

Neue Diastasepräparate und ihre Bedeutung für die Textilindustrie.

Von Dr. GIOVANNI TAGLIANI.

(Eing. 21. 1. 1921.)

Bevor die vegetabilischen und tierischen Fasern bei den verschiedenen Operationen ihre Vollendung als veredeltes Gewebe und als Handelsware erlangen, sind mechanische und chemische Hilfsmittel erforderlich, welche bestimmte Zwecke verfolgen und ihre Wirkung, oft ohne sichtbare Spuren zu hinterlassen, ausüben.

Betrachtet man die transitorischen Zwischenoperationen der komplexen Gewebeerarbeitung (Schlichten der Kettenfäden für die Zwecke der Weberei, Entschlichtung¹⁾ der fertigen Rohgewebe als Vorbehandlung zur Kochoperation, Verdicken gewisser Lösungen für Druckereizwecke, Appretieren und Ausrüsten des fertigen Gewebes als letzte Veredlungsoperation), dann erklärt man sich auch leichter die Wahl und den eigentlichen Zweck eines gegebenen Hilfsmittels. Jede Literaturstelle über Bleiche, Druckerei und Appretur erläutert eingehend vorübergehende Prozesse des Verarbeitungsstadiums der Gewebe und gibt darunter auch reichliche Angaben über Gärungsvorgänge, die heute in der Textilindustrie üblich sind.

Über den genauen Zersetzungsmechanismus und die mechanische Wirkungsweise, welche im allgemeinen die vielfältigen enzymatischen Prozesse ausüben, ist man noch im Unklaren. Die aufgestellten Theorien, selbst die mikrobischen, lassen nur erkennen, daß die meisten Mikroorganismen und darunter die Fermente vollständige Veränderungen der Körper, auf welche sie einwirken, verursachen können, und daß solche Zersetzungen gewisse Analogien mit den Kontaktvorgängen der sauren Katalysatoren aufweisen.²⁾

Die Fermente, diese lebenden Zellen, von lebensfähigen Substanzen herrührend, können gewisse Körper einer gegebenen Konstitution angreifen und abbauen, ohne daß sie selbst eine merkliche Veränderung erleiden; sie üben sogar in minimalen Mengen auf bedeutend größere Quantitäten pflanzlicher und tierischer Produkte die weitgehendsten, tiefgreifendsten spezifischen Zersetzungen aus.

Diese Zellen, welche in trockenem Zustande meistens, selbst bei 100° C nicht wesentlich an Wirkung einbüßen, können in flüssiger Form und in stark verdünnter Lösung bei gegebenen Temperaturverhältnissen mehr oder weniger, ja sogar gänzlich ihre Wirkung verlieren. In Anwesenheit gewisser chemischer Agentien, organischer Lösungsmittel und durch mechanische Einwirkung von hohem Druck (Autolyse, Koagulation) büßen die Fermente an Wirkung ebenfalls ein und verlieren ihre Lebensfähigkeit, wogegen in Anwesenheit anderer chemischer Agentien die Zersetzungsfähigkeit dieser Fermente zweckmäßig aktiviert und unterstützt wird. Die biokatalysatorische Wirkung bei der Zersetzung der Kohlenhydrate, der Fette, der proteinischen Substanzen, die hydrolytische Wirkung der Festerifizierung und die noch weitgehenderen Umsetzungen der Kohlenhydrate und der Pflanzen- und tierischen Albuminoide beweisen die große Bedeutung der verschiedenen Fermente.³⁾ In der Textilpraxis ist die Verwendung der Fermente nichts Neues. Die mikrobiologische Gärung beim Röstprozeß (Rouissage) der Leinen- und Hanffaser, die alte Hefegärung beim Vorbereiten roher Baumwollgewebe für die darauffolgenden Bäuchoperationen, die rasche Auflösung der Schlichte (Deparamentage), vorerst durch einfache Malzauszüge und später durch wirksamere Diastasepräparate, haben den Weg für die verschiedensten Anwendungen der gärungserregenden Fermente in der gesamten Textilindustrie angedeutet.

Wir kennen heute viele solcher diastasehaltiger Produkte, welche unter den verschiedensten Namen in den Handel kommen, vor allem das bekannte Diastafor-Diamalt, Orzil, Maltine, Unomalt, Multomalt,

¹⁾ Die Entschlichtung, welche auch kontinuierlich gleich nach dem Sengen vorgenommen werden kann, ist eine der üblichsten Operationen, die nur selten beiseitegelassen wird. (G. Tagliani u. W. Krostewitz, Vorbeurteilungsoperationen beim Bleichen baumwollener Gewebe. *Lehne's Färb.-Zeitg.* 1912, H. 62).

²⁾ Es ist bewiesen, daß die Enzyme der Malzdiastase, welche an die lebende Zelle und an die Entwicklung der Mikroorganismen förmlich gebunden sind, vorzugsweise chemische Wirkungen ausüben, wenn sie auch nie in chemischer Verbindung mit dem Substrat und mit den Zwischenprodukten des hydrolytischen Verfahrens nachgewiesen werden konnten. Man findet sie sogar quantitativ unverändert im Endpunkt der Katalyse. (Meyer, Die Lehre von den chem. Fermenten; Lintner, J. pr. Ch. (2) XXXVI; Moritz und Glendinning, *Journ. Chem. Soc.* 1892, 688; Efront, Über Amylase (Diastase I); Über Inaktivität der Diastase. *Philoch. Arch. fisiol.* II, 1).

³⁾ Man braucht nur an die verflüssigende Wirkung der diastatischen Enzyme auf das aufgequollene und verkleisterte Stärkekorn, an das auflösende Vermögen des Pepsins auf die Eiweißstoffe, ferner an die Wirkung des Emulsins auf das Amygdalin und an die des Invertins auf den Zucker usw. hinzudeuten.

Zellomaltin, Backros liquefier, Glicorzo, Syrop de malt, Brimal, Polyval, Diastol, Polygen, sowie die im Handel irrtümlich sogenannten Produkte „Dextrose“ und „Reine Diastase“ usw. Es handelt sich bei allen diesen Produkten entweder um fein gemahlene, keimende Gersten oder Malzauszüge verschiedener Konzentration, deren amylolytische Wirkung oft infolge vorzeitig eingetretener Zersetzung geschwächt ist.⁴⁾

Die Tatsache, daß man durch die haltbareren, an Enzymen reichen Auszüge zu einer Auflösung des aufgequollenen Stärkesubstrats bei 60—70° C gelangen kann, ist von großer Wichtigkeit. Bei anhaltender Wirkung schreitet diese Veränderung des Stärkeklisters noch weiter, d. h. mit dem andauernden Abbau geht gleichzeitig die für Textilzwecke nicht immer erwünschte oder angezeigte Bildung von Maltose und Glykose vor sich. Wo gemischte Verdickungen (aus verschiedenen Stärkesorten und Schleimschubstanzen) in Anwendung kommen, wirken die Diastasepräparate nur auf einige der Komponenten auflösend, so daß der ganze Komplex durch eine entsprechende Auflockerung keinen weiteren verdickenden Halt bietet und sich leicht ablöst. Diese Beobachtungen, welche in einer ausführlichen Arbeit eingehend beschrieben wurden, bedürfen hier keiner weiteren Erörterung.⁵⁾

Die Einführung der konzentrierten Diastasepräparate mit determinierten löslichen Enzymen, welche in gegebenem Medium und gegebenen Temperaturgrenzen sich wirksam zeigen, gab den Ansporn, die biologischen Katalysatoren und hauptsächlich die tierischen Fermente näher zu prüfen und für Textilzwecke zu verwenden.⁶⁾ da solche auch bei verhältnismäßig niedrigeren Temperaturen auf verschiedene Stärkesorten wirken können. Die Verwendung der tierischen Fermente war in der Textilindustrie bis vor wenigen Jahren noch nicht praktisch eingeführt; es kamen zwar versuchsweise⁷⁾ ähnliche Präparate zum Vorschein, doch beobachtete man an einigen von ihnen eine rasche Zersetzung bei Verdünnung mit großen Wassermengen. Soviel bekannt ist, konnten die Schwierigkeiten, diesem Mangel praktisch abzuwehren, nicht zur Zufriedenheit behoben werden, und es ist möglich, daß aus diesem Grunde diese Präparate keine geeignete und genügende Verwendung fanden.

Es ist nun der Schweizerische Ferment A.-G.⁸⁾ unter anderem gelungen, nach eingehenden Versuchen und Beobachtungen einige Diastasepräparate mit genau eingestellten Mengen von tierischer Amylase herzustellen, bei welchen einige unerwünschte Nebenwirkungen während dem enzymatischen Prozeß nicht auftreten. Diese Präparate sind von sehr hoher Wirkung und überschreiten bei weitem die früher bekannten Malzauszüge.

Die Schweizerische Ferment A.-G., welche schon durch ihre Diastasepräparate

Ferment D (flüssig)

Ferment A (Pulver)

bekannt war, führt heute im Handel für Textilzwecke auch das

Fermasol DS

und

Fermasol DB, beide in fester Form.

Die Wirkung dieser Präparate ist verschieden: 1. Ferment D verhält sich ungefähr wie die hochkonzentrierten Malzauszüge anderen Ursprungs. 2. Ferment A verhält sich wie D, doch nahezu ohne Verzuckerung des Stärkeklisters zu verursachen. 3. Fermasol DS und Fermasol DB sind reich an tierischer Amylase, erreichen die höchsten Aufschließungen des Stärkeklisters⁹⁾ und deuten auch auf geringere Verzuckerung der gelösten Stärke hin.

Fermasol DS und DB sind folglich von sehr großer Bedeutung, denn durch die Verwendung von solchen Präparaten, die tierische Amylase enthalten, gelangt man beim Abbauprozess leicht zu verflüssigten, nahezu wässrigen Produkten, welchen gewisse Übel nicht anhaften.

⁴⁾ Folgende alte Kontroll- und Vergleichsversuche aus der Praxis können als Beispiel dienen: Wo für die Auflösung von 100 g Kartoffelstärke (in 400 ccm Wasser bei 70° C verkleistert) 1,75—2 g Diastafor genügten, waren 2,275 g der sog. Reinen Diastase, 2,9 g Orzil, 17,5 g und mehr Zellomaltin erforderlich. Letzteres Produkt ging bei Sommertemperaturen in wenigen Wochen in Zersetzung über, wodurch jede enzymatische Wirkung in kurzer Zeit verloren war.

⁵⁾ Giulio und Giovanni Tagliani, Zersetzung und Auflösung von Schlichten und Verdickungen. Wien 1907. Verlag J. Roller & Co., Paris 1907, Bibliothèque de la Rev. d. Mat. Colorantes.

⁶⁾ Das Ptyalin der Speicheldrüsen, die Fermente des Magensaftes usw., die je nach Wahl in neutralen, schwach sauren oder schwach alkalischen und hauptsächlich in schwach sauren Medien hohe Mengen roher und aufgequollener Stärkesorten gründlich auflösen, sind unter anderem auch imstande, pflanzliche und tierische Eiweißstoffe zu zersetzen. Die proteolytische Wirkung des Labs übertrefft z. B. bei weitem die der andern Fermente.

⁷⁾ Pandiastase, Pandiastase conc., Demidon usw.

⁸⁾ Franz Pat. 510121, 30. Juni 1919.

⁹⁾ Kontrollierte Versuche mit technischer tierischer Amylase haben in raschster Weise die Zersetzung von 25 000—30 000 mal soviel verkleisteter Stärke ermöglicht.

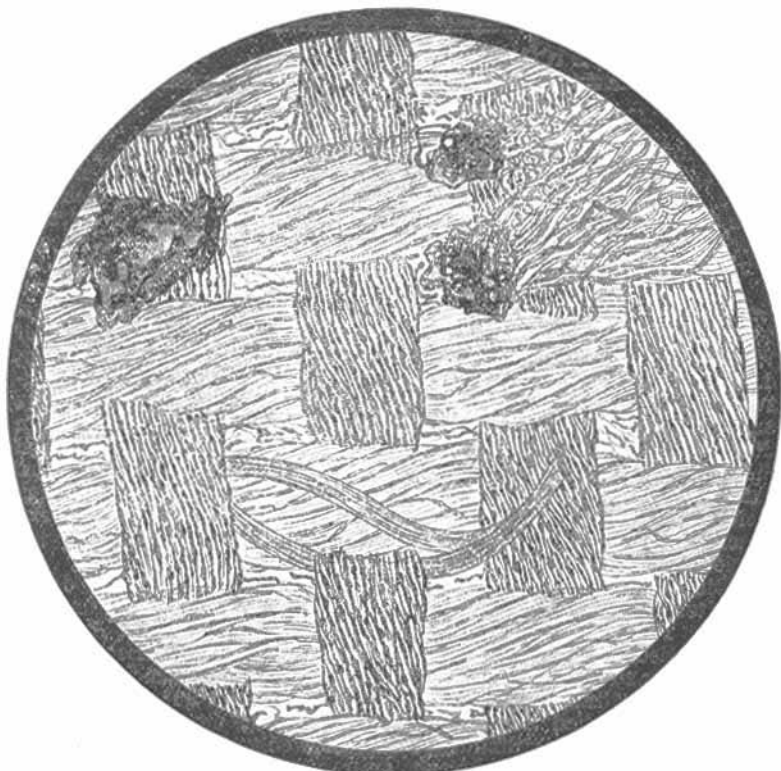


Fig. 1. Rohgewebe.

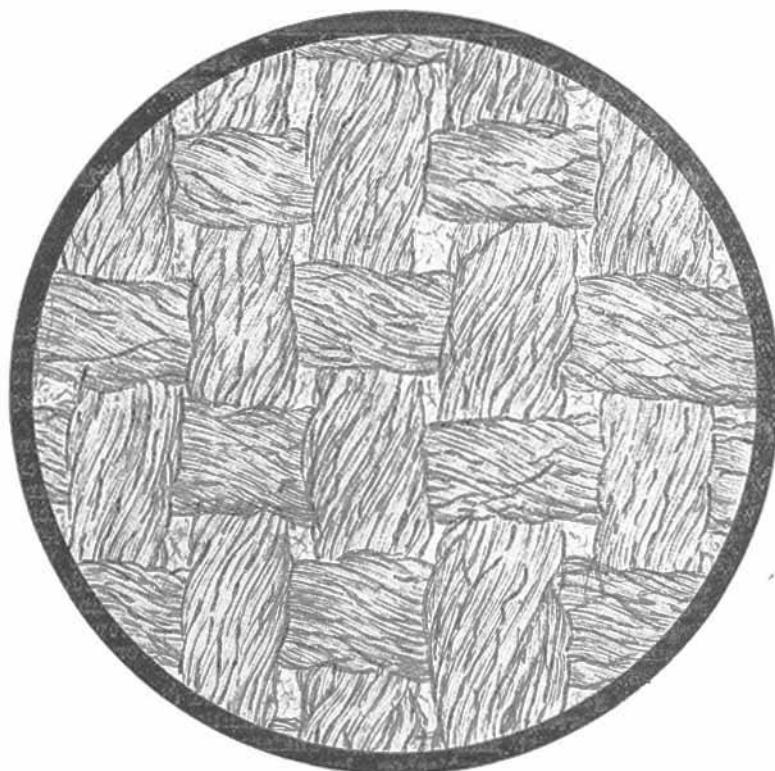


Fig. 2. Rohgewebe nach der Fermasolnachbehandlung.

Es sei unter anderem bemerkt, 1. daß Fermasol DS und DB,¹⁰⁾ welche in Wasser aufgelöst beinahe farblos sind, auch die aufgeschlossenen Stärkekleister ungefärbt lassen, 2. daß die durch Fermasol DS und DB erhaltenen Stärkelösungen mit Zusätzen schwach alkalischer Seifenlösungen nicht so leicht gilben, 3. daß die auflösende Zersetzungsgeschwindigkeit von Fermasol DS und DB eine auffallend rasche ist, und daß sie auch bei etwas niedrigeren Temperaturen erfolgen kann.

Durch die Natur der beigegebenen Mengen tierischer Enzyme zu Fermasol DS und DB, welche an und für sich sehr lange haltbar sind, tritt die höchstmögliche Auflösung der Stärkekleister ein, vorausgesetzt, daß hierzu noch geringe Mengen Chloride beigegeben werden, welche gleich wie im tierischen Organismus, als Erreger, aktivierend wirken und außerdem einen Schutz der Amylase gegen die bei den textiltechnischen Operationen herrschenden höheren Temperaturen (60° C) ausüben.¹¹⁾ Die Menge der Chloride, vorzugsweise Kochsalz, weil leichter zu verschaffen und weil billiger, schwankt im Verhältnis zu dem Wasserquantum und der aufzuschließenden Stärkemenge, und die praktischen Versuche haben ergeben, daß meistens auch 0,5–2,5 g reichlich genügen können, um 100 g Stärke aufzulösen. Durch eine praktische Beurteilung des Überganges des dicken Stärkekleisters zu einer leicht rührbaren Masse (Aufschließung der Stärke) bis zu der mehr oder weniger wässrig aussehenden Flüssigkeit (vollständige Zersetzung und Lösung) kann

¹⁰⁾ Das Ferment DB, mit lauem Wasser (25–30°) gemischt muß nachher gesiebt werden, um es von den unlöslichen Begleitkörpern zu befreien.

¹¹⁾ Sollten diese Chloride aus fiskalischen Gründen durch geringe Hypochlorit- und Kalkmilchmengen denaturiert worden sein, so darf dies keinen Anlaß zu Bedenken geben, erstens, weil schon die Chloride selbst in minimalen Quantitäten verlangt werden und zweitens, weil die zu Denaturierungszwecken verwendeten geringen Hypochloritlösungen sich langsam zu Chloriden zersetzen.

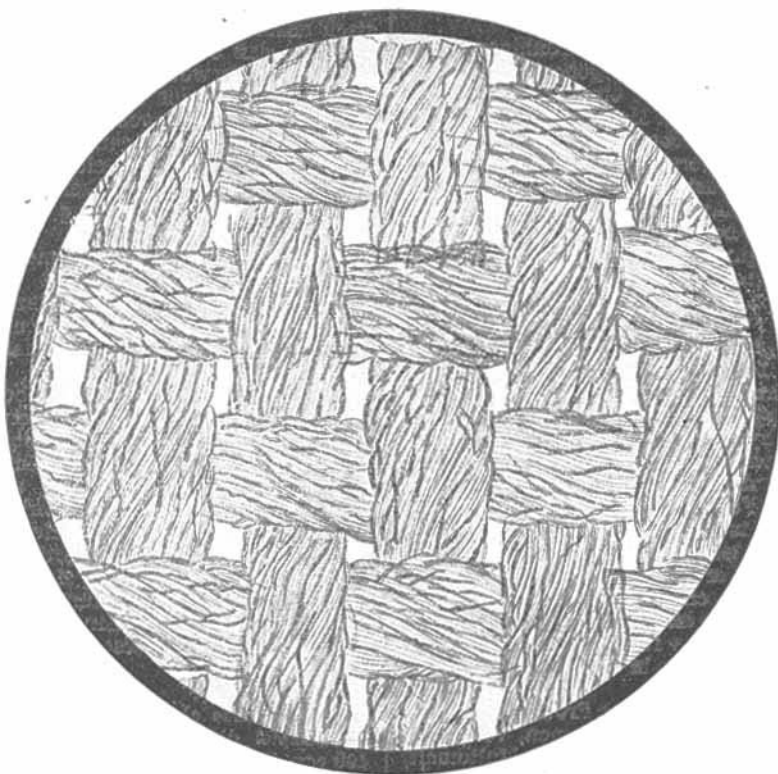


Fig. 3. Rohgewebe nach einer Gassengoperation, Fermasolnachbehandlung und Wasserbäuchekochung.

man die erforderliche Zeit der Zersetzungsgeschwindigkeit und die nötige Menge des zu verwendenden Präparates berechnen. Durch Abkühlen der erhaltenen Flüssigkeiten in langen Meßgläsern und durch Absetzenlassen der unaufgeschlossenen Stärketeile in der erhaltenen Flüssigkeit, lassen sich auch praktisch die Wirkungen der einzelnen Präparate beurteilen und ermitteln.

Auch die genaue Prüfung der Gewebe nach erfolgter Wirkung der Fermente und nach Auswaschen in Wasser, durch Eintauchen derselben in eine geeignete Jodlösung und ebenso die vergleichende mikroskopische Untersuchung, können dem Textilchemiker dienlich sein.¹²⁾ Dies vorausgesetzt, betrachten wir, wo Fermasol DS und DB am zweckmäßigsten in Anwendung kommen:

1. Bei der Bereitung von stärkehaltigen Schichten, wobei die meisten Stärkesorten zu Lösungen übergehen. Da sie bei zweckentsprechender Bereitung geringere Maltosemengen geben, behalten die geschichteten Garne beim Verweben der Kettenfäden mit den Schlußfäden einen anhaltenden Feuchtigkeitsgrad.

2. Bei der Entschlichtung der Rohgewebe als Vorbehandlung der Kochoperationen. Die

ausgesprochen rasche Entschlichtung durch das Fermasol DS und hauptsächlich durch das Fermasol DB wird von andern Mitteln kaum erreicht; durch diese Behandlung wird die Baumwolle in keiner Weise angegriffen oder abgeschwächt. Sie ist auch wirksamer als die Entschlichtung mit anderen bekannten Diastasepräparaten und bräunt noch gilbt die Ware.¹³⁾

¹²⁾ Für die Versuche wurden zweckmäßig Stärkekleister aus 100 Kartoffelstärke in 1000 Wasser bereitet und Lösungen von Malzextrakten oder Fermenten 1:100 verwendet. Praktisch können die Verhältnisse der Stärkemengen zu dem Wasser auch anders sein, z. B. bei Appreturen 100 Stärke auf 500 Wasser. Diese Änderungen verlangen in gegebenen Fällen auch eine entsprechende Korrektur der Ferment- und der Chloridmengen.

¹³⁾ Die Ware wird dadurch besser für den Bäuchprozeß (Auskochung mit

3. Sie können für das rasche Entfernen der großen Verdickungsmassen von den Gewebeunterlagen (souspièces) dienen und zwar bei höchster Schonung des Gewebes selbst, welches nach dem Trocknen nicht im geringsten hart erscheint.

4. Sie können in einigen Fällen für die Bereitung von gewissen dickflüssigen, dextrinartigen Stärkeverdickungen in der Druckerei Verwendung finden.

5. Sie können für die Bereitung jeder Stärkeappretur von flüssiger Beschaffenheit in Anwendung treten. Dunkel gefärbte Ware wird nie durch solche Appretur verschleiert, da die Stärke im höchsten Grade

gelöst und ungefärbt ist. Die durch Ferasol DS und DB hergestellten Appreturen gäßen beim Verkochen und in Anwesenheit verdünnter Seifenmengen in keiner Weise.

6. Sie können, gleich ähnlichen Produkten, für die Bereitung von ausgesprochenen durchsichtigen wässerigen Stärkelösungen mit reduzierenden Eigenschaften bei verschiedenen Verwendungsgebieten der Färberei und der Druckerei Verwendung finden.

7. Sie können schließlich für rasche kalte Bleichprozesse als zweckentsprechende Voroperation dienen.¹⁴⁾

Aufschließung und Auflösungsvermögen einiger diastasischen Handelsprodukte.

(1 g diastasisches Präparat in der 100fachen Menge Wasser aufgelöst.)

1. Malzpräparat flüssig fremder Herkunft (jede 10 ccm = 0,1 g Malzpräp. flüss.).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Kartoffelstärke g	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	Nach 7 Min. fängt die Aufschließung an und ist nahezu gleichmäßig nach 15 Min., ohne jedoch eine richtige Lösung zu erhalten. Ein Zusatz von weiteren 5 ccm Malzpräp. 1:100 beschleunigt kaum die Reaktion. Eine Auflösung ist nur bis Nr. 4 ersichtlich.
Wasser zu Kleister verkocht bei 60—65° C g	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	
Wäss. Lös. 1:100 d. Malzpräpar. flüssig . ccm	10	10	10	10*	10	10	10	10	10	10	10	

2. Malzpräparat flüssig fremder Herkunft.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Kartoffelstärke g	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	Nach 2 Min. fängt die gleichmäßig nacheinanderfolgende Aufschließung an, nach 15 Min. sind fast alle aufgeschlossenen Kleister aufgelöst. Nr. 11 ist auch nach 30 Min. trüb und nicht ganz flüssig. Dieses Malzpräparat übertrifft das erste.
Wasser zu Kleister verkocht bei 60—65° C g	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	
Wäss. Lös. 1:100 d. Malzpräpar. flüssig . ccm	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10*	10	

3. Ferment A (Pulver).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Kartoffelstärke g	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	Die Resultate sind besser wie die Versuche der Gruppe Nr. 1. Die auflösende Wirkung ist nur durch ein Zusatz von weiteren 2½ ccm Ferment A vollständig. — NB. Mit Ferment A erhält man fast keine verzuckerte Stärke.
Wasser zu Kleister verkocht bei 60—65° C g	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	
Wäss. Lös. 1:100 d. Ferment A ccm	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10*	

4. Ferment D (Malzpräp. flüssig).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Kartoffelstärke g	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	Nach 5 Min. beginnt die Aufschließung und nach 15 Min. ist die Lösung vollständig; nach 20 Min. ist sie wässrig. Ferment D übertrifft in verflüssigender Wirkung Nr. 1, Nr. 2 und Nr. 3.
Wasser zu Kleister verkocht bei 60—65° C g	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	
Wäss. Lös. 1:100 des Ferment D . . . ccm	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10*	

5. Ferasol DS (festes Produkt).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Kartoffelstärke g	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	In der 1. Min. sind 1—6 aufgeschlossen und rasch gelöst, in folgenden 3 Min. 7—11 aufgeschlossen und in der 5. Min. aufgelöst. — Es ist anzunehmen, daß Ferasol DS in einem verhältnismäßig kurzen Zeitraum (event. 10—15 Min.) höhere Mengen Stärke auflösen kann.
Wasser zu Kleister verkocht bei 60—65° C g	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	
Chlornatrium g	1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2	
Wäss. Lös. 1:100 des Ferasol DS . . . ccm	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	

Lauge) vorbereitet, da hierdurch die lösende und verseifende Wirkung der Alkalien erleichtert wird. Diese Vorbehandlung gestattet auch eine Ersparnis an Alkali, da man mit schwächeren Laugen bücken kann. Vgl. G. und G. Tagliani, Zerset. u. Auflösung von Schlichten. Wien 1907, S. 18.

¹⁴⁾ Die Wirkung geht so weit, daß man auch durch Diastasepräparate die färbenden Pektinstoffe der Baumwolle entfernen kann, so daß eine weißere Faser erzielt wird. Tagliani, G. und G. — Zerset. und Auflösung von Schlichten und Verdick. Wien 1907, S. 53 in Zeitschrift f. T. J. 1906. J. 1906, 13, 241. — Bourquelot et Herisséy C. R. Acad. de Paris CXXVII, 191.

NB. Für die Stärkeermittlung wurden die verschiedenen Gewebestücke in einer Lösung von 0,5 g metallisches Jod, 1 g Jodkali-Merck und zirka 100 g Äthylalkohol 50% und einigen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure getränkt.

Diese Lösung reagiert sehr rasch und genügt eine Minute, um die Stärke der geschichteten Garne stark dunkel anzufärben (Fig. 1). Die mit Ferasol behandelten Gewebe (Fig. 2 und Fig. 3) ergaben mit derselben Lösung ein negatives Resultat, was auf die Abwesenheit jeder Spur von Stärke schließen läßt.

Für die Herstellung der Mikrographien wurden die einzelnen Gewebestücke nach der Jod-Jodkaliumbehandlung rasch in Alkohol 50% und in

destilliertem Wasser gewaschen und nachher zwischen Objektträger und Deckglas in eine stark lichtbrechende Flüssigkeit (Faurelösung) eingebettet.

Die drei Mikrographien wurden von Herrn Prof. Dr. Giulio Tagliani der K. Universität Neapel unter Benutzung von Zeißschen Präzisionsmikroskop 2 Ocul und Zeichenprisma hergestellt.

Chem. Literatur zu Textil und Färberei. Depierre, Bull. Soc. ind. de Rouen 1884. — Scheurer, Revue Générale des Mat. Colorantes 1905. — Tagliani, G. u. G., Zersetzung und Auflösung von Schlichten und Verdickung durch Diastase, Zeitschrift f. F. Ind. 1916. 13. 241. — Kraus, P., Versuche mit Diastase, Tübingen 1907. — Mueller, J., Deparamentage, Lehner F. Z. 1909. 19. 307. — Battegay, Diastase als Stärkelösmittel, Lehner F. Z. 1912. 7. 133. — Peters, Diastase und Diastase vom Standpunkt der Katalyse, Lehner F. Z. 1912. 8. 172. — May, Malzenzyme, Lehner F. Z. 1912. 7. 148. — Tagliani und Krostewitz, Vorbereitungsoperationen beim Bleichen baumwollener Gewebe, Lehner F. Z. 1912. 4. 62. Kombiniertes Verfahren zum Entschl. mit Diastase und Perborate P. A. 19982 (Byk), vgl. OWLJ 1912. 186. — Soltan, D. R. P. 85 760, Degommage mittelst des Bauchspeicheldrüsensekrets. Julius, Kier Boiling, Text. Manufacturer Pag. 182. 15. VI. 1920.

6. Ferasol DB (Pulver).

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Kartoffelstärke	g	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	In der 1. Min. geht die Aufschließung rasch vor sich bei allen Stärkekleistern; nach 2½ Min. sind alle aufgelöst und in 5 Min. haben alle das wässrige Aussehen. — Die Wirkung ist so rasch und intensiv, daß man sicher doppelte Mengen Stärke auflösen kann. Die Geschwindigkeit der Reaktion übertrifft die der Probe Nr. 5.
Wasser zu Kleister verkocht bei 60—65° C	ccm	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	
Chlornatrium	g	1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2	
Wäss. Lös. 1:100 des Ferasol DB	ccm	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	

7. Ferasol DS (Versuch mit höheren Stärkemengen).

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Kartoffelstärke	g	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	In der 2. Minute beginnt die Aufschließung und schreitet langsam fort bis zur 10. Minute bei den höchsten Stärkemengen. Die Auflösung fängt nach 5 Minuten an und ist nach 15 Minuten überall vollständig erreicht. — Dies deutet auf eine weit höhere auflösende Wirkung, die man auch bei größeren Stärkemengen erreichen könnte (z. B. bis zu 100 g).
Wasser zu Kleister verkocht bei 60—65° C	ccm	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600	
Chlornatrium	g	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	
Wäss. Lös. 1:100 des Ferasol DS	ccm	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	

8. Ferasol DB (Versuch mit größeren Stärkemengen).

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Kartoffelstärke	g	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	Die Aufschließung beginnt mit der 1. Minute und schreitet bei den höheren Stärkemengen progressiv bis zur 10. Minute fort. Ebenso beginnt die Auflösung nach der 3. Minute und schreitet rasch vorwärts in 15 Minuten, so daß die größten Stärkemengen ganz aufgelöst sind. — Dies deutet auf eine weit höhere und raschere auflösende Wirkung, die man auch bei größeren Stärkemengen erreichen könnte (z. B. bis zu 100 g).
Wasser zu Kleister verkocht bei 60—65° C	ccm	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600	
Chlornatrium	g	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	
Wäss. Lös. 1:100 des Ferasol DB	ccm	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	

Es geht daraus hervor, daß Ferasol DB am wirksamsten und am raschesten verflüssigt; dann folgen unmittelbar Ferasol DS, dann Ferment D, Ferment A und Malzpräparat Nr. 2 und zuletzt Nr. 1.

Eine Verminderung des Chlornatriums bei DS und DB auf ein Drittel der angegebenen Menge ändert die Resultate nicht wesentlich.

Vergleiche zwischen der Auflösung mit Schwefelsäure und mit Ferasol DS und DB.

Zersetzungsgeschwindigkeit.

		I	II	III	IV	
Stärke	g	100	100	100	100	Nach 2 Minuten beginnt überall die Aufschließung. Nach 5 Minuten sind IV und III aufgelöst, nach 7 Minuten ist II aufgelöst und nach 10 Minuten ist auch I aufgelöst. Durch Scheurerreagens ist keine Stärke nachweisbar.
Wasser zu Kleister verkocht bei 60—65° C	g	750	750	750	750	
Chlornatrium	g	2,5	2,5	2,5	2,5	
Wäss. Lös. 1:100 des Ferasol DS	ccm	2,5	5	7,5	10	

		I	II	III	IV	
Stärke	g	100	100	100	100	Nach 2 Minuten beginnt überall die Aufschließung. Nach 5 Minuten sind IV und III vollständig gelöst, nach 6 Minuten ist II gelöst und nach 7½ Minuten ist auch I gelöst. Durch Scheurerreagens ist keine Stärke nachweisbar.
Wasser zu Kleister verkocht bei 60—65° C	g	750	750	750	750	
Chlornatrium	g	2,5	2,5	2,5	2,5	
Wäss. Lös. 1:100 des Ferasol DB	ccm	2,5	5	7,5	10	

		I	II	III	IV	
Stärke	g	100	100	100	100	Die Temperatur wurde auf Glyzerinbad auf 120° C gebracht; die dickwandigen Porzellengefäße, den Kleister enthaltend, erreichten in der Masse die Temperatur 88—90° C. Erst bei 85° C und nach 15 Minuten wurde IV dickflüssig und nach 30 Minuten flüssig. Nach 30 Minuten wurde III dickflüssig und nach 45 Minuten flüssig. — II und I brauchten über 1 Stunde ohne richtig flüssig zu werden. — Mit Scheurerreagens war bei IV nach 10 Minuten noch die Stärkereaktion sichtbar, und erst nach 1 Stunde war diese nicht mehr wahrnehmbar. III nach 2 Stunden nicht mehr wahrnehmbar, II und I wiesen auch nach 3 Stunden anhaltender Behandlung (85° C) noch Stärke auf.
Wasser zu Kleister verkocht bei 70° C	g	750	750	750	750	
Schwefelsäure 50 Bé.	ccm	1	2,5	5	10	
Verdünnung mit Wasser	ccm	19	17	15	10	

NB. Für den Nachweis von Stärke mit Scheurerreagens wurden die verflüssigten Stärkekleister vorher mit 20° C abgekühlt.

Gewichtsverlust durch Entfernung der Schlichte mit Ferasol DS.

- a) 100 g rohes Baumwollgewebe nach dem Entschlichten . . . 92 g
b) 100 g rohes Baumwollgewebe nach dem Entschlichten . . . 92,5 g

Durchschnittsgewichtsabnahme 7,75 %.

Beseitigung der Druckfarbenverdickungen von gebrauchten, schmutzigen Mitläufern (souspièces).

		Nach der Behandlung mit Ferasol DB	Nach einer nachfolgenden Auswaschung in Wasser
Mitläufer mit wenig Druckfarbe	100 g	93 g	86 g
Mitläufer mit viel Druckfarbe	100 g	89 g	75 g

Es wurde von jedem Mitläufer ein Längsstreifen (der Breite nach) geschnitten, dann mit lauem Wasser ohne Reiben gespült (zur Beseitigung der lösl. Salze und nicht fixierten Farbstoffmengen) dann in die laue (60° C) Lösung des Fermasols DB eingelegt und 30 Minuten lang darin liegen gelassen; gespült und getrocknet. Die Abwägung der Gewebe erfolgte unter Beobachtung gleicher Temperaturverhältnisse.

Durch die Beseitigung der Druckfarbverdickungen waren die Mitläufer vollständig weich geworden — und durch das nachträgliche Auskochen auch reiner. [A. 13.]

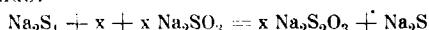
Titrimetrische Bestimmung von Polysulfidschwefel.

Von Dr. A. WÖBER.¹⁾

(Eing. 11./1. 1921.)

In einer früheren Arbeit²⁾ habe ich gezeigt, daß sich Polysulfidschwefel neben Monosulfid- und Thiosulfatschwefel titrimetrisch bestimmen läßt, wenn man die Schwefelverbindungen in alkalischer Lösung von bestimmtem Gehalt mit Wasserstoffsuperoxyd zu Sulfaten oxydiert und den Überschuß an Lauge hernach titriert. Dazu läßt man ein abgemessenes Volumen der Polysulfidlösung zufließen zu einem gemessenen Volumen Normalnatronlauge, welche mit saurem Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol) vermischt wurde. Man erhitzt vorsichtig bis zur reichlichen Sauerstoffentwicklung mit kleiner Flamme, steigert langsam die Temperatur und kocht schließlich bis zur Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds. Nach dem Abkühlen wird auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in einem aliquoten Teil der Flüssigkeit der Überschuß an Lauge titrimetrisch bestimmt.

Sehr bequem läßt sich auch die Umsetzung zwischen Polysulfid und neutralem Alkalisulfid zu Thiosulfat und Monosulfid zur titrimetrischen Bestimmung des Polysulfidschwefels ausnützen. Die Reaktionsgleichung zwischen Natriumpolysulfid zum Beispiel und Natriumsulfid ist folgende:



Diese Reaktion, wobei x die Anzahl Polysulfidschwefelatome bezeichnet, verläuft quantitativ, in der Kälte verhältnismäßig langsam, bedeutend schneller beim Erwärmen. Es wurden z. B. 10 cm³ verdünnte Alkalipolysulfidlösung zufließen gelassen zu 10 cm³ Natriumsulfidlösung (enthaltend 0,276 g Na₂SO₃) und die Mischung auf 200 cm³ aufgefüllt. In entsprechenden Zeitintervallen wurde in einem aliquoten Teil der Flüssigkeit der Sulfidgehalt ermittelt; folgende Tabelle zeigt den Reaktionsverlauf quantitativ an.

		Gehalt der 200 cm ³ Flüssigkeit an Na ₂ SO ₃ :
I.	2 Min. nach der Vermischung:	0,148 g
II.	5 "	0,103 g
III.	10 "	0,059 g
IV.	15 "	0,044 g
V.	20 "	0,022 g
VI.	30 "	0,015 g
VII.	1 Std.	—

Nach 1 Stunde wurde also das Sulfid aus der Lösung zur Bildung von Thiosulfat verbraucht, aus der Menge Sulfid (0,276 g Na₂SO₃) berechnet sich der zur Umsetzung verwendete Polysulfidschwefel zu 0,0701 g S. Durch quantitative Ermittlung des in der Flüssigkeit gebildeten Natriumthiosulfats nach Verlauf der Reaktion, also nach 1 Stunde (= 0,1403 g) wurde der Polysulfidschwefelgehalt berechnet zu 0,0701 g S.

Bedeutend schneller, wie erwähnt, verläuft die Reaktion zwischen Polysulfid und Sulfid zu Thiosulfat und Sulfid beim Erwärmen auf etwa 40—50° C; schon nach 10 Min. ist die Umsetzung quantitativ vollendet.

Die Analyse gestaltet sich folgendermaßen: eine gemessene Menge der entsprechend mit ausgekochtem, destilliertem Wasser verdünnten Polysulfidlösung läßt man einfließen in überschüssige Natriumsulfidlösung (enthaltend etwa 10⁰ „ Na₂SO₃ · 7H₂O). Man erwärmt ohne weitere Verdünnung unter Schütteln auf 40—50° C bis zur völligen Entfärbung der Mischung, läßt diese 15 Min. stehen, kühlt dann ab und füllt hernach mit ausgekochtem destilliertem Wasser auf ein bestimmtes Volumen auf. Man schüttelt gut durch und bestimmt in einem aliquoten Teil der Flüssigkeit den Thiosulfatgehalt, entstanden durch Umsetzung zwischen Polysulfid und Sulfid. Die Ermittlung des Polysulfidschwefelgehaltes aus der Abnahme des Sulfidgehaltes der zugesetzten Natriumsulfidlösung ist wegen der leichten Oxydationsfähigkeit schwer möglich, außerdem scheidet sich bei einem etwaigen Gehalt der Polysulfidlösung an Kalk schwer lösliches Calciumsulfid aus, welches sich der Bestimmung entziehen würde.

Zur quantitativen Ermittlung von Thiosulfat neben Sulfid und Sulfid eignen sich die Methoden von Bodnár³⁾ und Feld-Sandner.⁴⁾

Bei der Ermittlung des Polysulfidschwefels nach vorliegender Methode muß aber darauf Rücksicht genommen werden, daß Polysul-

fidlösungen immer von vorn herein Thiosulfat enthalten. Es muß also vorerst der Thiosulfatschwefelgehalt der Polysulfidlösung selbst ermittelt werden, wozu sich die Methode Bodnár sehr gut eignet. Bezeichnet man den Thiosulfatschwefelgehalt der ursprünglichen Polysulfidlösung mit x, den Thiosulfatschwefelgehalt der Flüssigkeit nach Umsetzung des Polysulfids mit dem Sulfid mit y, so berechnet sich

der Polysulfidschwefelgehalt aus $\frac{y-x}{2}$, das heißt die Hälfte des Zu-

wachses an Thiosulfatschwefel gibt den Polysulfidschwefelgehalt an.

Enthält die Polysulfidlösung Alkalikarbonate, so bestimmt man den ursprünglichen Thiosulfatgehalt der Lösung dadurch, daß man das Karbonat und den Sulfidschwefel mit Cadmiumacetat oder Zinksulfat fällt und im Filtrat das Thiosulfat mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung titriert. Um den Thiosulfatzuwachs in diesem Fall nach der Umsetzung zwischen Polysulfid und Sulfid zu finden, fällt man ebenfalls mit Cadmiumacetat oder Zinksulfat das Karbonat und Sulfid aus und bestimmt im Filtrat das Thiosulfat neben dem unverbrauchten Sulfid nach Bodnár oder Sander.

Die Methode wurde unter anderen z. B. an der im Pflanzenschutz vielfach verwendeten Schwefelkalkbrühe (eine Lösung von Polysulfiden des Calciums) erprobt. Zur Untersuchung wurde die Originalbrühe (20° Bé) mit ausgekochtem destilliertem Wasser verdünnt, und zwar 10 cm³ auf 200 cm³.

Die Bestimmung des ursprünglichen Thiosulfatschwefelgehaltes der Polysulfidlösung wurde nach der Methode Bodnár ausgeführt. 100 cm³ Originalbrühe enthielten 3,93 g Thiosulfatschwefel (= x).

Zur Bestimmung des Thiosulfatschwefelgehaltes betriebs Ermittlung des Polysulfidschwefels wurden 25 cm³ verdünnte Brühe einfließen gelassen in 20 cm³ 10⁰ „ige Natriumsulfidlösung, hernach bis zur Entfärbung auf etwa 40—50° C erwärmt, 15 Min. stehen gelassen und nach dem Abkühlen auf 250 cm³ mit ausgekochtem Wasser aufgefüllt. Infolge des Kalkgehaltes der ursprünglichen Lösung scheidet sich schwer lösliches Calciumsulfid und Calciumsulfid ab. Man läßt absetzen und bestimmt in einem aliquoten Teil der klaren Flüssigkeit das Thiosulfat nach Bodnár. 100 cm³ Originalbrühe enthielten 18,18 g Thiosulfatschwefel (= y).

Der Polysulfidschwefelgehalt in 100 cm³ Originalbrühe beträgt daher berechnet aus der halben Thiosulfatschwefelzunahme $\frac{(y-x)}{2} = 7,12\text{g}$.

Nach der Oxydationsmethode⁵⁾ wurden in 100 cm³ Originalbrühe 7,11 g Polysulfidschwefel gefunden, die gravimetrische Bestimmung des Polysulfidschwefels aus dem Gesamtschwefel (13,32 g) minus Thiosulfatschwefel (3,93 g), Monosulfidschwefel (2,01 g) und Sulfatschwefel (0,12 g) ergab 7,26 g. [A. 7.]

Vor- und Nachteile feinporiger Filtrierpapiere.

Von Dr. J. GROSSFELD, Osnabrück.

(Eing. 9./2. 1921.)

Es gibt eine Anzahl feiner Niederschläge, deren Filtration durch gewöhnliches Filtrierpapier ungewöhnliche Schwierigkeiten bereitet. So ist die Filtration von Bariumsulfat, Calciumoxalat, Tierkohle, Ton und Boden auf gewöhnliche Weise als schwierig und unangenehm bekannt.

Diese Mängel zu überwinden sind besonders dicht gefügte Filtrierpapiere von verschiedenen Firmen im Handel, die aber, soweit sie nur aus Papierfasern bestehen, alle ohne Ausnahme an dem großen Fehler leiden, daß sie viel zu langsam filtrieren, sich leicht verstopfen und daher erhebliche Opfer an Arbeitszeit und Geduld erfordern, und zwar um so mehr, je feiner gefügt, also je dichter sie sind. Dieser Mangel solcher reiner Papierfilter kann nur durch Lockerung der Schichtung, also auf Kosten der Feinporigkeit behoben werden.

Vor einigen Jahren habe ich nun in dieser Zeitschrift¹⁾ auf ein neuartiges feinporiges Filtrierpapier, das auf meine Veranlassung hin von Macherey, Nagel & Co. in Düren hergestellt wird, hingewiesen, das sich inzwischen in allen Laboratorien von einiger Bedeutung eingeführt hat. Dieses Papier besitzt die Eigenart, daß es in den Poren zwischen den Papierfasern Kieselgurteilchen enthält, die ihrerseits die Rolle der Filtration übernehmen und dann als äußerst feinporiges, aber doch noch ziemlich rasch filtrierendes Filter wirken. Die Scheidefähigkeit des Papiers war so erheblich, daß es mir zum Beispiel gelang, unter ungünstigsten Bedingungen in der Kälte gefälltes Calciumoxalat glatt zurückzuhalten und auf diese Eigenschaft ein Verfahren zur Bestimmung des Calciums²⁾ aufzubauen, das an Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung einerseits und an Genauigkeit der Resultate andererseits von keinem andern übertroffen wird. Es hat sich besonders für Massenanalysen hervorragend bewährt und läßt sich in zweckmäßiger Abänderung besonders auch in der Wasseranalyse, wie ich an anderer Stelle dargelegt habe,³⁾ vorzüglich verwerten.

¹⁾ Mitteilung aus der Staatsanstalt für Pflanzenschutz in Wien.

²⁾ Chem. Ztg. Cöthen 1917, Nr. 83/84, S. 569.

³⁾ Cöth. Chem. Ztg. 1915 S. 716.

⁴⁾ Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chemie VII. Aufl. 1917 II. Bd. S. 504.

⁵⁾ Cöth. Chem. Ztg. 1917, Nr. 83/84 S. 569.

¹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1916, I, S. 364.

²⁾ Siehe Chemiker-Zeitung 1917, 41, S. 842.

³⁾ Siehe Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- und Genußm. 1916, 34, S. 325.