

nem Schwefelsäureester in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Endmischsäuren darstellt. Um ein derartiges Diagramm aufzustellen, wurden in der vorliegenden Arbeit Linters und Zellstoff, die im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet waren, unter stets gleichen Bedingungen mit Mischsäuren verschiedener Zusammensetzung bei 25° zwei Stunden lang bei einem Tauchverhältnis: 1 Teil Cellulose zu 50 Teilen Mischsäure behandelt. Nach dem Abpressen der Säure in einem Büchnertrichter wurde das Nitriergut in kleinen Anteilen in Eiswasser eingetragen, dann mit Leitungswasser (8 - 10 deutsche Härtegrade vorübergehender Härte, 3 deutsche Grade bleibender Härte) völlig neutral gewaschen und endlich im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrocknet. Die Tauch- und Abfallsäuren wurden nach der Methode des einen von uns mit von Boltzen Stern²⁾ untersucht. Der Stickstoffgehalt der Cellulosenitrate wurde nach der Nitrometermethode von Lunge³⁾ ermittelt. Die Viscosität der 1%igen Acetoulösung der Cellulosenitrate wurde mittels des Kapillarviscosimeters von Ostwald⁴⁾ bestimmt. Es wurden die Durchflußzeiten von 5 ccm der Lösungen bei 18° festgestellt. Das spezifische Gewicht wurde im Pyknometer ermittelt. Die relative Viscosität ergibt sich dann aus der Formel:

$$\eta_r = \frac{s \cdot t}{s_a \cdot t_a}$$

wobei s = spezifisches Gewicht, t = die Durchflußzeit der Acetonlösung des Cellulosenitrats, s_a und t_a = dieselben Werte für reines Aceton bedeuten.

Die durch Analysen festgestellten Zusammensetzungen der Abfallsäuren wurden in bekannter Art in ein Gibbssches Dreieck eingezeichnet. In den entstandenen Fußpunkten wurden nun zur Ebene des Dreiecks senkrechte Linien errichtet. Auf diesen Linien kann man in beliebigem Maße die Stickstoffgehalte und die Viscositätswerte auftragen, welche den Cellulosenitraten zugehören, die mit ihren Abfallsäuren im Gleichgewicht stehen. Würde man die

²⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 34, 19 [1921]. — Lunge-Berl., Taschenbuch für die anorganische Großindustrie, 6. Auflage, S. 256.

³⁾ Chem.-techn. Untersuchungsmethoden von Lunge-Berl., 7. Auflage, Band 2, S. 1246. ⁴⁾ Ebenda Band 2, S. 1252.

Endpunkte dieser Linien durch eine Fläche verbinden, dann erhielte man eine Art Dach, dessen First über den Abfallsäurezusammensetzungen liegt, welche Cellulosenitrate mit dem höchsten Stickstoffgehalt bzw. mit der höchsten Viscosität der Lösungen ergeben. Schneidet man diese Fläche durch eine Anzahl von Ebenen, welche parallel zur Ebene des Grunddreiecks liegen und deren Abstand von der Dreiecksebene verschiedene Einheitslängen beträgt, welche einen bestimmten Stickstoffgehalt bzw. bestimmte Viscosität darstellen, und projiziert man die erhaltenen Schnittlinien auf die Dreiecksebene, dann erhält man Kurvenscharen, von denen jede Kurve die Abfallsäuren wiedergibt, welche Cellulosenitrate mit demselben Stickstoffgehalt bzw. der gleichen Zähflüssigkeit der Lösungen liefern.

Aus dem Kurvenbild I ist zu ersehen, wie solche Kurven gezeichnet werden. Die Punkte zweier Abfallsäuren, z. B. IX und XII, wurden miteinander verbunden und auf dieser Linie in IX und XII Senkrechte errichtet. Die Längen dieser Senkrechten entsprechen mit 12 bzw. 9,58 Einheiten einem Stickstoffgehalt von 12 bzw. 9,58% N. Die Ermittlung der Punkte für die Abfallsäuren, die mit Cellulosenitraten von 10,0%, 10,5% usw. im Gleichgewicht stehen, ergibt sich aus der Zeichnung. Zur klareren Übersicht ist beispielsweise im Kurvenbild I gezeigt, wie man mit den Abfallsäuren IX und XI—XV zu Punkten gelangt, durch welche Kurven zu legen sind, auf denen alle Abfallsäuren liegen, die Cellulosenitrate mit gleichem Stickstoffgehalt liefern.

Die Kurvenbilder zeigen in übersichtlicher Weise die Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes und der Zähflüssigkeit von dem jeweiligen Gehalt der Abfallsäure an Wasser, Schwefel- und Salpetersäure. Besonders sei darauf hingewiesen, wie stark ein erhöhter Schwefelsäuregehalt die Zähflüssigkeit der Cellulosenitrate herabdrückt, was sich an der starken Krümmung der Viscositätskurven im Bereich hoher Schwefelsäuregehalte der Mischsäuren zu erkennen gibt.

Auch ist aus den Kurvenbildern II und IV ersichtlich, daß die Viscositätswerte für Lintersnitrat, wie im übrigen schon bekannt, wesentlich höher sind als die der Zellstoffnitrate, welche unter den gleichen Nitrierbedingungen hergestellt worden sind. [A. 138.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Zur analytischen Untersuchung des Chromeisensteins.

Von Prof. Dr. E. DITTLER.
Mineralogisches Institut der Universität Wien.

(Eingeg. 19. Januar 1928.)

In dem großen Werke „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden“ von G. Lunge und E. Berlin¹⁾ findet sich ein Verfahren zur Gesamtanalyse des Chromeisensteins angegeben, das, wie zahlreiche Analysen zeigten, nicht zum Ziele führt, weil es nicht gelingt, Chromeisenstein auch bei noch so großer Feinheit des Pulvers durch reine Soda aufzuschließen. Immer verbleibt ein kleiner Rückstand des Minerals, abgesehen davon, daß bei acht- bis zehnständigem Erhitzen im Platintiegel sehr beträchtliche Mengen Platin in Lösung gehen. Wohl gelingt dieser Aufschluß unter Zugabe von Kalisalpeter ($KNO_3 : Na_2CO_3 = 1 : 10$), aber nur mit größter Gefahr für den Platintiegel, und die in Lösung gegangenen Platinmengen werden noch größer.

¹⁾ II. Band, 507 [1922]; L. Duparc u. Dr. Leuba, Chem.-Ztg. 28, 518 [1904].

Die Mangelhaftigkeit dieses Verfahrens und die Ausarbeitung der Analysenmethoden für das Element Chrom im großen Handbuch der Mineralchemie von C. Doellner und H. Leitmeier, Bd. IV, 2. Abt. [1927], haben mich veranlaßt, eine abgeänderte Arbeitsweise auszuarbeiten, mit welcher bei der Untersuchung zahlreicher wissenschaftlicher Chromeisensteinanalysen ausgezeichnete Resultate erhalten werden konnten, und die hier kurz mitgeteilt seien.

Das sehr fein, bis zur Mehlfeinheit zerriebene Mineral — etwa 0,5 g — wird mit der zehnfachen Menge Natriumsperoxyd im Silbertiegel vorsichtig gemischt und in bekannter Weise geschmolzen und aufgeschlossen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Salzsäure vom ausgeschiedenen Silber und Silberchlorid befreit. Im Filtrat bestimmt

man nach dem Eindampfen zur Trockne die Kieselsäure, wobei man, um die Reduktion des Chroms vollständig zu machen, noch weiter einige ccm Wasserstoffperoxyd zusetzt und erst dann zur Trockne dampft, wobei jedweder Überschuß dieses hier reduzierend wirkenden Reagens zerstört wird. Die Kieselsäure wird weiter durch Abrauchen mit Flüssigkohle gereinigt. Den Rückstand schließt man mit etwas Soda und ganz wenig Salpeter auf, fällt aus der angesäuerten Lösung nach Reduktion mit H_2O_2 , die Reste Al_2O_3 , Cr_2O_3 und Fe_2O_3 und vereint mit dem Filtrat; auch hier ist der Überschuß an H_2O_2 durch Kochen sorgfältig zu zerstören. Im Filtrat der Kieselsäure fällt man nun die Summe der Sesquioxyde Al_2O_3 , Fe_2O_3 und Cr_2O_3 mit Ammoniak, wobei man sich an die von F. P. Treadwell¹⁾ gegebenen Vorschriften zu halten hat. Wird das Reduktionsmittel, wie früher angegeben, zerstört, so ist alles Chrom als Oxyd ausgefällt, und eine Oxydation zu Chromat ist nicht zu befürchten.

Im Filtrat des zweimal gefällten Niederschlages bestimmt man in bekannter Weise das Calcium, Magnesium und den in diesen Elementen verbliebenen Mangananteil. Die Sesquioxyde werden nun in einem Rosettiegel im Wasserstoffstrom verascht, geglättet und gewogen. Zur Trennung der drei Oxyde entfernt man sie aus dem Porzellantiegel, pulverisiert sie in einer kleinen Achatschale und schließt einen möglichst großen und gewogenen Teil davon im Silbertiegel neuerdings mit der zehnfachen Menge Natriumsuperoxyd auf, was nun sehr rasch erfolgt. Das Eisen hinterbleibt hierbei als unlöslicher Rückstand und kann nach dem Auswaschen und Lösen in ver-

¹⁾ F. P. Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie II, 87 [1923].

Der Zusatz von Pyridin zur Küpe.

Von Prof. Freiberger, Charlottenburg.

In dieser Zeitschrift¹⁾ machen Binz und Prange Mitteilung über die Beschleunigung der Indigoreduktion mittels Pyridin. In den „Melliands Textilberichten“ vom Jahre 1921 ist auf Seite 84 mein Aufsatz „Der Einfluß des Dispersionsgrades der Indigoküpe auf die Färbung“ erschienen, worin folgender Hinweis auf die Anwendung von Pyridinbasen für die Küpe enthalten ist: „Ähnlich wie bei der Erhöhung der Temperatur der Bäder entsteht eine Erhöhung des Dispersionsgrades bei einem heute vielfach üblichen Zusatz von Tetrcarnit zur Küpe. Dies erklärt sich dadurch, daß das aus wasserlöslichen heterocyclischen Basen bestehende Lösungsmittel für Farbstoffe und Aggregate polymerisierter Farbstoffe Indigoweiß und das Indigoweißcalcium auflösen kann, worüber ein Versuch im Reagensglas mit nachträglichem Aussalzen mittels Lauge oder Kochsalz Aufschluß gibt.“

Im selben Aufsatz heißt es weiter: „Die Herabsetzung des Viscositätsgrades der Flüssigkeit und ihrer Oberflächenspannung erklärt ferner das schnellere Benetzen, Färben und die Erhöhung der Reibeechtheit der Färbung.“

Mit anderen Worten wird dort u. a. zum Ausdruck gebracht, daß ein Zusatz von Pyridin eine verbesserte Lösung der Indigoweißnatrium- bzw. -calciumküpe bewirkt. Man kann sich davon überzeugen, wenn man z. B. eine Indigo-hydrosulfat-natriumlösung, am besten mittels Zufügung von überschüssiger Natronlauge, aussalzt. Das Pyridin schwimmt dann als dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit an der Oberfläche der helleren, gelblichbraunen Küpe. Mittels einer Pipette abgehebelt und auf weißes Filtrierpapier getropft, reoxydiert die braune Flüssigkeit, nach Verflüchtigung des Lösungsmittels Pyridin in einem warmen Raum, und hinterläßt auf dem Filtrierpapier einen viel dunkleren blauen Fleck, als wenn man Tropfen von der zurückbleibenden, sowie auch von der ursprünglichen Küpe, auf Filtrierpapier eintrocknen läßt.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 40, 1474 [1927].

dünner Salzsäure nach Entfernung des Silberchlorides nach Zimmerman-Reinhart titriert werden.

Vor der Titration des Chroms entfernt man zweckmäßig alles Mangan durch Überführung des Manganates in Braunstein (Behandlung des Filtrates mit H_2O_2). Das Chrom geht als Natriumchromat quantitativ in Lösung und kann jodometrisch oder oxydometrisch ermittelt werden. Das Aluminium bestimmt man wie in der Ge steinsanalyse aus der Differenz. Die von L. Duparc angegebene Vorschrift, die Lösung mit Salpetersäure zu neutralisieren und auf diese Weise das Aluminium von Chrom zu trennen, ist wegen der allzu leichten Reduktion des Chromates zum Chromoxyd zu verwerfen.

Leider ist es wegen der Unmöglichkeit, Chrom-eisenstein anders als alkalisch aufzuschließen, ausgeschlossen, Ferro- und Ferrieisen getrennt zu bestimmen und man hat daher zweckmäßig soviel Eisen als Ferrooxyd zu verrechnen, als dem vorhandenen Chromoxyd äquivalent ist; der Rest muß dann als Ferrioxyd in Rechnung gestellt werden.

Die hier angegebene Methode gestattet, an auch sehr kleinen Einwagen von 0,3 bis 0,5 g Material, also in einer einzigen Analyse und in kurzer Zeit, eine Gesamtbestimmung aller im Chromeisen vorhandener Elemente durchzuführen. Dieser Umstand erscheint ganz besonders wertvoll, weil es in Anbetracht des stark mit Magnetit und Spinell verwachsenen, meist kleinkörnigen Minerals möglich ist, unter dem Mikroskop ausgesuchtes, reinstes Material zur Analyse zu bringen.

Immer wird es aber zweckmäßig sein, den Chromgehalt in einer Sonderprobe von 0,2–0,5 g zu kontrollieren.

Bei der Ausarbeitung dieser Methode war mir Herr H. Hueber behilflich. [A. 6.]

Dieser Nachweis, daß Pyridin ein Lösungsmittel für Indigoweißalkali ist, findet seine Bekräftigung in der praktischen Erfahrung, nach welcher die Indigofärber von der Eigenschaft des Pyridins, die Küpe in dieser Hinsicht zu verbessern, ausgiebigen Gebrauch gemacht haben.

Der Herabsetzung der Viscosität der Lösung, von der in der angezogenen Veröffentlichung die Rede ist, wird zum großen Teil das leichtere Anfärben der Faser bzw. das leichtere Eindringen der Küpe in den Stoff zugeschrieben. Aus demselben Grunde wird der Indigo dem Reduktionsmittel gegenüber zugänglicher, wenn Pyridin bereits bei der Herstellung der Küpe gegenwärtig ist.

Es ist in meiner Veröffentlichung ferner erwähnt, daß die Oberflächenspannung der Flüssigkeit mittels Pyridin herabgesetzt wird. Pyridinlösungen besitzen eine ausgesprochen bessere Netzfähigkeit gegenüber wässrigen Lösungen, daher benetzen sie auch den pulverförmigen Indigo schneller. Darüber gibt ein Netzversuch leicht Aufschluß.

Neben chemischen Wirkungen des Pyridins, als Katalysator, treten hier u. a. die angeführten physikalischen mit in Erscheinung. Es ist für die Reaktionsgeschwindigkeit von Vorteil, wenn der wasserunlösliche Indigo schneller benetzt, und dem flüssigen Reduktionsmittel der Zutritt zu dem pulverförmigen Indigo erleichtert wird, sowie auch, wenn die entstehende Küpe eine geringere Viscosität und erhöhte Dispersitätsgrad aufweist.

Neben den chemischen Vorgängen beim Reduzieren des Indigos in Gegenwart des Pyridins, die Binz mit seinen Mitarbeitern in einer stattlichen Anzahl interessanter Arbeiten aufgeklärt hat, spielen sich bei diesem Prozeß mancherlei physikalische Vorgänge ab, auf welche hinzuweisen der Zweck dieser Zeilen sein soll. [A. 155.]

Nachwort.

Freibergers Arbeit hätte ich zitiert, wenn ich sie gekannt hätte. Das kurze Referat im Chem. Ztrbl. 1921, II, 741, sagt nichts über den Zusatz von Pyridin oder ähnlichen Basen.

A. Binz.