

zolon-4-carbonsäure zu versetzen, um von vornherein eine einwandfreie, nichtleuchtende Reaktionslösung zu erhalten.

Die auf Blut zu untersuchenden Objekte werden mit der nicht leuchtenden Lösung bespritzt, zweckmäßigerweise mit Hilfe eines Zerstäubers aus Glas. Die zahlreichen Versuche lehrten, daß selbst geringste Blutspuren ein starkes Aufleuchten hervorrufen. Frisches Blut löst jeweils nur ein schwaches Leuchten aus. Eingetrocknete Blutspuren indessen rufen eine helle, blaue und lang andauernde Chemiluminescenz hervor. Je älter die Blutspur ist, um so deutlicher ist der Lichteffekt. Es wirkt das aus dem Blut im Lauf der Alterung vom Globin abgespaltene Hämatin.

Der Nachweis von Blutspuren durch die Chemiluminescenz ist als spezifisch zu bezeichnen; Sperma, Speichel, Harn, Kot, Eiter und andere Körperflüssigkeiten reagieren nicht. Milch- und Kaffeelecke sowie Stärke, organische und anorganische Farbstoffe und Tapeten, Gewebe, Leder, Haut, Pilzkulturen verschiedenster Art, Öle und gefärbte Wachse (u. a. Schuhcreme) lösen ohne Blut die Leuchtreaktion nicht aus. Erd-, Gesteins- und Holz- sowie Metallproben, Gras und Laub allein zeigen kein Aufleuchten. Insbes. vermögen Rost- und andere Metalloxyde, die in der Praxis nicht selten mit einer Blutspur zusammen getroffen werden und bekanntlich eine starke H_2O_2 -Zersetzung bewirken, die Versuchssubstanz nicht zu einem blauen Aufleuchten anzuregen.

Die Abbildungen lassen erkennen, daß jeweils nur die Teile der Unterlage, die mit Blut benetzt waren, zum Aufleuchten kamen. Selbst von lang andauerndem Regen verwaschene Spuren, u. a. auch solche auf Laub, Gras, Erdboden und Gestein, die mit bloßem Auge nicht mehr wahrnehmbar waren, leuchteten nach dem Bespritzen mit der Versuchslösung noch unvermindert stark auf. Die Leuchtdauer betrug durchschnittlich 15 min. Nach erfolgter Reaktion konnte der Lichteffekt durch abermaliges Bespritzen mit der Versuchslösung wiederum ausgelöst werden. Ebenso gelang es, geringe Blutspuren in Seifenwasser und anderen Abwässern (z. B. 5 Tropfen Blut in 6 l Flüssigkeit) durch die Chemiluminescenz zu erweisen.

Dieser neue Blutnachweis ist für den forensischen Chemiker um so wertvoller, als nach der Überprüfung der Materialien noch die spektroskopische sowie serologische Untersuchung und Identifizierung der Blutart möglich ist. Die aus den Untersuchungsobjekten nach erfolgter Leuchtreaktion mittels physiologischer Kochsalzlösung gewonnenen Auszüge lieferten in jedem Falle eindeutige Absorptionspektren. Je nach der Dauer der Einwirkung der Versuchslösung auf die Blutspur wurde in den Auszügen das

Spektrum des alkalischen bzw. neutralen Methämaglobins festgestellt. Weiterhin gelang es, das Hämochromogen-Spektrum zu erhalten.

Die aus den Blutspuren gewonnenen Auszüge ließen ebenfalls die erfolgreiche Durchführung der Uhlenhutschen Präzipitinreaktionen zu. Aus Blutgemischen wurden auf

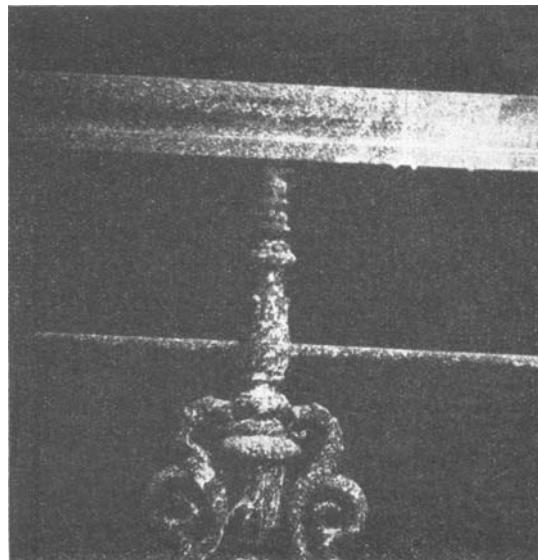


Abb. 3. Aufleuchten von Blutspuren an einem Geländer (mit Öl-farbe gestrichenes Holz und verrostetes Metall; Alter der Blutspuren: 3 Wochen).

dem üblichen Wege die einzelnen Blutarten erkannt. Ebenso konnten bezüglich ihrer Art unbekannte Blutspuren sicher analysiert werden.

Schwierigkeiten bei der serologischen Differenzierung von Blutgemischen wurden nicht beobachtet. Die Präzipitinreaktion gelang auch dann noch, wenn die Versuchslösung auf der Blutspur eingetrocknet war.

Ein weiterer Vorteil der beschriebenen Untersuchungsmethode gegenüber den bisher üblichen besteht darin, daß auch ein ausgedehnter Tatort oder ein großes Überführungsstück mit Schnelligkeit ohne Materialverlust auf etwa vorhandene Blutspuren überprüft werden können.

Schließlich sei erwähnt, daß die Luminescenz der Blutspuren besonders deutlich im Dunkeln hervortritt. Das intensive, einheitlich blaue Licht gestattet ohne weitere Hilfsmittel die photographische Fixierung aufgefunderner Blutflecke.

[A. 7.]

Über den Nachweis mercerisierter Baumwolle

Von Dr. ERICH LINDEMANN

Aus dem Wissenschaftl. Laboratorium
der Techn. Prüfungs- und Lehranstalt
der Reichszollverwaltung in Berlin

Eingeg. 27. Oktober 1936

Im Interesse einer einwandfreien Verzollung nach Deutschland eingeführter Baumwollwaren ist es notwendig, zwischen mercerisierten und nicht mercerisierten Geweben zu unterscheiden. Diese Unterscheidung ist oft nicht schwierig; manchmal ist aber die Mercerisation so schwer erkennbar oder der „Mercerisationsgrad“¹⁾ so gering, daß

¹⁾ Ohne damit ein Kennzeichen für den technischen Ausfall oder die Güte einer Mercerisation — worunter der Praktiker in der Regel die erzielte Glanzsteigerung verstehen wird — zu geben,

Inhalt: Das neue Verfahren beruht auf der Affinität der Baumwolle zu substantiven Farbstoffen. Die nach der Färbung im Färbebad verbliebenen Farbstoffreste ergeben Affinitäts- bzw. Mercerisationsdiagramme, die sehr charakteristisch sind.

die üblichen Prüfungsverfahren versagen oder zu Zweifeln Anlaß geben.

Bezüglich der Glanzmessung als analytischem Hilfsmittel zur Erkennung mercerisierter Baumwolle ist zu berücksichtigen, daß eine Glanzsteigerung nicht bei allen Baumwollsorten in befriedigendem Ausmaß zu erreichen ist. Man kann daher schon bei losem Garn mit unbefriedigendem Glanz nicht ohne weiteres

muß man nach dem heutigen Stand der Wissenschaft unter dem Mercerisationsgrad einer Baumwolle den Grad der Umwandlung von Cellulose in Hydratcellulose verstehen.

auf unmercerisiertes Material schließen. Bei Geweben tritt ferner der Glanz je nach der Bindungsart verschieden stark in Erscheinung. Ferner wird die Mercerisation in der Praxis auf recht verschiedene Weise durchgeführt. Bei der Garnmercerisation herrschen z. B. viel günstigere Arbeitsbedingungen als bei der Stückmercerisation. Hierzu kommen dann die vielen Abänderungsmöglichkeiten in der Konzentration und Temperatur der Mercerisierungslauge, in der Stärke der Spannung und dem Zeitpunkt, wo sie angelegt wird; die Möglichkeiten der Naß- oder Trockenmercerisation; die Erhöhung des Glanzes eines mercerisierten Gewebes durch eine mechanische Nachbehandlung (die auch als „Similimercerisage“ bezeichnete Anbringung des „Seidenfinishes“ durch Behandlung der Ware im Kalander) u. a. Dieser Sachlage entsprechend ist die Messung des Glanzes, als des sinnfälligsten Merkmals einer unter Spannung mercerisierten Baumwollware unbekannter Herkunft, für deren Nachweis nicht brauchbar. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den anderen Erkennungsmerkmalen physikalischer Art, z. B. der Zerreißfestigkeit.

Die bekannten Methoden zum Nachweis mercerisierter Baumwolle nehmen i. allg. gar keine Rücksicht auf die Frage, ob die Mercerisation mit oder ohne Spannung durchgeführt wurde. Die eine Gruppe benutzt die morphologischen Veränderungen, die beim Mercerisieren mit oder ohne Spannung in gleicher Weise auftreten, als Erkennungsmerkmal, die andere dagegen stellt das Vorhandensein der bei der Mercerisation gebildeten Hydratcellulose fest.

Mikroskopie: Die morphologische Unterscheidung mercerisierter von nicht mercerisierter Baumwolle bietet für den erfahrenen Mikroskopiker keine großen Schwierigkeiten, wenn nur gut mercerisierte Fasern vorliegen. In diesem Fall werden sich die glatten, walzenförmigen, englumigen Fasern gut von den bandähnlichen, korkzieherartig gedrehten, weitlumigen Formen der nicht mercerisierten Baumwolle unterscheiden lassen. In der Technik wird jedoch eine Vollmercerisation nie erreicht¹⁾; eindeutige mikroskopische Bilder sind demnach auch nicht immer zu erwarten. Schon in einem gut mercerisierten Garn tritt eine ganze Anzahl Fasern auf, welche die kennzeichnenden Veränderungen gar nicht oder nur undeutlich zeigen. Diese mehren sich in schlecht oder schwach mercerisiertem Material derartig, daß auch dem geübten Fachmann Zweifel aufkommen, ob er eine solche Ware als mercerisiert ansprechen soll oder nicht. Besonders unangenehm macht sich dieser Umstand bemerkbar, wenn es sich um Gewebe handelt, die im Stück mercerisiert wurden.

Auszählmethode (Entwindungszahl): Man ist neuerdings dazu übergegangen, rein statistisch an einer größeren Zahl (700—1000) von Einzelfasern bzw. Einzelfaserabschnitten festzustellen, ob sie vollständig glatt sind oder noch die spiralligen Windungen der nativen Baumwolle aufweisen²⁾). Da jedoch die Entwindungszahl, d. h. der Hundertsatz völlig entwundener Fasern, von den verschiedensten rein mechanischen Faktoren abhängt³⁾), kann von einer Feststellung des „Mercerisationsgrades“ keine Rede sein.

Röntgenspektrographie: Die röntgenspektrographische Untersuchung gestattet nicht nur, den Mercerisationsgrad (Anteil an Hydratcellulose) zu ermitteln, sondern bis zu einem gewissen Grade auch die Frage zu entscheiden, ob mit oder ohne Spannung mercerisiert wurde⁴⁾. Die Notwendigkeit, eine teure Röntgeneinrichtung zu beschaffen, dürfte aber der breiteren Anwendung hindernd im Wege stehen.

Hydrolysierbarkeit nach Schwalbe, Laugenabsorption nach Vieweg, Hygroskopizität nach Schwalbe: Diese Verfahren haben keine große Bedeutung erlangt, weil sie entweder nicht spezifisch sind oder eine für die Bedürfnisse der Praxis unbefriedigende Genauigkeit besitzen.

Messungen auf Grund des gegenüber nativer Cellulose erhöhten Adsorptionsvermögens der Hydratcellulose: Jodadsorption und Anfärbarkeit.

Jodreaktionen: a) mit wäßriger Jod-Jodkalium-Lösung⁵⁾, b) mit Chlorzink-Jod-Lösung⁶⁾.

a) Die bloße Jod-Jodkalium-Lösung läßt sehr gut die Unterschiede zwischen verschiedenen Mercerisationsstufen erkennen. Es ist durchaus nicht nötig, hierbei das außerordentlich konzentrierte Reagens von Hübner (20 g Jod in 100 cm³ gesättigter Jodkaliumlösung) zu verwenden. Man bekommt

sogar schon mit einer üblichen $\frac{1}{10}$ Jodlösung kräftige Färbungen. Mit einer Lösung, die 4 g Jod und 6 g Kaliumjodid in 100 cm³ enthielt, wurden z. B. die in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse erzielt, indem kleine Gewebeabschnitte von 3—4 cm² ohne Vornetzung 3 min in das Reagens eingelegt und dann in viel Wasser eingehängt wurden. Die mercerisierten Proben 2—7 und 9—14 waren selbst unter Spannung hergestellt und an der Luft getrocknet worden.

Tabelle 1.

Nr.	Material	Laugenstärke	Färbung bei Beginn des Wässerns	Entfärbungsdauer
1	Rohnessel		Bräunlich	Wird langsam hellbraun
2	Rohnessel	5 Gew.-%	Bräunlich	Wird langsam hellbraun
3	Rohnessel	10 Gew.-%	Dunkelblau	Nach 10 min hellblau
4	Rohnessel	15 Gew.-%	Dunkelblau	Nach 30 min noch deutlich blau
5	Rohnessel	20 Gew.-%	Dunkelblau	Noch nach 30 min dunkelblau
6	Rohnessel	25 Gew.-%	Dunkelblau	Noch nach 30 min dunkelblau
7	Rohnessel	30 Gew.-%	Dunkelblau	Noch nach 30 min dunkelblau
8	Nessel, gebleicht		Bräunlich	Nach 5 min nahezu entfärbt
9	Nessel, gebleicht	5 Gew.-%	Bräunlich	Nach 5 min nahezu entfärbt
10	Nessel, gebleicht	10 Gew.-%	Dunkelblau	Nach 10 min hellblau
11	Nessel, gebleicht	15 Gew.-%	Dunkelblau	Nach 30 min nahezu entfärbt
12	Nessel, gebleicht	20 Gew.-%	Dunkelblau	Noch nach 30 min dunkelblau
13	Nessel, gebleicht	25 Gew.-%	Dunkelblau	Noch nach 30 min dunkelblau
14	Nessel, gebleicht	30 Gew.-%	Dunkelblau	Noch nach 30 min dunkelblau
15	Rohgewebe	—	Unterschiede	Unterschiede nach
16	Rohgewebe	10° Bé	in Farbton und Intensität	30 min kaum mehr wahrnehmbar
17	Rohgewebe	20° Bé		
18	Rohgewebe	30° Bé		

Während die Methode somit bei den Proben 1—14 und anderen Mustern aus der Textilindustrie sehr deutliche Unterschiede zwischen nicht mercerisierter, schwach und stark mercerisierter Baumwolle erkennen läßt, zeigt sich schon bei den Proben 15—18 aus dem Technikum für Textilindustrie in Reutlingen, daß das Verfahren nicht in allen Fällen zur Zufriedenheit arbeitet.

b) Es wurde daher geprüft, wie sich das gleiche Material gegen das Reagens von Lange verhält. Obwohl sich Gewebeabschnitte für diese Methode wegen der schwierigen Diffusion der dickflüssigen Chlorzinklösung schlecht eignen (Ristenpart arbeitet z. B. nur mit Fäden), wurde ebenso wie im obigen Versuch verfahren mit dem einzigen Unterschied, daß die Proben vor der Behandlung mit Wasser getränkt wurden, um überhaupt eine Netzung durch die Lösung zu ermöglichen.

Das Ergebnis (Tab. 2) zeigt, daß die Chlorzink-Jod-Lösung hinsichtlich der Proben 1—14 keine wesentlichen Vorteile gegenüber der Jod-Jodkalium-Lösung bietet. Bei den Proben 15—18 ist die Differenzierung etwas schärfer, wenn auch keineswegs befriedigend. Beide Jodreaktionen bilden bei der Anwendung auf rohe Baumwolle an Empfindlichkeit ein, da offenbar die hier noch vorhandenen Begleitstoffe, insbes. die Cuticula, die Reaktionsfähigkeit vermindern. Ferner ergibt Baumwolle mit Chlorzink-Jod-Lösung in Abhängigkeit von den Trocknungsbedingungen nach der Mercerisation verschieden starke Blaufärbungen. Vielleicht ist bei den Proben 15—18 die Hydratcellulose durch einen energischen, nach der Mercerisation vorgenommenen Trocknungsprozeß so weitgehend entquollen (verhornt), daß die Umsatzfähigkeit mit Jodreagenzien auf einen Mindestbetrag herabgedrückt wurde.

¹⁾ Vgl. auch Schramek, Mschr. Text.-Ind. 49, 241 [1934].

²⁾ Kraus, Text. Forschg. 18, 3 [1931].

³⁾ Calvert u. Chibbons, J. Text. Inst. 24, T 233 [1933].

⁴⁾ Z. B. nach Hübner, Chemiker-Ztg. 81, 220 [1908].

⁵⁾ S. Lange, ebenda 26, 735 [1903], Ristenpart, Färberztg. 28, 73 [1912].

Tabelle 2.

Nr.	Material	Laugenstärke	Entfärbungsdauer
1	Rohnessel	—	Nach 15 min nur noch schwach hellblau
2	Rohnessel	5 Gew.-%	Nach 15 min nur noch schwach hellblau
3	Rohnessel	10 Gew.-%	Nach 35 min nur noch schwach hellblau
4	Rohnessel	15 Gew.-%	Nach 30 min stark aufgehellt, nach 2—3 h nur noch schwach hellblau
5	Rohnessel	20 Gew.-%	Nach 30 min stark aufgehellt, nach 2—3 h nur noch schwach hellblau
6	Rohnessel	25 Gew.-%	Nach 30 min stark aufgehellt, nach 2—3 h nur noch schwach hellblau
7	Rohnessel	30 Gew.-%	Nach 30 min stark aufgehellt, nach 2—3 h nur noch schwach hellblau
8	Nessel, gebl.	—	Nach 15 min nur noch schwach hellblau
9	Nessel, gebl.	5 Gew.-%	Nach 15 min nur noch schwach hellblau
10	Nessel, gebl.	10 Gew.-%	Nach 35 min nur noch schwach hellblau
11	Nessel, gebl.	15 Gew.-%	Nach 30 min stark aufgehellt, nach 2—3 h nur noch schwach hellblau
12	Nessel, gebl.	20 Gew.-%	Nach 30 min stark aufgehellt, nach 2—3 h nur noch schwach hellblau
13	Nessel, gebl.	25 Gew.-%	Nach 30 min stark aufgehellt, nach 2—3 h nur noch schwach hellblau
14	Nessel, gebl.	30 Gew.-%	Nach 30 min stark aufgehellt, nach 2—3 h nur noch schwach hellblau
15	Rohgewebe	—	Nach 25 min nur noch schwach hellblau
16	Rohgewebe	10° Bé	Nach 30 min nur noch schwach hellblau
17	Rohgewebe	20° Bé	Langsam zunehmende Entfärbung; nach etwa 3 h nur noch schwach hellblau
18	Rohgewebe	30° Bé	Nach etwa 3 h nur noch schwach hellblau

Da die Bildung der blauen Jodverbindung demnach nicht stets und mit genügender Deutlichkeit eintritt, kann den Jod-Reaktionen nur der Wert einer Vorprobe beigemessen werden. Hierzu empfiehlt sich besonders das oben geschilderte Verfahren mit 4%iger Jod-Jodkalium-Lösung wegen der bequemen Ausführbarkeit; bei dieser Versuchsführung kann man mit ziemlicher Sicherheit sagen, daß Proben, die nach 10 min währender Wässerung noch deutlich blau gefärbt sind, bestimmt mercerisiert worden sind.

Auf das Verfahren von *Schwertassek*, welcher die von der Faser adsorbierte Jodmenge quantitativ bestimmt, sei verwiesen⁷⁾.

Anfärbbarkeit: Nach dem grundlegenden Verfahren von *Knecht*⁸⁾ werden die zu untersuchenden Proben (je 2,5 g) nach dem für Baumwolle üblichen Verfahren in einem Bade bei zwanzigfacher Flotte 1 h mit 3% Benzopurpurin 4 B, 5% Soda und 10% Natriumsulfat ausgefärbt; nach dem Auswaschen wird für jede Probe die aufgenommene Farbstoffmenge durch Titration des Farbstoffes mittels Titantrichlorid auf der Faser bestimmt⁹⁾.

Gleichzeitig mit dem Versuchsmaterial wird eine unmercerisierte Baumwollprobe von „ungefähr derselben Qualität“ ausgefärbt; mit Hilfe der von *Knecht* aufgenommenen „Mercerisationskurve“ wird dann aus dem Verhältnis der Farbstoffaufnahmen auf die unbekannte Laugenkonzentration geschlossen. Schon *Knecht* hatte bei Anwendung der Methode auf im Stück mercerisierte Baumwolle keinen Erfolg. Da aber die Farbstoffaufnahme auch von der Bleichung (nach eigenen Versuchen) sowie von der Behandlung des Garns nach der Mercerisation (*Knecht*¹⁰⁾) abhängt und schließlich nach *Schwertassek*¹¹⁾ Nummer und Drehung der

⁷⁾ Melliands Textilber. 12, 457 [1931].

⁸⁾ Z. Farbenind. 7, 296 [1908].

⁹⁾ Über die Ausführung der Titration siehe z. B.: *Ruggli*: Praktikum der Färberei und Farbstoffanalyse, Seite 186.

¹⁰⁾ J. Soc. Dyers Colourists 24, 107 [1908].

¹¹⁾ Melliands Textilber. 15, 269 [1934].

Garns sowie die Bindung im Gewebe, also rein mechanische Bedingungen, auf die Laugenwirkung von Einfluß sind, ist auch eine einwandfreie Beurteilung eines unbekannten Garnes nach dieser Methode nicht möglich.

Daraus ergibt sich für Methoden, die sich der Adsorptionsmessung zur Feststellung des Mercerisationsgrades bedienen, die Forderung nach einem Vergleichsmaterial, das sich — abgesehen von der Mercerisation selbst — in keiner Beziehung (wie Baumwollsorte, Drall, Bindung, Bleichung usw.) von der zu untersuchenden Probe unterscheidet. Da diese Forderung in der Regel nicht erfüllt werden kann, muß man sämtliche bisher bekannten Verfahren dieser Art als ungenügend bezeichnen.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß von den bekannten Verfahren zum Nachweis mercerisierter Baumwolle keines die Sicherheit und allgemeine Anwendbarkeit besitzt, welche man verlangen muß, um sich ein einwandfreies Urteil bilden zu können. Eine Ausnahme hiervon macht anscheinend die röntgenographische Methode, welche jedoch bisher nur wenig Anwendung gefunden hat. Verfasser hat daher ein neues Verfahren ausgearbeitet, das auf Baumwolle aller Art, insbes. Gewebe, in gefärbtem oder ungefärbtem Zustand angewendet werden kann, Unsicherheitsfaktoren nach Möglichkeit ausschaltet und nur einfacher Hilfsmittel bedarf.

Das Verfahren benutzt wie das von *Knecht* angegebene die Affinität der Baumwolle zu substantiven Farbstoffen, muß jedoch nicht unmittelbar die auf der Faser sitzende Farbstoffmenge, sondern berechnet diese aus dem im Färbebad nach der Färbung verbliebenen Farbstoffrest. Auf diese Art sind farbige Gewebe der Untersuchung ebenso zugänglich wie ungefärbte. Die Konzentration der Färbeplatte wird colorimetrisch ermittelt¹²⁾. Als Farbstoff wird Brillantbenzoblaau 6 B¹³⁾ benutzt. Da die von *Weltzien* ausgearbeitete Methode für Serienuntersuchungen immer noch ziemlich mühsam ist, wurde für die folgenden Versuche ein Färbeverfahren angewendet, das von *H. Fink*, Wolfen (Kunstseidenlaboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G.), stammt und mir von diesem freundlicherweise zur Benutzung freigestellt wurde.

In handelsübliche „Arzneigläser“, Flaschen von 100 cm³ Inhalt mit Bakelit-Schraubverschluß und Gummidichtung, wird aus einer Bürette jeweils das Fünfundzwanzigfache vom Gewicht (zweckmäßig zwischen 1 und 2 g) der zu färbenden Probe an Farbstofflösung auf 0,01 cm³ genau eingemessen. Die zu färbenden Baumwollproben werden möglichst gleichzeitig in die dazugehörigen Flotten gebracht, die Färbevasen gut verschraubt und sofort tüchtig umgeschüttelt. Dann kommen die Flaschen in ein mit kaltem Wasser gefülltes Heizbad, worin sie unter möglichst häufigem Umschütteln im Laufe einer halben Stunde gleichmäßig auf 70° erhitzt und während einer weiteren halben Stunde unter den gleichen Bedingungen bei dieser Temperatur gehalten werden. Nach kurzem Abkühlen an der Luft stellt man die Flaschen 10 min in fließendes Leitungswasser, schüttelt noch einmal gut durch und entfernt mit Hilfe eines Drahthakens den Stoff aus der Flotte. Dann werden 5 cm³ der Flotte in einem Meßkolben mit Wasser genau auf 100 cm³ aufgefüllt und die Konzentration dieser Lösung colorimetrisch ermittelt. Hierfür ist jedes gute Colorimeter brauchbar, erforderlich ist jedoch die Verwendung einer Vergleichslösung, deren Konzentration nicht allzusehr von derjenigen der zu messenden Lösungen abweicht, da sonst merkliche Abweichungen vom Beerschen Gesetz das Ergebnis beeinflussen.

Es handelte sich zunächst darum festzustellen, ob mit Hilfe dieser Methode überhaupt eine „Mercerisationskurve“ aufgenommen werden kann, die der von *Knecht* ermittelten ähnelt.

¹²⁾ Siehe z. B. *Weltzien* u. *Götze*, Seite 81, 257 [1926]; *Weltzien* u. *Schulze*, ebenda 85, 360 [1930].

¹³⁾ Der Farbstoff ist unter der Bezeichnung „Chicagoblaau 6 B, chemisch rein“ von der Verkaufsabteilung L der I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt (Main) zu beziehen.

Als Versuchsmaterial diente sowohl rohes, abgekochtes als auch gebleichtes Baumwollgarn. Hieraus wurden 2 Reihen ohne Spannung mercerisierte Muster hergestellt, indem jeweils ein Strang ohne vorhergehende Netzung 10 min bei Zimmertemperatur in Natronlauge bestimmter Konzentration umgezogen, gründlich mit kaltem Wasser gespült, mit Essigsäure abgesäuert, und nochmals mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen wurde. Die I. Augenkonzentrationen stiegen jeweils um 5 Einheiten von 0 bis zu 30 Gew.-% Natriumhydroxyd. Von den so hergestellten 14 verschiedenen, lufttrockenen Proben wurden jeweils genau 2 g im Flottenverhältnis 1:25 nach der oben wiedergegebenen Vorschrift ausgefärbt. Die Flotte enthielt in 100 cm³ 100 mg Farbstoff und 100 mg wasserfreies Natriumsulfat. Die bei der colorimetrischen Messung der auf das 20 fache verdünnten Restflotte benutzte Vergleichslösung enthielt 3 mg Farbstoff und 3 mg Natriumsulfat in 100 cm³. In Tabelle 3 sind die ermittelten Farbstoffaufnahmen als Milligramm Farbstoff auf 100 g Faser angegeben (Spalte 2).

Tabelle 3.

1	2	3	4	5
Gew.-% NaOH in der Mercerisierlauge	Farbstoffaufnahme der lufttrockenen Faser	Affinitätszahl	Farbstoffaufnahme der wasserfreien Faser	Affinitätszahl
Rohgarn	0 435,8 mg/100 g	100	426,3 mg/100 g	100
	5 416,5 mg/100 g	96	407,0 mg/100 g	95
	10 640,5 mg/100 g	147	670,8 mg/100 g	157
	15 869,5 mg/100 g	200	959,0 mg/100 g	225
	20 915,5 mg/100 g	210	921,0 mg/100 g	216
	25 921,0 mg/100 g	211	921,0 mg/100 g	216
	30 845,5 mg/100 g	194	869,5 mg/100 g	204
Gebleichtes Garn	0 454,5 mg/100 g	100	482,0 mg/100 g	100
	5 463,8 mg/100 g	102	473,0 mg/100 g	98
	10 593,3 mg/100 g	131	617,3 mg/100 g	128
	15 904,3 mg/100 g	199	948,3 mg/100 g	197
	20 948,3 mg/100 g	209	969,5 mg/100 g	201
	25 948,3 mg/100 g	209	979,8 mg/100 g	203
	30 898,5 mg/100 g	198	921,0 mg/100 g	191

Da die Baumwollen infolge ihres verschiedenen Mercerisationsgrades einen verschiedenen Feuchtigkeitsgehalt besitzen, wurden in einem Parallelversuch die Farbstoffaufnahmen von Proben festgestellt, die 1 h bei 95° im Vakuum entwässert worden waren (Spalte 4). Ein Vergleich zwischen den Zahlen der Spalten 2 und 4 zeigt, daß der Feuchtigkeitsgehalt der Fasern nur einen geringen Einfluß auf die adsorbierte Farbstoffmenge hat, so daß man die Färbungen gut ohne besonders scharfe Trocknung mit lufttrockenem Material durchführen kann.

Der Vergleich zwischen Versuchsreihen vorliegender Art wird erleichtert, wenn man die Farbstoffaufnahme jeweils auf das Anfangsglied der Reihe bezieht, indem man die Zahlen durch den Wert für die dazugehörige nicht mercerisierte Probe dividiert. Ein Vergleich der auf diesem Wege berechneten „Affinitätszahlen“ (Spalte 3 und 5 der Tabelle 3) mit der ebenso berechneten „Mercerisationskurve“ von Knecht ergibt (Abb. 1), daß die colorimetrisch ermittelten Diagramme die Unterschiede zwischen den einzelnen Mercerisationsstufen in ganz ähnlicher Weise wiedergeben, wie

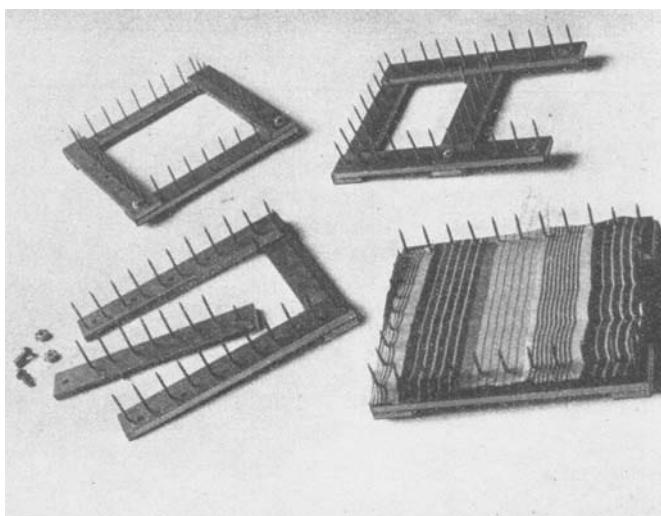


Abb. 2. (Spannrahmen.)

das Knechtsche Verfahren. Dem von etwa 12½% Natriumhydroxyd an abweichenden Verlauf braucht man deswegen keine grundsätzliche Bedeutung beizumessen, weil das Diagramm I die Affinität von Rohgarn wiedergibt, das mit Wasser vorgenetzt und dann unter Spannung mercerisiert wurde, während die Diagramme II und III sich auf trocken und ohne Spannung mercerisiertes Garn beziehen.

Nachdem dieses Ergebnis Aussicht auf weiteren Erfolg bot, wurde das Verfahren dadurch verbessert, daß an Stelle der alten Flotte eine Farbstofflösung verwendet wurde, die 120 mg Chicagoblau und 480 mg Natriumsulfat in 100 cm³ enthielt (Konzentration 120/480%). Der Ablesungsspielraum am Colorimeter wird dadurch vergrößert. Auf den Verlauf der Affinitätsdiagramme übt die Flottenzusammensetzung nur geringen Einfluß aus.

Es wurden nun Mercerisationskurven von Geweben aufgenommen, wobei die Mercerisationen nunmehr unter Spannung und in möglichst enger Anlehnung an die technischen Arbeitsbedingungen durchgeführt wurden. Als Ausgangsmaterial dienten zwei verschiedene, von einer Textilfabrik erworbene Nessel, von denen der erste aus roher, der zweite aus gebleichter Baumwolle bestand.

Der Rohnessel wurde zunächst mit „Biolase C 6, flüssig“ (I. G. Farbenindustrie) nach dem hierfür vorgeschriebenen Verfahren entschlichtet; der gebleichte Nessel enthielt keinerlei Appretur. Um die tatsächlich wirksame Alkalikonzentration jeweils genau angeben zu können, wurde in diesem und bei allen späteren Versuchen ausschließlich trocken mercerisiert, d. h. es wurde mit der lufttrockenen Ware unmittelbar in das Mercerisierbad eingegangen. Eine schnelle und gründliche Netzung wurde durch die Verwendung des Spezialnetzmittels „Floranit“ (10 g im Liter) der Böhme Fettchemie G. m. b. H. erreicht.

Als beste Vorrichtung, um die Gewebe so straff wie möglich zu spannen, haben sich hier einfache, verstellbare Rahmen aus Messing bewährt, die auf der einen Seite mit Nadeln nach Art der Gardinenspannstifte versehen sind (s. Abb. 2). Man spannt den Stoff zuerst straff über zwei parallel verlaufende Nadelreihen, welche etwas weiter hervorstehen als die Nadeln auf den beiden Schenkeln, so daß der

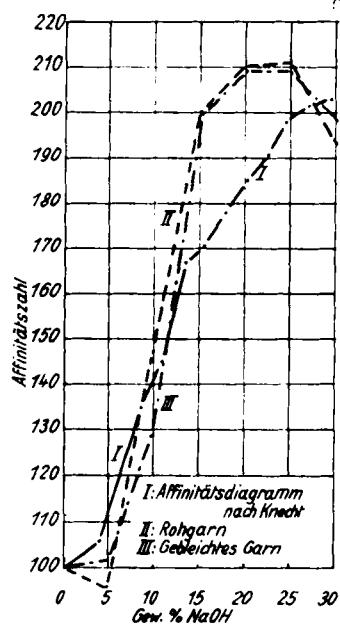


Abb. 1.

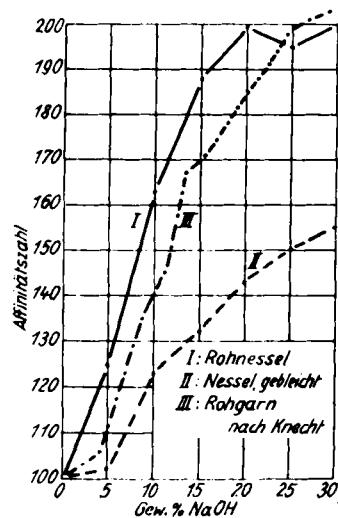


Abb. 3.

Stoff dann ungehindert ebenso auf diesen befestigt werden kann. Die von den Nadeln umschlossene Fläche ist für einen Einzelversuch zweckmäßig $50-100 \text{ cm}^2$ groß (6×8 bis $10 \times 10 \text{ cm}$), kann jedoch zur Schaffung eines Vorrats gleichartiger Ware beliebig größer gewählt werden.

Im vorliegenden Versuch wurden Gewebeproben von $50-70 \text{ cm}$ auf größeren Rahmen $3\frac{1}{2} \text{ min}$ in floranthaltigen Laugeen von 5, 10, 15, 20, 25 und 30 Gew.-% Natriumhydroxyd bei Zimmertemperatur behandelt und darauf gründlich mit Leitungswasser abgebraust; der Stoff wurde dann von den Rahmen entfernt, in 2%iger Essigsäure abgesäuert, gewässert und an der Luft getrocknet. Wurden etwa 1-2 g schwere Proben der so mercerisierten Gewebe gleichzeitig mit je einem unbehandelten Muster in 120/480%iger Flotte ausgefärbt, so ergaben sich die in Abb. 3 dargestellten Affinitätsdiagramme.

Das hier gleichzeitig aufgezeichnete Affinitätsdiagramm nach Knecht für naß mercerisierte Rohgarn zeigt jetzt eine außerordentlich befriedigende Übereinstimmung mit der Kennlinie des Rohnessels. Dagegen weichen die Ergebnisse für Rohnessel und gebleichten Nessel ziemlich voneinander ab.

Der wesentlichste Unterschied besteht darin, daß die gebleichte Baumwolle mit 5%iger Lauge kaum eine Affinitätssteigerung erfährt, während die Aufnahmefähigkeit der Rohwaren um 25% ansteigt, weil die 5%ige Lauge offenbar wie beim Beuchprozeß Begleitstoffe aus der Faser entfernt, die die Entfaltung der Adsorptionskraft der Baumwolle beeinträchtigen. Andererseits steigt die Farbaffinität der mit mehr als 20%iger Lauge behandelten, gebleichten Ware im Gegensatz zur Rohbaumwolle noch stetig an.

An dieser Stelle wurde versucht, ob die einzelnen Mercerisationsstufen nach dem Vorgang von Mennell¹⁴⁾ durch Behandlung mit Formaldehyd-Schwefelsäure särfer differenziert werden können. Zu diesem Zweck wurden kleine Proben der verschiedenen stark mercerisierten Muster 2 min bei Zimmertemperatur in einem Bade aus 320 cm^3 Schwefelsäure (Dichte = 1,6) und 260 cm^3 40%iger Formaldehydlösung behandelt und dann gründlich mit Wasser, 1%iger Sodalösung, 2%iger Essigsäure und dest. Wasser gespült. In Abb. 4 u. 5 ist das Ergebnis mit Hilfe der Affinitätszahlen so dargestellt, daß ein Vergleich mit der nicht nach Mennell behandelten Ware (Affinitätsdiagramm I) möglich ist. Die Kennlinien II zeigen die Wirkung der Mennell-Behandlung, wenn man die Affinität der ursprünglichen, nicht mercerisierten Baumwolle mit 100 ansetzt, während bei den Kennlinien III von der mercerisierten, jedoch mit Formaldehyd-Schwefelsäure behandelten Probe als Vergleichsgröße ausgegangen wird. Die

Kennlinien III zeigen, daß nach der Behandlung zwar die mercerisierten Proben 2,6 bzw. 2,0 mal mehr Farbstoff aufnehmen als die nicht mercerisierten gegenüber 2,0 bzw. 1,55 vorher; eine Steigerung auf das Achtfache, wie Mennell sie gefunden hat, konnte jedoch nicht festgestellt werden. Auffällig ist in beiden Fällen, besonders jedoch bei der gebleichten Baumwolle, daß die Mennell-Diagramme in ihrer Form sehr stark der Viewegschen Alkaliadsorptionskurve¹⁵⁾ gleichen: Von etwa 15 Gew.-% Natriumhydroxyd an aufwärts sind die Kennlinien nahezu waagerecht. Die Empfindlichkeitssteigerung, welche die Behandlung mit Formaldehyd-Schwefelsäure zweifellos bietet, scheint aber nicht groß genug zu sein, um die allgemeine Anwendung des Verfahrens für analytische Zwecke zu rechtfertigen.

Daß die Farbstoffaufnahmefähigkeit einer mercerisierten Baumwolle außer von der Konzentration der Mercerisierlauge von allen möglichen anderen Bedingungen abhängt (s. S. 159), wird durch die in Tabelle 4 dargestellten Ergebnisse, die mit Hilfe der colorimetrischen Methode bei verschiedenen Garnen ermittelt wurden, noch einmal bestätigt.

Die Zahlen zeigen, daß gebeuchte Ware eine bedeutend größere Farbstoffaffinität besitzt als rohe, und daß eine außerdem vorgenommene normale Bleichung die Affinität wieder stark herabsetzt; selbst bei den Proben 5-7, die eine Reihe verschieden stark mercerisierter Rohgarne darstellen, treten Unregelmäßigkeiten auf, die ihre Erklärung wahrscheinlich in der Verschiedenheit des zur Mercerisation verwendeten Ausgangsmaterials finden.

Man gelangt also nicht zur Feststellung des Mercerisationsgrades, indem man die Ware nach einem festgelegten Verfahren quantitativ ausfärbt und dann entsprechend der gemessenen Farbstoffaufnahme den Mercerisationsgrad aus einer Standardmercerisationskurve entnimmt.

Es wurde daher untersucht, ob man sich von jeglichem Vergleichsmaterial unabhängig machen kann, indem man von einer Ware mit unbekanntem Mercerisationsgrad das

¹⁴⁾ Diese Ztschr. 87, 1009 [1924].

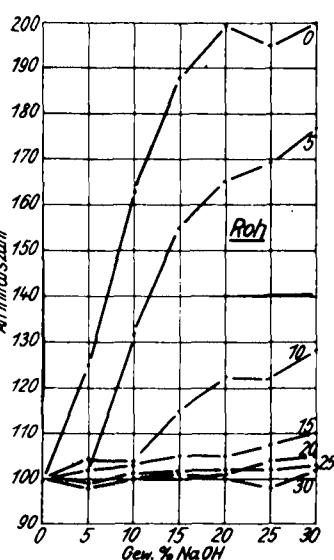


Tabelle 4.

Nr.	Garn ¹⁵⁾ Bezeichnung	Farbstoffaufnahme (Flottenkonzentration 100/100 %)
1	Roh 36/2	347 mg/100 g
2	Gebeucht	625 mg/100 g
3	Gebeucht, gebleicht	500 mg/100 g
4	Gebeucht, gebleicht, mercerisiert	776 mg/100 g
5	Ungebleicht 36/2, mercerisiert (26° Bé)	601 mg/100 g
6	Ungebleicht 40/2, mercerisiert (28° Bé)	544 mg/100 g
7	Ungebleicht 30/3, mercerisiert (30° Bé)	641 mg/100 g
8	Ungebleicht 16/3, mercerisiert (32° Bé)	648 mg/100 g

¹⁵⁾ J. Text. Inst. 17, T 247 [1926].

¹⁶⁾ Die Garne wurden von der Ausrüstungsanstalt S. Feldmann in Berlin-Oberschöneweide freundlichst zur Verfügung gestellt.

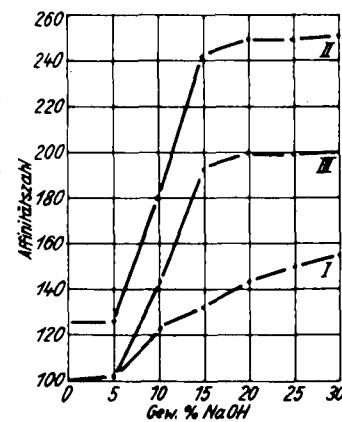


Abb. 5. (Nessel, gebleicht.)

Abb. 6.

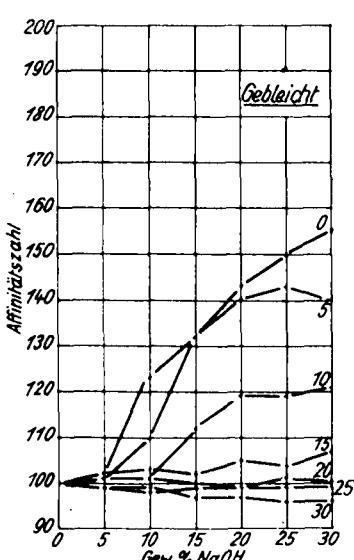


Abb. 7.

Mercerisationsdiagramm nach Art der Abb. 3 aufnimmt, um je nach dem Mercerisationsgrad charakteristisch verschiedene Affinitätsdiagramme zu erzielen.

Unter ähnlichen Gesichtspunkten haben schon früher *David u. Co.*¹⁷⁾ ein qualitatives Verfahren angegeben, wobei sie eine aufgespannte Gewebeprobe an verschiedenen Stellen mit Natronlauge unterschiedlicher Konzentration betupften und nach dem Waschen und Trocknen substantiv färbten. Die nachmercerisierten Stellen nahmen eine tiefere Färbung an, wenn das Gewebe vor der Behandlung nicht mercerisiert war, während bei schon mercerisiert gewesenen Geweben die Nuancen ineinanderlaufen sollten.

Vf. hat kleine Abschnitte der verschieden stark mercerisierten Nesselmuster, wie oben beschrieben, auf Nadelrahmen einer zweiten Mercerisation unter Spannung mit Natronlauge von 5—30% unterworfen und die Proben nach dem Trocknen an der Luft mit 120/480%iger Flotte ausgefärbt. So wurde für jede Mercerisationsstufe ein Affinitätsdiagramm erhalten. Das Gesamtergebnis ist in Abb. 6 und 7 dargestellt. Die Zahlen an den Kennlinien geben die Gew.-% Natriumhydroxyd bei der ersten Mercerisation an.

Sowohl bei der rohen als auch bei der gebleichten Baumwolle bestehen gleichartig typische Unterschiede zwischen den Diagrammen der verschiedenen Mercerisationsgrade: Bei der Nachmercerisation wird eine wesentliche Affinitätssteigerung immer erst durch diejenige Lauge herbeigeführt, die mehr Alkali enthält als die bei der ersten Mercerisation verwendete Lauge. So steigen die Kennlinien der nicht mercerisierten oder nur mit 5%iger Lauge behandelten Gewebe schon kräftig bei der Nachbehandlung mit 10%iger Lauge an, und die mit 10%iger Lauge mercerisiert gewesenen Proben weisen eine wesentlich gesteigerte Affinität erst bei der Nachmercerisation mit 15%iger Lauge auf. Dagegen bestehen keine charakteristischen Unterschiede mehr zwischen den Diagrammen der mit 15%iger oder stärkerer Lauge behandelten Baumwolle. Dies entspricht der Tatsache, daß schon eine 15%ige Natronlauge befähigt ist, Baumwolle voll zu mercerisieren, d. h. ganz in Hydratcellulose umzuwandeln¹⁸⁾.

Das bisherige Ergebnis ermöglicht anscheinend die Feststellung, ob ein Baumwollgewebe unbekannter Beschaffenheit gar nicht, schwach oder voll mercerisiert wurde. Nun hat *Ristenpart* gegen das Verfahren von *David u. Co.* geltend gemacht, daß durch eine geringere Spannung bei der Nachmercerisation eine Lauge von der gleichen Stärke wie bei der ersten Mercerisation eine auffällige Vertiefung des Farbtones hervorrufen und dadurch den Fehlschluß herbeiführen würde, daß das Muster das erstmal nicht so stark mercerisiert worden sei¹⁹⁾. Es wurde daher untersucht, wie die Kennlinien der verschieden stark unter Spannung mercerisierten Nesselmuster ausfallen, wenn die Nachmercerisationen ganz ohne Spannung vorgenommen werden. Zur Untersuchung wurden jetzt nur noch die nicht, mit 10-, 15- und 25%iger Lauge mercerisierten Proben herangezogen und die Nachmercerisationen gleichfalls nur mit 10-, 15- und 25%iger Lauge durchgeführt. Es zeigte sich, daß zwar erwartungsgemäß die Nachbehandlung ohne Spannung allgemein höhere Farbstoffaufnahmen ergibt. Der Typus der verschiedenen Diagramme hat sich jedoch nicht geändert; man kann vielmehr aus den ohne Spannung aufgenommenen Diagrammen ebenfalls immer noch gut erkennen, ob sie von einem nicht, nur schwach oder voll mercerisierten Muster stammen. Da ferner bei der laboratoriumsmäßigen Mercerisation eine gewisse Spannung, die zwar häufig schwächer sein mag als die beim technischen Vorgang angewendete, leicht verwirklicht werden kann, so kann man dem Bedenken von *Ristenpart* für das vorliegende Verfahren nur geringe Bedeutung bei-

messen. Es wurde weiter umgekehrt geprüft, wie sich beim erstenmal ohne Spannung mercerisierte Baumwolle verhält, wenn sie einmal mit und einmal ohne Spannung nachmercerisiert wird. Es ergab sich, daß auch hier der charakteristische Verlauf der einzelnen Kennlinien erhalten bleibt, unabhängig von der Spannung, die bei der Nachmercerisation angelegt wurde.

Der Einfluß der Temperatur, bei der die Baumwollmuster nach der Mercerisation getrocknet wurden, geht aus Abb. 8—11 hervor. Die Ergebnisse wurden mit einem Rohnessel erhalten, der nach

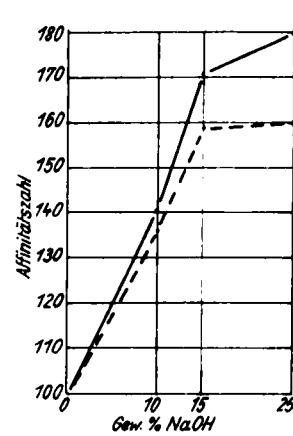


Abb. 8.
Nicht mercerisiert.

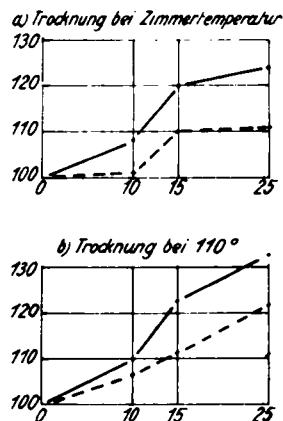


Abb. 9.
Mit 10%iger Lauge
mercerisiert

der ersten Mercerisation mit 10-, 15- bzw. 25%iger Lauge einmal bei gewöhnlicher Temperatur und ein andermal bei 110° getrocknet worden war. Die in der Technik üblichen Trocknungsbedingungen dürften zwischen diesen beiden Extremen liegen. Die ausgezogenen und gestrichelten Linien zeigen die Unterschiede der Affinitätsdiagramme, wenn die Proben nach der zweiten Mercerisation entweder bei Zimmertemperatur oder bei 110° getrocknet werden. Man sieht besonders bei den voll mercerisierten Proben (Abb. 10 und 11) sehr schön, daß die Affinitätsdiagramme nahezu ideal verlaufen, wenn bei der Nachmercerisation

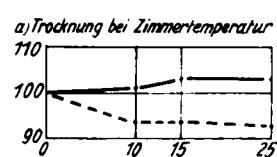


Abb. 10.
Mit 15%iger Lauge
mercerisiert

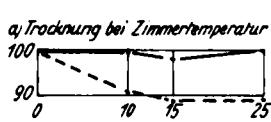


Abb. 11.
Mit 25%iger Lauge
mercerisiert

die gleichen Trocknungsbedingungen herrschten wie bei der ersten Mercerisation. Im übrigen ist jedoch wieder festzustellen, daß i. allg. die durch abweichende Trocknungsbedingungen hervorgerufenen Fehler nicht so groß sein werden, daß sie zu Trugschlüssen Anlaß geben könnten. Der größeren Bequemlichkeit wegen wurde daher auch für die praktische Anwendung des Verfahrens die Trocknung bei Zimmertemperatur beibehalten. Der ungünstigste Fall, der eintreten kann, liegt dann vor, wenn z. B. ein Gewebe, das aus einem mit 10%iger Lauge unter scharfer Spannung mercerisierten und dann energisch getrockneten Garn her-

¹⁷⁾ Bull. Soc. Ind. Rouen 1907, Heft 6.

¹⁸⁾ Siehe hierzu die auf Seite 158 zitierte Arbeit von Schramek.

¹⁹⁾ Färberzg. 28, 74 [1912].

gestellt wurde, bei der Nachmercerisation ungenügend gespannt und zu milde getrocknet wird. Dann wird sich das Diagramm dieses schwach mercerisierten Gewebes dem Typus der nicht mercerisierten Baumwolle nähern. Am Schluß wird die Möglichkeit erörtert werden, Fehlschlüsse dennoch zu vermeiden.

Die Affinitätsdiagramme können auch mit schon gefärbter Ware aufgenommen werden. Ein mit Schwefelschwarz gefärbtes Baumwollgarn adsorbierte z. B. bei der zusätzlichen quantitativen Ausfärbung mit Chicago-blau kaum weniger von diesem als eine ungefärbte Baumwolle. — Für den Fall, daß eine sehr wenig wasserechte, substantiv gefärbte Ware untersucht werden soll, wurde festgestellt, daß solche i. allg. nur schwach blutende Färbungen so wenig Farbstoff an die Restflotte abgeben, daß das Ergebnis dadurch kaum beeinflußt wird. Versuche mit Natriumhypochlorit, Dekrolin und Natriumhydrosulfat zeigten, daß eine auch nur ganz milde Einwirkung von Abziehbädern immer von Einfluß auf die Farbstoffaufnahmefähigkeit der Baumwolle ist. Für die praktische Durchführung der Nachmercerisation empfiehlt es sich daher nicht, blutende Färbungen durch chemische Mittel abzuziehen, sondern es wird in allen Fällen genügen, die Ware mehrfach mit heißem, dest. Wasser auszuziehen, wodurch störende Mengen substantivierer Farbstoffe beseitigt werden.

Abb. 12 stellt die Ergebnisse einer Versuchsreihe über den Einfluß von Färbungs- und Entfärbungsvorgängen auf die Affinitätsdiagramme dar. Abb. 12a zeigt die 4 normalen Kennlinien von rohem, mit 10-, 15- bzw. 25%iger Lauge mercerisiertem Nessel. Wurden die 4 verschieden stark mercerisierten Proben nunmehr vorschriftsmäßig mit 4% Indanthrenrot RK (Pulver) gefärbt, so ergaben sich nach dem Trocknen die Mercerisationsdiagramme der Abb. 12b. Sie besitzen immer noch die für die einzelnen Mercerisationsstufen kennzeichnenden Formen: lediglich bei der nicht mercerisierten Ware sind die durch Laugenbehandlung erzielten Affinitätsunterschiede geringer geworden. Behandelt man schließlich die indanthrenfarbenen Baumwollproben 5 min bei 75° mit einer wäßrigen Lösung von 3% Burmol und 1% Natriumcarbonat, so bekommt man die Kennlinien der Abb. 12c. Hier hat sich kaum etwas gegenüber dem vorhergehenden Ergebnis geändert.

Zusammenfassend gestaltet sich die Untersuchung eines gegebenen Gewebes folgendermaßen:

Methode: Man prüft zunächst eine kleine Probe durch Kochen mit Wasser im Reagensglas auf wasserlösliche Appreturstoffe, insbes. Stärke. Bei gefärbten Stoffen ist gleichzeitig darauf zu achten, ob die Färbung wasserecht ist. Appreturen sind zu entfernen, wenn sie beim Mercerisieren oder Färben bzw. Colorimetrieren stören. Gewöhnlich reicht es aus, das Gewebe mit Wasser auszukochen und darauf mehrfach mit dest. Wasser zu waschen. Paraffin und ähnliche Imprägnierungen lassen sich leicht durch Ätherextraktion im Soxhlet entfernen. Stärke muß unter Zuhilfenahme eines Entschichtungsmittels beseitigt werden.

Trocknungen sind stets bei gewöhnlicher Temperatur auszuführen. Die je nach den Erfordernissen vorbereitete Gewebeprobe (5—10 g) wird über Nacht an der Luft getrocknet und am nächsten Tag in 4 gleiche Teile von 1—2 g geteilt. Hieron bleibt der eine unbehandelt, die anderen 3 werden mit 10-, 15- bzw. 25%iger Natronlauge bei 15—20° 3½ min auf Nadelrahmen unter Spannung mercerisiert. Die Laugen enthalten außer den erforderlichen Mengen freien Natriumhydroxyds 10 g Floranit im Liter. Die Stoffe werden auf den Rahmen mit fließendem Leitungswasser gründlich gespült,

dann von den Rahmen entfernt, abgesäuert, gründlich mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Die 4 Proben werden am nächsten Tag auf 1 mg genau gewogen und getrennt mit der genau 25 fachen Menge einer Lösung von 120 mg Chicagoblau 6 B (chemisch rein) und 480 mg Natriumsulfat in 100 cm³ in geschlossenen Flaschen gefärbt, indem die Flaschen unter möglichst häufigem Umschütteln im Wasserbad ½ h gleichmäßig auf 70° erhitzt und dann ½ h bei dieser Temperatur gehalten werden. Dann wird schnell in fließendem Wasser abgekühlt, das Gewebe aus der Flotte entfernt und deren Konzentration nach dem Verdünnen auf das 20 fache durch colorimetrischen Vergleich mit einer Lösung, die 3 mg Chicagoblau und 12 mg Natriumsulfat in 100 cm³ enthält, ermittelt. Die berechneten absoluten Farbstoffaufnahmen (mg/100 g) ergeben das Mercerisations- oder Affinitätsdiagramm, wenn man die Farbstoffaufnahmen der 3 mercerisierten Proben in Hundertteilen des Wertes für die ursprüngliche Probe ausdrückt.

Die Beurteilung und Auswertung der so aufgenommenen Diagramme hat nach folgenden Gesichtspunkten zu erfolgen:

Die zur Untersuchung kommenden Baumwollgewebe haben — abgesehen von der Mercerisation — eine sehr

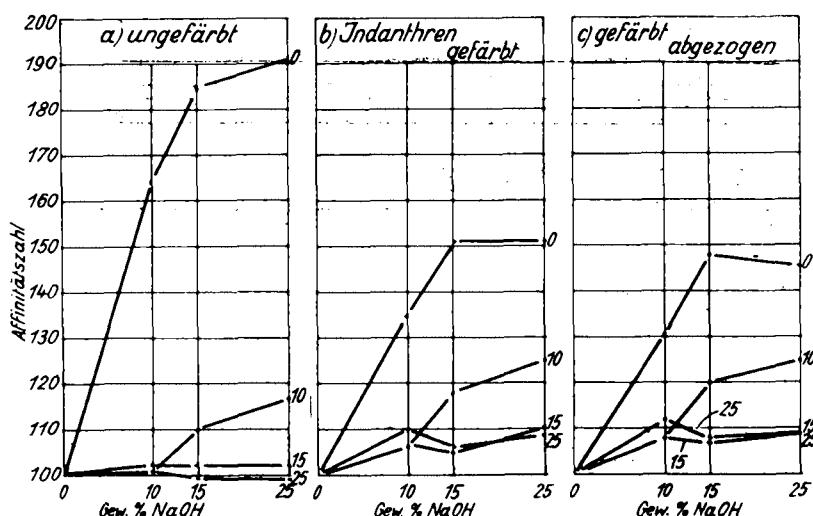


Abb. 12 a.

Abb. 12 b.

Abb. 12 c.

verschiedene Vorgeschichte. Sie bestehen aus Baumwolle verschiedener Herkunft, sind roh oder gebleicht, gefärbt oder ungefärbt, bei höheren oder niederen Temperaturen kalandriert, gerauht oder überhaupt nicht mechanisch veredelt usw. Aber obwohl somit eine ganze Anzahl von Faktoren das Mercerisationsdiagramm beeinflußt, ist dennoch von einer unmercerisierten Baumwolle ein bestimmter Typ des Mercerisationsdiagramms zu erwarten. Seine charakteristischen Merkmale sind die kräftige, nahezu gradlinig über die 10%ige Lauge ansteigende Affinitätssteigerung mit 15%iger Lauge auf das 1½ bis 2fache und die daran anschließende meist nur noch verhältnismäßig geringe Affinitätssteigerung mit 25%iger Lauge.

Die im Rahmen der Analyse vorgenommene Mercerisation soll zwar die Bedingungen, die bei einer möglicherweise zuvor stattgefundenen Mercerisation herrschten, nachahmen, tut dies aber natürlich nur näherungsweise. Besonders zwei Punkte sind im Auge zu behalten:

1. Die Spannung bei der Mercerisation wird in der Technik häufig stärker sein als bei der Analyse. Schwächere Spannung ist aber gleichbedeutend mit stärkerer Anfärbarkeit.

2. In der Praxis wird das Textilgut in der Regel bei erhöhter Temperatur und Frischluftzufuhr getrocknet. Da die wirksame Trocknungstemperatur unter diesen Voraus-

setzungen sehr verschieden sein dürfte und die Trocknung unter ähnlichen Bedingungen im Laufe der Analyse außerdem eine ziemliche Erschwerung bedeuten würde, ist hier die Trocknung bei Zimmertemperatur vorgeschrieben. Diese bringt im Vergleich zur Trocknung bei erhöhter Temperatur abermals eine etwas größere Farbstoffaffinität mit sich. Hierdurch wird man meist keine Idealdiagramme, sondern Kennlinien erhalten, die in ihrem ersten Teil etwas ansteigen. Diese unerwünschte Affinitätssteigerung zeigt sich z. B. bei einer mit 10%iger Natronlauge mercerisierten Ware darin, daß bei der Nachmercerisation für 10%ige Lauge nicht die Affinitätszahl 100, sondern in der Regel bis zu 110 und in Ausnahmefällen bis zu 120 erhalten wird. Diesem ersten Anstieg ist daher keine große Bedeutung beizumessen.

Ausschlaggebend ist vielmehr folgendes: War das Gewebe mit schwachen Laugen (um 10% Natriumhydroxyd) mercerisiert worden, so erreicht das Affinitätsdiagramm bei weitem nicht mehr die Höhe des Diagramms einer unmercerisierten Baumwolle. Die Nachmercerisation mit 15%iger Lauge bewirkt noch eine kräftige Affinitätssteigerung. War das Gewebe mit stärkeren (15% Natriumhydroxyd oder mehr) Laugen behandelt worden, so wird

das Mercerisationsdiagramm zwar auch häufig aus den oben angeführten Gründen im Beginn einen kleinen Anstieg bis 110 oder sogar 120 aufweisen; im Unterschied zu Baumwollen, die schwächer mercerisiert wurden, erhebt sich jedoch die Kennlinie kaum in ihrem weiteren Verlauf über diesen Wert, und der kräftige Anstieg zwischen 10 und 15% Natriumhydroxyd fehlt, ist nicht nennenswert oder sogar zuweilen durch eine Affinitätsminderung ersetzt.

Im Gebiet der Vollmercerisation, also von 15% Alkali an aufwärts, zeigen die Mercerisationsdiagramme erwartungsgemäß keine ausgesprochenen Unterschiede mehr. Diagnostische Differenzierungen lassen sich daher in diesem Bereich kaum mehr durchführen und sind auch ohne praktische Bedeutung.

Selbstverständlich ist die Beurteilung mercerisierter Baumwolle zu schwierig, um sich mit der rein mechanischen Anwendung einer einzigen Methode für ihre Untersuchung begnügen zu können. Das vorstehend geschilderte Verfahren dürfte jedoch dort von Wert sein, wo eine Ware aus besonderen Gründen anderen Untersuchungsmethoden nicht zugänglich ist, oder wo es sich darum handelt, die nach anderen Methoden erzielten Ergebnisse zu überprüfen oder zu erhärten.

[A. 6.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Über die Handhabung des Gutzeitschen Arsennachweises als quantitative Methode zur Reihenuntersuchung

Von Dr.-Ing. KARL UHL,

Hauptlaboratorium der Chemischen Werke
vorm. H. & E. Albert, Wiesbaden-Biebrich

Eingeg. 5. November 1936

Die klassische Methode der Arsenbestimmung nach *Marsh-Liebig* durch thermische AsH_3 -Zersetzung und vergleichsweise Beobachtung der Größe des entstehenden Metallspiegels ist, selbst nach den besonders von *G. Lockemann* verbesserten Ausführungsvorschriften¹⁾, für den täglichen Gebrauch in Laboratorien, die in möglichst kurzer Zeit viele Bestimmungen kleiner und kleinsten Arsenmengen auszuführen haben, verhältnismäßig unhandlich. Weit bessere Aussichten hierfür bot die auf *Gutzeit* zurückgehende, von *C. R. Sanger* und *O. F. Black²⁾*, *F. Hefti³⁾*, später von *K. Beck* und *E. Merres⁴⁾*, *W. Deckert⁵⁾*, *R. Hünerbein⁶⁾* u. a. bearbeitete colorimetrische Bestimmung. Sie beruht auf der Färbung, welche von Arsenwasserstoff mit Mercurichlorid oder -bromid auf Papier oder Baumwolle erzeugt wird. Steigende Mengen AsH_3 entsprechen einer Farbvertiefung von Gelb nach Braun. (*A. Goithoff* nimmt die Bildung einer Verbindung $\text{AsH}(\text{HgCl})_2$ bzw. $\text{As}(\text{HgCl})_3$ an⁷⁾.) Der Arsenwasserstoff wird, wie nach *Marsh-Liebig*, durch Reduktion von As^{III} - oder As^{V} -Verbindungen mit Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure erzeugt, gegebenenfalls nach geeigneter Vorbehandlung des arsenhaltigen Materials zur Zerstörung anderer verflüchtigungsfähiger Bestandteile oder zur Freilegung des Arsen aus reaktionsträgen Bindungsformen. Eine solche Vorbereitung enthält immer Fehlertypen, so daß man

sich am besten durch Parallelbestimmungen mit und ohne vorhergehende Behandlung überzeugt, daß sie notwendig ist.

Die Vorrichtung zur Entwicklung des AsH_3 und Zuführung zum Quecksilberträger hat mannigfaltige Abwandlungen erfahren. Untersuchungen über Form und Art des angewandten Zinks, Katalysator und Säure, das Hg-Reagens und seinen Träger hat kürzlich *W. Mühlstepp* übersichtlich zusammengestellt⁸⁾. Eine der einfachsten Vorrichtungen ist die, welche das fünfte Englische Arzneibuch⁹⁾ vorschreibt. Sie besteht nur aus dem Entwicklungsgefäß und einem Glasrohr (Abbildung 1). Das untere, ausgezogene Ende des Glasröhrchens ist offen. Durch das seitliche, größere Loch treten die Gase ein. Mitgerissene Flüssigkeitsteilchen können durch die Spitze wieder in die Flasche zurückgelangen. Zum Auffangen von H_2S wird trockenes Bleiacetatpapier eingelegt. Das obere Ende des Röhrchens wird mit einem Hütchen aus sublimathaltigem Papier verschlossen.

Diese Vorrichtung liefert wegen ihrer Einfachheit bessere Ergebnisse als die umständlicheren Anordnungen (z. B. mit der Notwendigkeit oftmaliger Erneuerung des ewig zerfließlichen Chlorcalciums usw.¹⁰⁾), weil sich alles in kleinstmöglichem Raum abspielt (keine „toten Winkel“) und weil man viele Proben gleichzeitig zu mehrfacher

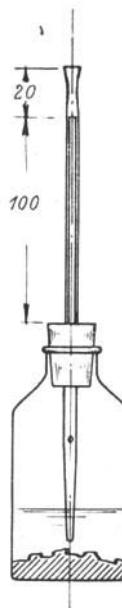


Abb. 1.

¹⁾ Diese Ztschr. 48, 199 [1935].

²⁾ J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 26, 1115 [1907].

³⁾ Inaug.-Dissert. Zürich 1907.

⁴⁾ Arb. Kais. Gesundh.-Amt 50, 38 [1917].

⁵⁾ Z. analyt. Chem. 88, 7 [1932].

⁶⁾ Chemiker-Ztg. 48, 380 [1924].

⁷⁾ J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 22, 191 [1903].

⁸⁾ Z. analyt. Chem. 104, 333—344 [1936].

⁹⁾ The British Pharmacopoeia 1914, ref. F. Stadlmayr, Z. analyt. Chem. 58, 568—576 [1919].