

zusatz (10% aktivem Chlor) eine weitere Verbesserung erfährt.

Bei den offenen Kochungen und den Kochungen mit Ätzkalk unter Druck ist die Entfernung der Samen-

Tabelle 5.

Art der Bäuche	Weißgehalt % des Gewebes
(Rohgewebe)	43,0
Ätznatron	50,2
Ätzkalk	40,1
Ätzkalk und Ätz- natron	62,0
Ätznatron, ohne Druck	48,0
Desgl. und Aktivin	52,5

Tabelle 6.

Bäuche mit Ätznatron und Aktivin.	
Aktivin-Zusatz in % aktivem Chlor	Weißgehalt des Gewebes %
0,4	55,0
0,8	56,4
1,2	57,0
1,6	59,0
2,0	62,0
10,0	62,1

schalen nicht restlos möglich, wie dies bei der Druckkochung mit Ätznatron eintritt.

Die Wirkung der Aktivinzusätze in dieser Hinsicht veranschaulicht Tabelle 6, welche zeigt, daß das Aktivin mit der Steigerung seines Zusatzes eine Erhöhung des Weißgehaltes der Gewebe hervorruft. Die bleichende Wirkung des Aktivins sowie der Verlauf seiner Wirkung auf das Warengut selbst ist somit erwiesen. Sie scheint bei dem Zusatz von 2,0% aktivem Chlor ihr Maximum zu erreichen, da die bei den Zusätzen von 10,0% aktivem Chlor zu beachtende geringe Erhöhung des Weißgehaltes in keinem Verhältnis zu der fünffach gesteigerten Oxydationsmittelmenge steht.

Wertvolle Aufschlüsse darüber, ob und inwieweit die als Verunreinigungen in der Baumwollcellulose vorhandenen Pektinstoffe durch die verschiedenen Behandlungen entfernt worden sind, ergab die mikroskopische Untersuchung einzelner Baumwollfasern.

Die verschiedenen vorbehandelten Fasern wurden hierzu gleichmäßig mit schwach essigsaurer Safraninlösung angefärbt. Während die Rohfaser durch die Pektinstoffe zahlreiche rot angefärbte Stellen aufwies, zeigte die mit Kalk bzw. Ätznatron behandelte Ware derartige Anfärbungen in nur ganz geringem Maße bzw. gar nicht mehr. Das gleiche Bild ergab sich, wenn das zu untersuchende Material zunächst mit Kupfersulfatlösung vor- und mit Ferrocyanalkaliumlösung nachbehandelt wurde, denn die rotbraune Komplexverbindung von  $Cu_2FeCy$ , die sich überall dort bildet, wo die Pektinstoffe sitzen,

zeigte nur das Rohgewebe. Durch beide Kochungen sind die Pektine also im wesentlichen entfernt worden.

Um fernerhin festzustellen, inwieweit die Baumwollfaser durch die Kochungen eine Veränderung erfährt, diente die bekannte für Baumwolle charakteristische Erscheinung der Quellung bei der Behandlung mit Kupferoxydiammoniak. Haben wir Rohbaumwolle vor uns, so wird die Baumwolle überall dort, wo die Cuticula infolge Einlagerung größerer Mengen cutinisierter Bestandteile besonders widerstandsfähig ist, in ihrem Bestreben, stark aufzuquellen, behindert. Es bilden sich Einschnürungen, während zwischen diesen die Fasertonnenförmige Anschwellungen aufweist. Setzen wir ein mit Kalk oder Ätznatron gebäuchtes Material der gleichen Behandlung aus, so gibt es die oben geschilderten Erscheinungen in einer nicht derart charakteristischen Weise. Durch die Kalkbäuche und insbesondere die Ätznatronkochung sind die inkrustierenden Bestandteile aus der Cuticula zum größten Teil bzw. gänzlich entfernt, und die letztere ist mehr oder weniger in Cellulose übergeführt worden. Ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber Kupferoxydiammoniak ist verlorengegangen. Sie quillt gleich der übrigen Cellulose gleichmäßig mit auf und zeigt nur hier und da noch Andeutungen von Einschnürungen. —

#### Folgerungen für die Praxis des Bleichens:

1. Entgegen früheren Anschauungen ist der Zusatz von geeigneten Oxydationsmitteln unbedingt mit Vorteil verbunden. Am besten eignet sich wohl Aktivin infolge der neutralen Spaltungsprodukte, die leicht löslich und auswaschbar sind. Gegenüber einer alten Bäuche ist der so erzielte Weißgrad ein höherer ohne Schädigung der Faser.

2. Es ist nicht gleichgültig, welche Oxydationsmittel verwendet werden; solche, die in alkalischen Flotten leicht ihren Sauerstoff abgeben, sind zu vermeiden.

3. Die Bleiche kann bei Zusatz geeigneter Oxydationsmittel vorteilhaft bei niederen Drücken durchgeführt werden, da bei niedrigerem Druck die Oxydationswirkung länger anhält.

4. Die Zeit der Bäuche kann abgekürzt werden, da in kürzerer Kochung von vier Stunden derselbe oder ein besserer Effekt erzielt wird als bei einer normalen Kochung von sechs bis acht Stunden.

5. Das Chloren kann nach Anwendung der oxydativen Bäuche mit weit verdünnteren Hypochloritlösungen vorgenommen werden, was die Gefahr der Faserschädigung in erheblichem Maße vermindert. [A. 65.]

### Analytisch-technische Untersuchungen.

#### Quantitative Trennungen und Bestimmungen durch Verflüchtigung mittels Salzsäuregas.

Sechste Mitteilung<sup>1)</sup>: Über die quantitative Bestimmung des Oxydgehaltes von Aluminiumlegierungen.

Von GERHART JANDER und WILHELM BRÖSSE.

Allgemeines chemisches Institut der Universität zu Göttingen, anorganische Abteilung.

(Eingeg. 4. Mai 1928.)

Vor einiger Zeit wurde von einem von uns gemeinsam mit F. Bauer in dieser Zeitschrift<sup>2)</sup> ein Verfahren bekanntgegeben zur quantitativen Bestimmung und Trennung des Aluminiums und seiner Begleiter sowie

<sup>1)</sup> Mitteilung 1, 2 und 3: Ztschr. angew. Chem. 35, 244 [1922]; 36, 588 [1923]; 40, 488 [1927]. Mitteilung 4: LIEBIGS Ann. 453, 332 [1927]. Mitteilung 5: Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2594 [1927].

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. 40, 488 [1927].

der oxydischen Beimengungen in aluminiumreichen Legierungen. Das Verfahren beruht darauf, daß die zu untersuchende Legierung im Salzsäurestrom zersetzt wird. Das in einem Kippischen Apparat erzeugte Salzsäuregas wird zur Entfernung der letzten Spuren Luftsauerstoff mit Wasserstoff gemischt und über glühenden Platinasbest geleitet. Dann wird mittels geschmolzenen Calciumchlorids und Schwefelsäure, die sich in einer Schraubenwaschflasche — System Greiner & Friedrichs

befindet, getrocknet. Das Gas muß Blase um Blase in der Waschflasche einen Weg von etwa 2 m zurücklegen. Das so getrocknete Salzsäuregas wird in ein Rohr von ungefähr 35 cm Länge und 18 mm Durchmesser geleitet. In diesem Rohr befindet sich die Aluminiumlegierung in einem Quarzschnüffchen, und am Ende des Rohres ist ein Jenaer Glasfilter eingesetzt. Das Rohr wird vorher in einem Trockenschränkchen getrocknet. Um die Apparatur luftfrei zu machen, wird der Salzsäuregasstrom etwa 20 Minuten hindurchgeleitet. Der vordere Teil des Rohres mit der zu analysierenden Substanz — das ganze Rohr liegt in einer mit Asbest ausgekleideten Mulde — wird nun mit einem Reihenbrenner auf etwa 220° erhitzt<sup>3).</sup> Dabei sublimieren das metallische Aluminium als Aluminiumchlorid und das elementar oder als Silicid vorliegende Silicium als Wasserstoffchlorverbindungen in die Vorlage, während Magnesiumchlorid durch ein Filter bzw. durch ein vor dem Filter anzubringendes elektrisches Feld zurückgehalten wird. Nachdem die Reaktion beendet ist, wird die Vorlage gewechselt und nunmehr das Eisen im Chlorstrom überdestilliert. Im Schnüffchen bleibt das bereits in der Legierung als Aluminiumoxyd vorhandene Aluminium zurück. Die dabei gefundenen Werte für Aluminiumoxyd betrugen seinerzeit für ein Handalsaluminium etwa 0,1%.

Es galt nun festzustellen, ob der so für Aluminiumoxyd gefundene Wert dem ursprünglich schon vorhandenen Oxyd tatsächlich entspricht, oder ob sich bei der Zersetzung — z. B. durch die dem Salzsäuregas etwa immer

wurde die Apparatur vor Ausführung der Analyse in der Asbestmulde stark erhitzt und ein zweimal durch geschmolzenes Chorcalcium getrockneter Luftstrom hindurchgesaugt.

Um die Reaktionsdauer herabzusetzen, erhöhten wir die Zersetzungstemperatur. In der vorigen Veröffentlichung war 200° bis 220° als Zersetzungstemperatur angegeben. Diese wurde im Rohre über dem Schnüffchen gemessen. Jetzt gingen wir aus praktischen Gründen dazu über, die Temperatur außen am Rohre zu messen. Wir erhöhten sie auf 325° bis 350°; das würde innen einer Temperatur von etwa 275° entsprechen. Unter diesen Bedingungen — Trocknung des Salzsäuregases durch Abkühlung und höhere Temperatur — wurden die Analysen 1 bis 4 durchgeführt.

Nr. 1 ist ein Handalsaluminium, 2 und 3 Silumin und 4 bis 6 chemisch reines Aluminium von Kahlbaum.

Nach der Destillation hinterblieb im Schnüffchen ein weißgraues, zusammenhängendes Gewebe. Das läßt darauf schließen, daß das Oxyd schon als solches in der Legierung vorgelegen hat und beim Erstarren der Legierung seinerzeit als Zwischensubstanz abgeschieden, aber nicht erst bei der Zersetzung gebildet wurde.

Da solche geringen Mengen Oxyd zur Wägung gebracht wurden, benutzten wir eine Mikrowaage<sup>7)</sup> von der Firma Bunge, Hamburg. Da während der Destillation und des nachfolgenden Glühens zur Verbrennung von Kohlenstoff das Gewicht des Schnüffchens Schwankungen bis zu 0,020 mg unterworfen ist — dies beeinflußt natür-

Nummer der Analyse	1a	1b	1c	2a	2b	3a	3b	4	5	6a	6b
Angewandte Menge in mg	922,9	859,0	1192,4	985,2	1009,2	861,6	886,7	954,7	942,6	470,7	768,4
Rückstand (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) in mg	0,028	0,030	0,030	0,040	0,032	0,032	0,030	0,042	0,033	7,575	6,570
Zugesetzte Menge Oxyd in mg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7,561	6,547
Differenz: Gesamter Rückstand — zugesetzte Menge Oxyd	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,014	0,023
Rückstand (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) in Promille	0,030	0,035	0,025	0,041	0,032	0,037	0,034	0,044	0,035	0,030	0,030

noch anhaftende Feuchtigkeit<sup>4)</sup> — zu dem vorhandenen noch Oxyd dazu bildet oder auch Oxychlorid, das beim Glühen dann in Oxyd übergeht. Gas<sup>5)</sup>, bei 25° über Schwefelsäure getrocknet, enthält pro Liter 0,003 mg Wasser. Da zu einer Bestimmung etwa 10 Liter Gas gebraucht werden, so würden 0,03 mg Wasser in die Apparatur gelangen, die, wenn alles Wasser reagierte, 0,05 mg Oxyd bilden könnten. Da seinerzeit etwa 1 mg Oxyd im Schnüffchen gefunden wurde, würde dies einen Fehler von etwa 5 bis 6% der Menge des Oxyds bedeuten.

Um das Gas weiterhin zu trocknen, leiteten wir es durch eine Kühlslange von etwa 2 m Länge und kühlten mit Ätherkohlensäureschnee. Der ausziehende Gasstrom zeigte eine Temperatur von —80° bis —78°. Bei dieser Temperatur enthalten Gase ungefähr 0,5 mg Wasser<sup>6)</sup> in 1 cbm. So könnten nur noch 0,005 mg Wasser in die Apparatur gelangen und 0,009 mg Oxyd bilden. Das würde bei den von uns nunmehr gewählten Versuchsbedingungen einen Fehler von 33% des Oxydgehalts, von dem im späteren die Rede sein wird, bedeuten. Um auch die Feuchtigkeit, die sich in dem Zersetzungsrohr vielleicht befinden kann, auszuschalten,

<sup>4)</sup> Bezüglich des Aufbaus der Versuchsapparatur vgl. die Abbildung in der angeführten Veröffentlichung.

<sup>5)</sup> Herr F. L. Hahn machte uns auf diese Fehlermöglichkeit aufmerksam.

<sup>6)</sup> Ostwald-Luther, Physico-chem. Messungen, 4. Aufl. 1925, 297.

<sup>7)</sup> Extrapoliert nach Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik, 12. Aufl. 1914, 710.

lich den Oxydwert —, so wurde zunächst das Schnüffchen mit dem Rückstande gewogen, dann das Schnüffchen mit einem feinen Borstenpinsel ausgewischt und nun das Gewicht des leeren Schnüffchens bestimmt. Aus der Differenz ergab sich die Menge des Rückstandes.

Die Analysen Nr. 5 und 6 wurden ausgeführt, ohne die Salzsäure zu kühlen. Wie aus der Tabelle hervorgeht, bleiben die Werte für Aluminiumoxyd die gleichen. Verwendet man also Salzsäuregas mit der geringst möglichen Wasserdampftension und solches, das nur durch Chorcalcium und Schwefelsäure getrocknet ist, so zeigt sich, daß die dem Salzsäuregas etwa noch anhaftende Feuchtigkeit offenbar nur sehr unvollkommen mit der Legierung reagiert. Es scheint uns daher nicht notwendig, zur weiteren Verminderung der Wasserdampftension den Salzsäuregasstrom tief abzukühlen.

Um zu sehen, wie die Resultate bei größeren Oxydmengen wurden, stellten wir uns aus Aluminiumchloridlösung ein reines Aluminiumoxyd her. Die Lösung wurde in einem unglasierten Berliner Porzellantiegel eingedampft und dann bis zur Gewichtskonstanz im Mekerofen mit Gasgebläse geglüht. Mit diesem Oxyd vermischten wir die Legierungsstückchen im Schnüffchen. Die Resultate sind unter Analyse Nr. 6 angegeben. Die

<sup>7)</sup> Aperiodische Schnellwaage mit Luftpumpe und Kollimationsablesung Nr. 25 K. D., mit der es sich nach unseren Erfahrungen genau so gut, bequem und schnell arbeiten läßt wie mit der Makrowaage.

zugesetzten Mengen Oxyd befanden sich also noch restlos im Schiffchen und dazu noch ein Mehr, das den bisher gefundenen Oxydmengen entspricht. Hieraus möchten wir den Schluß ziehen, daß, etwa infolge in einer zu lebhaften Reaktion, kein Oxyd versprührt.

Aus den vorliegenden Tatsachen läßt sich also schließen, daß es mit dieser Methode möglich ist, den Aluminiumoxydgehalt von solchen Aluminiumlegierungen zu bestimmen, die mehr als etwa 0,02% Aluminium enthalten. [A. 74.]

## Über Gefrierpunkte an Äthylalkohol-Wassermischungen.

Von D. N. TARASSENKOW.  
Erste Moskauer Staatsuniversität.

Eingeg. 16. Mai 1928.)

In der Technik ist es bisweilen sehr wichtig, die Gefrierpunkte von Äthylalkohol-Wassermischungen zu wissen; zu diesem Zwecke ist vorliegende Untersuchung unternommen worden. Schon früher haben sich Raoult<sup>1)</sup>, Pictet und Altschul<sup>2)</sup> und Pickering<sup>3)</sup> mit dieser Frage beschäftigt. Viele andere Autoren<sup>4)</sup> haben auch über die verdünnten Äthylalkohollösungen Versuche angestellt. Ich stellte mir die

Aufgabe, die Temperatur des Gefriers viel stärkerer Äthylalkohollösungen zu ermitteln und nebenbei die schon vorhandenen Resultate, welche sich zum Teil untereinander widersprechen (Raoult und Pictet), nachzuprüfen.

Die Bestimmung der Gefrierpunkte wurde im Apparat Abb. 1 ausgeführt. Der Apparat bestand aus einem Dewar-Gefäß A, in welchem sich die Kältemischung befand. Im Innern des Gefäßes befand sich ein Probierglas C, so daß zwischen beiden ein Luftraum bestand. In das mittlere Probierglas C wurde die zu untersuchende Lösung gebracht. D ist ein Thermometer, E ein Glasrührer.

Als Kältemischung für verdünnte Äthylalkohol-Lösungen wurde eine Mischung von Calciumchlorid und Wasser oder auch Calciumchlorid und Schnee benutzt; zum Abkühlen noch stärkerer alkoholischer Lösungen braucht man flüssige Luft. Der Luftraum zwischen den Probiergläsern trug zum langsameren Gefrieren der alkoholischen Lösung bei; es gelang so, den Gefrierpunkt genau zu bestimmen.

Damit keine Unterkühlung eintrat, befand sich in der Äthylalkohol-Wassermischung jedesmal ein kleines Stückchen Eis. Bei jeder Konzentration wurde die Feststellung des Gefrierpunktes nicht weniger als zweimal ausgeführt und der Mittelwert berechnet.

Für die Äthylalkoholkonzentration bis 46,7% wurde der Gefrierpunkt durch ein erprobtes Quecksilberthermometer der Firma F. O. R. Götze, Leipzig, mit einer Genauigkeit von  $\pm \frac{1}{10}^\circ$  festgestellt. Für eine bedeutend höhere Konzentration wurde das erprobte Thermometer der Firma „Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf“ benutzt und die Gefrierpunkte mit einer Genauigkeit von  $1^\circ$  bestimmt.

Die Äthylalkoholkonzentrationen wurden nach dem spezifischen Gewicht in der Luft nach Mendeleef<sup>5)</sup> Angaben festgestellt.

Die Resultate sind folgende:

Gewichtsproz.	Volumenproz.	Gefrierpunkte in $^\circ$ C
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	
5,1	6,4	— 2,1
9,3	11,4	— 4,1
14,2	17,4	— 6,7
17,8	21,7	— 10,2
24,4	29,5	— 15,2
29,0	34,8	— 19,1
33,3	39,8	— 24,2
37,6	44,6	— 28,4
43,0	50,4	— 33,0
46,7	54,3	— 35,4
51,9	59,6	— 38
56,3	64,0	— 42
61,4	68,9	— 45
66,1	73,3	— 48
70,2	77,0	— 56
74,7	80,9	— 67

Bei höheren Konzentrationen des Äthylalkoholes ist die Feststellung der Gefrierpunkte infolge der großen Zähigkeit der Lösung bei Temperaturen unterhalb  $-67^\circ$

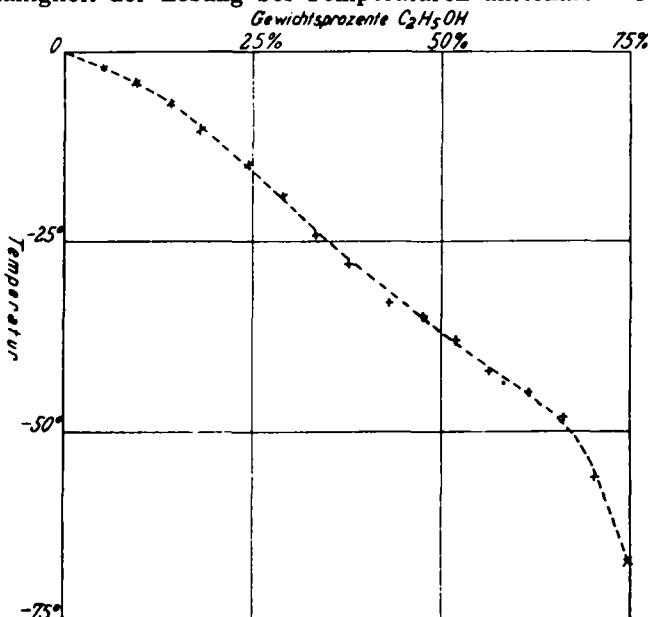


Abb. 2.

schwierig, so wird für die Konzentration des Äthylalkoholes 79,9% noch vor dem Gefrieren der Lösung die Zähigkeit derselben so groß, daß das Durchmischen kein gewünschtes Resultat ergibt und eine genaue Feststellung des Gefrierpunktes unmöglich ist. Daher habe ich meine Versuche mit der Konzentration des Äthylalkoholes auf 74,7% beschränkt.

Aus der graphischen Darstellung dieser Gefrierpunkte von Äthylalkohol-Wassermischungen (Abb. 2) ist ersichtlich, daß die Gefrierpunkte eine komplizierte Kurve bilden, was dafür spricht, daß sich Kristallhydrate C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(OH) beim Gefrieren der Äthylalkohol-Wassermischungen bilden. [A. 89.]

<sup>1)</sup> Ann. de Chim. et de Physique (5) 20, 221 [1880].  
<sup>2)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 119, 678 [1894]; Ztschr. physikal. Chem. 16, 23 [1895].  
<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 63, 1015 [1893].  
<sup>4)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 2, 494 [1888]; 12, 648 [1893]; 15, 217, 341, 688 [1894]; 19, 235 [1896]; 20, 221; 32, 592 [1900]. Ann. Physique (4) 9, 543 [1902]. Ztschr. analyt. Chem. 44, 106 [1905].  
<sup>5)</sup> A. G. Doroshevsky, Physikalisch-chemische Eigenschaften der Alkohol-Wasserlösungen, Seite 23, [1912], Moskau.