoholäther wurde etwa vorhandenes Glycerin in Lösung geführt. Nach der Verjagung des Lösungsmittels fand völliges Trockenwerden des Rückstandes auf dem Wasserbade statt. Glycerin ist daher nicht zugegen.

Die Untersuchung der Asche erbrachte den Nachweis von Natrium.

In der durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Filtration der Abscheidung in der Wärme, von Fettsäuren befreiten Lösung, war Chlor nachweisbar, offenbar von Kochsalz herrührend, welches zum Aussalzen des Seifenpräparates gedient hatte.

Zur Feststellung des freien Alkalis (NaOH , Na_2CO_3) wurde die wässrige Seifenlösung mit Kochsalz in der Wärme gesättigt. Das Filtrat ergab sowohl mit Phenolphthalein als auch mit Lackmus deutlich alkalische Reaktion.

Es liegt also eine Natronseife ohne sonstige Zusätze vor, zu deren Herstellung ein nicht ganz reines Baumwollsamensöl Verwendung gefunden haben dürfte. Die Seife enthält deutliche Anteile von unverseiftem Kottonöl, sowie von freiem Alkali.

8. Untersuchung einer Appreturpaste.

Aussehen, Beschaffenheit: Farblose Masse von klebender Beschaffenheit mit körnig krystallinen Einlagerungen. Auffallend schwer. Beim Aufkochen mit Wasser löslich. Beim Veraschen starker, weißer, leichter Rückstand (Magnesiaasche). Fette sind ausgeschlossen, da in Wasser völlig klare Lösung eintrat.

Die wässrige Lösung wurde zu den Vorprüfungen verwendet. Bemerkenswert waren die krystallin aussehende Fällung mit Alkohol, die Fällung mit Fehlingscher Lösung und die beim Kochen sofort einsetzende starke Reduktion derselben, endlich die starke, aber milchige Fällung mit basischem Bleiacetat. Durch Jod wurde weder Blau- noch Rotfärbung bewirkt.

Die mit Alkohol entstandene starke weiße Fällung legte bei der Abwesenheit von Stärke und mit Jod reagierendem Dextrin, zugleich bei der Anwesenheit von viel Zucker, die Vermutung nahe, daß das Präparat Achroodextrin enthält. Pflanzenschleime sowie Gummi arabicum waren den Umständen gemäß und dem Aussehen der Bleifällung nach sehr unwahrscheinlich. Die Hauptprüfung hatte diese Frage zu entscheiden und nach Glycerin zu suchen.

Beim Fällen mit Alkohol wurde auch diesmal ein starker, weißer Niederschlag, leicht löslich in heißem Wasser, erhalten. Zur Prüfung auf Achroodextrin wurde die wässrige, nicht zu verdünnte Lösung nochmals mit viel Alkohol gefällt, der weiße Niederschlag wiederum in Wasser gelöst und mit Fehlingscher Lösung gekocht. Es trat nach kurzer Zeit

deutliche Reduktion ein. Die Erscheinung spricht bei sonstiger chemischer Indifferenz der Alkoholfällung für Achroodextrin. Die erste Ausfällung mit Alkohol enthielt mitgerissene Salze, eine Tatsache, die in stark salzhaltigen Lösungen öfter zu beobachten ist und durch Veraschen der Fällung leicht nachgewiesen werden kann.

Ein anderer erheblicher Teil der wässrigen Lösung der ersten Alkoholfällung wurde zum Nachweis von Pflanzenschleimen und nahestehender Körper mit basischem Bleiacetat gefällt.

Der Niederschlag ließ sich auf dem Filter sammeln und ging nach der Zerlegung mit Essigsäure trübe durchs Filter. Es hinterließ keine schleimige Masse. Das essigsäure Filtrat klärte sich beim Behandeln mit Fehlingscher Lösung und Natronlauge, Gummireaktion trat nicht ein.

In dem alkoholischen Filtrat wurde nach den Angaben von Abschnitt III Gruppe I der Nachweis für Glykose mit der Phenylhydrazinprobe, sowie für Glycerin geführt. Glycerin und Glykose waren vorhanden.

Das Produkt stellt also ein Gemisch von Glykose, Achroodextrin und Glycerin dar, welchem große Mengen von anorganischen Salzen beigemischt sind. Zur Auffindung derselben kam die Asche zur Analyse, welche sich als nur Magnesium enthaltend erwies. Die klare wässrige Lösung des Appreturmittels diente für die Säureprüfung. Es ließen sich nur Chloride und Sulfate nachweisen. Somit liegen Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid vor.

9. Untersuchung einer zum Lacken von Pegamöidwaren bestimmten Masse.

Aussehen und Beschaffenheit: Homogene, sirupartige, dunkelrote Flüssigkeit. Beim Stehen Abscheidung eines roten Sedimentes. Starker Geruch nach Amylacetat. Scheinbar lag eine Lösung von Nitrocellulose in Amylacetat unter Zusatz von Farbstoffen vor. Ascherückstand.

Zum Nachweis des Lösungsmittels wurde ein Teil der in Wasser suspendierten Masse mit Wasserdampf der Destillation unterworfen. In der Vorlage war eine auf dem Wasser schwimmende, nicht damit mischbare Schicht bemerkbar, welche getrennt und getrocknet nochmals zur Destillation kam. Der annähernd bei 133° liegende Siedepunkt bestätigte die Annahme, daß Amylacetat vorliege.

Zur weiteren Untersuchung wurde die gut durchgeschüttelte Masse auf einer Glasplatte ausgestrichen und an einem warmen Orte zur Verdunstung des Lösungsmittels aufbewahrt. (Trockenschrank.) Um etwaige Fettanteile zu entfernen, kam der trocken gewordene rote Belag in kleinen Stückchen in die Hülse des Soxhletapparates und wurde dort mit Äther (nicht mit Petroläther, da in solchen Fällen das in Äther besser lösliche

Ricinusöl verwendet zu werden pflegt) ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten einen gelblichen Rückstand, welcher auch in der Kälte nicht erstarrte und schon durch seinen charakteristischen Geruch an Ricinusöl erinnerte. Zur weiteren Bestimmung wurde das Fett verseift, die Seifenlösung filtriert, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die abgeschiedenen Fettsäuren gewaschen und getrocknet. Jodzahl und Acetylzahl derselben bestätigten Ricinusöl.

Die in der Soxhlethülse zurückgebliebene, rot gefärbte Masse wurde mit Wasser ausgekocht, der wässrige Auszug von stark roter Färbung diente zur Ausführung der Vorprüfungen, welche jedoch die Abwesenheit jeglicher, in Wasser löslichen Appreturmittel feststellen konnten. Der Farbstoff konnte als saurer Farbstoff, Cochenillescharlach, identifiziert werden.

Es erwies sich noch als notwendig den Nachweis für Nitrocellulose zu erbringen, und auch die vermutlich vorhandenen Mineralfarbstoffe festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde ein Teil des von Fett befreiten Rückstandes in ein Reagensglas gebracht, mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Schwefelsäure und einigen Grammen metallischen Quecksilbers geschüttelt und ganz gelinde erwärmt. Jodkaliumstärkepapier ließ beim Zusammentreffen mit den entweichenden nitrosen Dämpfen Bläuung erkennen, ein Hinweis auf Nitrocellulose. Ferner wurde der von Fett befreite Rückstand mit Äthylacetat übergossen in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche unter öfterem Umschütteln einige Stunden stehen gelassen. Dabei schied sich ein schweres, hochrotgefärbtes Sediment ab, augenscheinlich der zugesetzte Mineralfarbstoff, während die Nitrocellulose völlig in Lösung ging. Die rote Äthylacetatlösung wurde von der Abscheidung getrennt und auf einer Glasplatte ausgegossen, wo sie nach Verdunsten des Lösungsmittels eine gleichmäßige Kollodiumhaut bildete.

Das rückständige Sediment kam zur Zerstörung organischer, noch anhaftender Körper zum Glühen in den Porzellantiegel. Die Analyse stellte Blei fest. — Das mit Ätheralkohol von Nitrocellulose befreite Sediment wurde mit Salpetersäure beim Kochen braun (Bleisuperoxyd) und entwickelte mit Salzsäure übergossen Chlor. Jedenfalls lag Mennige vor.

Das untersuchte Produkt besteht aus einer Lösung von Nitrocellulose in Amylacetat unter Zusatz von Ricinusöl und Mennige. Außerdem ist ein saurer roter Farbstoff (Anilinfarbstoff) zum Anfärben der ganzen Masse hinzugesetzt.

10. Analyse einer zu Imprägnierungszwecken empfohlenen festen, elastischen Substanz.

Aussehen und Beschaffenheit: In Wasser unlöslicher Körper von brauner Farbe. Hinterläßt grüne Asche. Als Lösungsmittel erwies

sich nach einer Reihe von Versuchen 10 % ige Natronlauge geeignet. Mit einer so gewonnenen, nicht völlig klaren Lösung wurden die Vorprüfungen vorgenommen.

Die Ergebnisse derselben dienen zur Feststellung von Leim, während andere Körper nicht nachweisbar waren.

Die Extraktion mit Petroläther erwies die Abwesenheit von Fettkörpern. Zum Nachweis von Glycerin wurde die alkalische Lösung mit Kohlendioxyd gesättigt, mit der zehnfachen Menge Alkohol gefällt, das Filtrat von Alkohol befreit und nach Abschnitt III Gruppe I auf Glycerin geprüft. Dieses war deutlich nachweisbar.

In der Asche konnte Kalium und Chrom nachgewiesen werden neben unwesentlichen Bestandteilen von Calcium, Aluminium und Eisen.

Demnach durfte auf ein unter besonderen Bedingungen verarbeitetes Gemisch aus Leim, vermutlich Kaliumbichromat oder Kaliumchromat und Glycerin geschlossen werden.

11. Untersuchung eines Schlichtemittels.

Aussehen und Beschaffenheit: Pastenartiger Körper von grauem Aussehen, in Wasser auch beim Kochen unklar löslich, beim Erkalten Abscheidung von Flocken. Starker Ascherückstand. Reaktion der Aufkochung alkalisch. Die Vorprüfungen wurden mit der getriebenen wässrigen Aufkochung vorgenommen.

1. Reaktion alkalisch.
2. Alkohol: Die trübe Flüssigkeit scheidet sich in einen weißen unlöslichen, sich rasch absetzenden flockigen Niederschlag und in eine klare Flüssigkeit.
3. Einige Tropfen verdünnter Salzsäure bringen keine Veränderung hervor.
4. Jodlösung: Blaufärbung. Stärke.
5. Bleiessig: Starke weiße Fällung, nicht gelatinös, wie bei Pflanzenschleimen etc.
6. Ferrocyankalium und Essigsäure: Milchige Trübung bis Fällung.
7. Fehlingsche Lösung: Keine Reduktion.
8. Salpetersäure: Milchige Fällung. Vermutlich Seife.
9. Tanninlösung: Fällung. Stärke. Leim. Seife.
10. Biuretreaktion tritt nicht ein.
11. Millons Reagens: Trübung bis Fällung, keine Albuminreaktion beim Erhitzen.
12. Verdünnte Salzsäure. Die gleiche Erscheinung wie bei Salpetersäure, beim Erwärmen Abscheidung von Fetttröpfchen.
13. Barytwasser: Fällung. Seife.
14. Chlorkalklösung: Trübung bis Fällung. Seife.

Die Vorprüfung ergab die Anwesenheit von Seife und von Stärke. Der beim Veraschen erhaltene starke, nicht schmelzende Rückstand, das eigentümliche Verhalten der Flüssigkeit beim Füllen mit Alkohol (Abscheidung eines schweren, in der Flüssigkeit nicht flockig oder milchig verteilten Niederschlages) machten es wahrscheinlich, daß auch anorganische Verbindungen in irgend einer Form zugegen waren. Außer Alkalisalzen konnten bei Gegenwart von Seife wasserlösliche Metallsalze nicht zugegen sein, da sich dieselben mit der Seife zu unlöslichen Metallseifen umsetzen.

Um unverseifte Fettkörper zu isolieren, wurde zunächst ein größerer Teil des Präparates auf dem Wasserbad von Wasser durch Eindampfen in einer Schale befreit, der Rückstand kam in die Soxhlehülse zur Extraktion mit Petroläther. Nach eintägiger Extraktion wurde der Petroläther durch Ausschütteln mit Wasser auf dem Schütteltrichter von kleinen Seifenanteilen befreit¹⁾, durch ein trockenes Filter filtriert und verdunstet. Es hinterließ eine nicht unbedeutende Menge eines bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Fettkörpers. Mit demselben wurden einige Vorprüfungen angestellt.

a) Prüfung auf Verseifbarkeit. Völlig verseifbar.

b) Prüfung auf freie Fettsäure kam nicht in Frage, da die Reaktion des ursprünglichen Präparates alkalisch war. Bei der völligen Verseifbarkeit des Fettkörpers fielen die Prüfungen auf Harzöle etc. weg.

Nach der völligen Befreiung des Öles von Feuchtigkeit wurden Verseifungszahl und Jodzahl bestimmt. Erstere ergab den Wert 192, letztere 73. Der Schmelzpunkt der aus dem Fett abgeschiedenen Fettsäuren lag zwischen 28—30° C, so daß beim Vergleich dieser Zahlen mit den Angaben der Tabellen auf Ochsenklauenöl geschlossen wurde.

Die von Neutralfett durch Ausäthern befreite Substanz wurde nun mit destilliertem Wasser aufgekocht und nach dem Erkalten mit der 10—12 fachen Menge Alkohols gefällt. Da sich die Fällung rasch von der völlig klaren Fällflüssigkeit trennte, so war in diesem Falle ein Zusatz von Chlorammonium nicht notwendig. Der Niederschlag wurde durch Filtration getrennt. Das Filtrat kam zur Untersuchung nach Gruppe I (Abschnitt III). Nach der Entfernung des Alkohols durch Destillation mußte zunächst von Seife befreit werden. In dieser Absicht wurde die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die abgeschiedene Fettsäure auf dem Schütteltrichter mit Äther ausgeschüttelt. Die saure wässrige Flüssigkeit kam zur Prüfung auf Glycerin. Sie wurde zu diesem Zwecke mit Baryumkarbonat gesättigt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Ätheralkohol extrahiert. Beim Verdunsten des Auszuges hinterließ keine sirupartige Flüssigkeit, das völlige Eintrocknen sprach für die Abwesenheit von Glycerin.

¹⁾ Auf Glycerin wurde in dem Petrolätherauszug keine Rücksicht genommen, da sich am Boden des Extraktionskölbchens keinerlei darauf hinweisende Abscheidungen zeigten.

Die ätherische Schicht, welche die der Seife angehörige Fettsäure enthielt, wurde mit Wasser gewaschen, filtriert und verdunstet. Nach dem Trocknen im Luftbade zeigten die bei gewöhnlicher Temperatur festen Fettsäuren ebenfalls den Schmelzpunkt 28—30° C. Die Neutralisationszahl betrug 202, die Jodzahl 74. Danach dürfte gleichfalls auf die Fettsäuren von Ochsenklauenöl geschlossen werden.

Der beim Fällen mit Alkohol entstandene, noch auf dem Filter befindliche Rückstand erwies sich beim Behandeln mit heißem Wasser, abgesehen von Stärkeanteilen, unlöslich. Die mikroskopische Besichtigung ließ keine Schlüsse zu. Zur Entfernung der Stärke fand eine viertelstündige Behandlung mit Malzauszug bei 60° statt und nochmaliges Sammeln des Rückstandes auf dem Filter. Derselbe zeigte eine zähe, etwas klebrige Beschaffenheit und hinterließ beim Glühen einen starken Ascherückstand. Während des Verbrennens machte sich eine rußende Flamme und der Geruch nach verbrennenden Fettkörpern, wenn auch nur schwach, bemerkbar. Die Vermutung lag nahe, daß Metallseifen vorlagen. Um dies zu entscheiden wurde ein Teil der fraglichen Masse (unlöslicher Filterrückstand) in destilliertem Wasser suspendiert und unter Zusatz von reichlich konzentrierter Salzsäure gekocht. Dabei schieden sich an der Oberfläche der Flüssigkeit deutlich Fetttropfen ab, während im übrigen nach und nach Lösung erfolgte. Aller Wahrscheinlichkeit nach lag also ein Präparat vor, welches durch Zusatz von Metallsalzlösung zu einem mit Stärke vermischten Seifenpräparat gewonnen war, so daß nicht alle Alkalseife in Metallseife verwandelt wurde, sondern ein Überschuß der letzteren verblieb.

Zur Auffindung der mit den Fettsäuren zu unlöslichen Verbindungen vereinigten Metalle wurde ein Teil des Präparates verascht. Die Asche reagierte deutlich alkalisch nach dem Übergießen mit Wasser und brauste beim Zusatz von Säuren stark auf. Die Flammenfärbung ließ deutlich Natrium erkennen. Borax, bzw. Borsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Beim Erwärmen der Asche mit Salzsäure trat völlige Lösung ein. Die Analyse ergab sehr viel Zink, weniger, aber deutlich Magnesium, viel Natrium, Spuren von Aluminium, Calcium und Eisen.

Zur Prüfung auf anorganische Säuren mußte, da die wässrige Aufkochung stark getrübt war und eine Erkennung der Reaktionen erschwerte, ein besonderer Teil des Präparates mit Soda und Salpeter verascht werden. Die Schmelze wurde mit destilliertem Wasser ausgelaugt, die Lösung filtriert, mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert und auf Säuren geprüft. Neben viel Chlor wurde etwas weniger Schwefelsäure aufgefunden.

Jedenfalls lag ein reichlich Neutralfett enthaltendes Seifenpräparat vor, welches einen Zusatz von Chlorzink und Magnesiumsulfat empfangen hatte. Die Salze kamen dabei unter Bildung von fettsaurem Zink und fettsaurem Magnesium zur Ausscheidung, während Natriumchlorid und Natriumsulfat in Lösung gingen. Der Zusatz war jedoch nicht groß

genug, um alle Seife zu fällen. Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Seife dienten voraussichtlich Ochsenklauenöl und Natronlauge. Die nachgewiesene Stärke war in verkleisterter Form vorhanden.

12. Untersuchung einer Appreturmasse.

Aussehen und Beschaffenheit: Zähflüssige, durchscheinende, gelblichrötlich aussehende Masse. Riecht nach Essigsäure. In Wasser beim Kochen nahezu klar löslich. Hinterläßt beim Verbrennen etwas Asche.

Vorprüfungen der wässerigen Aufkochung:

1. Reaktion deutlich sauer.
2. Alkohol: Flockig fadenartige Fällung wie bei Pflanzenschleimen.
3. Einige Tropfen verdünnte Salzsäure bedingen keine Veränderung.
4. Jodlösung: Keine Blau- oder Rotfärbung.
5. Bleiessig: Weiße klumpige Fällung wie bei Pflanzenschleimen oder Gummi.
5. Ferrocyankalium und Essigsäure: Keine Trübung.
7. Fehlingsche Lösung: Keine Reduktion.
8. Salpetersäure: Keine Veränderung.
9. Tanninlösung: Keine Reaktion.
10. Biuretreaktion tritt nicht ein.
11. Millons Reagens: Keine Eiweißreaktion.
12. Verdünnte Salzsäure: Keine Trübung.
13. Barytwasser: Trübung bis Fällung wie bei manchen Pflanzenschleimen.
14. Chlorkalklösung: Trübung.

Aus den vorliegenden Reaktionen ging mit großer Wahrscheinlichkeit die Gegenwart eines Pflanzenschleimes hervor. Auf diesen Punkt hätte die Hauptprüfung ihr Augenmerk zu richten.

In dieser Absicht wurde zunächst die wässerige Aufkochung mit Alkohol in gewöhnlicher Weise gefällt. Das alkoholische Filtrat enthielt bei den Prüfungen nach Gruppe I Abschnitt III weder Zucker noch Glycerin. Ersterer war durch die Vorprüfungen schon als abwesend konstatiert. Der für Gruppe II in Betracht kommende, auf dem Filter befindliche Alkoholniederschlag löste sich in heißem Wasser vollständig. Die Lösung wurde mit Bleiessig gefällt, die Fällung auf dem Filter abtropfen lassen und einmal mit 50 % iger Essigsäure übergossen. Nach dem Abfließen der Essigsäure hinterblieb auf dem Filter eine ziemlich homogene, schleimartige Masse, die im Aussehen an den unter gleichen Umständen verbleibenden Rückstand von Gummi Tragasol erinnerte.

Zur näheren Prüfung wurde die Löslichkeit in Wasser sowie das Verhalten zu Natronlauge nach Tabelle I Abschnitt III S. 146 geprüft. Beim Behandeln mit heißem Wasser trat unter leichter Trübung der Flüssigkeit vollkommene Lösung ein, ähnlich wie bei Gummi Tragasol. Mit Natronlauge wurde im Gegensatz zu diesem Lösung ohne Rückstand

erzielt, die Lösung war nahezu farblos. Mit überschüssiger Essigsäure versetzt trat keinerlei Flockenbildung ein, die Flüssigkeit war völlig klar.

Da im Gegensatz zu Gummi Tragasol mit Tanninlösung keine Fällung in der wässrigen Aufkochung des ursprünglichen Präparates (siehe Tabelle II S. 148) erhalten wurde, auch die bei Gummi Tragasol mit Millons Reagens stets beobachtete Rosafärbung im vorliegenden Falle nicht vorlag, so mußte auf ein dem Gummi Tragasol ähnliches aber nicht damit übereinstimmendes Präparat geschlossen werden.

Das beim Zerlegen des Bleiniederschlages mit Essigsäure entstandene Filtrat ergab nach Zusatz von Fehlingscher Lösung und Natronlauge Abscheidung weißer Flöckchen, wie sie auch bei Gummi Tragasol und Gummi arabicum auftreten. Dagegen konnte mit Guajakol-Wasserstoff-superoxyd keine Rotfärbung beobachtet werden, wie sie bei Gummi arabicum eintritt. Auch das Verhalten des essigsauren Filtrates zeigte wiederum die Ähnlichkeit mit Gummi Tragasol.

Zum Nachweis der Essigsäure, welche schon am Geruch zu erkennen war, wurde ein größeres Quantum des Schleimes mit Alkohol im Porzellanmörser durchgerührt, aufs Filter gebracht und der Alkohol ablaufen gelassen. Das sauer reagierende Filtrat wurde mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisiert und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand lieferte beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure und etwas Alkohol deutlich die Essigesterreaktion.

Der beim Veraschen hinterbleibende Rückstand enthielt die gewöhnlichen Bestandteile einer Pflanzenasche, kleine Anteile von Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, etwas Phosphorsäure, auch kleine Mengen von Sulfaten und Chloriden.

Das fragliche Produkt war als Griffonage bezeichnet. Es differiert in seinen Reaktionen etwas von den anderen sonst in der Appretur gebräuchlichen der Pflanzenschleimklasse angehörenden oder nahestehenden Produkten und kommt, seinen Eigenschaften bei der Analyse nach, dem Gummi Tragasol am nächsten. Wie bei diesem, so dürfte auch hier eine Mischung aus zwei Körpern, einem gummi- und einem pflanzenschleimartigen, vorliegen. Vermutlich ist auch dieses Produkt das Erzeugnis aus einem Pflanzensamen.

13. Analyse einer Appretur und Schlichtemasse.

Aussehen und Beschaffenheit. Zähflüssige, grauweiße, etwas durchscheinende Masse. Beim Aufkochen im Wasser nahezu klar löslich. Hinterläßt beim Veraschen einen in der Hitze schmelzenden Rückstand. Die Vorprüfungen wurden mit der wässrigen Aufkochung durchgeführt.

1. Reaktion stark alkalisch.
2. Alkohol: Starker fein zerteilter weißer Niederschlag.
3. Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure bewirkt keine Veränderung.

4. Jodlösung: Die zuerst einfallenden Tropfen verschwinden zunächst ohne Reaktion, allmählich schwache Dextrinreaktion, die nach und nach in einer starken Blaufärbung untergeht. Dextrin, Stärke.
5. Bleiessig: Weißer, sehr starker klumpiger Niederschlag. Pflanzenschleime, Stärke, anorganische Bestandteile.
6. Ferrocyankalium und Essigsäure: Keine Veränderung.
7. Fehlingsche Lösung: Erst nach längerem Stehen der aufgekochten Mischung Reduktion. Kein Zucker.
8. Salpetersäure: Keine Veränderung.
9. Tanninlösung: Starke Fällung, durch Salzsäure nicht verändert. Vermutlich Stärke.
10. Biuretreaktion tritt nicht ein.
11. Millons Reagens erzeugt gelbe Fällung, jedenfalls durch freies Alkali veranlaßt.
12. Verdünnte Salzsäure: Keine Veränderung. Keine Seife.
13. Barytwasser: Fällung. Stärke.
14. Chlorkalklösung: Trübung.

Auf Fette wurde nicht besonders geprüft, da dieselben bei der relativ guten Löslichkeit in Wasser ausgeschlossen schienen und in der alkalischen Masse zum Teil wenigstens Seifenbildung veranlaßt hätten. Diese war aber nicht nachgewiesen worden.

Die Vorprüfungen hatten das Vorhandensein von etwas Dextrin neben viel Stärke erbracht, sowie das Vorhandensein von freiem Alkali. Dieser Umstand sprach für eine mit Natronlauge aufgeschlossene Stärke. Die An- oder Abwesenheit von Pflanzenschleimen mußte noch erwiesen werden.

Hauptprüfung. Das Filtrat der Alkoholfällung nach Gruppe I auf Glycerin geprüft. Nicht nachweisbar. Gruppe II. Alkoholischer Niederschlag vom Filter in einen Erlenmeyerkolben gebracht, mit destilliertem Wasser übergossen, in der Wärme gelöst. Da Stärke reichlich zugegen war, so mußte dieselbe vor der Prüfung auf Pflanzenschleime zunächst entfernt werden. Dies geschah durch Behandlung der stärkehaltigen Flüssigkeit mit Malzaufguß bei 60° bis zum Verschwinden der Stärkereaktion mit Jodlösung. Alsdann wurde aufgekocht und koliert. Nach dem Abkühlen trat keine Fällung mit Bleiessig mehr ein, welche auf Pflanzenschleime etc. hingedeutet hätte.

Die Prüfung der Asche ergab das Vorhandensein von Natriumkarbonat. Beim Übergießen mit Salzsäure machte sich starkes Aufbrausen unter Kohlensäureentwicklung bemerkbar. Von Säuren konnten in der wässerigen Aufkochung nur Spuren von Schwefelsäure und von Chlor nachgewiesen werden. Das Alkali mußte also so gut wie vollständig als Karbonat und Hydroxyd vorhanden sein.

Diese Vermutung fand durch die quantitative Bestimmung ihre Bestätigung. Der Gesamtalkaligehalt belief sich nach dem Abrauchen der Asche mit Schwefelsäure und Glühen des Rückstandes bis zur Gewichtskonstanz auf 0,74 % Na_2O . Eine Titration der wässrigen Aufkochung mit Methylorange und $\frac{n}{10}$ Salzsäure ergab 0,71 % Na_2O .

Resultat: Mit Natronlauge aufgeschlossene Stärke. Die kleine Menge von Dextrin wird unter der Wirkung der Natronlauge auf die Stärke entstanden sein.

14. Untersuchung einer sirupartigen, braunschwarzen für Appretur-zwecke empfohlenen Masse.

Aussehen und Beschaffenheit: Klare, gelbbraune Flüssigkeit von sirupartiger Beschaffenheit; beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung oder Abscheidung. Beim Veraschen nicht unbeträchtlicher grauer Rückstand.

Die mit Wasser etwas verdünnte Flüssigkeit wurde direkt zu den Vorprüfungen herangezogen.

Vorprüfungen:

1. Reaktion: Neutral.
2. Alkohol: Starke milchige Fällung.
3. Zusatz von etwas Salzsäure. Teilweise Klärung.
4. Jodlösung wird entfärbt, erzeugt weder Blau- noch Rotfärbung, auch nicht wenn bei fortgesetztem Zusatz die Gelbfärbung stehen bleibt. Gegenwart reduzierender Körper.
5. Bleiessig: Starke klumpige Fällung. Möglicherweise Pflanzenschleime etc. Seifen. Anorganische Salze.
6. Ferrocyankalium, Essigsäure: Trübung.
7. Fehlingsche Lösung: Beim Erwärmen sofort starke Abscheidung von rotem Kupferoxydul. Zucker.
8. Salpetersäure: Ohne Einwirkung.
9. Tanninlösung: dito.
10. Biuretreaktion tritt nicht ein, dagegen sofortige Reduktion der Kupferlösung.
11. Millons Reagens: Die Färbung der Lösung schlägt von gelbbraun nach rotbraun um, beim Kochen deutlich schmutzig violette Abscheidung. Charakter der Sulfitcelluloseablaugen.
12. Verdünnte Salzsäure: Keine Wirkung.
13. Barytwasser: Fällung.
14. Chlorkalklösung: Rötung der Lösung, im Überschuß des Reagens wieder verschwindend. Hinweis auf Sulfitcelluloseablaugen.

Fettkörper sind bei der Klarlöslichkeit des Präparates in Wasser nicht zu berücksichtigen.

Die Eigenart der Reaktionen mit Millons Reagens sowie mit Chlorkalklösung, die starke Reduktion der Fehlingschen Lösung und das Verhalten zu Jodlösung deuten unzweifelhaft auf Sulfitcelluloseablaugen hin, welche in konzentriertem Zustande vorliegen dürften. Damit im Einklang steht die eigenartige Fällung mit Bleiessig, auch die Trübung mit Ferrocyankalium und Essigsäure, welche durch überschüssige Essigsäure wieder beseitigt wird, endlich der ganze Habitus des Präparates.

Zur Prüfung auf schweflige Säure, welche in den Ablaugen der Cellulosefabrikation als Calciumbisulfit vorhanden zu sein pflegt, wurde ein Teil des Präparates mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit einem Uhrglase bedeckt, welches mit Papierstreifen belegt war, die mit Kaliumjodatlösung getränkt waren. Sie wurden blau und zeigten die schweflige Säure an, welche auch schon durch den Geruch wahrnehmbar war. (Über die Zusammensetzung der Sulfitcelluloseablaugen siehe S. 23).

Unter diesen Umständen hatte die Hauptprüfung nur noch den Nachweis von etwaigem Glycerin zu führen und nochmals eingehender die Reaktionen auf Sulfitcelluloseablaugen zu wiederholen. Pflanzenschleime waren höchst unwahrscheinlich, mußten aber immerhin in Betracht gezogen werden.

Hauptprüfung. Sirupförmiges Produkt mit der Hälfte Wasser verdünnt, dann mit Alkohol gefällt. Niederschlag ist klebrig und haftet an den Wandungen des Glases. Nach einigem Stehen überstehende alkoholische Flüssigkeit durch ein Filter gegossen. Niederschlag, im Glase und auf dem Filter Befindliches nach nochmaligem Nachwaschen mit Alkohol in heißem Wasser gelöst. Die Hälfte der Lösung wird mit Bleiessig gefällt. Starke Fällung. Dieselbe kommt aufs Filter und wird nach dem Abfließen der Flüssigkeit einmal mit 50 % iger Essigsäure übergossen. Flüssigkeit läuft trübe ab, auf dem Filter bleibt fast kein Rückstand, jedenfalls keine schleimige Masse. Pflanzenschleime fehlen. Im trüben, durch Fehlingsche Lösung und Natronlauge aufgehellten essigsauren Filtrate keine Gummireaktion.

Ein anderer Teil der wässrigen Lösung des Alkoholniederschlages ergab sowohl im Chlorkalk wie auch mit Millons Reagens, deutlicher noch wie in den Vorprüfungen, die oben bereits beschriebenen, speziellen Reaktionen auf Sulfitcelluloseablaugen. Phosphormolybdänsäure erzeugte zunächst eine dunkelbraunrote Färbung bei klarbleibender Lösung, die sehr bald in grün umschlug, ebenfalls ein Hinweis auf Sulfitcelluloseablaugen.

In dem alkoholischen Filtrate (Gruppe I) war Glycerin nicht nachweisbar, dagegen ließ sich mit salzsaurem Phenylhydrazin ein Hydrazone gewinnen, welches seiner krystallinen Struktur nach unter dem Mikroskop betrachtet dem aus Glykose erhältlichen entsprach. Auch mit der der Gruppe I angehörigen Lösung konnte die charakteristische

Millonsche und Chlorkalkreaktion auf Sulfitcelluloseablaugen erhalten werden.

Zur Prüfung auf anorganische Substanzen kam ein Teil der sirupartigen Masse im Platintiegel zur Veraschung. Die graue Asche enthielt viel Calcium und deutlich Magnesium, letzteres jedoch nur in untergeordneter Menge.

Zum Nachweis der Säuren war es erforderlich einen Teil des Präparates mit Natriumkaliumkarbonat zu mischen und zu veraschen. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgezogen, die Lösung filtriert und auf Säuren geprüft. Dabei wurden reichlich Sulfate und auch Chloride nachgewiesen. Die Schwefelsäure dürfte ihren Ursprung zum großen Teile von der bereits nachgewiesenen schwefligen Säure herleiten, Sulfate, bzw. Sulfite und Chloride von Calcium und Magnesium können als Bestandteile der Ablaugen gelten. Absichtlich gemachte Zusätze scheinen demnach nicht vorzuliegen.

15. Untersuchung eines als Tragantersatz bezeichneten Präparates.

Aussehen und Beschaffenheit: Gelbe Lamellen von spröder Beschaffenheit. In heißem Wasser stark quellend. Geruch erinnert in aufgequollenem Zustande an Seetang. Beim Verbrennen nicht unbeträchtlicher Rückstand einer grauen Asche. Bei längerer Behandlung mit Wasser auf dem Wasserbade entsteht ein gleichmäßiger Schleim ohne Hinterlassung eines nennenswerten Rückstandes. Mit der so erhaltenen schleimigen Flüssigkeit wurden die Vorprüfungen angestellt.

Vorprüfungen:

1. Reaktion: Neutral.
2. Alkohol: Flockig fadenartige Fällung.
3. Einige Tropfen verdünnter Salzsäure bewirken keine Änderung.
4. Jodlösung: Deutliche Rotfärbung. Dextrin.
5. Bleiessig: Starke klumpig gelatinöse Fällung. Pflanzenschleime.
6. Ferrocyankalium-Essigsäure: Trübung bis Fällung.
7. Fehlingsche Lösung: Beim Kochen schwache, allmählich eintretende Reduktion, vermutlich durch Dextrin Gegenwart veranlaßt. Kein Zucker.
8. Salpetersäure: Gelatinöse Fällung wie bei Norgine oder Norgine Tragant.
9. Tanninlösung: Schwache Trübung.
10. Biuretreaktion tritt nicht ein.
11. Millons Reagens: In der Kälte sofort gelatinöse Fällung. Keine Rötung beim Erhitzen. Weist auf Norgine oder Norgine Tragant hin. Albuminkörper sind nicht vorhanden.
12. Verdünnte Salzsäure: Gelatinöse Fällung. Norgine.
13. Barytwasser: Starke gelatinöse Abscheidung. Norgine.
14. Chlorkalklösung: Fällung.

Die Vorprüfungen stellten die Gegenwart von Dextrin fest und zeigten durch die starke, charakteristische Bleiessigfällung die Gegenwart von Pflanzenschleimen an. Da sowohl Millons Reagens, wie Salpetersäure und Barytwasser gelatinöse Fällungen bewirkten, so ist auf Norgine, bezw. Norgine Tragant zu schließen, denn nur diese zeigen unter den Pflanzenschleimen und verwandten Körpern diese Eigentümlichkeit.

Da Dextrin deutlich nachgewiesen war, Stärke der Reaktion nach nicht in Frage kam, Zucker der schwachen Reduktionswirkung nach beim Kochen mit Fehlingscher Lösung nicht zugegen sein konnte, ebenso Glycerin den Umständen gemäß ausgeschlossen schien, so konnte die definitive Prüfung auf Pflanzenschleim, bezw. deren nähere Charakterisierung direkt mit der schleimigen Aufquellung des Präparates ohne vorausgehende Alkoholfällung vorgenommen werden. Die Bleiessigfällung wurde nach dem Abtropfen der Flüssigkeit auf dem Filter einmal mit 50 % iger Essigsäure übergossen. Es hinterblieb eine geronnene, halb feste, dabei doch etwas gelatinös aussehende Masse. Bei der Behandlung von Proben dieses Rückstandes mit heißem Wasser, mit Natronlauge und Essigsäure traten die bei Norgine stets beobachteten Erscheinungen deutlich ein (siehe Tabelle I, S. 146), so daß ohne Frage dieses Produkt oder ein ähnliches Tangpräparat in Betracht gezogen werden muß, welches dem als Norgine bezeichneten Handelspräparat in seiner chemischen Zusammensetzung äußerst nahe kommt. Ein Unterschied zwischen Norgine und Norgine Tragant macht sich in dem Verhalten beider zu dem Reagens nach Adamkiewicz bemerkbar. Norgineaufquellung wird dadurch gefällt, während Norgine Tragant schleim unverändert bleibt. Da im vorliegenden Falle Fällung eintrat, so mußte auch damit die Anwesenheit des erstgenannten Tangpräparates als erwiesen betrachtet werden.

Zum Nachweis der Aschensalze wurde der Verbrennungsrückstand in verdünnter Salzsäure gelöst und näher untersucht. Derselbe enthielt viel Natrium, ziemlich Calcium und Spuren von Magnesium. Der Prüfung auf Säuren ging eine Veraschung des ursprünglichen feingepulverten Präparates unter Zusatz von Natriumkaliumkarbonat voraus. Der wässrige Auszug enthielt Sulfate und Chloride. Die in der Asche nachgewiesenen Salze dürften als die natürlichen Bestandteile des Tangpräparates anzusprechen sein.

16. Untersuchung einer für Appreturzwecke empfohlenen Fettpaste.

Aussehen und Beschaffenheit: Gelbe Paste von fettiger Beschaffenheit, riecht deutlich nach Ammoniak. Emulgiert sich mit Wasser, die entstandene Mischung rötet Phenolphthalein. Beim Veraschen Verbrennung mit rußender Flamme unter Hinterlassung einer grauen Asche.

Die Masse wurde zunächst auf dem Wasserbade soweit als möglich von Feuchtigkeit befreit, d. h. solange erwärmt, bis eine Veränderung nicht mehr eintrat. Der genügend eingedickte Rückstand kam in der Hülse des Soxhletapparates zwei Tage lang zur Extraktion mit Petroläther. Während dieser Zeit sammelte sich am Boden des Kölbchens unter dem Petroläther eine trübe, dickflüssige Abscheidung. Beim nachfolgenden vorsichtigen Durchschütteln des Petroläthers mit destilliertem Wasser löste sich diese Abscheidung in dem trübe werdenden Wasser, welches einstweilen, ebenso wie der gewaschene Petrolätherauszug, beiseite gestellt wurde.

Der in der Soxhlethülse verbliebene Rückstand, welcher von Fett befreit war, hatte eine etwas klebrige Beschaffenheit, er wurde mit destilliertem Wasser aufgeköcht. Dabei hinterblieb ein nach dem Kochen zerreiblicher, nur beim Pressen zwischen den Fingern etwas klebender Rückstand. Der getrübe wässerige Auszug reagierte alkalisch, er wurde mit dem Waschwasser des Petrolätherauszuges vereinigt zu den Vorprüfungen verwendet. Bei der Ausführung der üblichen Reaktionen konnte deutlich der Nachweis von Seifen erbracht werden, außerdem war Ammoniumsulfat vorhanden, während andere Bestandteile nicht auffindbar waren. Es wurde daher, da Alkalien nicht vorlagen, auf die Gegenwart von Ammonseife neben Ammoniumsulfat geschlossen. Glycerin war nicht zugegen.

Der in Wasser unlösliche Rückstand kam zur Veraschung. Dabei trat deutlicher Fettgeruch und eine rußende Flamme auf. Die hinterbleibende Asche von grauer Farbe löste sich nur unvollständig in Salzsäure beim Erwärmen. In der mit Natriumkaliumkarbonat hergestellten Aufschlußschmelze wurde reichlich Aluminium nachgewiesen neben kleinen Anteilen von Calcium. Dieser Umstand sprach für das Vorhandensein einer Verbindung von fettsaurer Tonerde. Um dies festzustellen, wurde ein Teil des von Fett befreiten, mit Wasser ausgekochten Rückstandes mit konzentrierter Salzsäure erwärmt, wobei fast völlige Lösung eintrat bis auf eine durch Fettsäuren veranlaßte Abscheidung, die sich nach dem Abkühlen der Flüssigkeit beim Durchschütteln mit Äther auflöste. Der nach dem Extrahieren mit Petroläther verbleibende Rückstand konnte demnach im wesentlichen als ein Gemisch von fettsaurem Aluminium mit Ammoniumsulfat und unveränderter Ammonseife angesehen werden.

Der Petrolätherauszug, welcher die in der Paste enthaltenen Fettkörper enthielt, wurde von Petroläther befreit. Es hinterblieb eine bei gewöhnlicher Temperatur halbfeste Fettmasse.

Mit derselben wurden die folgenden Vorprüfungen vorgenommen:

1. Die Prüfung auf Verseifbarkeit mit alkoholischer Kalilauge. Unverseifbare Bestandteile waren reichlich vorhanden.
2. Harzreaktion war nicht festzustellen.

3. Die Feststellung der Verseifungszahl mit 160 sprach für die Anwesenheit verseifbarer Anteile.
4. Die Säurezahl 20 sprach gegen das Vorhandensein von Fettsäuren in namhafter Menge.
5. Bei der Veraschung hinterblieb ein kleiner Rückstand, der sich bei näherer Prüfung als aus Aluminiumoxyd bestehend erwies und jedenfalls auf eine Verunreinigung durch Aluminiumseife zurückzuführen war.

Danach lag im wesentlichen ein Gemisch aus Neutralfett und aus unverseifbaren Bestandteilen vor. Die Untersuchung konnte nach Abschnitt III, Gruppe III, S. 165 b γ weitergeführt, d. h. es mußte zur Trennung der unverseifbaren Bestandteile eine Verseifung vorgenommen werden. Sobald dies geschehen war, wurde das Reaktionsgemisch (siehe die Angaben des Buches S. 166) auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und mit Petroläther im Soxhletapparate extrahiert. Auf diese Weise ließen sich die unverseifbaren Bestandteile nach dem Verdunsten des Petroläthers isolieren. Sie waren zunächst auf Anwesenheit von Wachsalkoholen zu untersuchen. Die mit einem kleinen Teile vorgenommenen Cholesterinprüfungen, welche positive Ergebnisse zeigten, wiesen auf das Vorhandensein von Wollfett hin, welches auch dem Geruch des Fettkörpers nach hinsichtlich seiner Anwesenheit nicht unwahrscheinlich war. Zur Trennung von etwaigen Wollfettalkoholen mußte die Behandlung des Unverseifbaren mit Essigsäureanhydrid vorgenommen werden. (Siehe Abschnitt III, Gruppe III, S. 169 ϵ .) Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid trat nur wenig Lösung der obigen unverseifbaren Masse ein. Sie wurde auf dem Scheidetrichter getrennt, während das Essigsäureanhydrid beim Eintropfen in siedendes Wasser zur Bildung einer beim Erkalten undeutlich krystallinen Substanz führte, welche annähernd den Eigenschaften des Acetates der Wollfettalkohole entsprach.

Das vom Essigsäureanhydrid getrennte Öl wurde, da weder Harz noch Teeröle nachweisbar waren, als Mineralöl angesprochen.

Der nach der Behandlung der Paste mit Petroläther verbleibende Extraktionsrückstand, welcher aus Seifen bestand, wurde schließlich in heißem Wasser zerteilt, daraus die Fettsäuren durch Behandlung mit Salzsäure abgeschieden und in bekannter Weise isoliert. Die für dieselben festgestellten Konstanten konnten zu keinem abschließenden Urteil über die Qualität der Fettsäuren führen.

Nach den Resultaten der Analyse dürfte das Präparat als eine Mischung von Ammonseifen mit fettsaurer Tonerde, Ammoniumsulfat, verseifbaren und unverseifbaren Fettkörpern, darunter Wollfett und Mineralöl, zu betrachten sein, mit einem gewissen Gehalt an freiem Ammoniak. Vermutlich liegt ursprünglich eine Mischung von Aluminiumsulfat mit Seifen vor, welche sich unter den gegebenen Umständen

allmählich in fettsaure Tonerde umsetzt und umsetzen soll, wobei Ammoniumsulfat als Nebenprodukt der Reaktion entsteht.

17. Untersuchung eines Schlichtepulvers.

Aussehen und Beschaffenheit: Weißes, etwas stäubendes Pulver, ab und zu mit kleinen blauen Körnchen durchsetzt. Gefühl zwischen den Fingern etwas schlüpfrig, an Talkum erinnernd. Beim Aufkochen mit Wasser tritt Verkleisterung ein. Die Flüssigkeit reagiert neutral. Beim Veraschen sehr starker weißgrauer Rückstand.

Das Präparat mußte zur Prüfung auf Fette zunächst mit Petroläther in der Soxhlethülse extrahiert werden. In Petroläther lösliche Bestandteile waren indessen nicht vorhanden. Ein Teil des Pulvers wurde mit Wasser aufgekocht. Die entstandene Flüssigkeit war trübe und ließ sich nicht filtrieren. Um rasch zu entscheiden, ob Sedimentbildung, durch unlösliche anorganische Salze bedingt, zu erwarten war, wurde ein Teil der Flüssigkeit mit etwas Diastaförderung versetzt und eine Viertelstunde auf dem Wasserbade bei 60° erhitzt. Die Flüssigkeit war alsdann fast ganz klar geworden und zeigte am Boden eine grauweiße Abscheidung. Diese wurde auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen und zur Analyse beiseite gestellt.

Zu den Vorprüfungen wurde die trübe, nicht filtrierte Aufkochung mit Wasser benutzt, da eine Filtration nicht möglich war. Die Ergebnisse derselben lassen sich dahin zusammenfassen, daß von organischen Bestandteilen nur Stärke zum Vorschein kam. Da jedoch eine etwaige Dextrinreaktion durch starke Blaufärbung mit Jod verdeckt sein konnte, so wurde die Jodprüfung an einem mit kaltem Wasser bewirkten Auszuge wiederholt, sie fiel jedoch negativ aus.

Zur Prüfung auf in Wasser lösliche Salze wurde ein Teil der mit Hilfe von Malzaufguß bereiteten, vom Sediment getrennten Flüssigkeit auf Säuren geprüft und darin eine kleine Menge von Schwefelsäure nachgewiesen. Um die dazu gehörige Base aufzufinden, mußte die wässrige Lösung eingedampft und der Rückstand verascht werden. Es fanden sich neben den Spuren der normalen Salzbestandteile von Malz und Stärke fast übersichtbare Anteile von Kupfer, im ganzen also Spuren von Kupfersulfat. Dieses veranlaßte die bei genauem Zusehen in dem Pulver erkennbaren zerstreuten blauen Pünktchen.

Es blieb noch übrig das in Wasser unlösliche Sediment näher zu untersuchen. Dasselbe war frei von organischen Bestandteilen und erwies sich als Silikat. Es wurde daher mit Natriumkaliumkarbonat geschmolzen und nach den bekannten Regeln weiterbehandelt. Das Ergebnis der Analyse war Magnesiumsilikat, Talkum.

Bei der mikroskopischen Prüfung fand sich Kartoffelstärke.

Das Schlichtepulver besteht aus einem Gemisch von reichlich viel Talkum mit Kartoffelstärke, mit einem ganz minimalen Zusatz von Kupfersulfat.

18. Bestimmung des Apprets eines gerauhten Baumwollstoffes.

Extraktion mit Petroläther. Nach dem Verdunsten des Extraktionsmittels hinterblieb eine kleine Menge eines in der Kälte festwerdenden, verseifbaren Fettes vom Schmelzpunkte des Talges. Des geringen Quantums halber konnten weitere Prüfungen mit dem Fette nicht vorgenommen werden.

Die Vorbehandlung des von Fettkörpern befreiten Musters mit kaltem destilliertem Wasser führte zur Feststellung der Abwesenheit von Dextrin. Der durch längeres Kochen mit Wasser hergestellte Auszug, welcher zu den Vorprüfungen verwendet wurde, enthielt nur Stärke. Sediment war weder hier noch in dem Petrolätherauszug vorhanden. Die übrigen Reaktionen verliefen negativ. Die Prüfung auf Glycerin war der ganzen Beschaffenheit des Musters nach überflüssig und hätte bei dem geringen Umfang des zur Verfügung stehenden Stückes kaum zu einem befriedigenden Ergebnis führen können.

Zur Feststellung anorganischer Bestandteile wurde ein Teil der wässrigen Abkochung auf Säuren geprüft. Das Ergebnis war die deutliche Auffindung von Schwefelsäure neben Spuren von Chloriden, wie sie in jedem Appret vorkommen können. Die Veraschung des aus dem wässrigen Auszuge beim Eindampfen erhaltenen Trockenrückstandes und die Analyse der Asche führten zum Nachweis von Magnesium.

Der Appret des Stückes bestand demnach aus einem Gemisch von Stärke, Magnesiumsulfat und Talg.

19. Untersuchung des Apprets eines grauen Baumwollnessels (Futterstoffes).

Durch Extraktion mit Äther konnte ein fettartiger, gelblicher, in der Kälte fest werdender Körper von klebender Beschaffenheit isoliert werden. Die Verseifungsprobe ergab beim Eingießen in destilliertes Wasser schwache Trübung. Beim Zusatz von Schwefelsäure zur Seifenlösung wurden Fettsäuren abgeschieden. Der Schmelzpunkt des nicht der Verseifungsprobe unterworfenen Fettes lag bei 62—63° C. Es wurde angenommen, daß Wachs Verwendung gefunden hatte.

Der kalte wässrige Auszug ergab die Gegenwart von Dextrin. Nach dem Abkochen des Musters wurden die beiden wässrigen Auszüge wieder vereinigt, nachdem in dem zweiten die Gegenwart von Stärke festgestellt war. Die nachfolgenden genaueren Vorprüfungen lieferten keine neuen Gesichtspunkte, dagegen konnte in der wässrigen Lösung deutlich Schwefelsäure und in der Asche derselben Calcium, im ganzen also Calciumsulfat nachgewiesen werden.

Beim Stehen des wässrigen Abziehbades hatte sich ein sehr beträchtliches Sediment gebildet, welches durch Abschleudern isoliert werden konnte und sich auch bei der mikroskopischen Untersuchung als aus verkleisterten Stärkemassen und einer überwiegenden Menge

von anorganischen Partikelchen von feiner aber ungleichmäßiger Beschaffenheit zusammengesetzt erwies. Die Asche des Sedimentes war reich an Silikat. Sie wurde zur näheren Untersuchung mit Natriumkaliumkarbonat aufgeschlossen. Das weitere Untersuchungsergebnis war Magnesium, viel Tonerde sowie etwas Calciumsulfat. Demnach dürfte eine Mischung von kieselsaurer Tonerde (China Clay), Magnesiumsilikat (Talk) und Gips vorliegen.

Im ganzen bestand der Appret demnach aus Stärke, Dextrin, Wachs und Zusätzen der vorstehend namhaft gemachten Füllmittel.

20. Appreturuntersuchung eines wasserdichtgemachten, für Jagdzunüge bestimmten Baumwollgewebes.

Mit Petroläther konnte ein in der Kälte erstarrender Fettkörper in relativ großer Menge erhalten werden. Derselbe erwies sich bei der Verseifungsprobe teilweise verseifbar, teilweise unverseifbar. Die beim Eingießen in destilliertes Wasser ausfallenden, eine beträchtliche Trübung veranlassenden unverseifbaren Anteile wurden durch Ausschütteln mit Petroläther isoliert. Sie zeigten den Schmelzpunkt 51° und ließen auf Paraffin schließen. Die aus dem verseiften Teile nach der Verjagung des Alkohols abgeschiedenen Fettsäuren besaßen den Schmelzpunkt der Talgfettsäuren, etwa 45° C. Offenbar lag also ein Gemisch aus diesen beiden Körpern, Talg und Paraffin, vor.

Das entfettete Muster wurde dann wieder in der üblichen Weise erst mit kaltem, dann mit kochendem Wasser abgezogen. Dextrin war nicht nachzuweisen, dagegen sehr viel Stärke. Auffallend war die Zähigkeit, mit welcher die Stärke an dem Stücke festhaftete, so daß es erst nach wiederholten Abkochungen möglich wurde, den charakteristischen harten Griff des Musters zu beseitigen, d. h. den Appret völlig zu entfernen.

In der Vor- und Hauptprüfung der vereinigten wässrigen Auszüge konnten außer der bereits vorgefundenen Stärke keine anderen Substanzen aus der organischen Reihe nachgewiesen werden. Von anorganischen Körpern fand sich relativ viel Calcium neben Tonerde, Sulfaten und Chloriden. Natrium war nur spurweise vorhanden.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß es sich um mit Chlorkalk aufgeschlossene Stärke handelt. Der relativ große Kalkgehalt, die Auffindung von Chloriden, sowie die Schwerentfernbarkeit des Apprets beim Abkochen mit Wasser, auch der etwas lederartige Griff des Stückes weisen darauf hin. Die Tonerde könnte als schwefelsaure oder essigsäure Tonerde Verwendung gefunden haben, vermutlich als essigsäure Tonerde. Die Schwefelsäurereaktion war schwach und könnte einer Verunreinigung entsprechen. Essigsäure läßt sich nicht mehr nachweisen.

Die Appretur würde demnach unter Berücksichtigung der vorstehend namhaft gemachten Gesichtspunkte vorzunehmen sein.

21. Untersuchung eines Pegamoïdmusters.

Es lag eine Warenprobe von hochroter Farbe, lederartigem Griff und geschmeidiger Beschaffenheit vor. Nur die eine Seite zeigte einen glatten ununterbrochenen Überzug, während die andere Seite die Fäden des Gewebes deutlich erkennen ließ.

Die Extraktion mit Äther führte zur Gewinnung einer erheblichen Menge eines auch bei niederer Temperatur flüssig bleibenden Öles, das sich bei näherer Prüfung (Önanthsäurereaktion, Jodzahl, Verseifungszahl, Acetylzahl) als Ricinusöl nachweisen ließ.

Die wässrige Abkochung des entfetteten Musters führte dann zur Bildung eines stark rotgefärbten Abziehbadens mit einem flockigen, sich nur schwer abscheidenden Sedimente, welches keinen wesentlichen Veraschrungsrückstand hinterließ und wie sich bald zeigte, nur aus Stärke bestand.

Das wässrige Abziehbad diente zur Ausführung der Vorprüfungen. Eine Entfärbung der Lösung ließ sich durch Behandlung mit Hydro-sulfit ermöglichen. Aber auch in der gefärbten Flüssigkeit konnte mit Jodlösung Stärke nachgewiesen werden, während die Leimprüfung mit Phosphorwolframsäure kein Ergebnis hatte, die Lösung blieb klar. Außer Stärke konnten keine organischen Bestandteile festgestellt werden.

Nach dem Abkochen mit Wasser war das rückständige Muster noch immer mit dem etwas rissig und spröde gewordenen Überzug auf einer Seite bedeckt. Derselbe ließ sich jedoch leicht mechanisch entfernen, so daß nun die Rohware, ein Baumwollnessel zum Vorschein kam. Allem Anschein nach lag ein einseitig aufgetragener, mit Füll und Mineralfarbstoffen ausgestatteter Nitrocelluloseüberzug vor. Zum genaueren Nachweis der Nitrocellulose wurde eine nicht zu kleine Probe des vom Stück entfernten Überzuges in einem trockenen Reagensglase mit einigen Kubikcentimetern konzentrierter Schwefelsäure übergossen und zugleich mit etwas metallischem Quecksilber über dem Bunsenbrenner gelinde erwärmt. Die Bildung nitroser Dämpfe, welche Jodkaliumstärkepapier blau färbten, sprach für Nitrocellulose. Dieselbe ließ sich ferner an der Löslichkeit des Überzuges beim Behandeln mit einem Alkohol-Äthergemisch erkennen. In einem trockenen Gefäße mit dem Lösungsmittel übergossen, trat beim öfteren Umschütteln des zugestopften Glases nach und nach Lösung ein. Dieselbe ergab vom Bodensatz getrennt, auf Glas ausgegossen, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine deutliche Collodiumhaut.

Beim Lösen des Nitrocelluloseüberzuges in Ätheralkohol hatte sich ein schweres, gefärbtes Sediment am Boden des Gefäßes abgeschieden, welches auf die Anwesenheit von Mineralfarbstoffen hinwies. Zur Auf-findung derselben wurde eine weitere Probe des vom Stück entfernten Überzuges im Porzellantiegel verascht ¹⁾. Der Glührückstand enthielt

¹⁾ Statt dessen hätte auch der Bodensatz beim Lösen in Alkoholäther Verwendung finden können.

Kieselsäure, viel Tonerde, Blei und Zink. Außer der Kieselsäure waren keine Säuren nachweisbar. Es wurde daher auf ein Gemisch aus Tonerdasilikat (China Clay), Mennige und Zinkoxyd geschlossen.

Der beim Abkochen des ätherextrahierten Stückes mit Wasser in Lösung gehende rote Farbstoff wurde als Ponceaufarbstoff (saurer Azofarbstoff) bestimmt.

Aus den Resultaten der Analyse würde zu entnehmen sein, dass ein vorgefärbter, zunächst mit Stärke appretierter, dann einseitig mit Nitrocelluloselack überzogener und kalanderter Baumwollnessel vorliegt. Der Nitrocelluloselack bestand aus einer Auflösung von Nitrocellulose in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Amylacetat oder Amylformiat etc. unter Zusatz von Mennige, Zinkoxyd und China Clay sowie einem Fett, Ricinusöl, um die erforderliche geschmeidige Beschaffenheit zu vermitteln und enthielt ferner noch einen roten Azofarbstoff.

Ein ähnliches schwarzes Muster wurde nach demselben Untersuchungsgange geprüft. In diesem Falle wurde bei der Ätherextraktion eine sehr kleine Menge Öl ermittelt, welches jedenfalls kein Ricinusöl war, sondern seiner hohen Jodzahl nach mehr auf Leinöl oder wenigstens eine Beimischung von Leinöl schliessen liess. Mit der kleinen, zur Verfügung stehenden Probe konnten weitere Prüfungen nicht vorgenommen werden. Der beim Abkochen des extrahierten Stückes mit Wasser erhaltene Auszug war schwarzviolett, die Lösung ließ sich mit Hydrolyfit leicht entfärben und enthielt nur Stärke.

Die vom Stück entfernte Lackschicht wurde wie oben behandelt, sie enthielt außer Nitrocellulose China Clay, Eisenoxyd und Schwerspat (Baryumsulfat).

22. Untersuchung eines als Buchbinderkaliko bezeichneten Musters.

Es lag ein ungleichseitiges Gewebe vor. Die Hauptseite war braun und glatt und zeigte hell durchschimmernd die Maschen und Streifen des Gewebes. Die linke Seite ist fast weiß, gleichfalls appretiert, stellenweise ist die Färbung des Apprets der Hauptseite etwas durchgeschlagen.

Durch Ätherextraktion konnte eine kleine Menge eines verseifbaren Öles abgezogen werden.

Die wässrige Abkochung war nicht durch lösliche Farbstoffe gefärbt, dagegen durch in Wasser unlösliche, in der Flüssigkeit suspendierte, fein zerteilte, wie es schien, mineralische Stoffe. Die nach dem Abkochen zurückgebliebene Ware zeigte sich von jedem Appret entblößt, als nicht allzu dichtmaschiges, ungefärbtes Baumwollgewebe.

Die vom Sediment getrennte wässrige Abziehflüssigkeit enthielt wiederum nur Stärke und keine löslichen Salze.

Die mikroskopische Untersuchung des Sedimentes zeigte neben anorganischen Partikelchen und verkleisterten Stärkepartien auch Ge-

webereste von Getreidesamen, so daß voraussichtlich die Verwendung eines stärkehaltigen Mehles (Roggen-, Weizenmehl) stattgefunden haben wird, den Umständen gemäß schien Weizenmehl benutzt worden zu sein. Im übrigen ergab die Untersuchung der Asche Eisenoxyd als Grundsubstanz des Sedimentes.

Der Gewebeabschnitt stammte demnach von einer Ware, welche zunächst mit stärkehaltigem Mehle (Weizenmehl) vorappretiert, hierauf einseitig mit einer Masse aus Stärke und Eisenoxyd und einer kleinen Menge Fett nachappretiert und kalandert war. Eine anderweitige Anfärbung war weder mit der Ware noch mit dem Appret vorgenommen worden.

23. Appreturprüfung eines gebleichten Leinengewebes.

Das Stück hat einen eigenartigen, etwas raschelnden, papierartigen Griff. Es wird mit Petroläther extrahiert und ergibt dabei einen kleinen, beim Erkalten fest werdenden Fettrückstand von talgartiger verseifbarer Beschaffenheit.

Nach 10 Minuten langem Einweichen des Musters in kaltem Wasser konnte Dextrin in der Flüssigkeit nachgewiesen werden. Der daraufhin durch Auskochen mit Wasser gewonnene Auszug reagierte neutral und enthielt viel Stärke. Andere Substanzen waren nicht nachweisbar. Eine eingehendere Prüfung auf organische Appreturmittel erwies sich unter diesen Umständen nicht notwendig, zumal auch auf Glycerin bei dem eigenartigen Griff des Gewebes nicht Rücksicht genommen zu werden brauchte.

Der noch übrige Teil der Lösung wird in der Platinschale zur Trockene verdampft, der Rückstand geglüht. Es hinterbleibt in geringer Menge eine lockere Asche, welche ihrem ganzen Aussehen nach auf Magnesium, Calcium, vielleicht auch auf Beimischungen von Tonerde schließen ließ. Die Flammenfärbung in der Vorprüfung machte Calcium wahrscheinlich. Die Asche löste sich in verdünnter Salzsäure und enthielt auffallend viel Calcium neben Magnesium. Da in der wässrigen Auskochung nur Schwefelsäure nachweisbar war, so mußte auf Calciumsulfat und Magnesiumsulfat geschlossen werden. Weinsäure und zitronensaure Salze, die vielleicht in Betracht hätten kommen können, waren nicht zugegen.

Das fragliche Appret bestand daher aus einem Gemisch von etwas Dextrin mit viel Stärke, etwas talgartigem Fett unter Zusatz von Calciumsulfat und etwas Magnesiumsulfat. Das nachgewiesene Calciumsulfat könnte möglicherweise auch auf den Bleichprozeß zurückführbar sein, wenn nach der Chlorkalkbleiche mit Schwefelsäure abgesäuert wurde. Wahrscheinlicher ist bei der auffallend großen Kalkmenge der Zusatz zur Appreturmasse in Gestalt von Gips. Als Stärke dürften im vorliegenden Falle Reis oder Maisstärke Verwendung gefunden haben, mikroskopisch ist die Feststellung nicht mehr möglich.

24. Untersuchung eines mercerisierten Baumwollgewebes auf Appreturbestandteile.

Das Stück ist ungefärbt und zeigt auffallend hohen Glanz, besitzt ein schönes volles Weiß und fühlt sich äußerst voll, glatt und leinenartig an.

Beim Extrahieren mit Petroläther wurde eine kaum nennenswerte Menge eines verseifbaren, talgartigen Fettkörpers isoliert, der seiner untergeordneten Menge halber kaum Beachtung fand.

Die Behandlung des Stückes mit kaltem und heißem Wasser zeigte die Abwesenheit von Dextrin und Stärke. Der möglichst konzentrierte Auszug ergab beim Versetzen einer Probe mit viel Alkohol eine nur schwache, etwas milchige Trübung, die sich bei Zusatz von einem Tropfen verdünnter Salzsäure zu kleinen Flöckchen differenzierte. Diese Erscheinung erinnerte an das Verhalten von Gummi arabicum unter gleichen Bedingungen. Unter den Reaktionen der Vorprüfung war nur beim Zusatz von Bleiessig in der wässrigen Abkochung eine flockige weiße Abscheidung bemerkbar, welche mit der Alkohol-Salzsäurereaktion im Einklang stand.

Der Schwerpunkt der Untersuchung ruhte demnach auf dem genauen Nachweis von Gummi arabicum, auf welchen die Reaktionen der Vorprüfung hinwiesen. Zu diesem Zwecke wurde der Hauptteil der wässrigen Lösung konzentriert und mit basischem Bleiacetat gefällt. Der auf dem Filter gesammelte, von Flüssigkeit durch Abtropfenlassen möglichst befreite Niederschlag löste sich beim Übergießen mit 50 %-iger Essigsäure ohne Hinterlassung eines Rückstandes auf dem Filter. Das Fitrat zeigte beim Behandeln mit Fehlingscher Lösung und Natronlauge die bekannte Reaktion auf Gummi arabicum in Gestalt der Abscheidung weißer Flöckchen in der blauen Flüssigkeit. Auch wurde die wässrige Abkochung des Stückes vor der Bleiessigfällung mit Guajakol-Wasserstoffsperoxyd deutlich gerötet. Die Gesamtheit dieser Reaktionen ließ keinen Zweifel an der Gegenwart von Gummi arabicum.

Es bleibt noch darauf hinzuweisen, daß sich aus der wässrigen Abkochung des Stückes am Boden des Gefäßes ein geringfügiges blaues Sediment abgesetzt hatte. Dasselbe konnte leicht durch vorsichtiges Abgießen des wässrigen Auszuges isoliert werden. Offenbar handelte es sich um einen Zusatz zur Appreturmasse, um dem Weiß einen schwachen Blaustich zu verleihen. Zumeist kommen für solche Zwecke Ultramarin, Smalte, Berlinerblau in Betracht. Die beiden letzten sind säurebeständig, das erstgenannte verliert dagegen seine Blaufärbung beim Übergießen mit konzentrierter Salzsäure und entwickelt Schwefelwasserstoff. Diese Erscheinungen traten ein, weshalb auf Ultramarin geschlossen wurde.

Die Prüfung des wässrigen Auszuges des Musters mußte sich noch mit der Untersuchung der anorganischen Bestandteile beschäftigen. Beim Eindampfen und Glühen hinterblieb eine kleine Menge Asche,

welche neben Spuren von Tonerde hauptsächlich Calcium enthielt. Säuren waren in dem wässrigen Auszug nicht nachweisbar. Auch dieses Resultat konnte mit der Auffindung von Gummi arabicum in Verbindung gebracht werden (arabinsaures Calcium).

Die Analyse führte zu dem Ergebnis, daß ein mit Ultramarin geblautes, mit Gummiarabicumlösung gestiftetes und vermutlich stark gemangeltetes Gewebe aus mercerisierter Baumwolle vorlag.

25. Untersuchung eines braunen wasserdichten Stoffes.

Braunes Stück mit filzigem Überzug, völlig wasserundurchlässig. Da eine Kautschukimprägnierung vermutet wurde, so kam zum Extrahieren einer Probe im Soxhletapparate Chloroform zur Verwendung. Nach der Verdunstung des Lösungsmittels hinterblieb am Boden des Porzellanschälchens eine in der Kälte zähe, fadenziehende Masse, welche durch ihr ganzes Aussehen, durch Verhalten und Geruch keinen Zweifel an dem Vorhandensein von Kautschuk ließ. Nötigenfalls kann ein solcher Rückstand noch näher nach Gruppe III Seite 176 geprüft werden.

Das rückständige Gewebe hatte seine Geschmeidigkeit verloren und zeigte nun einen aus zerrissenen Krusten bestehenden Überzug. Ein Teil desselben wurde in zerriebenem Zustande unter dem Mikroskop betrachtet. Dabei konnten deutlich Wollscherhaare in einer braunen Grundmasse eingebettet, festgestellt werden. Die Krusten wurden verascht, sie hinterließen eine verhältnismäßig bedeutende Aschenmenge, in welcher Blei als wesentlicher Bestandteil nachweisbar war. Dasselbe war vermutlich in Form von Bleisuperoxyd als Zusatz zu Leinölfirniß, mit welchem das Stück vorbehandelt worden sein konnte, auf das Gewebe gekommen. Firnißüberzüge werden durch Behandlung mit Fettlösungsmitteln nur unvollständig von den Geweben entfernt. Es wurde angenommen, daß die Wollscherhaare in der Firnißschicht eingebettet waren. Beim Behandeln einer weiteren Probe des vom Stück entfernten Überzuges mit 10 proz. Sodalösung in der Wärme trat Lösung desselben unter Abscheidung eines braunen Sedimentes ein. Die vom Bodensatz getrennte Flüssigkeit ergab beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine von Fettsäuren herrührende milchige Trübung, eine Erscheinung, wie sie beim Behandeln von Firnißüberzügen mit Alkalien durch nachfolgendes Ansäuern der Lösung aufzutreten pflegt. Das Sediment bestand aus einer Mischung von Bleisuperoxyd und Scherhaaren.

In der wässrigen Abkochung des mit Chloroform extrahierten Musters konnte nur Stärke nachgewiesen werden. Das betreffende Stück ist vermutlich zunächst mit Stärke vorappretiert, alsdann mit Firniß und Kautschuküberzügen versehen, welchen die Scherhaare in geeigneter Weise zugefügt wurden.

An einem ähnlichen roten Muster konnte nur eine Kautschukimprägnierung nachgewiesen werden, während ein Firnißüberzug fehlte.

Auch hier waren Wollscherhaare verwendet worden, um der Ware ein tuchartiges Aussehen zu verleihen. Sie fanden sich teilweise in dem Chloroformauszug, teils blieben sie auf dem Stücke haften und wurden beim Abkochen mit Wasser mit Leichtigkeit abgelöst und in der Flüssigkeit zerteilt.

26. Untersuchung eines für Bucheinbände bestimmten Überzuges.

Brauner Stoff von weichem lederartigem Griff. Zum Extrahieren erwies sich Chloroform gut geeignet. Im Rückstand war Kautschuk erkennbar. Das extrahierte Gewebe hatte seine Geschmeidigkeit und homogene Beschaffenheit verloren und zeigte einen rissigen, pulverig ungleichmäßigen Überzug in Gestalt einer braunen Masse. Dieselbe ließ sich nach vorausgehendem Abkochen mit Wasser in Pulverform leicht von dem Stück entfernen, welches sich als Baumwollnessel darstellte. Die wässrige Lösung enthielt auch in diesem Falle nur Stärke.

Im Mittelpunkt des Interesses stand die Feststellung der Natur des braunen Pulvers. Des lederartigen Griffes und Aussehens halber drängte sich die Vermutung auf, daß ein feines Lederpulver Verwendung gefunden haben könnte. In diesem Falle mußte das Material stickstoffhaltig sein und durch Schmelzen mit Natrium, Kochen der in Wasser gelösten Schmelze mit etwas Ferrosulfat etc. zur Bildung von Ferrocyankalium, bzw. zur Berlinerblaureaktion, führen. Dieser Fall trat jedoch nicht ein. Die mikroskopische Betrachtung mußte Aufklärung bringen. Zunächst ließ sich durch Behandlung der dunkelbraunen pulverigen Masse mit Natronlauge eine wesentliche Aufhellung herbeiführen, die Lauge wurde ausgewaschen, der Bodensatz unter das Mikroskop gebracht. Bei 300—350 facher Vergrößerung waren zersplitterte, zerrissene Massen, teils zusammenhängend, teils einzeln zu erblicken, welche zuweilen an das Aussehen von Korkzellen erinnerten. Nach der Anfärbung mit Sudan-Glycerin ließen sich die Charakteristika von Korkzellen sehr deutlich erkennen.

Die nachweisbaren Bestandteile der Appretur bestanden demnach aus Stärke, feinem Korkpulver und Kautschuk.

Abschnitt VI.

Bestandteile, welche bei Appreturanalysen in selteneren Fällen zu berücksichtigen sind¹⁾.

Schon in der Einleitung wurde darauf hingewiesen, daß die Aufgabe des Appreteurs vielfach nicht allein darin besteht, den aus der Färberei kommenden Waren ein gefälliges und tragfähiges Äußeres zu verleihen, sondern auch in der Anforderung bestehen kann, mit Hilfe geeigneter Ausrüstungsmittel bei sachgemäßer Anwendungsweise Effekte zu erzielen, welche besonderen Ansprüchen an Haltbarkeit und Widerstandsfähigkeit gegen bestimmte Einflüsse genügen sollen.

In solchen besonderen, selteneren Fällen wird die Arbeit des Analytikers erleichtert werden, wenn eine kleine Übersicht über die wichtigsten Substanzen gegeben ist, welche in dem einen oder anderen Falle zu berücksichtigen sein könnten. An der Hand einer Reihe typischer Beispiele möge dies in großen Zügen illustriert werden.

1. Wasserabstoßende und wasserdichte Gewebe²⁾.

Unter wasserabstoßenden Stoffen sind solche zu verstehen, welche durch besondere Behandlung die Fähigkeit erhalten haben, sich in Berührung mit Wasser nicht zu benetzen, dasselbe also innerhalb gewisser Grenzen abzustößen. Solche Stoffe sind nur in beschränktem Maße und unter gewissen Bedingungen wasserdicht. Wasserdichte Stoffe verdanken ihre Beschaffenheit mehr oder weniger einem gleichmäßigen, für Wasser undurchdringlichen Überzuge aus wasserundurchlässigen Substanzen, z. B. einem Überzuge aus Kautschuk. Im Gegensatz dazu sind die wasserabstoßenden Gewebe porös und luftdurchlässig geblieben.

¹⁾ Siehe auch Friedrich Polleyn, Die Appreturmittel und ihre Verwendung, Wien, 1909.

²⁾ Siehe auch: Die undurchlässigen Überzüge der Gewebeappretur von A. Chaplet, Rev. chim. pure et appl. 13, 126—128, 148—153.

Die Verfahren, um wasserabstoßende Stoffe herzustellen, können in zwei Klassen geteilt werden. Entweder imprägniert man nur mit Fettlösungen oder mit solchen von Paraffin etc., event. auch mit Wachslösungen, oder man erzeugt auf der Faser einen Niederschlag von Tonerde oder eines kolloiden Tonerdesalzes. In Betracht kommen namentlich Behandlungen von Aluminiumacetat, am besten unter Nachbehandlung des Gewebes mit einer Seifenlösung ¹⁾. Die fettsauren Salze des Aluminiums, welche so entstehen, erweisen sich ganz besonders als wasserabstoßende Mittel geeignet.

Auch gleichzeitige Abscheidungen von fettsaurem Aluminium sowie von Aluminiumsilikat können Berücksichtigung finden, sowie Fällungen von Aluminiumsalzen mit Gerbsäuren ²⁾.

Zuweilen finden Aluminiumsalze Anwendung, welche mit Hilfe von Bleisalzen durch Umsetzung gewonnen sind, wie z. B. Aluminiumacetat aus Bleiacetat und Aluminiumsulfat, so daß sich manchmal kleine Anteile von Blei auf der Faser nachweisen lassen. Auch essigsaurer Kalk, besonders holzessigsaurer Kalk, findet zur Umsetzung mit Aluminiumsulfat Anwendung. So gibt es z. B. ein Verfahren zum Wasserdichtmachen von Segeltuch, bei welchem man mit einer so hergestellten Tonerdebeize vorbehandelt und alsdann mit Wasserglaslösung fixiert ³⁾. Auf dem Stück werden sich alsdann in der Hauptsache Kieselsäure und Tonerde neben kleinen Anteilen von Calcium, event. etwas Natrium und je nach der Beschaffenheit der Tonerdebeize kleine Verunreinigungen von Teer vorfinden.

Die wolframsauren Metallsalze liefern mit fettsauren Alkalien (Seifen) Verbindungen, welche sich nur schwer mit Wasser netzen lassen. Sie finden daher zur Gewinnung wasserabstoßender Gewebe Verwendung. Auch wolframsaures Zinn wird in Vorschlag gebracht ⁴⁾.

Um Webstoffe undurchdringlich zu machen, werden dieselben in die Lösung eines Tonerde, Eisen, Kupfer oder Chromsalzes, je nach der zu erzeugenden Färbung, eingeweicht. Darauf läßt man durch eine Mischung von Seife, Natriumkarbonat und Pflanzenwachs (Karnaubawachs) passieren.

¹⁾ Um festzustellen, ob in Wasser unlösliche fettsaure Salze (fettsaure Tonerde) vorliegen, legt man das Gewebe nach der Extraktion mit Äther und nachfolgendem Auskochen mit Wasser, einige Zeit in warme Salzsäure, spült es dann mit Wasser ab, welches man in das benützte Salzsäurebad einlaufen läßt, trocknet das Muster im Luftbad und extrahiert im Soxhletapparat wiederum mit Äther oder Petroläther, während man das salzsaure Abziehbad auf dem Schütteltrichter mit Petroläther von etwaigen Fettanteilen befreit. Nach gründlichem Auswaschen der vereinigten Ätherauszüge mit destilliertem Wasser wird der Äther verdunstet und der Rückstand auf Fettsäuregehalt geprüft. (Säurezahl.) War das Muster vor der Salzsäurebehandlung bis zur Erschöpfung mit Äther extrahiert worden, so würde eine nach der Salzsäurebehandlung erhaltene Fettsäureabscheidung als Beweis für fettsaure Metalloxyde gelten können.

²⁾ Lehn's Färber-Zeitung 1901, 253.

³⁾ Lehn's Färber-Zeitung 1898, 325.

⁴⁾ Französisches Patent 297 826; Lehn's Färber-Zeitung 1901, 25.

Die Gewebe werden, um sie wasserabstoßend zu machen, mit Leimlösung behandelt und anschließend daran mit Tannin oder Chromatlösungen.

Zum Wasserdichtmachen von Stoffschuhen werden essigsaure Tonerde, Kupferoxyd, Kernseife und Wachs oder Alaun, Wasserglas und Vaseline benutzt.

Wohl nur in ganz vereinzelt Fällen kommt das primitive Verfahren zur Anwendung, baumwollene und leinene Stoffe mit Bärlapp-samen (*Lycopodium*) zu imprägnieren.

Zum Imprägnieren von Baumwollgeweben zwecks Verwendung zu wasserdichten Regendächern für Gartenhäuser etc. benützt man als erstes Bad essigsaure Tonerdelösung, als zweite Passage eine Wasserglaslösung und als drittes Bad eine Harzseifenlösung, welche mit Paragummilösung und geschmolzenem Wachs, event. noch mit Leinöl vermischt ist ¹⁾.

In ähnlicher Weise werden Stoffe mit einer Lösung von Paraffin, Wachs und Paragummi in Schwefelkohlenstoff bespritzt.

Zum Undurchlässigmachen von Geweben finden ferner Massen aus Kalkseifen, welche mit Lösungen von Kautschukabfällen, event. unter Zusatz von Fettkörpern, Sägespänen, Korkpulver versetzt sind, Verwendung ²⁾.

Zum Undurchlässigmachen von Geweben für Wasser empfehlen M. Peters und J. A. Shepherd eine Behandlung mit Leinöl, Gummi-Tragasol und einem Sikkativ.

Nach Bied und Dujardin erzielt man wasserdichte Gewebe durch Imprägnierungen mit Massen aus Zinksulfat, Zinnchlorür, Magnesia, Carrageenschleim, Malvenwurzel-auszug, Leinsamenschleim, Gummi arabicum, Stearin und Natriumacetat.

Verwendbar sind ferner Casein ³⁾ mit Kalk und Wasser angeteigt ⁴⁾.

Seltener sind die Fälle, in welchen man die Gewebe mit einer Lösung von Pergament in Kupferoxydammoniak imprägniert ⁵⁾.

Stoffe, welche für Gummimäntel, wasserdichte Kleidungsstücke aller Art in Betracht kommen, werden mit Kautschuklösungen oder mit Tonerdesseifen in Verbindung mit Wachs imprägniert ⁶⁾. Ab und zu finden sich in der Kautschukmasse beträchtliche Beimengungen von

¹⁾ Lehnes Färber-Zeitung 1898, 360.

²⁾ Lehnes Färber-Zeitung 1901, 26.

³⁾ Zur Prüfung auf Casein auf Baumwollgeweben wird man bei farblosen Mustern durch Betupfen mit Millons Reagens und nachfolgendes Erwärmen im Trockenschranke zum Ziele kommen können. Die betupften Stellen färben sich rosa bis ziegelrot an. Gefärbte Waren sind vorher so weit als möglich zu entfärben. Auch die Biuretreaktion kann in gleichem Sinne zuweilen gute Dienste leisten.

⁴⁾ Vergl. auch Lehnes Färber-Zeitung 1895/1896, 339.

⁵⁾ Lehnes Färber-Zeitung 1895/96, 24. Vergleiche auch D. R.-P. 82 623. Über Zusätze von Chromaten zu Kupferoxydammoniak siehe D. R.-P. 84 569.

⁶⁾ Lehnes Färber-Zeitung 1898, 361.

unverkleisterter Stärke, Stärkekörnern, event. Formalinstärke, welche an der Oberfläche deutlich hervortreten und zum Mattieren von glänzenden Flächen dienen können.

Für Mäntel, Pferde-, Wagendecken begegnet man der Anwendung von Leinöl, Schmierseife, Glycerin und Zinksulfat.

Imprägnierungen von Zeltstoffen, Brotbeutelstoffen, Rucksäcken und dergleichen werden mit Lösungen von Wachs, Paraffin, Ceresin in Benzin und Petroläther vorgenommen. Auch eine Kupferoxydammoniakbehandlung der Baumwollstoffe ist möglich ¹⁾. Dadurch erhält ungefärbte Ware eine blaugrüne Färbung, häufig auch etwas Glanz. Durch Säurepassage kann die Kupferfärbung völlig entfernt werden.

Nach einem Verfahren von A. Homeyer ²⁾ stellt man eine Imprägnierungsmasse zum Wasserdichtmachen von Planen, Segeln, Zelten etc. aus einer Lösung von Asphalt in Steinkohlenteeröl, gemischt mit Ruß enthaltendem Weingeistfirniß her, unter Zusatz von Holz- und Steinkohlenteer. Die Masse wird noch mit einem Lack aus Weingeist, Sandarak, Schellack und venetianischem Terpentin versetzt.

Seltener wohl nur kommen Lösungen von Cellulose in Chlorzink unter Zusatz von Kaolin, Speckstein (Talkum), Kieselsinter, Stärke, von Mehlsorten zur Anwendung ³⁾.

Wasserfeste, wasserdichte Anstriche erzielt man durch Anwendung von gebranntem Kalk und Chlornatrium. Darüber streicht man eine Lösung von Paraffin in Steinkohlenteeröl und versieht schließlich mit einem Überzug von Wasserglas ⁴⁾. (Weniger für Gewebe als für Holzanstriche geeignet.)

Zum Wasserdichtmachen von Geweben wird nach dem D.R.P. 94172 eine Imprägnierungsmasse benutzt, welche als wesentlichen Bestandteil Naturasphalt enthält unter Zusatz von Vaseline.

Nach einem Verfahren, welches sich mit dem Dichten von Geweben beschäftigt, welche zur Herstellung von Laufmänteln für Fahrräder dienen, werden die Baumwollgewebe nach vorausgegangener Mercerisierung mit Bleiacetat getränkt und danach durch ein Bad mit verdünnter Schwefelsäure genommen. Nach dem Trocknen und Strecken folgt eine Behandlung mit Kautschuklösung, welcher Bleioxyd und Zinkoxyd zugesetzt sind.

Zur Herstellung abwaschbarer und wasserdichter Teppiche (Linoleum) wird auf Filz, Jute, Kanevas eine Mischung von gekochtem Leinöl, Holzmasse, Körperfarben und von Trockenmitteln des Leinöls (Manganoxyd, Bleioxyde etc.) ausgebreitet, worauf man zwischen Walzen preßt. Um rauhe Oberflächen zu erzielen werden der Mischung Scherhaare zugegeben.

¹⁾ Näheres siehe Appretur-Zeitung 1909, Heft 33, 267.

²⁾ Deutsches Reichs-Patent 187 027.

³⁾ Lehnes Färber-Zeitung 1895/1896. 104.

⁴⁾ Leipziger Färber-Zeitung 52, 210.

Nach anderen Verfahren zu gleichen Zwecken wird verfilzter Stoff in eine etwa 80° warme Mischung aus Wasser, Leim, Wachs, Ocker, Leinöl und Wolframsäure eingelegt, dann wird gepreßt und bedruckt. Vielfach wird für Linoleumteppiche neben Leinöl und Leinölfirniß Korkpulver verwendet.

Zum Imprägnieren von wasserdichten Pappen und Papieren wird Stearinpech mit Harz und Leinöl oder Harz und Paraffinöl, event. auch Paraffin allein empfohlen ¹⁾).

2. Feuersichere Stoffe ²⁾).

Um die Entflammbarkeit von Baumwollwaren zu verringern werden die für solche Zwecke geeigneten Stoffen vielfach der Appreturmasse direkt zugegeben. Solche Feuerschutzappreturmassen bestehen beispielsweise aus Weizenstärke, Borax, Natriumwolframat. Statt der beiden letzten Salze finden vielfach Alaun, Wasserglas oder Silikate, welche durch Umsetzung von Wasserglas mit Schwermetallsalzen gewonnen werden, auch Chlorcalcium, Ammoniumphosphat³⁾, Verwendung.

Benutzung finden ferner Mischungen aus Ammoniumsulfat, Ammoniumkarbonat, Borax, Borsäure, Gelatine und Stärke, wobei die mineralischen Bestandteile stets in überwiegender Menge zugesetzt werden. An Stelle von Stärke oder Leim findet auch Dextrin als Klebemittel Anwendung ⁴⁾).

Um Gewebe und Materialien unentzündbar zu machen, werden ferner Behandlungen mit zinnsaurem Natrium, sowie mit Titansalzen vorgeschlagen.

Als Feuerschutzmittel für Theaterdekorationen, auch von Holzteilen verwendet man zunächst einen Anstrich aus Kieselgur, Gaspulver und Wasserglaslösung. Darauf streicht man eine Masse aus gemahlenem Porzellan, Steingut und Kieselgur, welche gleichfalls mit Wasserglas angeteigt wurde. Nachträglich folgt noch eine Behandlung mit Chlorcalciumlösung.

Zur Gewinnung wasserdichter und feuerfester Gewebe werden Behandlungen mit Lösungen von Leim, Chromalaun, Ammoniumsulfat unter Zusatz gepulverter Hornblende oder anderer Silikate in Vorschlag gebracht ⁵⁾. (Hornblende = Silikate von Calcium, Magnesium, Eisen, ev. auch von Mangan.)

3. Appretur von Buchbinderkaliko.

Die ersten für Buchbinderzwecke gebrauchten Gewebe, welche als Ersatz für Leder dienen sollten, wurden zunächst gefärbt und dann

¹⁾ Lehn's Färber-Zeitung 1901, 336.

²⁾ Siehe William H. Hunt: Über die Verfahren, welche zum Unentflammarmachen der Stoffe angewandt werden. Leipziger Färber-Zeitung 59, 72.

³⁾ Appretur-Zeitung 1909, 34, 242.

⁴⁾ Textil-Zeitung 1910, 177.

⁵⁾ Lehn's Färber-Zeitung 1901, 25. Französisches Patent 298 989.

mehrmals mit einer nicht gefärbten Appretur aus Mehlkleister und Alaun behandelt, in lauwarmer Hänge getrocknet, angefeuchtet, kalandert und gaufriert.

Moderner ist die Verwendung gefärbter Appreturen auf bereits gefärbtem oder auf ungefärbtem Gewebe. Im letzteren Falle wird der Appret aufgedruckt, wobei die eine Seite des Gewebes weiß bleibt. Zuweilen werden auch bereits bedruckte Stücke nachträglich noch appretiert. Zum Aufdrucken könnten folgende Massen für Kalikos in Frage kommen ¹⁾.

Braun: Masse aus Bordeaux R, Ponceau 3 R, Tonerdehydratpaste, Stärke, Anilinschwarz.

Carmoisin: Diamantfuchsin, Rhodamin, Tonerdehydratpaste, Stärke.

Blau: Zinkweiß, Guignets Grün, Ultramarin, Anilinschwarz, Stärke.

Die unbedruckte Rückseite kann mit einem Appret beispielsweise aus Stärke, Gelatine und Talg versehen sein.

Buchbinderartikel im allgemeinen, z. B. Buchbinderleinen, auch Baumwollgewebe sind meist gefärbt und dann dicht appretiert mit angefärbter Appreturmasse, z. B. mit Leim, Palmfett, Talg und Kartoffelstärke.

4. Pegamoïdwaren ²⁾.

Unter Pegamoid ³⁾ versteht man einen Lederersatz, welcher aus Baumwollstoffen durch Überziehen mit geschmeidigen und doch gleichzeitig steifenden Stoffen hergestellt wird. Solche Waren zeichnen sich durch äußerst große Widerstandsfähigkeit gegen die Einflüsse der Feuchtigkeit aus und lassen sich mit Wasser abwaschen. Sie haben daher Verwendung zur Herstellung von Wandbekleidungen, Tapeten und dergleichen gefunden. Die ungefärbten oder auch vorgefärbten Baumwollgewebe, häufig auch weitmaschigen Baumwollnessel, aber auch Moleskin, Satin double, Cretonne, werden beispielsweise zunächst zweiseitig appretiert. Als Appreturmassen dienen Mischungen aus Weizenstärke, Weizenmehl, China Clay, Zinkweiss, Ricinusöl und gekochtem Leinöl ev. Sikkativ. Alsdann folgt das einseitige Auftragen der Pegamoidmasse bestehend

¹⁾ Siehe auch O. Picquet, Lehn's Färber-Zeitung 1905, 108.

²⁾ Über die Analyse von Pegamoidwaren siehe Beispiel Nr. 21 in Abschnitt V, S. 231.

³⁾ Von Wichtigkeit sind auch Celluloseüberzüge auf Kartonpapier, welche gold- oder silberglänzende Metallpulver enthalten. Zwecks näherer Prüfung löst man diese Überzüge soweit als möglich vom Papier los (längeres Einlegen in Wasser erleichtert dies) und übergießt mit frisch bereitetem Kupferoxydammoniak. Die Lösung von Cellulosehäuten geht meist sehr allmählich vor sich und kann durch öfteres Umschütteln und gelindes Erwärmen im Reagensglase etwas beschleunigt werden. Beigemischte Metallpulver setzen sich gewöhnlich am Boden des Gefäßes ab und können leicht getrennt werden. Die blaue Kupferlösung gibt, falls Cellulose in ihr enthalten ist, beim Ansäuern mit verdünnten Säuren eine weiße flockige Fällung, welche sich durch ihre Indifferenz gegen chemische Reagentien als Cellulose oder Celluloseabkömmling zu erkennen gibt.

aus einer Auflösung von Nitrocellulose und Kampher in Amylacetat oder Ätheralkohol unter Zusatz von Ricinusöl, manchmal auch Leinöl und der Färbung des Stückes angepaßten Mineralfarbstoffen, wie Ocker, Chromoxyd, Eisenoxyd, Zinnober und dergleichen. Häufig wird auch mit Anilinfarbstoffen angefärbt. Die vom flüchtigen Lösungsmittel befreiten Stoffe gaufriert man mit heißen Reliefwalzen¹⁾.

Abweichend davon ist das Verfahren zur Herstellung von Kunstleder, welches eine Lederimitation zum Ziele hat. So wird beispielsweise nach dem D. R. P. 207385 in folgender Weise verfahren. Man stellt eine Emulsion her, in der sich Naturleder in möglichst feiner Zerteilung befindet, indem Ledermehl in Öl und Harzemulsion durch längere Digestion unter Umrühren behandelt wird, bis ein einheitlicher Körper entsteht. Die so gewonnene Emulsion wird dann zu beiden Seiten eines Gewebes durch Walzen aufgepreßt, so daß der Charakter des Gewebes verschwindet²⁾.

Im Anschluß an die Angaben über die Pegamoidwarenfabrikation möge noch erwähnt werden, daß Nitrocellulose-Kampher, d. h. Celluloidüberzüge für die verschiedensten Gewebe Anwendung finden, teils um deren Oberfläche vor Feuchtigkeit zu schützen, teils um Glanzeffekte zu bewerkstelligen. In diesem Sinne kommen zuweilen Baumwollstoffe mit Seidenfinish, auch Trikotstoffe und ähnliche Waren in Betracht³⁾. Zuweilen werden, um seidenähnliche Effekte auf Geweben oder auf Papier zu erzielen, Überzüge von Nitrocellulose unter Zusatz von Glimmerpulver gewählt. Auch Celluloseacetat (löslich in Chloroform) findet für die gleichen Zwecke ab und zu Anwendung⁴⁾.

5. Bronzieren von Stoffen⁵⁾.

Zum Auftragen des Bronzepulvers, meist Legierungen von Kupfer und Zinn, ev. Kupfer, Zinn und Zink, verwendet man Lösungen von Kautschuk in Tetrachlorkohlenstoff, welchen Leinöl und Terpentinöl zugesetzt sein können⁶⁾. Schlechter sind Casein, überhaupt Albuminstoffe für diese Zwecke als Klebemittel geeignet. In neuerer Zeit kommen

¹⁾ Über die Herstellung von Pegamoidwaren siehe Lehnes Färber-Zeitung 1898, 263.

²⁾ Über die Herstellung von künstlichem Leder siehe auch Österreichs Wollen- und Leinen-Industrie 29, 1326.

³⁾ Siehe Lehnes Färber-Zeitung 1897, 335.

⁴⁾ Patent Lilienfeld, Deutsches Reichs-Patent 175 664.

⁵⁾ Zur Analyse werden die Stoffe am besten zunächst mit Wasser abgekocht, wobei lösliche Klebemittel abgezogen werden und das Metallpulver freigeben, welches sich am Boden des Abziehbades absetzt. Casein läßt sich durch Behandlung mit verdünnten Alkalien in der Wärme in Lösung führen und durch die Fällbarkeit mit verdünnten Säuren sowie die Albuminreaktionen nachweisen. Celluloseüberzüge werden sich durch ihre Unlöslichkeit in verdünnten Alkalien sowie durch ihre Löslichkeit in Kupferoxydammoniak zu erkennen geben.

Imitationsbronzierungen mit Hilfe von Farbstoffen machen sich durch die starke Abgabe von Farbstoff beim Abkochen mit Wasser und das Verschwinden des Glanzes leicht bemerkbar.

⁶⁾ Lehnes Färber-Zeitung 1900, 291.

zuweilen auch Kupferoxydammoncelluloselösungen, welchen das Metallpulver beigemischt ist, zur Verwendung. Die Gewebe werden nach dem Auftragen durch verdünnte Säuren passiert. Auch Agar Agar, Stärke, Gelatine, Hausenblase und Harzlösungen finden für die gleichen Zwecke Eingang. Getüpfelte Metallstoffe werden zuweilen durch Aufstreuen des Metallpulvers in die Verdickung gewonnen.

Bei der sogenannten Imitationsmethode zur Herstellung von Bronzeeffekten wird ein mit Tanninbrechweinstein gebeizter Stoff tief mit Fuchsin gefärbt, oder mit Methylviolett, alsdann ohne vorheriges Ausspülen getrocknet und unter Friktion kalandert. Auf diesem Wege lassen sich feine Bronzen und Kupfernuancen erhalten, dieselben sind jedoch weder wasch- noch reibeht. Statt dessen kann man den Stoff auch mit 5 % eines direkten Baumwollfarbstoffes anfärben und mit einem anderen geeigneten Farbstoff überfärben, z. B. mit Columbia-schwarz mit einer rötlichen Marke von Diazinblau ¹⁾).

6. Imprägnierungen von Geweben, welche desinfizierend wirken, ev. einen adstringierenden Einfluß auf die Haut ausüben sollen, bestehen aus Abscheidungen von Tannin mit Hilfe von Formaldehyd. In Betracht kommen halbwoollene, wollene und baumwollene Stoffe.

7. Zum Steifen von Krepp

werden häufig Lösungen von Schellack oder auch von anderen Harzen in Alkohol ev. unter Mitverwendung von Leim verwendet ²⁾).

8. Hochglanz auf Eisengarnen

erzielt man unter Verwendung von Appreturmassen aus Dextrin, Kartoffelstärke, Mehl, Schweinefett, Wachs, ev. noch Paraffin.

9. Blauholzfärbungen der Appreturmassen ³⁾

auf Geweben enthalten meist neben Eisensalzen Kupfervitriol, sowie Kaliumbichromat. Solche weiter noch aus Stärke, Mehl und Talg bestehenden Massen kommen z. B. in Betracht für geringe schwarze Taffets, so daß dieselben nach dem Kalandern einen schönen schwarzen Glanz und weichen Griff erhalten. Marineblaue Taffets gringerer Qualität werden mit einer Stärkemasse appretiert, der man z. B. Diaminblau oder Diamin-schwarz für dunklere Töne zusetzt. Schwarze Shirtingappreturen enthalten ebenfalls meist Blauholz und die oben bereits genannten Zusätze. Andererseits dienen für schwarze Futterstoffe auch Massen aus Weizen-

¹⁾ Leipziger Färber-Zeitung 53, 1904, 264.

²⁾ Zur Analyse bedient man sich der Einwirkung der verschiedenen, für Harze in Betracht kommenden Lösungsmittel. Die Harzgegenwart läßt sich schon durch die harte spröde Beschaffenheit des Rückstandes nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erkennen. Näheres siehe S. 171.

³⁾ Blauholzfärbungen lassen sich in der Regel an dem Auftreten einer lachsroten Färbung beim Abziehen mit Salzsäure erkennen.

stärke, Kartoffelstärke, China Clay, Olivenöl, Talg, Marseillerseife, Diphenylschwarz.

10. Tüllstickereien, Rideauspitzen und Vorhänge

erhalten in der Regel eine einfache Stärkeappretur. Zum Bläuen dient Smalte. Bei Bandstickereien, welche auf Mousselinboden, auch auf Cambrik mit mehrfach gezwirntem Garne gestickt werden, verlangt man in der Regel, daß nur der Stoff gebläut ist, die aufgestickten Streifen aber weiß bleiben. Zum Appretieren eignet sich arabisches Gummi, Tragant mit Glycerin.

11. Zum Schlichten von Garnen

für Kleiderstoffe etc. dienen die bereits mehrfach in diesem Zusammenhang genannten Stoffe wie Kartoffelstärke, Maisstärke, Chlormagnesium, Japanwachs, Weizenmehl, China Clay, Bittersalz, Zinksulfat, Borax, Chlorammonium. Zum Weichmachen kommen hinzu ferner noch Talg, Seife, Glycerin, ab und zu auch Wachs. (Bienenwachs.) Seltener sind Schlichten aus Casein, Natriumkarbonat, Seife, Mineralöl und Kaolin. Ab und zu kommen Viscose enthaltende Schlichten zur Anwendung¹⁾. Man vermischt die Viscose zwecks einiger Entfärbung mit Calciumbisulfit und setzt noch etwas Porzellanerde hinzu. Nach dem Trocknen wird das mit der Schlichtemasse behandelte Material gedämpft, um die Viscose zu fixieren. Der Viscose können vor ihrer Anwendung außer Mineralfarbstoffen noch Ultramarin, Smalte und dergleichen hinzugesetzt werden.

¹⁾ Mit Hilfe von Viscose hergestellte Überzüge erweisen sich beim Kochen mit Wasser und mit verdünnten Alkalien widerstandsfähig. Mineralische Zusätze zur Viscoseschlichte werden am besten durch Veraschen des Gespinstes und Prüfung der Aschenbestandteile festgestellt.

Abschnitt VII.

Der Nachweis von Desinfektionsmitteln in Appreturgemischen.

Fertige Appreturgemische sind bei der Zersetzlichkeit und Gärungsfähigkeit der meisten in der Appreturtechnik gebräuchlichen organischen Substanzen nur dann von Haltbarkeit, wenn desinfizierende, die Entwicklung von Pilzen und Mikroorganismen im allgemeinen verzögernde oder verhindernde Stoffe zugegen sind. Als solche kommen vielfach Überschüsse von Ätznatron, welche vor dem Gebrauch des Mittels abzustumpfen sind, Chlorzink, auch Borsäure, von organischen Substanzen namentlich β -Naphthol, Formaldehyd und Salicylsäure, seltener Phenol in Betracht, welches meist schon durch seinen Geruch auffällig ist.

Die in Frage kommenden anorganischen Verbindungen werden nach den Angaben der Vorschriften für die qualitative anorganische Analyse (siehe Abschnitt II) aufgefunden.

Der Nachweis von **Formaldehyd** kann in folgender Weise erbracht werden ¹⁾:

Die wässrige, auf Formaldehyd zu prüfende Flüssigkeit — etwa 10 ccm — gibt man mit ca. 0,5 ccm Dimethylanilin zusammen, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt gut durch. Nachdem mit Natronlauge alkalisch gemacht ist, wird bis zum Verschwinden des Geruches nach Dimethylanilin gekocht. Falls Formaldehyd vorhanden ist, bildet sich ein Niederschlag von Tetramethyldiamidodiphenylmethan, welcher auf dem Filter gesammelt, gewaschen wird und in einer kleinen Porzellanschale mit Essigsäure, darauf mit etwas feingepulvertem Bleisuperoxyd versetzt wird. Es entsteht eine blaue Farbe.

2. Gleiche Volumteile ²⁾ der zu untersuchenden Lösung und einer Resorcinnatronlösung von 40—50 % Ätznatron und 5 % Resorcin-

¹⁾ Lunge, Chemisch-technische Untersuchungen, Bd. III, 795.

²⁾ Pharmazeutische Zeitung 42, 18.

gehalt werden im Reagensglase zum Sieden erhitzt und etwa $\frac{1}{2}$ Minute darin erhalten. Auch bei Anwesenheit nur geringer Mengen von Formaldehyd erhält man eine deutliche Rötung. (Farbstoffe und Albuminkörper dürfen bei dieser Probe nicht zugegen sein.)

3. Wässrige Lösungen von Formaldehyd erzeugen mit p-Dihydrazinodiphenylchlorhydrat¹⁾ nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur, schneller beim Erwärmen auf 50—60° einen flockigen gelben Niederschlag. Formaldehydlösungen im Verhältnis 1 : 5000 färben sich beim Erwärmen mit einigen Tropfen des Reagens hellgelb, alsdann erfolgt ganz allmählich die Krystallisation.

Zur Herstellung des Reagens löst man sich in einem Reagensglase eine Messerspitze Benzidin in Salzsäure, versetzt nach dem Abkühlen mit etwas Nitrit und fügt zu einer Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure. Nach kurzem Stehen wird nötigenfalls mit Tierkohle aufgeköcht. Das Filtrat findet Verwendung. Da das so gewonnene Reagens nicht ganz rein ist, nimmt die entstehende Formaldehydverbindung manchmal einen orangefarbenen Farbton an.

Im übrigen ist auch die beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung eintretende Abscheidung von schwarzem, metallischem Silber mit ein Hinweis auf Formaldehyd. Die Reaktion ist jedoch bei Appreturflüssigkeiten unsicher, weil schon durch die Gegenwart organischer Stoffe überhaupt Reduktionen möglich sind.

Mit Flüssigkeiten, welche durch ihre Beschaffenheit den Nachweis mit Hilfe der vorstehenden Reaktionen erschweren, kann eine Destillation vorgenommen werden, worauf man das wässrige Destillat zum Nachweis heranzieht.

Zur Erkennung von β -Naphthol dienen folgende Reaktionen:

1. Die wässrige Lösung färbt sich durch Chlorkalklösung anfangs gelb, falls die Lösungen nicht zu verdünnt sind. Gibt man zuviel Reagens hinzu, so verschwindet die Färbung wieder.

2. Mit Ammoniak erhält man in wässrigen Lösungen eine violette Fluoreszenz.

3. In alkoholischen Lösungen (1 : 5) erhält man durch einige Tropfen Eisenchlorid eine beständige grüne Färbung.

4. Werden 0,5 g β -Naphthol mit 12 g Chloralhydrat, bei kleineren Mengen β -Naphthol mit einer entsprechenden Menge desselben Körpers 10 Minuten lang im siedenden Wasserbade geschmolzen, so entsteht eine tiefblaue Färbung²⁾. Zuweilen beobachtet man eine anfängliche Rotfärbung, welche nach und nach immer mehr nach Blaurot umschlägt.

5. Löst man β -Naphthol in starker Kalilauge, setzt Chloroform hinzu und erwärmt auf 50°, so nimmt die Flüssigkeit eine berlinerblaue Färbung an, die allmählich durch grün nach braun übergeht³⁾.

¹⁾ Berliner Berichte 1899, 1207.

²⁾ Siehe auch Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. III, 698. 1900.

³⁾ Lustgarten, Monatshefte für Chemie 3, 720.

6. Wenn 0,1 g Vanillin in 2 ccm Schwefelsäure gelöst wird und mit 0,1 g β -Naphthol zusammenkommt, so entsteht eine chlorophyllgrüne Lösung.

Zweckmäßig entzieht man pulverförmigen Körpern, Lösungen oder Pasten das β -Naphthol durch Extraktion mit Äther. Der nach Entfernung des Lösungsmittels verbleibende Rückstand dient zu den obigen Reaktionen. Fetthaltige Rückstände sind nochmals mit kochendem Wasser zu extrahieren, die wässrige Flüssigkeit ist zu prüfen.

Zur Prüfung auf Salicylsäure extrahiert man die in Frage kommenden Substanzen mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Ätherpetroläther, wobei man bei Flüssigkeiten, wie in allen ähnlichen Fällen die Bildung einer Emulsion zu verhindern sucht, um die Trennung von Äther und Wasserschicht nicht zu erschweren. Die ätherische Schicht wird nach der Filtration durch ein trockenes Filter verdunstet. Den Rückstand kocht man mit destilliertem Wasser auf, filtriert von etwaigen Fettanteilen durch ein genäßtes Filter ab und versetzt die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung. Salicylsäure bewirkt eine rotviolette Färbung.

Dem Nachweis von Phenol, welches sich vielfach schon durch seinen unverkennbaren Geruch bemerklich macht, hat gleichfalls in den meisten Fällen eine Extraktion mit Äther vorauszugehen. Der Rückstand, der bei Gegenwart von Fettkörpern wie bei Salicylsäure und β -Naphthol zu behandeln ist, dient zu folgenden Reaktionen:

1. In verdünnter wässriger Lösung entsteht durch Eisenchlorid eine Violettfärbung. Die Reaktion unterbleibt bei Gegenwart von Alkohol.

2. Versetzt man die wässrige Lösung mit $\frac{1}{4}$ Volum Ammoniak und dann mit einigen Tropfen Chlorkalklösung (1 Teil Chlorkalk mit 20 Teilen Wasser) und erwärmt etwas, so tritt entweder sofort oder ganz allmählich Blaufärbung ein.

3. Beim Kochen einer wässrigen Lösung mit Millons Reagens entsteht ein gelber Niederschlag, welcher sich in Salpetersäure mit tieferer Farbe auflöst. Mit Hilfe dieser Reaktionen lassen sich noch höchst geringfügige Spuren von Phenol nachweisen. Ebenso verhält sich allerdings auch die Salicylsäure. In sehr verdünnten Lösungen kommt es in der Regel nicht zur Ausscheidung eines Niederschlages, sondern man erhält eine kaum merkliche Gelb- bis Rotfärbung, welche bei Zusatz von mehr Millons Reagens oder von Salpetersäure in feurigrot übergeht. Die endgültige Rotfärbung ist jedenfalls bei der Reaktion das Charakteristische.

Anhang.

Haupt-Reagentien, welche zur Auffindung der Appreturmittel Verwendung finden.

1. Die Reagentien der anorganischen Analyse.

Absoluter Alkohol (starker Alkohol). In einer Kochflasche übergießt man 1 Teil entwässertes Chlorcalcium mit 2 Teilen Alkohol von etwa 96 Vol.-% (spec. Gew. ca. 0,8118), läßt 1—2 Tage zugedeckt stehen und destilliert auf dem Wasserbade ab. Das Destillat wird so lange aufgefangen als das spezifische Gewicht noch weniger als 0,8037 beträgt, entsprechend einem Alkoholgehalt von 98 Vol.-%. Das bei weiterem Destillieren Übergehende wird besonders aufgefangen. Alkohol vom spezifischen Gewichte 0,8332—0,8118 entsprechend 90—96 Vol.-%. — Äther vom spezifischen Gewicht 0,720 bis 0,725. Ammoniaklösung vom spezifischen Gewicht ca. 0,96, 10 %-ige wässrige Lösung. Ammoniumkarbonatlösung: 10 Teile des käuflichen reinen Präparates werden in 40 Teilen Wasser gelöst und 10 Teile Ammoniaklösung hinzugesetzt. Ammoniummolybdatlösung: 150 g molybdänsaures Ammon werden unter Erwärmen in 1 Liter Wasser gelöst und die Lösung in 1 Liter Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht eingegossen. Man läßt die Lösung in gelinder Wärme einige Tage stehen, damit sich ev. vorhandene Phosphorsäure als Molybdänverbindung abscheiden kann. Die klare, von etwaigem Niederschlage abfiltrierte Lösung ist als Reagens zu benutzen. Ein bei langem Stehen sich abscheidender gelber Niederschlag ist eine Modifikation der Molybdänsäure.

Barytwasser. Eine etwa 5 % ige Lösung des krystallinischen Barythydrates in Wasser. Nach der Filtration ist gut verstopft aufzubewahren.

Gipslösung. Gepulverter Gips (Calciumsulfat) wird mit destilliertem Wasser übergossen und einige Tage unter öfterem Umschütteln stehen lassen. Die klare Lösung kommt zur Verwendung, vom Rückstand wird abfiltriert.

Pyroantimonsaures Kalium. Zur Bereitung trägt man etwa 10 g einer Mischung aus gleichen Teilen Brechweinstein und Salpeter in einen glühenden Tiegel ein. Nach der Verbrennung der organischen Substanz wird ungefähr noch eine Viertelstunde lang in mäßigem Glühen erhalten, bis ein ruhiges Schmelzen eintritt. Man läßt alsdann erkalten, bringt in ein Becherglas, übergießt mit destilliertem Wasser und erwärmt. Ist alles aus dem Tiegel herausgeweicht, so entfernt man diesen und gießt die Flüssigkeit von dem weißen Bodensatze ab. Dieser wird mit kaltem Wasser einige Male dekantiert, mit 200—300 ccm Wasser gekocht und die Lösung abfiltriert. Sie ist gut verstopft zu bewahren. Quecksilberchlorid: Eine etwa 5 %-ige wässrige Lösung. Salzsäure konzentriert vom spezifischen Gewicht 1,19, Gehalt an Chlorwasserstoff ca. 38 %. Salzsäure verdünnt, vom spezifischen Gewicht 1,06, Gehalt an Chlorwasserstoff ca. 12 %. Salpetersäure konzentriert vom spezifischen Gewicht 1,40, Gehalt an Salpetersäure ca. 65 %. Verdünnte Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,120, Gehalt an Salpetersäure ca. 20 %. Schwefelsäure konzentriert vom spezifischen Gewicht 1,836—1,840, Gehalt an Schwefelsäure ca. 94—96 %. Schwefelsäure verdünnt vom spezifischen Gewicht 1,180, Gehalt an Schwefelsäure ca. 25 %. Schweflige Säure, wässrige Lösung.

Schwefelwasserstoffwasser. Wird bereitet durch Einleiten von mit Wasser gewaschenem Schwefelwasserstoffgas in ausgekochtes destilliertes Wasser bis dasselbe vollständig mit dem Gase gesättigt ist. Um den Endpunkt zu erkennen, verschließt man die Flasche mit dem Ballen der Hand und schüttelt um. Wird hierbei die die Öffnung abschließende Stelle der Hand nach innen gezogen, so muß das Einleiten noch so lange fortgesetzt werden, bis diese Erscheinung nach dem Umschütteln nicht mehr eintritt. Das Präparat ist wohlverstopft aufzubewahren. Schwefelwasserstoffgas: Man stellt es dar aus Schwefel-eisen und verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure. In eine mit bis zum Boden reichender Trichterröhre und mit Gasableitungsrohr versehene Flasche bringt man zu diesem Zwecke in kleine Stücke zerschlagenes Schwefel-eisen, übergießt mit der Säure und leitet das Gas durch eine vorgelegte, mit etwas Wasser angefüllte Waschflasche. Letztere wird mit einem gebogenen Glasrohre versehen, welches in die Lösung führt, die mit dem Gase gesättigt werden soll. Bei häufigem Gebrauch von Schwefelwasserstoffgas eignet sich besonders als Entwicklungs- und Aufbewahrungsgefäß der Apparat von Kipp. Schwefel-ammonium: Schwefelwasserstoffgas wird so lange in wässrige Ammoniaklösung eingeführt, bis nichts mehr absorbiert wird, wobei man sich, um den Sättigungspunkt zu bestimmen, derselben Methode bedienen kann, wie sie bei der Bereitung des Schwefelwasserstoffwassers Erwähnung fand. 3 Teile dieser Lösung werden dann mit 2 Teilen wässriger Ammoniakflüssigkeit gemischt. Das Reagens ist wohlverstopft zu bewahren.

Das sogenannte gelbe Schwefelammonium entsteht durch Eintragen von kleinen Mengen gepulvertem Schwefel in diese Flüssigkeit und Umschütteln bis zur Lösung. Die anfangs fast farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit färbt sich dadurch tief gelb. Schwefelnatriumlösung: In eine ca. 10 %-ige chemisch reine Ätznatronlösung leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, trennt von einem etwaigen schwärzlichen Niederschlag durch Absitzenlassen und löst in der Flüssigkeit etwas gepulverten Schwefel, bis die Farbe hellgelblich geworden ist. Das Reagens ist gut verstopft aufzubewahren.

Folgende Körper sind als annähernd 10 %-ige wässrige Lösungen vorrätig zu halten.

Ammoniumchlorid, Ammoniumoxalat, Ammoniumsulfat, Baryumchlorid, Bleiacetat, Calciumchlorid, Eisenchlorid, Ferrocyankalium, Kaliumchromat, Natriumoxydhydrat (Natronlauge, Ätznatron), Natriumphosphat, Natriumacetat, Eisenchlorid, Kobaltnitrat, Platinchlorid, Silbernitrat.

Resorzinschwefelsäure. 1 g Resorzin wird unter Erwärmen in 100 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst.

Jodzinkstärkelösung. 4 g Stärke, 20 g Chlorzink und 100 ccm destilliertes Wasser werden unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange gelinde gekocht, bis die Stärke nahezu vollständig gelöst ist. Der erkalteten Flüssigkeit fügt man 2,5 g chemisch reines, trockenes Jodzink hinzu und füllt mit destilliertem Wasser auf 1 Liter auf. Nach einigem Stehen kann an dunklem Orte filtriert werden. Die schwach getrübbte Flüssigkeit wird am besten in braunen Flaschen gut zugestopft aufbewahrt.

Als feste Substanzen finden Anwendung:

Baryumkarbonat als Pulver, Kaliumbichromat in Form größerer Krystalle. Natriumkarbonat entwässert, als Pulver. Natriumkaliumkarbonat erhalten durch Mischen von 13 Teilen reinem trockenem Kaliumkarbonat mit 10 Teilen wasserfreiem kohlen-säurem Natrium. Natriumammoniumphosphat (Phosphorsalz). Ammoniumnitrat, Kaliumnitrat (Salpeter). Zinnoxid. In festem Zustande vorrätig und nach Bedürfnis zu lösen sind: Kaliumacetat, Calciumacetat, Ceriumnitrat. — Granuliertes Zink.

Reagenspapiere.

1. Blaues Lackmuspapier. Käuflicher Lackmusfarbstoff wird zerrieben mit Wasser übergossen (1 Teil Farbstoff und 6 Teile Wasser), in einer Schale gekocht, filtriert und die Lösung in zwei Teile geteilt. In der einen Hälfte sättigt man das freie Alkali mit verdünnter Schwefelsäure durch vorsichtigen tropfenweisen Zusatz derselben unter Umrühren, bis die Lösung eben rot erscheint. Die zweite Hälfte gießt man nun zur ersten zurück, worauf Blaufärbung eintritt. Mit dieser Lösung

durchtränkt man Streifen von ungeleimtem Papier (Filtrierpapier) und läßt sie an einem vor Säuredämpfen geschützten Ort trocknen.

2. Rotes Lackmuspapier wird in derselben Weise gewonnen, indem man das Papier durch eine mit Schwefelsäure deutlich rot gefärbte Lackmusfarbstofflösung hindurchzieht und trocknet.

3. Curcumapapier. Gepulverte Curcumawurzel wird mit kaltem Wasser angeschüttelt, einen Tag stehen gelassen, dann abfiltriert oder auf einem Tuche von der Flüssigkeit getrennt, abgepreßt, vorsichtig getrocknet und mit 6 Teilen Alkohol in der Wärme ausgezogen. Mit der so erhaltenen gelben Farbstofflösung tränkt man ungeleimtes Papier und trocknet dasselbe.

4. Kaliumjodatpapier. Einige Kryställchen Kaliumjodat werden in einigen Kubikcentimetern einer 1 %-igen Stärkeaufkochung gelöst. Mit der erhaltenen Flüssigkeit tränkt man schmale Filtrierpapierstreifen. Das Papier kann in feuchtem Zustande verwendet werden.

5. Bleipapier. Filtrierpapierstreifen werden mit einer 10 %-igen Lösung von essigsäurem Blei oder einer alkalischen Bleilösung getränkt, bei Abwesenheit von Schwefelwasserstoff rasch getrocknet und in geschlossenem Gefäße aufbewahrt.

Die Reagenspapiere werden in schmale Streifen geschnitten verwendet.

2. Die Reagentien der organischen Analyse.

Alkohol wasserfrei. Den nach der oben beschriebenen Methode dargestellten absoluten Alkohol unterwirft man einer nochmaligen Entwässerung durch Behandlung mit Ätzkalk, welchem etwa $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes Ätzbaryt zugesetzt ist. Ätzbaryt erhält man durch Zersetzung des salpetersauren Baryums bei allmählich gesteigerter Hitze in einem Tiegel. Der Alkohol wird auf dem Wasserbade am Rückflußkühler mit dem Gemische von Ätzkalk und Ätzbaryt, so daß letzteres den Spiegel der Flüssigkeit überragt, etwa eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Alsdann kehrt man den Kühler um und destilliert den entwässerten Alkohol ab, wobei die zuerst und zuletzt übergehenden Anteile getrennt aufzufangen sind. Das mittlere Destillat ist zu verwenden. Daß der Punkt der völligen Entwässerung des Alkohols erreicht ist, erkennt man an einer eintretenden Gelbfärbung der in dem Entwässerungskolben über dem Kalk-Barytgemisch stehenden Flüssigkeit.

Aceton. Präparat des Handels. Alkohol 90—96 volumprozentig. (Siehe unter Reagentien der anorganischen Analyse.) Alkohol von 80 Volumprozent, spez. Gewicht 0,8631 und von 70 Volumprozent, spez. Gewicht 0,8892. Äther wasser- und alkoholfrei. Man erhält denselben durch Durchschütteln des käuflichen Äthers auf dem Scheidetrichter mit destilliertem Wasser, wodurch ihm der Alkohol entzogen wird. Vom Wasser trennt man, läßt den Äther über entwäs-

sertem Chlorcalcium ein bis zwei Tage zugestopft stehen, gießt davon ab, erhitzt kurze Zeit mit etwas metallischem Natrium am Rückflußkühler und destilliert ab. Gut verschlossen, am besten unter Chlorcalciumverschluß aufzubewahren. Käuflicher Äther. (Siehe Reagentien für die anorganische Analyse.) Ammoniumchlorid als 10 %-ige wässrige Lösung. Benzin. Sp. 80—110°, spez. Gewicht. 0,70. Benzol. Bimssteinpulver, trocken, mittelfein. Basisch essigsäures Bleioxyd (Bleiessig). Zu seiner Herstellung werden 3 Teile essigsäures Blei und 1 Teil möglichst kohlenstofffreie Bleiglätte gut gemischt und in einer Abdampfschale auf dem Wasserbade mit $\frac{1}{2}$ Teil Wasser so lang unter öfterem Umrühren erwärmt, bis die Farbe in weiß oder rötlich-weiß übergegangen und eine gleichmäßige Masse entstanden ist. Nun gibt man etwa 20 Teile Wasser hinzu, spült in ein Gefäß, stopft zu, läßt absitzen und filtriert. Barytwasser, siehe unter Reagentien der anorganischen Analyse. Chlorkalklösung von 2—3° Bé Stärke. Chloroform. Dimethylsulfat, Diastafor, Dichlorhydrin. Eisessig vom spez. Gewicht 1,0562, Epichlorhydrin. Essigsäure vom spez. Gewicht ca. 1,0615, etwa 50 %-ig. Essigsäureanhydrid. Fuchsin-schweflige Säure. Einige Körnchen Fuchsin werden in $\frac{1}{2}$ bis 1 Liter Wasser gelöst, mit soviel schwefeliger Säure allmählich unter Umschütteln versetzt, daß eben Entfärbung eintritt, worauf man den Überschuß von schwefeliger Säure durch Lufteinleiten entfernt, bis der Geruch danach verschwunden ist. Fehlingsche Lösung. Rund 35 g krystallisiertes schwefelsäures Kupferoxyd löst man in 200 bis 300 ccm Wasser und mischt dazu eine Lösung von 173 g krystallisiertem weinsaurem Kalinatron (Seignettesalz) in 480 ccm Natronlauge vom spez. Gewicht 1,14 ca. 14 % Ätznatron enthaltend. Das Ganze wird auf ein Liter aufgefüllt und ist gut zugestopft im Dunkeln aufzubewahren. Kupfersulfatlösung 10 %-ig. Kupfersulfat Natronlauge. Bei der Verwendung setzt man zunächst die Kupferlösung allein zu der fraglichen Flüssigkeit und läßt alsdann die Natronlauge folgen.

Ferrocyankalium als 10 %-ige wässrige Lösung. Ferrocyankalium und Essigsäure. Bei der Anwendung setzt man der zu prüfenden Flüssigkeit zunächst die Ferrocyankaliumlösung allein hinzu und läßt alsdann einige Tropfen Essigsäure folgen. Guajakharz-lösung. Einige Körnchen Guajakharz werden in einigen Kubikcentimetern Alkohol gelöst. Guajakollösung. 1 g Guajakol wird in 100 ccm Alkohol gelöst. Jodlösung. 0,1 g Jod und 1,5 g Jodkalium werden in etwa 5 ccm Wasser unter Umschütteln gelöst und dann auf 100 ccm mit Wasser aufgefüllt. Kalialaunlösung. 10 %-ige, wässrige Lösung. Kupferacetatlösung mit Essigsäure. 1 Teil normales essigsäures Kupferoxyd wird in 15 Teilen Wasser gelöst und auf 100 Teile dieser Lösung 2 Teile 50 %-ige Essigsäure hinzugefügt. Methylalkohol. Millons Reagens. 1 Teil Quecksilber wird mit

ebensoviel Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 versetzt und wenn die Einwirkung der letzteren nachläßt, schwach erwärmt, bis das Quecksilber gelöst ist. Darauf fügt man ein doppelt so großes Volumen Wasser hinzu als die Lösung ausmacht und nachdem man die Mischung 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur hat stehen lassen, gießt man die Flüssigkeit von etwas auskrystallisiertem Quecksilbersalze ab. Auf diese Weise hergestellt, enthält die Lösung außer salpetriger Säure sowohl Quecksilberoxydul als auch Quecksilberoxyd. Statt das Reagens auf diese Weise zu bereiten, kann man auch eine Lösung von reinem salpetersaurem Quecksilberoxyd, die keine freie Säure enthalten soll, und einen oder zwei Tropfen einer mit Wasser stark verdünnten und deutlich gefärbten rauchenden Salpetersäure (1 Tropfen braunrote Säure auf 5 ccm Wasser) anwenden. Malzaufguß (siehe S. 149). Natronlauge, 10 %-ige wässrige Lösung. Natronlauge alkoholisch 1 : 10. Zur Herstellung löst man das feste Ätznatron in einigen ccm Wasser und füllt dann mit Alkohol auf. Natronlauge alkoholisch 80 : 1000. Natriumkarbonatlösung 10 %-ig in Wasser. Natriumkarbonatlösung wässrig alkoholisch. 1 Teil krystallisierte Soda wird in 3 Teilen Wasser gelöst und mit 7 Teilen 30 %-igem Alkohol vermischt. Petroläther. Derjenige Teil des Handelsproduktes, welcher bei der Destillation von 60—80° übergeht. Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Pikrokarmirlösung. (Fertig zu beziehen von Dr. Grübler, Leipzig). Reagens nach Adamkiewicz. 1 Volum konzentrierter Schwefelsäure, 2 Volum Eisessig. Salzsäure verdünnt, Schwefelsäure verdünnt, Salpetersäure verdünnt. (Siehe unter Reagentien für die anorganische Analyse.) Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,53.

Sudan-Glycerin. (Fertig zu beziehen von Dr. Grübler in Leipzig.) Tanninlösung. 5 %-ige wässrige Lösung. Toluol. Schwefelkohlenstoff. Wasserstoffsperoxyd 3 %-ige Lösung. Zinkchlorid-Jodlösung. 20 gr. Chlorzink werden in 10 gr. Wasser gelöst. Dazu gibt man die Lösung von 2 gr. Jodkalium und 0,1 gr. Jod in 5 gr. Wasser. Nach dem Absitzen verwendet man die klare Flüssigkeit. H. Lange bedient sich folgender Verhältnisse: 5 Teile Jodkalium werden in 12 bis 24 Teilen Wasser gelöst, 1 bis 2 Teile Jod zugefügt und das Ganze mit einer Lösung von 30 Teilen Chlorzink gelöst in 12 Teilen Wasser, vermischt. Zinnbromid. Man schüttelt Brom, um es wasserfrei zu machen in einem kleinen Scheidetrichter mit konzentrierter Schwefelsäure und läßt es sodann auf geraspeltes Zinn fließen, das sich in einem mit kaltem Wasser oder mit Eis gekühlten Gefäße befindet. Zinnchlorid, wasserfrei.

Von festen Substanzen finden Verwendung oder werden als solche vorrätig gehalten:

Ätznatron in Stangen, Ätzkali in Stangen, Kaliumbisulfat (saurer schwefelsaurer Kali), Paraffin zur Bereitung von Paraffin-

bädern, weißer Quarzsand. Ferner: Phenylhydrazinchlorhydrat, Paranitrophenylhydrazin, Phlorogluzin, Anilinsalz, Anilinsulfat, Chloralhydrat. Natriumnitrit, Natriumacetat, Chlorcalcium.

Alle hier angeführten Reagentien sind in chemisch reinem Zustande zu verwenden ¹⁾. Unter der Bezeichnung Wasser ist stets destilliertes Wasser gemeint, dasselbe ist zur Herstellung sämtlicher Lösungen zu verwenden.

Der Soxhlet'sche Extraktionsapparat.

Der Apparat, welcher als Vorrichtung zum Extrahieren von Fetten etc. öfters Erwähnung fand, möge hier noch kurz beschrieben sein. Derselbe besteht (Fig. 41) aus einem ca. 18 bis 20 cm langen, oben offenen Glaszylinder C von ca. 3—3,5 cm Durchmesser, an dem geschlossenen Ende ist ein etwa 8 cm langes Glasrohr D von ca. 1,5 cm innerer Weite, angeschmolzen. Letzteres wird in ein Rundkölbchen von ca. 100 bis 150 ccm Inhalt mit Hilfe eines gutschließenden Korkes eingesetzt. C und D sind durch das Rohr R miteinander verbunden. H ist eine Hebevorrichtung, welche am Boden von C seitlich über der Ansatzstelle von D eingelassen ist und in das Kölbchen mündet. Der ganze Apparat ist auf einem Wasserbade mit Hilfe einer Klemme festzuhalten.

In den Glaszylinder bringt man nun eine Hülse ²⁾ (Fig. 41 a) aus Filtrierpapier, beschickt mit dem zu extrahierenden Körper, schließt dieselbe lose mit etwas Watte und verbindet die weite Öffnung des Zylinders durch einen Kork mit einem Kühler, am besten mit einem Kugelmühler, nachdem man vorher etwa 50 ccm Äther oder Petroläther in das Kölbchen gebracht und soviel von derselben Flüssigkeit in den Zylinder gegossen hat, daß sie gerade durch die Hebevorrichtung abgezogen wird und in das Kölbchen fließt. Beim nun folgenden Erhitzen auf dem Wasserbade kommt der Äther ins Sieden, die sich entwickelnden Dämpfe gelangen durch das Rohr D und weiter durch R in den Kühler, werden verdichtet und fließen auf die Hülse herab, deren Inhalt durchtränkend und



Fig. 41 a.

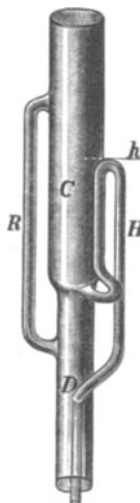


Fig. 41.



Fig. 42.

¹⁾ Benzol, Toluol, Aceton können als technisch gebräuchliche Präparate Verwendung finden.

²⁾ Dieselben liefert die Firma Karl Schleicher & Schüll, Düren, Rheinland.

Fette etc. auslaugend. Hat die Flüssigkeit durch fortgesetzte Destillation nach oben den Stand h erreicht, so wird sie in das Kölbchen von selbst abgehoben. Während die gelösten Fettanteile nun im Kölbchen verbleiben, destillieren neue Ätherdämpfe in die Höhe und das Spiel wiederholt sich fortgesetzt, bis schließlich alle Fettanteile in Lösung übergeführt sind. Da eine schwache Verdunstung von Äther nicht zu vermeiden ist, so empfiehlt es sich bei lang dauerndem Arbeiten mit dem Apparate den Äther in der Hülse von Zeit zu Zeit zu ergänzen. Fig. 42 zeigt den vollständig zusammengesetzten Apparat ¹⁾.

¹⁾ Zu beziehen durch Franz Hugershoff in Leipzig. In neuerer Zeit werden nur noch Apparate benutzt, welche zum Verdichten der Ätherdämpfe mit eingeschlifftem Glaskugelmühler versehen sind, sodaß die Korkverbindung zwischen Hülse C und Kühler wegfällt.

Sachregister.

- Abgekürzter Untersuchungs-gang 94.
Ablösen der Appretur von Geweben 181.
Acetate der Wachsalkohole 70.
Acetylcellulose 21.
Acetylsäurezahl 49.
Acetylzahl 48.
Acetylzahlen der Fette 51.
Acidalbuminat 25.
Achroodextrin 8, 104, **138** ff. 152.
Ätherauszüge von Geweben etc. 181.
Agar-Agar 17, 104, **138** ff. 140, 144, 146, 148.
Agostini Verfahren 32.
Akroleinreaktion 137.
Albuminkörper 24, 105. **138** ff.
Albumosen 25.
Alkalialbuminat 25.
Alkoholniederschlag 138, 155.
Alkohol, Verhalten zu Appretursubstanzen 103.
Aluminium (Nachweis) **69** ff., 80.
Aluminiumsulfat 152.
Ameisensäure 89.
Ammoniaköle 115.
Ammoniumverbindungen (Nachweis) 78.
Ammoniumpersulfat 11.
Amylacetatlösungen 110.
Amylodextrin 12.
Amylose 11.
Angolakopal 173.
Anorganische Appreturmittel 53, 59.
Anorganische Appreturmittel Aufzählung 59.
Massot, Appreturanalyse.
Anorganische Appreturmittel Bestimmung 59 ff.
Anorganische Säuren. Auf-findung) 83.
Antimon (Nachweis) 67, 81.
Appretur, Begriff der 1.
Appreturmittel, die 4.
Appreturöl 27.
Appretur der Gewebe (Untersuchung) 178 ff.
Arrowroot - Stärke (Abbil-dung) 7.
— Westindisches (Abbil-dung) 7.
— Ostindisches (Abbil-dung) 7.
— Brasilianisches (Abbil-dung) 7.
— Queensland (Abb.) 7.
Arabin 15, 16.
Arabinsäure 15.
Asche, Herstellung 60.
— Aussehen 62.
— Reaktion 65.
Asphalt 33, 34, 133, **156** ff., 174, 182.
Aufschliessen von Silikaten 91, 92.
— von unlöslichen anor-ganischen Verbindungen 93.
— der Stärke 9.
Auszüge mit Benzol, Toluol, Chloroform 183.
Balsam 32.
Barytwasser, Verhalten zu Appretursubstanzen 106.
Barytseifen 32.
Baryum (Nachweis) 76.
Baryumkarbonat 189.
Baryumsulfat 189.
Basenprüfung 67 ff.
Basische Farbstoffe 187.
Bassorin 16.
Baudouinsche Reaktion 120.
Baumwollsamensöl (quali-tativ. Nachweis) 119.
Baumwollsamensöl (Kotton-öl) 41, 51.
Beizenfarbstoffe 187.
Beispiele von Analysen 202—236.
Benzopurpurin 199.
Berlinerblau (Nachweis) 99, 189.
Bernstein 122, 172, 174.
Beschwerungsmittel 4.
Bestimmung der Feuchtig-keit 191.
— der Gesamtappretur 191.
— von freiem Alkali 222.
Bienenwachs 28, 31, 43, 51, 167.
Biuretreaktion 106.
Blei (Nachweis) 67, 80.
Bleissig, Darstellung 253.
— Verhalten zu Appretur-substanzen 104.
Bleioxyd 189.
Blauholzfärbungen der Ap-preturmassen 244.
Bodensatzprobe 128.
Bohnenstärke (Abbild.) 7.
Borsäure **83**, 95.
Brasilianische Arrowroot-Stärke (Abbildung) 7.
Britische Gum 12.
Bronzieren von Stoffen 243.
Braunkohlenteer 34.
Braunkohlenteerpech 175.
Buchbinderkaliko 232, 241.
Buttersäure 28.

- Calcium (Nachweis) 76, 96.
 Calciumsulfat 189.
 Calciumtartrat (Abbild.) 88.
 Cannastärke (Abb.) 8.
 Carnaubawachs 43, 51, 167, 168.
 Carrageen 16, 17, **104**, **138** ff., 140, 144, 146, 148.
 Casein 24, 25, **138** ff., 150.
 — Alkali (Nachweis) 106.
 Celluloid 19.
 Cellulose 19.
 Celluloseacetat 111.
 Ceresin 29.
 Cerylalkohol 168.
 Cetylalkohol 168.
 Ceroforniat (Abb.) 89.
 Charakteristik der Klebe- und Steifungsmittel 4.
 Chardonnetkunstseide 21.
 China Clay 54.
 Chinesischer Talg 40, 41, 50, 51, 52.
 Chinesisches Wachs 51.
 Chlorkalklösung, Verhalt. zu Appretursubst. 107.
 Chlorverbindungen, Nachweis 83.
 Chlorzinkjodlösung und Baumwolle 198.
 — Darstellung 254.
 Cholesterin 30, 166.
 Cholesterinprobe 117, 118, 121.
 Chondrin 24.
 Chrom (Nachweis) 69 ff.
 Chromsäure 85.
 Citronensäure (Nachweis) 86.
 Colophonium 156, 171, 174.
 Courbaril-Kopal 173.

D
 Dammar 122, 172, 173, 174.
 Desinfektionsmittel **60**, **246**.
 Desinfizierende Imprägnierungen 244.
 Dextrin 8, **138** ff., 140.
 — braun 12.
 Dextrose 14, **134**.
 Diamantgraur 193.
 Diastase (Nachweis) 108, 152.
 Diastaseferment 8.
 Diastafor 9.
 Diphenylaminreaktion 200.

 Eiereiweiß 24.
 Eisen (Nachweis) 69 ff.
 Eisengarn 244.
 Eiweißkörper 24, **138** ff., 155, 189, 191.
 Eiweißkörper, einfache 24.
 — Einteilung 24.
 — Zusammengesetzte 24.
 — auf Geweben 191.
 Elaidinprobe 119.
 Elemi 122, 172, 173.
 Emulsionen 55, 131.
 Endospermkörper 13.
 Entfernung des Apprets 191.
 Erbsenstärke (Abb.) 7.
 Erdölpech 175.
 Erdwachs 29.
 Erythrodextrin 8.
 Erstarrungspunkt 35—39.
 Erstarrungspunkte, Tabellen 40—42.
 Essigsäure, (Nachweis) 89.
 Fäulniswidrige Mittel 5.
 Fehlische Lösung, Verhalten zu Appretursubstanzen 104.
 Fekulose 11.
 Ferrocyanium Essigsäure, Verhalt. zu Appretursubstanzen 105.
 Fette, welche in der Appretur Verwend. finden 30.
 — Untersuch. **132**, **156** ff., 165.
 Fettähnliche Körper, Abziehen von Geweben 181.
 Fettkörper, Abziehen von Geweben 181.
 — Allgemeines 26.
 Fettpech 175.
 Fettsäuren 26, **156**, 160.
 — Abscheiden aus Neutralfetten 38.
 — aus Seifen 156.
 — (Nachweis) 114.
 Feuchtigkeit, Bestimmung 191.
 Feuersichere Stoffe 241.
 Fibrinogen 24.
 Fichtenharz 156, 171.
 Flammenfärbung 65.
 Flohsamenschleim 104, **138** ff., 140, 144, 146, 148.
 Formaldehyd (Nachweis) 246.
 Formalinstärke 11.
 Freies Alkali 222.
 Fruktose 23.
 Füllmittel 4.
 Galaktose 23.
 Gechlorte Wolle 201.
 Gefärbte Auszüge, Behandlung 185.
 Geitelsche Probe 160.
 Gelatine 24, **138** ff., 151.
 Geocerinsäure 29.
 Gerbleim 22.
 Gerbstoffe (Nachweis) 188, 189.
 Gerbsäure - Leimreaktion 105.
 Gerstenstärke (Abb.) 7.
 Getreidemehle 13.
 — (Analyse) 14.
 — (Nachweis) 126 ff.
 Gewebeelemente des Roggenkornes (Abb.) 127.
 — des Weizenkornes (Abbildung) 127.
 Gewebereste, Aufsuchung mit dem Mikroskop 126 ff.
 Ghattigummi 15.
 Glanzeffekte auf Geweben 192.
 Glimmerpulver 21.
 Globulin 24.
 Glutin 23.
 Glycerin 26, **134**, **136**, 182, 206.
 Glykose 9, 14, **104**, **134**.
 Gold (Nachweis) 80.
 Griffonage 147.
 Guajakharz (Reaktion auf Diastase) 153.
 Gruppe I 131.
 Gruppe II 138.
 Gruppe III 156.
 Gummi arabicum 15, **104**, **138**, 140, 141, 142, 143.
 Gummi Labiche 15.
 Gummi Tragasol 16, **104**, **138**, 140, 141, 143, 144, 147.
 Haare des Roggenkornes (Abb.) 127.
 Haare des Weizenkornes (Abb.) 127.
 Haferstärke (Abb.) 6.
 Hager-Salkowskysche Reaktion 121.
 Halphens Reaktion 120.
 Hammelklauenöl 43.
 Hammeltalg 40, 50, 51, 52.
 Hanföl 41, 51.
 Harze 32, 33, **122**, **156** ff., 171, 174.
 — Abziehen von Geweben 181.
 Harzsäuren 33, 156.
 Harzöl 29, 31, 158, 163, 164.
 Harzseifen 31, 112.
 Hauptanalysengang zur Auffindung d. in Wasser lösl. Appreturmitt. 134 ff.

- Hausenblase 24.
 Hautleim 24.
 Holzessigsäures Eisen,
 (Nachweis) 99.
 Holzmehl 190.
 — (mikroskopischer Nach-
 weis) 130.
 Holzteer 176.
 Holzteerpech 175.
 Hydrazon 135.
 Hydratcellulose 20.
 Hydrocellulose 20.

 Japantalg 28, 40, 41, 51.
 Japanwachs 28.
 Industriegummi 15.
 Jodstärkereaktion 103.
 Jodzahl 46.
 Jodzahlen der Fette und
 Wachsarten 51.
 Jodzinkstärkelösung 254.
 Irländisch Moos 17.
 Isländisch. Mooschleim 18,
 105, 138 ff., 140, 144, 146,
 148.
 Isocholesterin 166.
 Isolichenin 18.
 Isovaleriansäure 28.

 Kältemischungen 39.
 Kalium (Nachweis) 67, 80.
 Kaliumbitartrat (Abbil-
 dung) 88.
 Kaliumplatinchlorid (Ab-
 bildung) 78.
 Kalkeisen 32.
 Kapronsäure 28.
 Kartoffelmehl 13.
 Kartoffelstärke (Abbild.) 6.
 Kartoffelsirup 14.
 Kasein 24, 25, 138, 150.
 Kasein-Alkali (Nachweis)
 106.
 Kaurikopal 174.
 Kautschuk 33, 133, 156 ff.,
 176, 182.
 Kernseifen 31.
 Kieselsäure (Nachweis) 95.
 Kjeldahlmethode 13.
 Klebemittel 4.
 Kleber 13.
 Kleien 13, 126.
 Knaggs'sche Reaktion 199.
 Knechtsche Reaktion 199.
 Knochenfett 40, 50, 51, 52.
 Knochenleim 23.
 Knorpelleim 24.
 Kobalt (Nachweis) 69 ff.
 Kobaltlaktat (Abbild.) 90.
 Köttstorfsche Zahl 45.
 Kohle, Vorprüfungen auf
 der 64.

 Kohlensäure Salze (Nach-
 weis) 84.
 Kokosöl 40, 43, 50, 51, 52.
 Kolophonium 156, 171, 174.
 Kongorot 199.
 Kopal 122, 172.
 Korkpulver, mikroskopi-
 scher Nachweis 129, 190.
 Kottonöl 41, 43, 50, 51, 53.
 Krepp, Steifen von 244.
 Kritische Lösungstempera-
 tur 43.
 Kunstgummi 13.
 Kunstseiden, Erkennung
 200.
 Kupfer (Nachweis) 67, 80.
 Kupferacetatlösung, Dar-
 stellung 253.
 Kupferoxydammoniak-
 cellulose 19.
 Kupferoxydammon, damit
 behandelte Baumwolle
 198.
 Kupferzahl 21.

 Langesche Reaktion 20,
 198.
 Lanolin 31.
 Lederleim 24.
 Ledermehl, mikroskopi-
 scher Nachweis 131, 190.
 Leim 23, 138, 151.
 Leim - Gerbsäurereaktion
 105.
 Leimseifen 31.
 Leinöl 41, 50, 51, 53.
 Leinölfirnis 181.
 Leinsamenschleim 17,
 138 ff., 140, 144, 147, 148.
 Lichenin 18.
 Liebermann-Storhsche
 Reaktion 109, 116, 121.
 Lignin 19.
 Löslichkeit von Fetten 42.
 Lösliche Stärke 10, 11.
 Luxsche Probe 161.

 Magnesium (Nachweis) 76,
 77, 96.
 Magnesiumammonium-
 phosphat (Abb.) 77.
 Magnesiumsalze 9.
 Magnesiumseifen 32.
 Magnesiumsilikat (Talk)
 189.
 Maisstärke (Abb.) 6.
 Malzaufguß 149.
 Mangan (Nachweis) 69 ff.
 Mandelöl 41, 50, 51.
 Manihotstärke (Abb.) 7.
 Manilakopal 174.

 Mannose 23.
 Marantastärke (Abb.) 7.
 Maschnersche Reaktion 200.
 Mastix 122, 172, 173, 174.
 Melissylalkohol 167, 168.
 Mercerisierte Baumwolle
 197.
 Mercerisierungsprozeß 3.
 Metallseifen unlösliche 32,
 111, 156.
 — auf Geweben (Nach-
 weis) 189.
 Metallisierte Gespinste und
 Gewebe (Untersuchung)
 79.
 Metarabinsäure 15.
 Mikroskopische Unter-
 suchungen 126.
 Milchsäure (Nachweis) 90.
 Millonsche Reaktion 106.
 Millons Reagens, Darstel-
 lung 253.
 — — Verhalten zu Appre-
 tursubstanzen 106.
 Mineralfarbstoffe 60, 189.
 Mineralöle 29, 156 ff., 158.
 Mineralöle neben fetten
 Ölen (Nachweis) 161.
 Mischungen aus Carnaub-
 wachs, Stearinsäure,
 Ceresin 169.
 Mitscherlich-Lauge 23.
 Mittel zum Weichmachen 4.
 Mittleres Molekulargewicht
 52, 53.
 Mohnöl 41, 50, 51, 53.
 Montanwachs 28, 31.
 Myrikyllalkohol 28.

 Natrium (Nachweis) 78.
 Natriumantimoniat (Abbil-
 dung) 78.
 Natriumhypochlorit 10.
 Natriumperborat 10.
 Natriumperosulfat 10.
 Natriumperoxyd (super-
 oxyd) 10.
 Naphtol β (Nachweis) 247.
 Naturasphalt 175.
 Netzgravur 193.
 Neutralfette 26.
 — neben freien Fettsäuren,
 Trennung 160.
 — freie Fettsäuren, Mine-
 ralöle, Trennung 162.
 — Fettsäuren, unverseif-
 bare Bestandteile, Harz,
 Trennung 170.
 Neutralisationszahl 52.
 Nitrocellulose 19, 21, 110,
 111.
 Nitrokunstseiden 21, 200.

- Norgine 17, **104, 138**, ff., 140, 144, 147, 148.
 — Tragant 19, **138** ff., 140, 144, 147, 148.
 Nuanciermittel 4.
 Nukleoalbumine 24.
- Ochsenklauenöl 41, 43, 51, 53.
 Öle, Untersuchung 132, 159.
 Ölsäure 26.
 Önanthensäurereaktion 120.
 Olivenöl 27, 41, 43, 50, 51, 52, **119**.
 Organische Appreturmittel (Aufzählung) 101.
 — — Bestimmung 101 ff.
 Organische Säuren (Auf-
 findung) 86.
 Ozon 11.
 Osmazom 24.
 Ossein 23.
 Ostindische Arrowroot-
 stärke (Abb.) 7.
 Oxalsäure (Nachweis) 89.
 Oxycellulose 20, 199.
- Pächtnierflüssigkeit 10.
 Palmitinsäure 26, 28.
 Palmöl 40, 50, 51, 52.
 Palmkernöl 40, 50, 51, 52.
 Paraffine 29, 43, **156** ff.,
 158, 165, 168, 170.
 Paraffinöl 29.
 Paragummi (Kautschuk)
 33, 176.
 Pasten 54.
 Patentkristallgummi 15.
 Pech 133, **156** ff., 182.
 Pegamoidwaren (Muster)
 19, 231, 242.
 Pentosen 23.
 Petrolätherauszüge von
 Geweben 182.
 Pferdefett 40, 50, 51, 52.
 Pferdekammfett 40, 51.
 Pferdemarkfett 40, 51.
 Pferdenierenfett 40, 51.
 Pflanzeneiweißstoff 13.
 Pflanzengummi **138** ff., 154.
 Pflanzenkleber 28, **138** ff.,
 150.
 Pflanzenalbumin 13.
 Pflanzenschleime 16, **138** ff.,
 146—148.
 Phenol (Nachweis) 248.
 Phenylglykosazon (Hydra-
 zon) 135.
 Phosphormolybdänsäure
 (Reaktion auf Sulfitcellu-
 loseablauge) 155.
- Phosphorsalzperlen der
 Metalloxyde 63.
 Phosphorsäure (Nachweis)
 83, 95.
 Phosphorsaure alkalische
 Erden (Nachweis) 69 ff.
 Phytoalbumin 13, 24.
 Phytosterin 30.
 Phytosterinprobe 117, 118.
 Präparat aus Seetang 19.
 Protamol 14.
- Quecksilber** (Nachweis) 67.
 Querschnitte merzerisierter
 Baumwolle (Abb.) 196.
 — unmerzerisierter Baum-
 wolle (Abb.) 197.
 Quittensamenschleim 17.
- Reagenspapiere** 251.
 Reagentien 249 ff.
 — der anorganischen Ana-
 lyse 249.
 — d. organischen Analyse
 252.
- Reisstärke (Abb.) 6.
 Resene 33.
 Resine 33.
 Ricinolsäure 26.
 Ricinusöl, 41, 51, 53, quali-
 tativer Nachweis **120**.
 Rideauspitzen (Appretur)
 245.
- Ritter-Kellner Lauge 23.
 Rüßöl 41, 50, 51, 53, (Schwe-
 felprobe) **119**.
- Säurezahl 50.
 Säurezahlen der Fette 50.
 Sagostärke (Abb.) 8.
 Salepschleim 17, **138**, 140,
 144, 146, 148.
 Salicylsäure 90, 248.
 Salpetersäure (Nachweis)
 84.
 — Verhalten zu Appretur-
 substanz 105.
 Salpetrige Säure (Nach-
 weis) 85.
 Sandarak 122, 172, 173, 174.
 Saure Farbstoffe 187.
 Schaumprobe 128.
 Schellack 122, 171, 174, 193.
 Scherhaare 190.
 Schlichten 2.
 — auf Garnen 245.
 Schmelzpunkt 35, 36.
 Schmelzpunkte (Tabellen)
 40, 41, 42.
 Schmierseifen 31.
 Schwefelprobe 119.
- Schweizer's Reagens 20.
 Schweinefett 40, 51, 52.
 Schweröle 29.
 Sedimente (Abb.) 129.
 — Trennung 185.
 — beim Abziehen von Ge-
 weben 185, 189.
 Seidenbeschwerung 2.
 — Nachweis der anorga-
 nischen Bestandteile 97.
 Seidenfinish 192, 195.
 Seife 26, 31, **106**, 115, 122,
 133.
 — enthaltende Öle 159.
 Serumalbumin 24.
 Sesamöl 41, 43, 50, 51, 53,
 (qualitativer Nachweis)
120.
 Silber (Nachweis) 80.
 Silbercitrat (Abb.) 88.
 Silikate (Nachweis) 63.
 — (Untersuchung) 91.
 Siliquit 147.
 Smalte 189.
 Softening (Untersuchung)
 212.
- Soltsienische Reaktion 120.
 Soxhlet'scher Ätherextrak-
 tionsapparat 255.
 Spezifisches Gewicht der
 Fette und Wacharten 35.
 Stärke 5, 8, **138** ff., 140,
 156.
 — Aufschließen 9.
 Stärkecellulose 5.
 Stärkekleister 5, 9.
 Stärke, lösliche 10, 11.
 — unaufgeschlossene 8.
 Stärkesirup 14.
 Stärkezucker (Nachweis)
 134.
- Stearin 40.
 Stearinsäure 26, 28, 41.
 Steifungsmittel 4.
 Steinkohlenteer 33.
 Steinkohlenteerpech 175.
 Stickstoffgehalt der Mehle
 13, 14.
 Sulfitcelluloseablaugen 22,
105, 107, 134, **138**, 154.
 Sulfitcelluloseprozeß 20.
 Sulfoleat (Nachweis) 114,
 159.
 Superoxyde 94.
 Systematischer Gang der
 qualitativen anorga-
 nischen Analyse 66 ff.
 — — der qualitativen or-
 ganischen Analyse 123 ff.
- Tangssäuren** 18.
 Tannin (Nachweis) 90.

- Tanninlösung, Verhalten zu Appretursubstanzen 105.
 Teer 156 ff, 175, 182.
 Teeröle 29, 164.
 — in Mischung mit Harzölen und Mineralölen 164.
 Terpentinöl 43.
 Titansäure (Nachweis) 97.
 Titanverbindungen 63.
 Tonerde (Nachweis) 69 ff., 95.
 Tonerdesilikat 4, 189.
 Tragantersatz 224.
 Tragantschleim 16, 138 ff., 141, 144, 146, 148.
 Tragasol-Gummi 16.
 Traubenzucker 14.
 Triolein 26.
 Tripalmitin 26.
 Triricinolein 26.
 Tristearin 26.
 Tüllstickereien 245.
 Türkischrotöl 27.
 Ultramarin 189.
 Unaufgeschlossene Stärke 8.
 Unappretierte Gewebe 201.
 Unmercerisierte Baumwolle 196.
 Vaseline 29.
 Verfahren von Allen und Thomson 166.
 Verseifbarkeitsprüfung 113.
 Verseifbare Fette mit Harz 168.
 Verseifbare Öle mit Harzgehalt 163.
 Verseifungszahl 45.
 Verseifungszahlen der Fette und Wachsarten 51.
 Verzuckerungsversuch mit Diastase 154.
 Viskose 19, 22.
 Vorhänge (Appretur) 245.
 Vorprüfungen auf anorganische Körper 62 ff.
 — auf der Kohle 64.
 — auf organische Appretursubstanzen 101 ff.
 — ätherische Lösungen 110.
 — alkoholische Lösungen 108.
 — Emulsionen 113.
 — Fette, Öle, Wachse, Paraffine, Harze, Seifen etc. 113.
 — Pasten, feste Körper 111.
 Vorprüfungen, Wässrige Lösungen 101.
 Vulkanisierungsprozeß 33.
 Wachsalkohole, Isolierung 168.
 — neben Paraffinen 169.
 Wachsarten 28, 31, 156 ff., 158, 165, 168.
 Waldfischtran 41, 51.
 Walrat 28, 31, 51, 167.
 Wässrige Auszüge von Geweben 184.
 Wasserabstoßende Gewebe 237.
 Wasserdichte Gewebe 237.
 Weinsäure (Nachweis) 86.
 Weizenmehl 13.
 Weizenstärke (Abb.) 6.
 Welmans'sche Reaktion 119.
 Westindische Arrowrootstärke (Abb.) 7.
 Witherit 189.
 Wolframverbindungen 60.
 Wollfett 28, 51, 166, 167.
 Zelltrümmer 127, 189.
 Zink (Nachweis) 69 ff., 81, 96.
 Zinn (Nachweis) 67, 80.

Technologie der Fette und Öle. Handbuch der Gewinnung und Verarbeitung der Fette, Öle und Wachsarten des Pflanzen- und Tierreichs. Unter Mitwirkung von Fachmännern herausgegeben von **Gustav Hefter**, Direktor der Aktiengesellschaft zur Fabrikation vegetabilischer Öle in Triest. In vier Bänden.

Erster Band: Gewinnung der Fette und Öle. Allgemeiner Teil. Mit 346 Textfiguren und 10 Tafeln. Preis M. 20.—; in Halbleder geb. M. 22.50.

Zweiter Band: Gewinnung der Fette und Öle. Spezieller Teil. Mit 155 Textfiguren und 19 Tafeln. Preis M. 28.—; in Halbleder geb. M. 31.—.

Dritter Band: Die Fett verarbeitenden Industrien einschl. der Glycerinfabrikation. Mit 292 Textfiguren und 13 Tafeln. Preis M. 32.—; in Halbleder geb. M. 35.—.

Vierter Band: Die Seifenfabrikation und Glycerin-Industrie. In Vorbereitung.

Untersuchung der Mineralöle und Fette sowie der ihnen verwandten Stoffe mit besonderer Berücksichtigung der Schmiermittel. Von Professor **Dr. D. Holde**, Abteilungsvorsteher am Kgl. Materialprüfungsamt zu Gr.-Lichterfelde W., Dozent an der Technischen Hochschule Berlin. Dritte, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 92 Textfiguren. In Leinwand geb. Preis M. 12.—

Analyse der Fette und Wachsarten. Von **Benedikt-Ulzer**. Fünfte umgearbeitete Auflage, unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner herausgegeben von Prof. **Ferd. Ulzer**, Dipl.-Chem. **P. Pastrovich** und **Dr. A. Eisenstein** in Wien. Mit 113 Textfiguren.

Preis M. 26.—; in Halbleder geb. M. 28.60.

Die Jodzahl der Fette und Wachsarten. Von Professor **Dr. M. Kitt** (Olmütz). Preis 2.40.

Allgemeine und physiologische Chemie der Fette. Für Chemiker, Mediziner und Industrielle. Von **F. Ulzer** und **J. Klimont**. Mit 9 Textabbildungen. Preis M. 8.—.

Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Ölen, Seifen und Glycerinen sowie sonstigen Materialien der Seifenindustrie. Herausgegeben vom Verbands der Seifenfabrikanten Deutschlands.

Kartonierte Preis M. 2.40.

Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze nebst ihrer Chemie und Pharmakognosie. Zum Gebrauch in wissenschaftlichen und technischen Untersuchungslaboratorien unter Berücksichtigung der älteren und neuesten Literatur herausgegeben von **Dr. Karl Dieterich**, Direktor der Chem. Fabrik Helfenberg A.-G. vorm. **Eugen Dieterich**. In Leinwand geb. Preis M. 7.—.

Anleitung zur chemisch-technischen Analyse. Für den Gebrauch an Unterrichts-Laboratorien bearbeitet von Professor **F. Ulzer** und **Dr. A. Fraenkel**. Mit Textfiguren. In Leinwand geb. Preis M. 5.—.

Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. Von **Dr. Hans Meyer**, o. ö. Professor der Chemie an der Deutschen Technischen Hochschule zu Prag. Zweite, vermehrte und umgearbeitete Auflage. Mit 235 Textfiguren.

Preis M. 28.—; in Halbleder geb. M. 31.—.

Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen. Von **Dr. Hans Meyer**, o. ö. Professor an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit Textfiguren. In Leinwand geb. Preis M. 5.—.

Die Mercerisation der Baumwolle mit spezieller Berücksichtigung der in- und ausländischen Patente. Von **Paul Gardner**, technischem Chemiker. Mit 57 Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M. 6.—.

Technologie der Gewebeappretur. Leitfaden zum Studium der einzelnen Appreturprozesse und der Wirkungsweise der Maschinen von **Bernard Kozlik**, k. k. Professor in Wien. Mit 161 Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M. 8.—.

Anlage, Ausbau und Einrichtungen von Färberei-, Bleicherei- und Appreturbetrieben. Von **Dr. Paul Heermann**, Gross-Lichterfelde. Mit 90 Textfiguren. Erscheint im Januar 1911. Preis ca. M. 6.—.

Koloristische und textilchemische Untersuchungen. Von **Dr. Paul Heermann**. Mit 9 Textfiguren und 3 Tafeln. Preis geb. M. 10.—.

Färbereichemische Untersuchungen. Anleitung zur Untersuchung und Bewertung der wichtigsten Färberei-, Bleicherei-, Druckerei- u. Appretur-Materialien. Von **Dr. Paul Heermann**. Zweite, erweiterte und umgearbeitete Auflage. Mit 5 Textfiguren und 3 Tafeln. In Leinwand geb. Preis M. 9.—.

Der Zeugdruck. Bleicherei, Färberei, Druckerei und Appretur baumwollener Gewebe. Von **Antonio Sansone**, ehem. Direktor der Färbereischule in Manchester, z. Zt. bei der Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Deutsche Ausgabe von **B. Pick**, Chemiker und Kolorist, ehem. Assistenten der Chemieschule in Mülhausen i. E. Mit Textabbildungen, 23 Figurentafeln und 12 Musterkarten. In Leinwand geb. Preis M. 10.—.

Bleichen und Färben der Seide und Halbseide in Strang und Stück. Von **Carl H. Steinbeck**. Mit zahlreichen Textfiguren und 80 Ausfärbungen auf 10 Tafeln. In Leinwand geb. Preis M. 16.—.

Die künstliche Seide. Ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung. Unter besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur bearbeitet von **Dr. Karl Süvern**, Regierungsrat. Zweite, vermehrte Auflage. Mit 61 Textfiguren und 4 Musterbeilagen. In Leinwand geb. Preis M. 10.—.

Der Betriebschemiker. Ein Hilfsbuch für die Praxis des chemischen Fabrikbetriebes. Von **Dr. Richard Dierbach**, Fabrikdirektor. Zweite, verbesserte Auflage. Mit 117 Textfiguren. In Leinwand geb. Preis M. 8.—.

Fortschritte in der Fabrikation der anorganischen Säuren, der Alkalien, des Ammoniaks und verwandter Industriezweige. 1895—1903. An der Hand der systematisch geordneten Patentliteratur dargestellt von **V. Hölbling** (Wien). Mit zahlreichen Textfiguren. Preis M. 30.—; in Leinwand geb. M. 32.40.

Die Spinnerei in technologischer Darstellung. Ein Hand- und Hilfsbuch für den Unterricht in der Spinnerei, an Spinn- und Textilschulen, technischen Lehranstalten und zur Selbstausbildung, sowie ein Fachbuch für Spinner jeder Faserart. Von **G. Rohn**, Direktor der Spinnereimaschinenfabrik von **Oscar Schimmel & Co. A.-G.** in Chemnitz. Mit 143 Textfiguren. In Leinwand geb. Preis M. 3.60.
