

wasserstoff hervorgerufen wird. Die Parowsche Reaktion des Gärungssessigs wird nicht durch Toxine sondern durch Enzyme bedingt.

Gärungssessig mit mindestens 3,5% Säure soll nach Witte<sup>145)</sup> einfacher Essig, solcher mit mindestens 7% Säure Doppelessig, solcher mit über 10,5% Säure als Essigsprit bezeichnet werden. L. Medri<sup>146)</sup> gibt eine qualitative, F. Repiton<sup>147)</sup> eine quantitative Methode zur Bestimmung von Mineralsäure in Essig an.

In einer Arbeit über Weinessigbakterien vertritt A. Perold<sup>148)</sup> die Ansicht, daß jedem Wein eine bestimmte Art Essigbakterien charakteristisch sei. Die alkoholreichen Südweine haben stark säuernde Bakterien, die leichteren, mitteleuropäischen weniger kräftig säuernde. Die stark säuernden Bakterien sind viel weniger gegen Alkohol empfindlich wie die schwach säuernden. Nach V. Henri und J. Schnitzler<sup>149)</sup> heben ultraviolette Strahlen die Essiggärung in Wein auf.

F. C. Gore<sup>150)</sup> beschreibt einen kleinen, schnell wirkenden Essigerzeuger, bestehend aus zwei mit Buchenspänen gefüllten, miteinander kommunizierenden Glasflaschen, zwischen denen die zu Essig zu verwandelnde alkoholische Flüssigkeit hin und her gedrückt wird. [A. 67.]

## Zur Bestimmung des Bleichgrades.

Von CARL G. SCHWALBE-Darmstadt.

(Eingeg. d. 30./3. 1910)

In einem Aufsätze, betitelt: „Zellstoffkontrolle im Fabrikbetriebe“ hat W. Vieweg<sup>1)</sup> ein Verfahren zur Bestimmung des Bleichgrades beschrieben.

Nach Vieweg kocht man 3,2 g lufttrockene Baumwolle oder 3,3 g Kunstseide eine Viertelstunde lang mit 50 ccm Wasser und 50 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH, titriert unter der Verwendung von Phenolphthalein als Indicator mit  $\frac{1}{2}$ -n.  $H_2SO_4$  zurück, rechnet den Ätznatronverbrauch auf 100 Teile Baumwolle um und erhält so die „Säurezahl“. Alkali zersetzt beim Kochen Oxy- und Hydrocellulose, der Verbrauch von Alkali soll daher das Maß für den Gehalt an Oxy- und Hydrocellulosen sein. Ist sehr viel Oxy-

oder Hydrocellulose zugegen, oder werden diese für sich allein mit Alkali gekocht, so sind eine Reihe von Kochungen erforderlich, um die Reaktion zu Ende zu führen. Aus der Summe der bei diesen Kochungen gefundenen Säurezahlen ergibt sich dann der wahre Wert für Hydro- und Oxycellulose.

Einige mit Hilfe dieses Verfahrens erhaltene Zahlen hat schon Piest<sup>2)</sup> veröffentlicht. Piest wendete auf Veranlassung von Vieweg noch ein halbstündiges Sieden mit Lauge an. Vergleicht man in der von Piest gegebenen Tabelle (diese Z. 22, 1222 [1909]) die „Kupferzahlen“ und die „Säurezahlen“ verschiedener Baumwollsorten, so sieht man ohne weiteres, daß die Unterschiede bei den Kupferzahlen größer sind als bei den Säurezahlen, daß also offenbar die „Kupfermethode“ feinere Unterschiede zu erkennen gestattet als die „Alkalimethode“. Des weiteren aber zeigt sich, daß bei der mercerisierten Baumwolle der Wert für Säurezahl um ein Drittel gegen das Ausgangsmaterial zurückgeht, während die Kupferzahl nach den mit den meinigen<sup>3)</sup> übereinstimmenden Angaben von Ost und Westhoff<sup>4)</sup> und von Piest<sup>5)</sup> fast konstant bleibt und sich ergeben hat, daß die in der Kälte durchgeführte Mercerisation kaum einen Einfluß auf das Reduktionsvermögen der Baumwollcellulose hat. Die Säurezahl geht aber stark zurück, so daß anscheinend die Mercerisation den Bleichgrad geändert hätte. Bei der Mercerisation wird wahrscheinlich alkalilöslicher Zellstoff herausgelöst. Da nun, wie ich gleich zeigen werde, Alkali nicht nur von Hydro- und Oxycellulose, sondern auch von Cellulose verbraucht wird, muß bei der Bestimmung der Säurezahl in der mercerisierten Cellulose weniger Alkali verbraucht werden, als bei der Untersuchung des Ausgangsmaterials.

Offenbar ist bei Empfehlung dieser Methode für Bestimmung des Oxy- und Hydrocellulosegehaltes in Cellulosen übersehen worden, daß Alkali kleine Mengen Cellulose löst, wodurch gewisse Alkalimengen verbraucht werden. Die Menge des alkalilöslichen Zellstoffs kann nun sehr schwanken, sie ist unabhängig von der Menge der vorhandenen Oxy- und Hydrocellulosen.

Ich habe die Viewegsche Methode mit Baumwollcellulose, Kunstseide und Sulfitzellstoff nachgeprüft und folgende Zahlen erhalten:

Material	Kochung 1		Kochung 2		Kochung 3		Kochung 4		Kochung 5		Kochung 6	
	Alkali in ccm	Säure- zahl	a desgl.	b desgl.	a desgl.	b desgl.	a desgl.	b desgl.	a desgl.	b desgl.	a desgl.	b desgl.
1. Baumwolle .	2,16	1,4	1,58	1,0	1,42	0,9						
2. „ . .	2,05	1,3	1,67	1,0	1,58	1,0	1,54	0,96	1,56	0,97	1,94	1,2
3. „ . .	2,06	1,3	2,08	1,3	1,93	1,2						
5. Viscose . . .	3,33	2,0	0,65	0,4	0,8	0,5						
6. Sulfit gebl. Zellstoff . .	6,15	4,0	4,12	2,6	1,33	0,8	1,42	0,9	1,52	0,95		
4. Baumwolle .	1,68	1,0	0,8	0,5	1,07	0,7	0,95	0,6	0,85	0,5		

<sup>145)</sup> Z. öff. Chem. 15, 123; d. Z. 22, 1275 (1909).

<sup>146)</sup> Boll. Chim. Farm. 48, 331.

<sup>147)</sup> Moniteur Scient. 23, 172; d. Z. 22, 979 (1909).

<sup>148)</sup> Z. Bakt. u. Paras.-Kunde II, 24, 13; diese Z. 22, 2156 (1909).

<sup>149)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 149, 312.

<sup>150)</sup> Journ. Ind. and Engin. Chem. 1, 260.

<sup>1)</sup> W. Vieweg, Papier-Ztg. 34, 149—153 (1909).

<sup>2)</sup> Piest, diese Z. 22, 1222 (1909).

<sup>3)</sup> Diese Z. 20, 2177 (1907).

<sup>4)</sup> Ost u. Westhoff. Chem.-Ztg. 33, 197 (1900).

<sup>5)</sup> Piest, diese Z. 22, 1215—1224 (1909).

Nach der von V i e w e g gegebenen Definition muß man so lange kochen, bis kein Alkaliverbrauch mehr stattfindet. In der von V i e w e g gegebenen Tabelle stehen denn auch Baumwollen und Zellstoffe verzeichnet, die keinerlei Alkaliverbrauch aufweisen. Solche Baumwollen müssen aber wohl selten vorkommen. Aus Nr. 2 meiner Tabelle sieht man nun, daß ein Aufhören des Alkaliverbrauchs auch nach 6 Kochungen noch nicht erreicht ist. Wie hoch ist nun eigentlich die Säurezahl? Mit nur einer Kochung darf man sich nicht begnügen, denn das Material könnte ja viel Oxy- und Hydrocellulosen enthalten, so daß eine Kochung nicht ausreicht. Da nach Nr. 2 der Tabelle fortdauernd kleine, fast konstante Mengen Alkali verbraucht werden, ist dieser Alkaliverbrauch sicherlich nicht mehr durch Oxy- und Hydrocellulosen veranlaßt. Er wird bei den einzelnen Proben wechseln, da man die Größe des Alkaliverbrauchs für Cellulose nicht kennt; die Säurezahl ist also, da sie sich aus Alkaliverbrauch für Oxycellulose, Hydrocellulose und Cellulose zusammensetzt, eine durchaus schwankende Größe. Ganz abgesehen davon, daß, wie die schon besprochene Tabelle bei P i e s t lehrt, die Methode weit weniger empfindlich ist als die Kupfermethode.

Als einen besonderen Vorzug seiner Methode hat V i e w e g die kurze Ausführungsdauer hervorgehoben. Mit den zur Erreichung konstanten Alkaliverbrauchs mindestens erforderlichen 4 Kochungen werden etwa 2 Stunden vergehen. Für Ausführung der Kupfermethode sind  $2\frac{1}{2}$  Stunden Arbeitszeit anzunehmen; die Zeitdauer beträgt etwa 5<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden, da man etwa  $2\frac{1}{2}$  Stunden zum Eindampfen der Kupferlösungen brauchen wird, eine Zeit, die der Experimentator aber für andere Arbeiten verwenden kann. Der Zeitunterschied ist also bei der zurzeit am häufigsten durchgeführten Bestimmung des Bleichgrades in ungesponnener gebleichter Baumwolle ganz unbedeutend, die Genauigkeit aber größer.

Nach den vorstehenden Ausführungen glaube ich um so mehr meine Kupferzahlmethode zur Bestimmung des Bleichgrades empfehlen zu dürfen. Nach brieflichen und mündlichen Äußerungen, auch nach Angaben in der Fachliteratur hat sie sich ja auch schon brauchbar für wissenschaftliche und technische Zwecke erwiesen. Ich möchte im folgenden auf einige leicht vermeidbare Fehlerquellen der Methode aufmerksam machen, die sich bei häufiger Verwendung des Verfahrens im hiesigen Laboratorium herausgestellt haben und die Methode in ihrer jetzigen Form, in der sie einen hohen Grad von Genauigkeit zu erreichen gestattet, erneut beschreiben. Für die mit dem Verfahren nicht vertrauten Leser sei erwähnt, daß es sich um eine Kochung der zu untersuchenden Substanz mit F e h l i n g s c h e r Lösung am Rückflußkühler handelt. Das abgeschiedene Kupfer wird abfiltriert, in Salpetersäure gelöst und mit Hilfe elektrolytischer Schnellanalyse bestimmt. Bei der Kochung war nun schon öfter eine geringe Verfärbung einzelner Baumwollfaserbündel beobachtet worden, sofern diese sich um die Rührerachse gewickelt hatten. Die „Kupferzahlen“ ein und desselben Materials mit und ohne Grünbraunfärbung stimmten jedoch befriedigend überein. Kürzlich wurde nun aber von cand. chem. R o -

b i n o f f eine im Laboratorium gebleichte Maco-Baumwolle auf Kupferzahl untersucht. Bei einzelnen Versuchen wurde die Baumwolle völlig schwarz, bei anderen blieb sie größtenteils weiß. Die Verfärbung trat, wie sich bald feststellen ließ, dann am stärksten auf, wenn bei hoher Tourenzahl des Rührers sich in der Flüssigkeit ein Trichter gebildet und sich die Baumwolle fast völlig um den Rührer gewickelt hatte. In diesen Trichter wurde offenbar Luft eingesaugt und die mit alkalischer Flüssigkeit durchdränkte Baumwolle wurde kräftig oxydiert, Kupferlösung reduziert. Es ist ja lange bekannt, daß heiße Alkalien Cellulose bei Gegenwart von Luft oxydieren. Das reduzierte Kupfer wird in fein verteiltem Zustande rascher Oxydation anheimfallen können. Wie dem auch sein mag: schwarz gewordene Baumwolle gibt viel zu hohe Kupferzahlen. Der Übelstand läßt sich jedoch leicht beheben, wenn man möglichst geringe Tourenzahlen wählt, also Trichterbildung vermeidet. Dies kann geschehen dadurch, daß man den Zentrifugalkugelhörer nur in der obersten Schicht der Flüssigkeit langsam arbeiten läßt oder dadurch, daß man an Stelle des Zentrifugalkugelhörers einen einfachen aus Glasstab gebogenen Rührer verwendet,<sup>6</sup> für den allerdings der Kolbenhals genügend weit sein muß. Dies ist, wie weiter unten gezeigt werden wird, auch noch aus einem anderen Grunde zweckmäßig. Es dürfen also in der Flüssigkeit keine Trichter entstehen; die Baumwolle muß während des viertelstündigen Siedens völlig von Flüssigkeit bedeckt sein<sup>6</sup>).

Eine weitere Fehlerquelle der Kupferzahlmethode in ihrer bisherigen Form wurde gelegentlich von Dextrosebestimmungen entdeckt, die Dipl.-Ing. W. S c h u l z in größerer Zahl vorgenommen hatte. Bei den in Pausen von mehreren Tagen und Wochen wiederholten Bestimmungen wurde Übereinstimmung der Zahlen bei unmittelbar aufeinander folgenden Analysen, größere Differenzen aber zwischen den einzelnen Serien festgestellt. Von cand. chem. R o b i n o f f wurde ferner beobachtet, daß bei Verwendung der früher beschriebenen Versuchsanordnung unter Umständen eine mit Wasser verdünnte F e h l i n g s c h e Lösung schon vor Zugabe von Baumwolle sich verfärbte und Kupferoxydul abschied. Bei systematischem Nachforschen ergab sich als Ursache das von einem neuen G u m m i s t o p f e n a b l a u f e n d e K o n d e n s w a s s e r. Dieser Stopfen kam nur mit Wasserdampf in Berührung. Der Wasserdampf entzog ihm aber reduzierende Substanzen. Die Mengen abscheidbaren Kupfers waren nach einer Ruhepause des Stopfens wesentlich größer als bei unmittelbar aufeinander folgenden Bestimmungen. Durch systematisches Auslaugen des Stopfens mit Dampf wurden die Kupferzahlen des Stopfens kleiner. Bleibt der Stopfen längere Zeit unbenutzt, so steigen die Werte wieder.

Ein neuer Gummistopfen ergab bei zweistün-

<sup>6</sup>) Lästig ist bei loser Baumwolle beim Kochen und Waschen die Verfilzung, sofern man die Baumwolle nicht sehr fein zerschneidet. Ich hoffe, eine feine Verteilung der Baumwolle durch eine noch zu konstruierende Vorrichtung zu erreichen, deren Prinzip entweder die Tuchscher- oder die Hadernschneidemaschine sein könnte.

digem Dämpfen 0,0195 g Kupfer; desgleichen nach vierstündigem Dämpfen 0,0343 g Kupfer. Ein alter Gummistopfen (längere Zeit außer Gebrauch) scheidet bei viertelstündigem Dämpfen 0,0106 g Kupfer ab. Desgleichen nach kürzerer Ruhepause 0,0042 und unmittelbar darauf 0,0081 g Kupfer. Bei häufiger Benutzung ein und derselben Apparatur mit Gummistopfen sind diese Fehler belanglos, da sich, wie zahlreiche Analysen gezeigt haben, konstante Werte ergeben. Innerhalb der Serien werden eben alle Werte etwas zu hoch, aber gleich viel zu hoch gefunden. Beim Vergleich der Werte, die in verschiedenen Laboratorien mit möglicherweise sehr verschiedenen Gummistopfen gefunden worden sind, können merkwürdige Abweichungen entstehen<sup>7)</sup>; ebenso wenn in ein und demselben Laboratorium solche Bestimmungen nur gelegentlich gemacht werden oder mit verschiedenen Gummistopfen ausgeführt werden.

Es ist also zweckmäßig, bei der wechselnden Qualität der Gummistopfen eine solche Fehlerquelle ein für allemal aus der Welt zu schaffen. Dies gelingt leicht, wenn man bei Zusammenstellung der Apparatur Gummiteile gänzlich vermeidet. Es ist das wohl möglich, wenn man die Kühlung der Wasserdämpfe durch einen in den weiten Kolbenhals gehängten gläsernen Wasserkühler bewirkt. In der Achse des Kühlers befindet sich eine weite Glasröhre, durch welche sowohl die Rührachse hindurchgeht, als auch notwendige Zusätze wie Fehling'sche Lösung und anderes mehr durch einen Seitenarm eingegossen werden können<sup>8)</sup>. Hängt man den Kühler etwa mit Nickeldraht an einer Stativklammer auf, so können Rührer und Kühler dauernd unverrückbar montiert bleiben, während man nur den Kolben nach unten zu entfernen hat. Diese Anordnung hat den weiteren Vorteil, daß sehr gleichmäßige Rührung sogleich ohne jede Einstellung von Klammern usw. erzielt wird.

Bei der Bereitung der Seignettesalz- und Kupferlösung (Kupfervitriollösung: 138,56 g in 2 l, Seignettesalzlösung: 692 g und 200 g Ätznatron in 2 l) vermeidet man am besten jedes Filtrieren, läßt sich die Lösung durch Stchenlassen klären und gießt das Klare vorsichtig vom Bodensatz ab. Sind die Reagenzien so unrein, daß eine Filtration erforderlich wird, so sollte durch Glaswolle, nicht aber durch Filtrierpapier filtriert werden. Es hat sich herausgestellt, daß schon durch Filtration einer Seignettesalzlösung (ohne Alkali) durch Filtrierpapier unter Umständen die spätere fertige Fehling'sche Lösung beim Erhitzen eine schwarzbraune Trübung abscheidet. Absaugen durch einen Goochtiiegel ist auch nicht statthaft, da die Lösung mit dem zur Dichtung erforderlichen Gummiring in Berührung kommt, und die in Lösung gehenden Bestandteile des Gummis schwarzbraunfärbung der heißen Lösung hervorrufen können.

Fehling'sche Lösungen dürfen beim Erhitzen auf Drahtnetz über freier Flamme selbstverständlich nicht überhitzt werden. Sonst scheiden sich im Kolbeninnern am Rande über der siedenden Flüssigkeit schwarzbraune Kupferverbindungen ab,

die, meist sehr festhaftend, die Kupferzahl kaum beeinflussen. Durch Anwendung eines „Pilzbrenners“ oder durch Vermeidung unnötig großer Gasflammen läßt sich die Entstehung der braunen Ränder verhüten. Um jede vorzeitige Zersetzung der Flüssigkeit auszuschließen, empfiehlt es sich, die Baumwolle in das verfügbare Quantum siedenden Wassers zu geben, die Seignettesalzlösung und die Kupfersulfatlösung getrennt unterdessen zum Sieden zu erhitzen, die Kupferlösung dann in die Seignettelösung einzugießen und das Gemisch sofort in den Baumwolle und Wasser enthaltenden Kolben einfließen zu lassen. Verfährt man umgekehrt, gießt man etwa Seignettesalzlösung tropfenweise zu einer siedenden Kupfersulfatlösung, so kann das niedergeschlagene Kupferhydroxyd entwässert und als schwarzbraune Trübung ausgeschieden werden.

Ich habe anfangs als Volumen bei der Kochung 150–200 ccm vorgeschrieben. Ich finde es angenehmer und praktischer, ca. 300 ccm Wasser (abgesehen von 100 ccm Fehling'scher Lösung) zu verwenden. Eine Veränderung des Resultates ist durch Schwankungen der Wassermenge bisher nicht beobachtet worden. Auch, wie hier gleich bemerkt sei, scheint eine kleine Verlängerung der Kochdauer nicht schädlich zu sein. Jedenfalls wird man gut tun, Konzentration und Zeit einzuhalten, da ja immerhin einmal Materialien zur Untersuchung vorliegen könnten, die so reich an oxydierbarem Material, z. B. an Hydrocellulose sind, daß eine Viertelstunde Kochzeit zur Zerstörung zwar nicht ausreicht, aber immerhin der gefundene Wert im Anschluß an das schon vorhandene Zahlenmaterial betrachtet werden kann.

Zum Absaugen nach beendeter Kochung wird ein Doppelfilter der Marke Schleicher & Schüll Nr. 595 im Büchnertrichter verwendet<sup>9)</sup>. Diese Filter haben an und für sich eine sehr kleine Kupferzahl (0,87). Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß während der Filtrierdauer der kochenden Kupferlösung (ca. 5 Minuten) wägbare Mengen Kupferlösung von den Filtern nicht zurückgehalten werden. Dies gilt durchaus nicht von allen Marken Filtrierpapier, es gibt solche für Filtrierung feinkörniger Niederschläge, wie Bariumsulfat, die hohe Kupferzahlen (2,1) haben und auch merklich Kupfer zurückhalten<sup>9)</sup>. Man kann natürlich auch nach dem Vorgang von P i e s t Asbest zur Filtration nehmen, aber auch hier ist man nicht sicher, daß nicht Kupferlösung zurückgehalten wird<sup>10)</sup>; es kommt also auch beim Asbest auf die Sorte an.

Es ist früher beschrieben worden, wie man die

<sup>8)</sup> Die anfangs empfohlenen gehärteten Filter sind nicht praktisch weil sie Fehling'sche Lösung als Hydratkupfer zurückhalten.

<sup>9)</sup> So erklären sich wohl die Angaben von Pellet, daß von den Filtern 3–7 mg Kupfer beim Filtrieren einer Fehling'schen Lösung zurückgehalten werden, so daß man nach seiner Meinung ein Filter, das Fehling'sche Lösung passiert hat, überhaupt nicht mehr völlig auswaschen könne. Chem. Zentralbl. 1907, I, 71.

<sup>10)</sup> Man vergl. v. Lippmann, 3. Aufl., Chemie der Zuckerarten S. 595. 25 g Asbest sollen 15,5 mg Kupfer in einer in Wasser schwer löslichen Form aus kalter Fehling'scher Lösung aufnehmen.

<sup>7)</sup> Die Übereinstimmung war allerdings bisher in der Mehrzahl der Fälle befriedigend.

<sup>\*)</sup> Apparatur angefertigt von der Firma Ehrhardt & Metzger Nachf. in Darmstadt.

Kupferzahl in hydratisierten Cellulosen ermitteln muß, wie man eine Korrektur anzubringen hat für das von der hydratisierten Cellulose in Form einer blauen Kupferalkalicellulose festgehaltene Kupfer. Es wurde empfohlen, nach dem Kochen mit Fehling'scher Lösung nicht mit Salpetersäure, sondern mit Essigsäure das reduzierte und aufgesaugte Kupfer auszuziehen, nach dem Auswaschen in siedende Fehling'sche Lösung gleicher Konzentration einzulegen und mit dieser Lösung erkalten zu lassen. Nach dem Wegwaschen der überschüssigen Fehling'schen Lösung sollte dann mit Salpetersäure oder Essigsäure das aufgequollene Kupfer gelöst und für sich bestimmt werden, worauf dieser zweite Kupferwert vom ersten abgezogen, und so die „wahre“ Kupferzahl erhalten werden sollte.

Es hat sich herausgestellt, daß man das oft sehr langwierige Ausziehen des reduzierten Kupfers mit Essigsäure umgehen kann, wenn man in einer neuen Probe das Hydratkupfer bestimmt. Dies kann durch Einlegen in kalte Fehling'sche Lösung geschehen, in der man die Hydratcellulose etwa drei Stunden beläßt. Bei zu langem Verweilen, 4—5 Stunden, wird schon in der Kälte Kupfer abgeschieden. Die Werte nach beiden Methoden stimmen befriedigend überein.

Eine gewisse Menge „Hydratkupfer“ wird man übrigens in jeder Cellulose finden. Aus dem einfachen Grunde, weil beim Einlegen in die wenn auch nur schwache alkalische Fehling'sche Lösung eine gewisse „Mercerisation“ (Hübner und Pope) stattfindet, und die erst gebildete mercerisierte Cellulose nunmehr Kupfer festhält.

Für Verbandwatte ergab sich z. B. Hydratkupfer zu 0,23, daher „wahre“ Kupferzahl 0,3 an Stelle von der wirklich gefundenen ersten Zahl 0,53.

Bei Vergleichsanalysen an notorisch schwach oder nicht mercerisiertem Material wird man auf diese Hydratkupfermengen überhaupt keine Rücksicht zu nehmen brauchen.

Bei hydratisierten Cellulosen, insbesondere bei „Hydrolysiszahlbestimmungen“ wurde beobachtet, daß nach dem Entfernen des reduzierten Kupfers mit Salpetersäure und gehörigem Auswaschen<sup>11)</sup> noch Kupfer in der Cellulose zurückbleiben kann, wie sich durch Übergießen mit Ammoniak erkennen läßt. Wird aber nach der Ammoniakzugabe wieder mit Salpetersäure übersättigt, so geht alles Kupfer leicht in die Lösung über. Man digeriert also zweckmäßig jede von der Kupferlösung durch Absaugung befreite Cellulose in der Schale mit etwas Ammoniak und überzeugt sich, daß sie dabei farblos bleibt. Färbt sie sich blau, so gibt man nach etwa 5—10 Minuten Salpetersäure hinzu und erreicht nunmehr rasch und vollständig die Entfernung aller, auch der letzten, Kupferspuren, wovon man sich durch die Ferrocyankaliumprobe überzeugen kann. Um diese auch bei Gegenwart von Mineralsäure empfindlich zu erhalten, empfiehlt es sich, eine aus Ferrocyankalium und Natriumacetat gemischte Lösung auf das ausgewaschene Material aufzutropfen. Erhält man keine Braunfärbung, so ist alles Kupfer entfernt.

Bei der Elektrolyse der Kupferlösungen be-

reitet zuweilen der Gehalt der sauren Flüssigkeit an Cellulosezersetzungsprodukten Schwierigkeiten. Das Kupfer scheidet sich schwarzbraun aus und beim Wiederlösen in Salpetersäure bleiben zahlreiche schwarze (Kohle?) Partikel zurück. Wird nochmals elektrolysiert, so stimmen jedoch die Kupferwerte sehr scharf bis auf wenige Zehntel Milligramm überein. Es ist also diese dunkle Ausscheidung mehr ein Schönheitsfehler. Da er jedoch bei manchen Cellulosen so stark auftritt, um eine Quelle dauernder Beunruhigung zu bilden, kann man ihn verhüten durch Absaugen der auf dem Wasserbade eingetrockneten Kupferlösung mit rauchender Salpetersäure.

Bei der Elektrolyse hält man die Flüssigkeit sauer durch Zugabe von einigen Tropfen konz. Salpetersäure nach einer Elektrolysiertdauer von ca. 25 Minuten. Zweckmäßig ist auch Zugabe von 1—2 ccm Schwefelsäure (1:10) bei Beginn der Elektrolyse. Alle diese Maßregeln tragen wesentlich zur Abscheidung blanker sehr festhaftender Kupferniederschläge bei. Die Prüfung auf Beendigung der Kupferabscheidung wird bei einer Probe von 1 ccm etwa durch Zugabe von Ferrocyankalium- und Natriumacetat-Lösung vorgenommen. Stellt man bei der Probenahme das Rührwerk ab, so werden die oberen Partien des Kupferniederschlags von Flüssigkeit entblößt und laufen schwarzbraun an. Dies läßt sich vermeiden, wenn man von der Probenahme etwas Wasser aufgießt, so daß auch beim Stillstehen des Rührers die Kupferhaut völlig von Flüssigkeit bedeckt bleibt.

Für normale Cellulosematerialien gestaltet sich unter Berücksichtigung der vorstehenden Angaben die Ausführung einer Kupferzahlbestimmung wie folgt: Etwa 3 g Baumwolle, fein zerschnittenes Gewebe, Garn, zerzupftes Papier, geraspelte Zellstoffpappen u. dgl. werden lufttrocken genau abgewogen und in einen sehr weithalsigen 1,5-Literkolben eingebracht, mit 300 ccm siedendem, destilliertem Wasser übergossen. Der Kolben wird von unten über den Glaskühler mit Innenrohr und Rührachse geschoben und auf großem Drahtnetz mit Pilzbrenner zu vollem Sieden unter mäßiger Rührung erhitzt. Unterdessen hat man 50 ccm alkalische Seignettesalzlösung zum Sieden erhitzt, in diese eine ebenfalls siedende (50 ccm) Kupferlösung eingegossen und das Gemisch durch Tropftrichter in den Seitenarm des erwähnten Innenrohres zum siedenden Kolbeninhalt gegeben. Von dem Moment, in dem nach Zufluß der Fehling'schen Lösung wieder volles Sieden erreicht ist, wird eine Viertelstunde lang gekocht. Hierauf wird der Kolben vom Kühler und Rührwerk getrennt. Der Inhalt wird durch einen auf Saugflasche befindlichen Büchnertrichter mit doppelter Filterscheibe Schleicher und Schüll (Nr. 595, 7 cm Durchmesser) abgesaugt; die Fasermasse auf dem Filter bzw. noch im Kolben, so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat kupferfrei (Ferrocyankaliumprobe) ist. Die Fasermasse auf dem Filter samt Filterscheiben wird nunmehr in einer Porzellanschale mit heißem Wasser überdeckt, 15 ccm verd. Salpetersäure (6,5%) hinzugegeben und auf dem Wasserbade digeriert, jedoch nur solange, bis alles Kupfer bzw. Kupferoxydul- oder -oxyd gelöst ist, was durch häufiges Umrühren bei teil-

<sup>11)</sup> Selbst stundenlanges Digerieren mit Säure ändert daran nichts.

weisem Herausragen der Fasermassen aus der Flüssigkeit beschleunigt werden kann. Nun wird heiß durch Filterscheibe im Büchnertrichter abgesaugt und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Dann wird Ammoniak auf das Filter getropft oder die Fasermasse in die Schale zurückgebracht, mit Ammoniak übergossen und nach einigen Minuten mit Salpetersäure angesäuert und wieder mit heißem Wasser nachgewaschen bis die Fasermasse, mit Ferrocyankalium und Natriumacetat betopft, farblos bleibt. Die sauren Filtrate werden eingedunstet, bis ihr Volumen die Unterbringung in der zur Elektrolyse bestimmten Platinschale gestattet. Man fügt noch 1–2 ccm Schwefelsäure 1 : 10 hinzu und elektrolysiert mit 2 Amp. 20–45 Minuten bei schneller Anodenrührung. Nachdem die Ferrocyankaliumprobe (Natriumacetat) Kupferfreiheit der Lösung anzeigt, wird unter andauerndem Stromdurchgang ausgewaschen, bis auf dem Ampèremeter der Zeiger auf Null gesunken ist, und der sehr empfehlenswerte Glühlampenwiderstand kein Licht mehr zeigt. Die Schale wird mit destilliertem Wasser gespült, mit Alkohol und Äther nachgewaschen und (stets bei gleicher Temperatur) getrocknet. Arbeitsdauer 2½ Stunden, Zeitdauer je nach dem Volumen der zu verdampfenden Flüssigkeit etwa 5 Stunden.

Handelt es sich um die Kupferzahlbestimmung bei Zellstoffen, ferner bei schleimigen und kolloiden Cellulosen, etwa um Pergament, Amyloid, Guignet-cellulose, um verseifte Acetatester u. dgl., so bereitet das Abfiltrieren der überschüssigen Fehling'schen Lösung große Schwierigkeit, auch gehen Kupferpartikel durchs Filter. Diese Mißstände kann man aber leicht beseitigen durch Zugabe von gereinigter<sup>12)</sup> Kieselgur und kräftigem Durchschütteln. Alle schleimigen Niederschläge filtrieren nunmehr glatt in sehr kurzer Zeit und Kupferpartikel. Beim Filtrieren muß man vor allen Dingen darauf achten, daß die schleimige Cellulose noch durchtränkt mit fast siedender alkalischer Kupferlösung nicht mit der Luft in Berührung kommt. Oxydation und punktförmige Abscheidung neuer Kupfermengen ist die Folge. Man muß also den Saugtrichter gefüllt halten und darf nicht trocken saugen, solange noch unverdünnte Kupferlösung abzusaugen ist.

Das Gemisch von Kieselgur<sup>13)</sup>, Cellulose und Kupfer wird nach dem Auswaschen genau nach Vorschrift mit Säure ausgezogen. Elektrolysiert man die eingesaugte saure Flüssigkeit ohne weiteres, so kann es vorkommen, daß gelöste organische Substanz sich dem Kupferniederschlag in der Schale beimischt, so daß zu hohe Kupferwerte erhalten werden könnten. Völlig umgehen läßt sich der Übelstand, wenn man die saure Lösung zur Trockne bringt und auf einem Sandbade in der Schale, überdeckt mit gut anschließendem Trichter bis zum

Schwarzwerden des Kupfersalzes erhitzt. Nimmt man nunmehr mit Säure auf, d. h. spült den Trichter mit 3–4 ccm konz. Salpetersäure aus und spült mit warmem Wasser nach, so geht alles Kupfer in Lösung, zurückbleiben nur einige wenige rostbraune Cellulosepartikel (frei von Eisen), deren Abfiltrieren überflüssig ist, da sie keinerlei Neigung zum Absetzen in der Platinschale zeigen.

Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln gelingt die Bestimmung der Kupferzahl selbst bei völlig kolloiden Cellulosen, wie Guignets cellulose soluble, ganz glatt.

Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

[A. 68.]

## Neue Farbstoffe und Musterkarten.

Von P. KRAIS, Tübingen.

(Eingeg. 23./4. 1919.)

Im ersten Vierteljahre 1910 ist folgendes eingelaufen:

### Badische Anilin- und Sodafabrik.

Kryogenrotbraun R und Kryogenviolett 3R, zwei neue Schwefelfarbstoffe, die sich durch Ausgiebigkeit auszeichnen und die bekannten Echtheitseigenschaften dieser Farbstoffklasse besitzen.

Buntätze auf Indigo mit Rongalit C und Ätzsatz O und W (letztere werden jetzt mit Leukotrop O und Leukotrop W bezeichnet). Ein sehr interessantes Verfahren, durch das die dunkelsten Indigotöne mit Rongalit (also ohne Faserschwächung, wie sie bei den Chloratätzen unvermeidlich ist) weiß, bzw. Orange geätzt werden können. Die Resultate sind vorzüglich, und das Verfahren ist keineswegs komplizierter als das der Oxydationsätze.

Brillantindigo B.A.S.F./Teig; die Marken B, BB, 4B, G und 4G werden in drei Musterkarten vorgeführt, und zwar auf Baumwollgarn, auf Stückware und im Baumwolldruck, nach dem Rongalit-Sodaverfahren gedruckt. Die Färbungen sind reibechter als solche mit gewöhnlichem Indigo, sie zeigen große Klarheit der Nuance, und insbesondere die Marken G und 4G behalten ihren klaren grünstichigen Ton auch bei künstlichem Licht.

### Leopold Cassella & Co.<sup>1)</sup>

Diaminechtscharlach GFF, 4BFS, 5BFF und 7BFF werden in einer Musterkarte auf Baumwolle (Garn, Stück und lose Faser) Kunstseide, Halbleinen und Halbwolle vorgeführt.

Indocarbon S und SF sind zwei neue schwarze Farbstoffe für Baumwolle, die einer neuen Farbstoffklasse entstammend, in ihren färbereischen Eigenschaften sowohl mit den Küpen als mit den Schwefelfarben Ähnlichkeit zeigen. Sie bieten insbesondere durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Säure und Wärme gewisse Vorteile vor den Schwefelfarben. Sie lassen sich mit Bichromat

<sup>12)</sup> Gesiebte Kieselgur wurde mit Fehling'scher Lösung gekocht, dann mit Salpetersäure erschöpfend ausgewaschen und auf völlige Kupferfreiheit geprüft.

<sup>13)</sup> Kieselgur ist, wie schon erwähnt, auch sehr nützlich, um feinste Kupferoxydpartikel zurückzuhalten, z. B. bei der Bestimmung von Zucker in Lösungen, wofür auch die „Kupferzahl“-methode sehr empfohlen werden kann.

<sup>1)</sup> Das hier Besprochene stammt teilweise aus dem Jahr 1909 und ist mir versehentlich erst jetzt zugegangen. P. K.