

Parzellen. Auf den ungekalkten Parzellen kamen sie gar nicht oder nur kümmerlich. Natürlich waren auch hier kleine Unterschiede zwischen den Pflanzenarten vorhanden je nach ihrem Kalkbedürfnis. Schäden, welche als Rauchbeschädigungen angesehen werden mußten, traten nicht auf. Also auch hier ist der Boden in der oberen Schicht so kalkarm, daß es nicht möglich sein würde, ohne Kalkzusatz Holzgewächse zu ziehen, weder Nadel- noch Laubbölzer, und dabei haben auf diesem Boden Buchen und Eichen gestanden. Man wird also wohl mit Recht schließen dürfen, daß auch hier eine Entkalkung des Bodens durch den Hüttenrauch stattgefunden hat. Damit scheint es nun im grellen Widerspruch zu stehen, daß die Forstverwaltung die abgetriebenen Flächen mit Fichten aufforstet, und zwar mit Erfolg, soweit die Kulturen bisher erkennen lassen. Man verfährt dabei so, daß man die Vegetationsdecke streifenweise abhebt und umgekehrt auf die benachbarte legt. In diese Hügelchen werden die Fichten gepflanzt. Ich erkläre mir das Gelingen so, daß durch das Verrotten des Grases genügend mineralische Stoffe frei werden, um ein ausreichendes Wurzelwachstum zu ermöglichen, bis die Wurzeln tiefere, kalkreichere Schichten aufzusuchen imstande sind.

Wenn auch die Waldböden in erster Linie von der Entkalkung betroffen werden, so ist doch auch mit einer Einwirkung auf die Ackerböden zu rechnen, besonders wenn sie nicht alkalisch oder neutral sind. Es sollte immer für einen ausreichenden Kalkgehalt im Boden gesorgt werden. Man sollte überhaupt bei Kulturen in Rauchschaadengebieten optimale Wachstumsbedingungen schaffen; denn schon seit v. Schröder und Reuß ist bekannt, daß die Pflanzen der Einwirkung der Rauchsäuren viel besser widerstehen, wenn sie sich in kräftiger Entwicklung befinden. Es ist der Grund dafür bisher nicht aufgedeckt. Die Tatsache selbst hat aber in neuerer Zeit Bestätigung gefunden in der Gemüsekultur. Schwedler<sup>12)</sup> und Herbst<sup>13)</sup>, die gezwungen waren, im Rauch Gemüse zu ziehen, haben darüber interessante Mitteilungen gemacht. Nach letzterem „gilt als erste Bedingung, daß sich der Boden in Hochkultur befindet und besonders mit Kalk angereichert ist“. So lassen auch diese Erfahrungen erkennen, daß man bei Beurteilung von Rauchschäden den Boden nicht unberücksichtigt lassen darf. [A. 75.]

## Zur Beurteilung von Farbfilmen.

Von Dr. HANS WOLFF, Berlin.

(Eingeg. 25.4. 1924.)

Bei der Beurteilung von Farben werden oft theoretische Schlüsse gezogen aus der chemischen Beschaffenheit und der Reaktionsfähigkeit der Bestandteile. So taucht bei der Diskussion der Beurteilung der Eignung von Lithopone als „Außenfarbe“ immer wieder die Angabe auf, daß das Zinksulfid der Lithopone durch den Luftsauerstoff zu Zinksulfat oxydiert würde. Das Zinksulfat würde dann z. B. durch Regen herausgewaschen und so der Zusammenhalt des Farbanstriches gestört und dieser zerstört.

Diese Annahme sieht ja nun vom chemischen Standpunkt recht bestechend aus, und dies ist auch wohl der Grund, weshalb sie kritisch immer wieder wiederholt und nachgerade einer festgestellten Tatsache gleich erachtet wird.

Zwar sollte beachtet werden, daß ohne Anwendung höherer Temperaturen das Zinksulfid sich als recht beständig erwiesen hat, und nur in geringem Maße, bzw. sehr langsam die besagte Oxydation auftritt, aber immerhin kann man, rein chemisch denkend, dieser Theorie jeden Grund nicht absprechen.

Indessen schien mir die Übertragung der in vitro verlaufenden Reaktion auf das kolloide System, das eine Farbhaut darstellt, nicht ohne weiteres als zulässig. Es ist ja bekannt, daß Kolloidsysteme eine völlig andere Reaktionsfähigkeit aufweisen können, als nicht kolloide oder solche von anderem Dispersionsgrad. Als ein besonders schlagendes Beispiel ist aus jüngster Zeit die Tatsache zu nennen, die Harries und Nagel fanden, daß Schellack auf einfache Weise in einen Zustand zu bringen ist, der seine sonst leichte Verseifbarkeit fast völlig aufhebt.

Die Oxydation des Zinksulfids, wäre sie auch beim Zinksulfid selbst zutreffend, braucht demnach keineswegs auch in dem Zinksulfid enthaltenden Farbfilm vorhanden zu sein.

Es schien mir daher notwendig, die obwaltenden Verhältnisse genauer zu untersuchen. Zunächst prüfte ich daher eine Reihe von Anstrichen mit Lithopone, die längere Zeit der Witterung ausgesetzt

<sup>12)</sup> Schwedler, Beobachtungen beim Gemüsebau in Rauchgegenden. Gartenwelt XVIII, S. 80, 1914.

<sup>13)</sup> Herbst, Rauchbeständige Gemüsesorten Gartenwelt XX, Nr. 12.

waren. Die vom Untergrund gelösten Filme wurden mit heißem Chloroform extrahiert, der Rückstand mit Salzsäure ausgekocht und die Schwefelsäure in üblicher Weise bestimmt. Folgende Tabelle zeigt das Ergebnis:

Nr.	Untersucht nach Monaten	Ursprünglich vorhanden SO <sub>3</sub> , ber. als ZnSO <sub>4</sub> **) %	Gefunden	Neu gebildet
I	6	0,14	0,84	0,70
II	6	0,27	0,67	0,40
III	12	0,08	1,58	1,50
IV	12	0,31	1,76	1,45
V	16	0,19	2,09	1,90
VI a*)	6	0,26	1,04	0,78
VI b*)	12	0,26	1,26	1,00
VI c*)	18	0,26	1,77	1,51

\*) VI war ein Anstrich, von dem alle 6 Monate eine Probe genommen wurde.

\*\*) Prozente der überhaupt möglichen Menge ZnSO<sub>4</sub> (aus dem SO<sub>3</sub>-Gehalt berechnet).

Man sieht also, daß die Menge des durch Oxydation entstandenen Zinksulfats recht gering war und im Höchstfalle bei den untersuchten Farben nur 1,9 % betrug, im Minimalfalle nur 0,4 %!

Da das Zinksulfid nun aber nur einen geringen Anteil des Farbfilms bildet, etwa nur 20 %, so würde nur im Maximalfalle 0,4 % der Farbe infolge der Oxydation des Zinksulfids verändert sein!

Man kann wohl unbedenklich sagen, daß ein solcher Vorgang kaum imstande sein dürfte, irgendwie bestimmend in das Schicksal des Farbfilms einzugreifen.

Es schien mir trotzdem interessant, etwa für den Fall einer ausnahmsweise erhöhten Sulfatbildung, aber auch ganz allgemein, zu untersuchen, ob denn überhaupt das Zinksulfat so leicht aus dem Film ausgewaschen würde. Bekanntlich vollzieht sich die Herauslösung aus Gelen — wie sie nach allgemeiner Auffassung Farbfilme darstellen — oft sehr langsam, und kleine Reste werden bekanntlich oft sehr fest adsorbiert.

Zur Prüfung dieser Verhältnisse rührte ich eine Farbe unter Zusatz von 1 % Zinksulfat an. Nach Anstrich und Trocknen, wurden die Anstriche unter Wasser gestellt. Nach völligem Zerfall des Anstriches, der zwischen 14 und 20 Tage dauerte, wurde die wässrige Lösung filtriert und die gelöste Menge Zinksulfat (SO<sub>3</sub>) bestimmt. Dabei ergab sich folgendes.

Von dem vorhandenen Zinksulfat wurde gelöst:

I	1,8 %	VI	7,1 %
II	2,7 %	VII	4,5 %
III	3,1 %	VIII	3,3 %
IV	6,8 %	IX	3,4 %
V	4,9 %	Mittel	4,2 %

Man sieht, daß nur ein Bruchteil des gebildeten Zinksulfates überhaupt in Lösung geht, selbst dann, wenn wie hier der ganze Farbfilm völlig unter Wasser lag und zerstört war!

Man kann hiernach sagen, daß bei Lithoponeanstrichen die Zerstörung, wodurch auch immer, jedenfalls nicht deshalb geschieht, weil das Zinksulfid oxydiert und das Sulfat gelöst wird. Dieses Moment muß aus der Diskussion verschwinden. Auch mahnen diese Versuche zur Vorsicht bei der Anwendung rein chemischer Gesichtspunkte auf die kolloiden Farbanstrichsysteme. [A. 73.]

## Zur Analyse des Berlinerblaus.

Von PAUL F. SCHMIDT und B. RASSOW.

(Eingeg. 3.5. 1924.)

Die Untersuchung von technischen Proben von Berlinerblau auf ihre Brauchbarkeit zu Druckzwecken, gab Veranlassung, sich mit der Analyse des Berlinerblaus etwas eingehender zu beschäftigen, zumal eingehende Vorschriften hierüber in der Literatur nicht aufzufinden sind.

Für die quantitative Analyse kommen folgende Aufschlüsse in Betracht: 1. Zerlegung mit Alkali zur Trennung des Ferrocyanions vom Ferriion. 2. Zerstörung der komplexen Cyanverbindung zur Bestimmung des Gesamteisens und des Alkalis. 3. Wasserbestimmung in der lufttrockenen Substanz.

Berlinerblau zeigt bei der Behandlung mit Kalilauge ein auffällig anderes Verhalten als bei der Einwirkung von Natronlauge. Übergießt man eine Messerspitze von trockenem, fein gepulvertem Berlinerblau mit einigen Kubikzentimetern etwa doppeltnormaler Kali-

lauge, so tritt sogleich Zersetzung unter Abscheidung von braunem Eisenhydroxyd ein, bei Zugabe von Natronlauge hingegen tritt die Zersetzung beträchtlich langsamer ein und bedarf einiger Zeit zur Vollendung. Die beschriebene Erscheinung zeigt, daß bei dieser Zersetzungsreaktion nicht allein die Konzentration der Hydroxylionen maßgebend ist, sondern daß auch die Art der Kationen berücksichtigt werden muß. Die Anwendung von Natronlauge zur Zersetzung empfiehlt sich besonders auch deshalb nicht, weil dabei der Eisenhydroxydniederschlag oft in sehr feinverteilter Form ausfällt und kaum filtrierbar ist.

Zur Zerlegung des Berlinerblaus verfährt man in folgender Weise: Etwa 0,5 g feingepulvertes Berlinerblau werden mit 10 ccm 10%iger Kalilauge übergossen und einige Zeit geschüttelt. Dann wird vom Eisenhydroxyd abfiltriert — am besten hat sich das Absaugen auf einem Glasfilter von Schott & Gen. bewährt — und gut ausgewaschen. Im Filtrat ist das Ferrocyanür titrimetrisch zu ermitteln. Das alte Verfahren der direkten Oxydation mit Permanganat gibt infolge des zu unscharfen Umschlags keine brauchbaren Resultate. Auch das Verfahren von E. Rupp und A. Schiedt<sup>1)</sup>, den Ferrocyanwasserstoff mit Jodlösung in bicarbonathaltiger Lösung zu oxydieren und den Überschuß des Jodes mit Thiosulfat zurückzutitrieren, gab keine einwandfreien Werte. Dagegen befriedigte völlig das Verfahren von W. Mecklenburg<sup>2)</sup>: Oxydation mit Permanganat in essigsaurer Lösung, Zugabe von Jodkalium und Rücktitration des Jodes mit Thiosulfat. Man verfährt in folgender Weise: Die Ferrocyanalkaliumlösung wird auf etwa 400 ccm verdünnt, 15 ccm konzentrierter Salzsäure und 45 ccm einer Lösung von 250 g reinem Natriumacetat in 500 ccm Wasser zugefügt und mit Permanganat unter Umrühren versetzt, bis die Flüssigkeit stark rot gefärbt ist, und eine entstandene Trübung sich wieder geklärt hat. Dann fügt man 10 ccm einer 10%igen Jodkaliumlösung zu und läßt 3 Minuten lang stehen. Alsdann titriert man unter Zusatz von Stärke mit Thiosulfat zurück. Die Permanganatlösung wird gegen Natriumoxalat und nach ihr die Thiosulfatlösung jodometrisch eingestellt. Die Methode ergab bei der Nachprüfung gegen reines Ferrocyanalkalium tadellose Resultate. Gearbeitet wurde mit Zwanzigstelnormallösungen.

Das bei der Zersetzung des Berlinerblaus abgeschiedene Eisenoxydhydrat wurde vom Filter mit heißer verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung im sogenannten Reduktor durch Hindurchfließenlassen durch eine Schicht amalgamiertes Zink reduziert, und das Eisenoxydul mit Permanganat titriert.

Das Gesamteisen und das Kalium wurden in ein und derselben Probe bestimmt. Die Zerstörung des Cyankomplexes durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder Schmelzen mit Ammonsulfat unter Zusatz von Ammonpersulfat oder Ammonnitrat erwies sich nicht als vorteilhaft, besser war vorsichtiges Glühen des Cyanids an der Luft, doch tut man gut, den Glührückstand mit Salpetersäure zu durchfeuchten und nochmals zu glühen, um die sehr widerstandsfähigen komplexen Cyanide möglichst vollständig zu zerstören. Doch bleibt auch dann gewöhnlich eine kleine Menge Eisen im Betrage von etwa 1 mg komplex gebunden, so daß es mit Ammoniak nicht gefällt wird, sondern erst beim Glühen des Kaliumsulfats sich abscheidet und dann durch Filtration getrennt werden kann. Zur Weiterverarbeitung wird nun einfach das verglühte Cyanid in starker Salzsäure gelöst, das Eisenhydroxyd mit Ammoniak gefällt, und im Filtrat hiervon nach dem Verjagen der Ammonsalze das Kalium als Sulfat bestimmt. Das geglühte Eisenoxyd muß nochmals mit Wasser ausgewaschen werden, um die letzten Spuren von Kali zu entfernen, das Filtrat hiervon wird dann zur Kaliumbestimmung hinzugefügt.

Was nun die Wasserbestimmung anbetrifft, so ist es gebräuchlich, den Wasserverlust beim Erwärmen bis 110° zu ermitteln. Auch hierbei zeigten sich Unstimmigkeiten. Bei längerem Trocknen nimmt nämlich das Gewicht der Probe wieder etwas zu, wahrscheinlich durch Oxydation. Größere Wasserabgabe und Konstanz der Werte erhält man beim Trocknen im Vakuum bei etwa 90°. Vollständig läßt sich das Wasser nur austreiben bei Erhitzen der Substanz im Rohr mit trockenem Kaliumbichromat zur lebhaften Glut und Aufhängen des ausgetriebenen Wassers im Chlorcalciumrohr.

Zur Beurteilung ihrer Farbstärke wurden die einzelnen Proben von Berlinerblau, mit je 20 Teilen Bariumsulfat und etwas Wasser zu einer feinen Paste verrieben, auf weiße Zellstoffpappe aufgestrichen, und die Intensität der Färbung der einzelnen Proben miteinander verglichen. Hierbei zeigte sich, daß möglichst reines, fast kaliumfreies Berlinerblau eine bedeutend geringere Farbstärke besitzt, als gute Berlinerblausorten der Technik. Die Farbstärke und Nüance des Berlinerblaus steht also keineswegs in direkter Beziehung mit

dem Gehalt an Ferroferri-cyanür, sondern ist in hohem Maße abhängig von dem Kaliumgehalt und der Darstellungsweise.

Ein Berlinerblau, das die Bezeichnung „Pariserblau“ trug, gab, auf die beschriebene Weise analysiert, Resultate, aus denen sich folgende Mittelwerte berechneten: Gesamteisen 34,56 %, Kalium 9,79 %, Wasser 10,13 % beim Glühen mit Kaliumbichromat, von denen im Vakuum bei 90° bereits 5,92 % entwichen. Die Summe ergänzt sich durch 45,52 % CN zu 100 %.

Als Atomquotient berechnet sich für das Gesamteisen: 0,619 und für das Kalium: 0,250. Da nun je 3 Kalium 1 Ferrieisen ersetzen würden, so entspricht der Atomquotient für Kalium einem von 0,083 für Eisen, wonach sich für die Summe des Gesamteisens und des Kaliums der Atomquotient 7,02 ergibt. Für ein Ferroferri-cyanür, das die Formel  $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$  besitzt, würde sich dann der Atomquotient für Fe + K zu 1,00 ergeben.

Gegenüber dieser Kationenmenge ist der Gehalt an Ferrocyanion etwas zu gering. Die Titration des Ferroeisens ergab 15,37 %. Da dieser Wert 3 Fe entspricht, berechnet sich der Atomquotient zu 0,939. Aus dem Wert 45,52 % für CN ergibt sich, da auf 3 Fe 18 CN kommen, der Quotient 0,973.

Vom Wasser endlich sind 10,13—5,92—4,21 % intramolekular gebunden, da sie erst bei Glühhitze entweichen. Der Molekularquotient beträgt 0,234. Das Molekül enthält also 2 Mol intramolekular gebundenes Wasser, was mit der Angabe in Oppenheimers Lehrbuch der Chemie II, 312 übereinstimmt.

Aus diesen Analysen ergibt sich, daß das Berlinerblau ein Ferroferri-cyanür ist, in dem ein Teil des Ferrieisens durch Kalium vertreten wird, und das zwei Moleküle Wasser intramolekular gebunden enthält. Außerdem befinden sich in ihm noch geringe Mengen von Ferrihydroxyd, wahrscheinlich in fester Lösung, die sich bei der Oxydation der Ferrosalzlösungen bei der technischen Darstellung gebildet haben und wohl auch von Einfluß auf die Nüancierung des Farbstoffes sind.

Vorstehende Arbeit wurde unter gütiger Unterstützung von Prof. B. Rassow in dessen Technologischer Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig ausgeführt. [A. 80.]

## Über eine Schnellmethode zur Bestimmung der Jodzahl fester Öle mit Jod und Alkohol.

Von B. M. MARGOSCHES, W. HINNER und L. FRIEDMANN.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie I der Deutschen Technischen Hochschule Brünn.

(Eingeg. 28./4. 1924.)

Zur Bestimmung der Jodzahl der Fette stehen bekanntlich die von Hübl (1884) angegebene Methode und eine ansehnliche Zahl weiterer, auf Hübls Arbeitsweise fußender Modifikationen zur Verfügung, von welchen hier nur auf die von Waller, Wijs und Hanuš ausgearbeiteten hingewiesen werden soll. Auch rein bromometrische Methoden können für den genannten Zweck Verwendung finden, so die von L. W. Winkler, Vaubel oder von Rosenmund und Kuhnhenne angegebenen.

Wenn im folgenden von einer weiteren Möglichkeit, die Jodzahl der ungesättigten Fettsäuren und fetten Öle zu bestimmen, die Rede sein soll, so liegt der Anlaß dazu zunächst in der einfachen und raschen Durchführbarkeit der zu beschreibenden Methode. Außer diesem technisch-analytischen Moment kommt auch infolge der merkwürdigen Art der Umsetzungen, welche der Methode zugrunde liegen, und weil hierbei der Gegensatz zu den bisherigen Anschauungen über die Wirkungsweise des Jods besonders deutlich hervortritt, der Beschreibung der Methode allgemein-chemisches Interesse zu.

In früheren Arbeiten zeigten wir, daß die Behandlung der Fette und Öle mit alkoholischen<sup>1)</sup> oder wässrigen<sup>2)</sup> Jodlösungen unter gewissen Versuchsumständen zu Werten des Jodverbrauchs führt, die den Hüblschen Jodzahlen nahezu entsprechen. In einer weiteren Mitteilung<sup>3)</sup> wurde auf Grund der Versuchsergebnisse und einer anschließenden Erörterung der Beweise erbracht, daß aus wässrigen und alkoholischen Jodlösungen an Fette und Öle nicht Jod, sondern unterjodige Säure (Jodhydroxyd) angelagert werde. Eine wertvolle Stütze und Erweiterung erfuhren unsere Ausführungen durch eine Mitteilung von A. Grün<sup>4)</sup> über

1) Z. f. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44, 97 [1924].

2) Z. f. ang. Ch. 37, 202 [1924].

3) Ch. Umsch. d. Fette 31, 41 [1924].

4) A. Grün, Z. f. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44, 171 [1924].

1) B. 35, 2430.

2) Z. f. anorg. Ch. 67, 312.