

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1894. Heft 22.

Untersuchungen über die schwefelsaure Thonerde des Handels.

Von

H. v. Kéler und G. Lunge.¹⁾

Die Preisaufgabe der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie, welche zu den nachstehend auszüglich mitgetheilten Untersuchungen Veranlassung gegeben hat, bezweckte die Feststellung der Eigenschaften, welche eine schwefelsaure Thonerde haben muss, um den Ansprüchen des Färbers und Druckers zu genügen. Es mussten hierzu eine grössere Anzahl von Handelsproducten in genauester Weise analysirt werden, und musste darauf durch praktische Versuche ermittelt werden, inwiefern die Verunreinigungen derselben, in erster Linie das Eisen in seinen verschiedenen Oxydationsstufen, einen nachtheiligen Einfluss beim Färben und Drucken ausüben. Die Arbeit konnte aber nicht dem praktischen Bedürfnisse genügen, wenn nicht gleichzeitig eine Methode festgestellt wurde, die es gestattet, auf einfachem, schnellem und genauem Wege den Betrag der Verunreinigung zu ermitteln. Alle diese Gesichtspunkte sind im Folgenden berücksichtigt.

Als Untersuchungsobjecte dienten dreizehn verschiedene Handelsproducte, grösstentheils von schweizerischen Färbern und Druckern aus ihren Vorräthen zur Verfügung gestellt, in allen Fällen von bekannter Provenienz, so dass jedenfalls nicht besonders ausgesuchte Waare vorlag. Einige wenige Sorten waren in grösserer Menge direct von den Fabriken bezogen worden, aber ebenfalls im gewöhnlichen Wege des Handels. Es wurden nur solche Sorten in die Unter-

¹⁾ Vorliegende Arbeit wurde veranlasst durch eine Preisausschreibung der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie. Diese Gesellschaft hat H. v. Kéler den Hauptpreis für seine Untersuchungen ertheilt, die in dessen Inaugural-Dissertation, Zürich 1894, ausführlich mitgetheilt werden. Da diese Arbeit, deren experimenteller Theil von H. v. Kéler allein ausgeführt worden ist, unter meiner persönlichen Leitung und Mitwirkung entstanden ist, so wird der hier daraus zu gebende Auszug unter unser beider Namen veröffentlicht. Der äusserst werthvollen Mitwirkung des Dr. H. Fischli bei dem praktischen Theile wird weiter unten besonders gedacht werden. G. Lunge.

suchung einbezogen, welche von vornherein im Handel als gute gelten, da es eben darauf ankam, die selbst unter solchen guten Sorten notorisch bestehenden Verschiedenheiten für Färbereizwecke zu erforschen. Da es uns natürlich fern liegen muss, für irgend eine oder die andere Fabrik Reclame zu machen, so sind im Folgenden die Muster nur mit Nummern (I bis XIII) bezeichnet, und könnten auch private Anfragen darüber, welchen Firmen diese Nummern entsprechen, nicht beantwortet werden.

Von jeder Sorte lagen mehrere Kilogramm vor, so dass neben den analytischen Untersuchungen auch die technischen Versuche mit einem sicher als einheitlich bekannten Materiale angestellt werden konnten.

A. Qualitative Untersuchung.

Der unlösliche Rückstand, der in allen Fällen höchst unbedeutend war, enthielt wesentlich Kieselsäure mit ganz geringen Mengen von Thonerde und Kalk.

Im löslichen Theile wurde in allen Fällen Eisen nachgewiesen und zwar durch Erwärmen mit ein wenig reiner Salpetersäure, Zusatz von Rhodankaliumlösung und Ausschütteln mit Äther, unter gleichzeitiger Vornahme eines Parallelversuches mit destillirtem Wasser. Von einer Eisenlösung, die in 1 cc 0,00001 g Fe enthält, genügt 0,1 cc, um den Äther deutlich rosa zu färben; mithin ist auf diesem Wege $\frac{1}{1000}$ mg Eisen leicht nachweisbar.

Alle Sorten zeigten auch freie Schwefelsäure, worauf man am besten mit Blauholztinctur prüft (1 Th. Blauholzextract, 3 Th. destill. Wasser, 1 Th. Alkohol), deren violette Färbung dadurch in bräunlich gelb übergeht. Kalk und Magnesia konnten selbst bei Anwendung von 100 g in keiner der 13 Sorten nachgewiesen werden. Natron fand sich stets, aber kein Kali. Zink war nur in einer Sorte (französischer Herkunft) aufzufinden, Arsen (augenscheinlich von der Schwefelsäure stammend) in allen Sorten, aber überall nur spurenweise. Kupfer, das man doch leicht vermuthen könnte, fand sich in keiner unserer Sorten, ebensowenig Chrom, obwohl sie alle nach der von uns als äusserst empfindlich und zuverlässig gefundenen Methode von Marchal und Wier-

nik (d. Z. 1891, 511) untersucht wurden; ebenso fehlten Vanadin und Wolfram. Titan konnte in einer (deutschen) Sorte sicher, aber nur spurenweise nachgewiesen werden.

B. Quantitative Untersuchungen.

1. Bestimmung der Thonerde. Thonerde wurde durch Fällern mit Ammoniak in Gegenwart von Chlorammonium bestimmt. Über die zweckmässigste Art dieser Fällung bestehen Meinungsverschiedenheiten. Es ist ja bekannt, dass Ammoniak ein wenig frisch gefällte Thonerde auflösen kann, was aber bei Gegenwart von Ammoniaksalzen weniger eintritt. Nach Fresenius (Quant. Anal. 6. Aufl. I, 243) soll man die mit Chlorammonium und geringem Ammoniaküberschusse versetzte Lösung anhaltend erhitzen, bis alles NH_3 entwichen ist. L. Blum dagegen (Z. anal. Ch. 1888, 19) fand, dass man bei Anwendung eines geringen Überschusses an Ammoniak nur kurz aufkochen und dann filtriren müsse. Lunge (d. Z. 1889, 685) hat bei Vergleichung dieser Methoden diejenige von Blum als entschieden besser gefunden, weil bei derselben nicht, wie bei der anderen, bei Übertreibung des Kochens Salmiak zersetzt und dadurch Thonerde oder Eisen in Lösung gebracht wird, weil ferner das Fällern und Auswaschen weniger zeitraubend sind und die Nothwendigkeit fortfällt, den von vornherein von Schwefelsäure freien Niederschlag längere Zeit vor dem Gebläse zu glühen und wiederholt zu wägen.

Bei Nachprüfung beider Methoden unter sonst völlig gleichen Umständen, unter Anwendung einer und derselben Thonerdelösung wurden nach Fresenius 14,23—14,23—14,26, im Mittel 14,24 Proc., nach Blum aber 14,65—14,68—14,61, im Mittel 14,64 Proc. Al_2O_3 gefunden. Dies zeigt, dass in der That durch das längere Kochen nach Fresenius die aus dem Salmiak freiwerdende Säure etwas Thonerde in Lösung bringt und die Ergebnisse nach dieser Methode zu niedrig ausfallen, während die Löslichkeit der Thonerde in Ammoniak bei geringem Überschusse des letzteren vernachlässigt werden kann.

Mithin ist die Blum'sche Art der Thonerdefällung entschieden zu empfehlen; sie ist bei der Analyse aller 13 Sorten in Anwendung gebracht worden, wobei sich meist ein wenig um 15 Proc. Al_2O_3 schwankender Gehalt herausstellte. Nur eine Sorte zeigte 13,81 Proc., eine andere 16,00 Proc., eine dritte 17,48 Proc.

2. Bestimmung der beiden Oxydationsstufen des Eisens. Die Bestimmung

des Eisens nahm erhebliche Aufmerksamkeit in Anspruch. Bei der in allen Fällen äusserst geringen Menge des Eisens war eine gewichtsanalytische Trennung desselben von der Thonerde von vornherein aussichtslos. Aber auch die Titirung mit Chamäleon versagt in diesem Falle. Selbst bei Anwendung von 50 g Thonerdesulfat und $\frac{1}{100}$ N.-Chamäleon wichen die Resultate weit von einander ab.

Bessere Aussichten bot die colorimetrische Bestimmung mit Rhodankaliumlösung. Allerdings ist diese schon vor vielen Jahren von Herapath vorgeschlagene und später von mehreren anderen Chemikern aufgenommene Methode in ihrer ersten Gestalt, nämlich bei Vergleichung der wässerigen Lösungen, unbrauchbar, da die Intensität der Färbung schneller als die Concentration abnimmt, wie dies namentlich von Krüss und Moraht (Lieb. Ann. 209, 93) und Magnanini (Z. phys. Chem. 8, 1) nachgewiesen worden ist. Aber Tatlock (Journ. Soc. Chem. Ind. 6, 276 u. 352) hat gezeigt, dass man bessere Ergebnisse bekommt, wenn man das Rhodaneisen durch Ausschütteln mit Äther an diesen überträgt, und in dieser Gestalt ist die Methode, wie wir zeigen werden, unter Einhaltung gewisser Abänderungen und Vorsichtsmaassregeln wenigstens innerhalb der uns hier interessirenden Grenzen von vollständig genügender Genauigkeit²⁾.

Tatlock behauptet, dass bei Anwendung von 0,001 g Eisen in Form von Oxydul in der zu analysirenden Substanz sich die Oxydation ohne weiteres Hilfsmittel vollzieht. Zahlreiche angestellte Beobachtungen haben uns jedoch ergeben, dass zur genauen Bestimmung des Eisens, wenn es in Form von Oxydul und Oxyd vorhanden ist, eine absichtliche Oxydation nothwendig ist, am besten mit einem Tropfen concentrirter reiner Salpetersäure.

In Folgendem soll nun die Methode, wie sie sich zur Bestimmung des Eisens in käuflicher schwefelsaurer Thonerde am besten eignet, beschrieben werden. 1 bis 2 g des

²⁾ Längere Zeit nach Beendigung der vorliegenden Arbeit, gerade als wir sie zum Druck geben wollten, erschien eine Arbeit von L. Andrews (Chem. News 1894, 70, 165), wonach bei Lösungen von Rhodaneisen in Äther, Amylalkohol und Athylalkohol die Concentration nicht mit dem spectroscopisch bestimmten Absorptionscoefficienten parallel geht. Die angeführten Belege beziehen sich aber ausschliesslich auf Amylalkohol und Athylalkohol: für Äther ist kein einziger Beleg gegeben, und müssen wir überhaupt jenem unmotivirten Widerspruche gegenüber in Folge unserer eigenen Versuche an der praktischen Brauchbarkeit der Äthermethode unbedingt festhalten.

Thonerdesulfats werden in einigen cc Wasser gelöst, die Lösung mit 1 cc concentrirter eisenfreier Salpetersäure versetzt, einige Minuten erwärmt und dann auf 50 cc gebracht. Von der klaren Lösung werden 5 cc zur Eisenbestimmung verwendet. Sollte der unlösliche Rückstand des Thonerdesulfats Eisen enthalten, so ist vor der Oxydation mit Salpetersäure zu filtriren, da sonst Eisen aus dem Rückstande in Lösung gehen würde.

Man bringt 5 cc der kalten Sulfatlösung in einen 25 cc fassenden, mit eingeschlif-
fem Stöpsel versehenen Cylinder, der bei 20 cc eine Marke trägt. In einen anderen solchen Cylinder werden 5 cc destillirtes Wasser und ein Tropfen Salpetersäure gegeben. In beiden Cylindern fügt man hierauf 5 cc einer 10proc. Rhodanammiumlösung hinzu und füllt bis zur Marke 20 mit Äther. Es wird nun geschüttelt. Die Ätherschicht über der Thonerdelösung nimmt eine schwach rothe Färbung an, während natürlich der Äther im zweiten Cylinder ungefärbt bleibt. Man lässt nun in diesen aus einer Bürette, die in $\frac{1}{20}$ cc getheilt ist, so lange von einer Eisenzugabe von bestimmtem Gehalte (1 cc = 0,00001 g Fe) zufließen, bis die Ätherschicht mit der über der Thonerdelösung stehenden gleich stark gefärbt ist. Zweckmässig ist es, drei Cylinder zu nehmen und die Farbentöne zu bestimmen, zwischen denen derjenige der Thonerdeätherschicht liegt³⁾.

Vor Allem ist darauf zu achten, dass die Ätherschichten, die auf ihre Färbung verglichen werden sollen, nur schwach gefärbt sind. Benöthigt man mehr als 2 cc der obigen Eisenzugabe, um den richtigen Farbenton zu erhalten, so fallen die Resultate ungenau aus. Es ist dann nur schwer möglich, den Punkt der Gleichfärbung zu treffen, während bei einer schwach gefärbten Ätherschicht der Unterschied in der Färbung, den $\frac{1}{20}$ cc hervorruft, ganz deutlich sichtbar ist. Es ist also ein Mehrgehalt von 0,0000005 g Fe in der Flüssigkeit erkennbar. Die in $\frac{1}{20}$ cc getheilte Bürette gestattet bei Anwendung eines Schwimmers ein genaues Ablesen von Vierteln zwischen den einzelnen Theilstrichen, also von $\frac{1}{80}$ cc.

Ehe die Methode auf Bestimmung des Eisengehaltes der Handelstho-
nerdesulfate Anwendung fand, wurde sie einer Controle unterzogen, indem man eine völlig eisenfreie

schwefelsaure Thonerde herstellte und diese mit ganz genau abgemessenen Mengen von Eisenoxydsalz, Eisenoxydulsalz und Mischungen von beiden versetzte. Folgendes waren die Ergebnisse:

Eisen im Zust. von Fe ₂ O ₃ Proc.	1. Angewendet		Mittel
	Gefunden		
	a	b	
0,0060	0,0057	0,0059	0,0058
0,0040	0,0040	0,0041	0,00405
0,0020	0,0020	0,0020	0,0020
0,0010	0,0010	0,0011	0,00105

2. Angewendet ein Thonerdesulfat mit 0,0114 Proc. Fe als Fe₂O₃, 0,0161 Proc. als FeO, zusammen 0,0275 Proc. Oxydation ausgeführt durch Salpetersäure. Gefunden: 0,0291—0,0287—0,0289, im Mittel 0,0289, also 0,0014 Proc. zu viel, wohl in Folge eines geringen Eisengehaltes der Salpetersäure.

Dasselbe Thonerdesulfat, ohne Salpetersäure, im ausgekochten destillirten Wasser im Kohlensäurestrom gelöst und unter möglichster Vermeidung von Luftzutritt behandelt, ergab statt 0,0114 Proc. Fe als Fe₂O₃: 0,0118—0,0116—0,0116, also im Mittel 0,00026 Proc. zu viel.

Bei weiteren Versuchen, wo die Anwendung von ausgekochtem Wasser und eines Kohlensäurestromes absichtlich unterlassen wurden, erhielt man: 0,0119—0,0118—0,0116, im Mittel um 0,00036 Proc. Fe zu viel als Fe₂O₃, aber um 0,0167 Proc. zu wenig, wenn man nach Tatlock auf diesem Wege den Gesamtisengehalt ermitteln wollte.

Man kann hieraus schliessen, dass die beschriebene colorimetrische Methode, welche sich äusserst leicht und rasch ausführen lässt, für alle praktischen Zwecke genügend genaue Resultate liefert, auch ohne besondere Vorsichtsmaassregeln. Man erfährt den Gehalt an Eisenoxyd durch colorimetrische Bestimmung ohne vorherige Oxydation, denjenigen an Gesamtisen durch Oxydation mit Salpetersäure, denjenigen an Oxydul durch den Unterschied.

Nach dieser Methode wurde nun das Eisen in unseren 13 Sorten bestimmt und jedesmal drei (durchaus genügend übereinstimmende) Versuche gemacht, deren Mittel in folgender Tabelle aufgeführt sind, was zu dem Zwecke geschieht, weil wir die Eisengehalte für den technischen Abschnitt (C) kennen müssen.

Mithin ist der Eisengehalt in Handelstho-
nerdesulfaten ein recht verschiedener (von 0,00050 bis 0,00524 Proc. Gesamt-Fe). Keines der untersuchten Producte zeigte einen Eisengehalt bis 0,01 Proc. Fe, was mit den Forderungen der Färber, die ein Thonerdesulfat mit einem geringeren Eisen-

³⁾ Natürlich kann man statt obigen Verfahrens, das mit einem ganz einfachen und billigen Apparate ausgeführt wird, auch ein richtiges Colorimeter anwenden, welches aber wegen der Verwendung von Äther speciell zu diesem Zwecke herzustellen wäre und kaum viel grössere Genauigkeit gestatten würde.

gehalt als 0,01 Proc. Fe verlangen, übereinstimmt. Das Eisen ist zum grössten Theil als Oxydsalz vorhanden.

Thonerdesulfat No.	Gesammt-Fe	Fe als Oxyd	Fe als Oxydul
	Proc.	Proc.	Proc.
I.	0,00050	0,00027	0,00023
II.	0,00059	0,00036	0,00023
III.	0,00067	0,00043	0,00024
IV.	0,00095	0,00085	0,00010
V.	0,00110	0,00110	0,00000
VI.	0,00150	0,00130	0,00020
VII.	0,00163	0,00130	0,00033
VIII.	0,00180	0,00140	0,00040
IX.	0,00340	0,00270	0,00070
X.	0,00362	0,00306	0,00056
XI.	0,00380	0,00310	0,00070
XII.	0,00414	0,00308	0,00106
XIII.	0,00524	0,00406	0,00118

3. Bestimmung der freien Schwefelsäure. Für die Zwecke der Färberei und des Zeugdrucks ist zwar die Bestimmung der freien Schwefelsäure in der schwefelsauren Thonerde nur nebensächlich, da man sie doch mit Soda, Acetaten u. dgl. abstumpft, aber wir wollten bei dieser Gelegenheit doch eine gründliche Untersuchung darüber anstellen, ob sich nicht eine richtige und dabei schneller als die bisher bekannten richtigen Methoden ausführbare Bestimmungswiese der Schwefelsäure ermitteln lasse.

Eine ausführliche Besprechung und Kritik der früher vorgeschlagenen Methoden kann in Hinblick auf die bekannte ausführliche Arbeit von Beilstein und Grosset (Zeitschr. f. anal. Ch. 1890, 73) unterbleiben; hier braucht nur das für den Zusammenhang unbedingt Nöthige angeführt zu werden.

Als Grundlage für unsere Versuche wurde das Handelsproduct No. XII vollständig quantitativ untersucht, um daraus den wirklichen Gehalt an freier Schwefelsäure in maassgebender Weise festzustellen und die abgekürzten Methoden daran prüfen zu können. Der Wassergehalt, den man nicht durch directes Erhitzen bestimmen kann, da das entweichende Wasser immer sauer reagirt, wurde durch Mischen mit dem 12fachen Gewichte von trockenem Bleioxyd und Gewichtsverlust beim Trocknen bestimmt. Diese Substanz ergab folgende Resultate:

			Mittel
Al ₂ O ₃	15,43	15,40	15,415 Proc.
SO ₃	36,82	36,84	36,83 -
Unlösliches	0,38	0,39	0,385 -
H ₂ O	47,18	47,19	47,185 -
Na ₂ O	0,11	0,13	0,12 -
Fe ₂ O ₃	0,0058	0,0058	0,0058 -
	99,92	99,95	99,94 Proc.

Der Thonerde entspricht 35,90, dem Natron 0,15, dem Eisen 0,008 Proc. SO₃, zusammen 36,058, rund 36,06 Proc., was

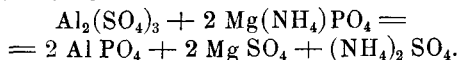
36,83—36,06 = 0,77 Proc. SO₃ oder 0,92 Proc. H₂SO₄ als frei übrig lässt. Letztere Zahl, also 0,92 Proc., wird im Folgenden als Norm festzuhalten sein.

a) Bestimmung im alkoholischen Auszuge mittels Methylorange u. s. w. Nach O. Miller (Zeitschr. f. anal. Ch. 24, 258) soll man den alkoholischen Auszug durch Verdunsten von Alkohol befreien und mit $\frac{1}{10}$ N.-Natron und Methylorange titriren. Bei unseren Versuchen (5) fanden sich Ergebnisse zwischen 0,33 bis 0,44 Proc., also viel zu niedrig, was mit Beilstein's und Anderer Angaben stimmt. Nach Williams (Chem. News 56, 194) soll man das Verdunsten des Alkohols unterlassen, weil dabei Schwefelsäure verloren geht, und mit Benutzung von Phenolphthalein direct titriren. Unsere Resultate waren hierbei in der That theilweise höher, aber doch höchst ungleich; nämlich 0,58—0,71—0,41—0,39—0,63, also unbrauchbar.

Es wurde nun versucht, eine concentrirte wässrige Lösung des Thonerdesulfats mit Alkohol zu fällen, worauf $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht wurde, und nach dem Erkalten und Filtriren die freie Schwefelsäure im Filtrat zu bestimmen. Bei directer Titrirung des Filtrats mit $\frac{1}{10}$ N.-Natron und Phenolphthalein fielen die Resultate ganz ungleich und meist zu hoch aus: 1,08—1,17—0,62—0,78—0,98; beim Eindampfen des Filtrates und Titriren des wässrigen Auszuges gleichmässiger, aber entschieden zu hoch: 1,07—1,12—1,03—0,98—1,15 Proc.

Dies ist auch begreiflich, da die Fällung des Aluminiumsulfats durch Alkohol keine absolut vollständige ist.

b) Durch Kochen mit überschüssigem feuchtem Ammonmagnesiaphosphat wird nach Erlenmeyer & Lewinstein (Jb. d. Ch. 1860, 638) alle Thonerde unter Bildung von nur neutralen Salzen niedergeschlagen, so dass man im Filtrat die freie Säure durch Titriren ermitteln kann:



Stein (Zeitschr. f. anal. Ch. 5, 289) fand dieses Verfahren bei Anwendung von frisch gefälltem Ammonmagnesiaphosphat gut; Beilstein und Grosset aber empfehlen es nicht, wegen der leichten Zersetzbarkeit dieses Präparates; auch erhielten sie mit anderen Phosphaten keine besseren Resultate.

Bei unseren eigenen Versuchen erhielten wir mit frisch gefälltem Ammonmagnesiaphosphat sehr schöne Resultate, nämlich in 5 Versuchen 0,97 bis 0,98 Proc. Aber schon bei Anwendung eines 3 Tage unter Wasser aufbewahrten Präparates fielen die Resultate

ganz falsch aus: 1,78 bis 1,85 Proc. Man müsste deshalb in der That das Präparat jedesmal frisch bereiten, was die Methode viel zu umständlich und für technische Zwecke nicht empfehlenswerth macht.

c) Methode von Beilstein und Grosset. Diese Methode beruht darauf, dass durch Zusatz von neutralem, schwefelsaurem Ammon zum Thonerdesulfat das letztere ganz als Ammoniakalaun niedergeschlagen wird. Die gesammte freie Schwefelsäure bleibt in Lösung. Durch Alkohol wird der Rest des Alauns und das überschüssige schwefelsaure Ammon gefällt, so dass in der alkoholischen Lösung neben der freien Schwefelsäure nur ein wenig Ammonsulfat enthalten ist.

Nach Beilstein und Grosset wird 1 g, bei säurearmen Präparaten 2 g in 5 cc Wasser gelöst, zu der Lösung 5 cc einer kalt gesättigten Ammonsulfatlösung hinzugefügt, $\frac{1}{4}$ Stunde unter häufigem Umrühren stehen gelassen und dann mit 50 cc 95 proc. Alkohol gefällt. Man filtrirt, wäscht mit 50 cc des 95 proc. Alkohols nach, verdunstet das Filtrat am Wasserbade und titirt den mit Wasser aufgenommenen Eindampfrückstand mit $\frac{1}{10}$ N.-Alkali und Phenolphthalein.

Es wurde genau nach dieser Vorschrift gearbeitet; nur wurden, da das zu untersuchende Thonerdesulfat nur 0,92 Proc. freie Schwefelsäure enthielt, zur leichteren Vermeidung von Analysefehlern statt 2 g je 5 g genommen.

Die Resultate waren folgende: 0,97—0,98—1,02—1,00—1,02, demnach alle ein wenig, im Mittel etwa 0,1 zu hoch. Für praktische Zwecke ist dies aber doch wohl hinreichend genau, und da die Methode auch leicht und gleichmässig durchzuführen ist, so bleibt sie für technische Zwecke die am meisten zu empfehlende, obwohl eine noch rascher ausführbare Methode immerhin erwünscht wäre.

d) Directe Titrirung der freien Schwefelsäure mit Normalnatron. Wie auch Beilstein und Grosset angeben, erhält man weder mit Tropäolin 00, noch mit Methyloange brauchbare Resultate; ebenso wenig mit irgend einem anderen der langen Reihe von Farbstoffen, die wir zu diesem Zwecke versuchten. K. J. Bayer (Zeitschr. f. anal. Ch. 1885, 542) empfiehlt diese Methode in folgender Form: Man setzt Normalnatron bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlags und titirt dann mit Normalschwefelsäure und Lackmus bis zur Röthung; der Unterschied im Betrage der Säure gegenüber dem, welchen man zur Sättigung des angewendeten Natrons ver-

braucht haben würde, zeigt die ursprünglich vorhandene freie Schwefelsäure an.

Diese Methode schien brauchbar zu sein, jedenfalls wenn man als Indicator Methyloange anwendet, da Einer von uns nachgewiesen hat (d. Z. 1890, 227 und 293), dass man Natriumaluminat in der That in der Art untersuchen kann, dass man zuerst mit Phenolphthalein und Normalsäure bis zur Entfärbung titirt (wobei das Natron gesättigt wird) und dann, nach Zusatz von Methyloange, weiter mit Säure bis zur bleibenden Rothfärbung titirt, wobei die an zweiter Stelle gebrauchte Säure genau der Thonerde, im Verhältnisse $\text{Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{H}_2\text{SO}_4$, entspricht, vorausgesetzt, dass man nicht unter 30° arbeitet. Da mithin der Umschlag in Roth in dem Augenblicke eintritt, wo eben $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ entstanden ist, so durfte man erwarten, dass die Bayer'sche Methode zur Bestimmung der freien Schwefelsäure im Aluminiumsulfat brauchbar wäre, und dies würde dann eine ausnehmend leichte und schnelle Analyse-methode abgeben.

Leider schlugen alle unsere Versuche in dieser Richtung fehl. Stets wurde viel zu wenig Säure zum Zurücktitriren gebraucht, also der Gehalt an freier Säure stets zu hoch gefunden. Der Grund davon war mit blossem Auge deutlich sichtbar, nämlich die Entstehung von Thonerdeflocken, die sich in der äusserst verdünnten Säure nicht vollständig lösen wollten, so dass die Rothfärbung des Indicators durch die auf die Thonerde nicht wirkende Säure zu früh eintrat. Der von dem Einen von uns (vgl. oben) bei der Untersuchung von Natriumaluminat als vollkommen erfolgreich gefundene Kunstgriff, nämlich Erwärmen auf etwa 40° , schlug hier vollständig fehl, obwohl bei einer Wiederholung der betreffenden Versuche mit käuflichem Natriumaluminat die früheren Beobachtungen des Einen von uns durchaus bestätigt wurden (angewandt ein Artikel mit 25,90 Proc. Al_2O_3 nach Gewichtsanalysen, gefunden nach Lunge's Methode 26,10—26,05—26,17, im Mittel 26,16 Proc.). Bei 37 bis 40° verliefen hier die Versuche vollständig glatt und war der Umschlag ganz scharf. Warum ist es nun ganz anders bei der Titrirung von Thonerdesulfat? Wir können den Grund nicht angeben; denn wir erhielten kein besseres Resultat, als wir, zur Assimilirung aller Versuchsbedingungen, der Lösung so viel reines Natriumsulfat zusetzten, als bei der Titrirung von Natriumaluminat entsteht, und bei genau derselben Temperatur und Verdünnung arbeiteten. Immer traten die störenden Ausscheidungen von Thonerdehydrat ein. Es gelang zwar, durch

Zusatz von 20 Proc. Alkohol diese Ausscheidung auf ein Minimum zu reduciren; durch den Zusatz von Alkohol wurde aber, wie zu erwarten stand, der Farbenumschlag des Methylorange so undeutlich gemacht, dass wir diesen Weg aufgeben mussten. Nur ein Mittel führte bis zu einem gewissen Grade zum Ziele, nämlich Anwendung von ausserordentlich grosser Verdünnung mit Wasser und von nur 0,1 g Aluminiumsulfat. Aber dabei sind die zu erhaltenden Zahlenwerthe natürlich viel zu gering, um verwertbare Resultate zu bekommen.

Wir blieben also schliesslich für ganz genaue Ermittlung der freien Schwefelsäure bei der vollständigen Analyse, und für praktische Zwecke bei der Beilstein-Grosset'schen Methode stehen. Hiernach enthielten unsere 13 Handelssorten zwischen 0,53 und 1,05 Proc. freie H_2SO_4 .

4. Anderweitige Bestandtheile. Wie erwähnt, enthielt nur eine einzige (französische) Waare etwas Zink, und zwar 0,00156 Proc. Von Natron fanden wir 0,17 bis 0,205 Proc., von unlöslichem Rückstand 0,13—0,43 Proc., welche beide wohl als unwesentlich hingestellt werden können. Übrigens waren dieselben Sorten, welche mehr Eisen enthielten, auch reicher an unlöslichem Rückstand, was wohl mit der weniger sorgfältigen Fabrikation zusammenhängt.

C. Einfluss der Verunreinigungen bei der Verwendung der schwefelsauren Thonerde in der Färberei und Druckerei.

Von den Verunreinigungen können nur die Eisen- und Zinksalze einen Einfluss ausüben. Der unlösliche Rückstand und die Alkalien schaden nur insofern, als ein daran reiches Product weniger Thonerde enthält; die stets vorhandene freie Schwefelsäure wird bei der Herstellung des Mordant abgesättigt und so wirkungslos gemacht. Da nur eine einzige Probe Zink enthielt, so richtete sich das Augenmerk vor Allem auf die Eisensalze.

1. *Färbeversuche.* Sämmtliche Versuche wurden in der Rothfärberei von Hanhart und Fischli in Dietikon bei Zürich ausgeführt. Das gewaschene und geölte Zeug wurde im Laboratorium gebeizt und zwar so viel Beize auf die Faser gebracht, dass das Gewicht des nassen gebeizten Zeuges doppelt so gross war als vor dem Beizen. Zu den Proben wurden je 2 m lange, mit fortlaufenden Nummern versehene Stücke genommen, nach dem Beizen und Trocknen zu einem Stücke zusammengenäht und dann

in der Fabrik den bekannten Operationen der Türkischrothfärberei unterzogen. Sowohl bei dem Beizen, als auch bei dem Färben war der fachkundige Beistand des Herrn Dr. Fischli von grösstem Werthe, und die Vergleichung der fertigen Ausfärbungen wäre ohne die vieljährige Erfahrung und das geschulte Auge dieses Herrn kaum maassgebend gewesen, was wir aber in Folge seiner Mitwirkung bestimmt behaupten können.

1. Versuchsreihe. Zunächst wurde aus den einzelnen schwefelsauren Thonerden ein essigsaurer Mordant gemacht, d. h. die wässrige Sulfatlösung mit Soda gefällt und dann in Essigsäure gelöst. Der Mordant wurde 6° B. stark angewendet.

Mit jedem Mordant wurden nun 2 m lange Stücke gebeizt und hierauf ausgefärbt. Beim Vergleich der fertigen Proben ergab sich:

Das mit Thonerdesulfat No. I gebeizte Zeug (I = 0,00050 Proc. Gesamt-Fe) ergab das schönste, klarste Roth. Das mit Thonerdesulfat No. XIII gebeizte Zeug (XIII = 0,00524 Proc. Gesamt-Fe) ergab das schlechteste Roth.

Zwischen diesen beiden Grenzen liess sich eine Scala vom besten bis zum schlechtesten Roth aufstellen, die mit dem Eisengehalte der entsprechenden Thonerdesulfate mit ganz geringen Ausnahmen übereinstimmte. Es war ganz sicher aus der Vergleichung zu ersehen, dass die Schönheit und Reinheit der Färbung mit dem Steigen des Eisengehaltes abnimmt.

Ein Controlversuch, bei dem wieder sämmtliche Thonerdesulfate als essigsaurer Mordants zur Verwendung kamen, ergab dasselbe Resultat.

2. Versuchsreihe. Hier wurden dieselben Versuche, wie oben beschrieben, nochmals angestellt, nur mit der Änderung, dass statt eines essigsauren Mordants aus den einzelnen Thonerdesulfaten ein schwefelsaurer Mordant hergestellt wurde.

Das Zeug wurde genau so wie früher gebeizt und ausgefärbt. Die fertigen Proben ergaben beim Vergleiche dasselbe Resultat wie bei der 1. Versuchsreihe, nur dass hier die Unterschiede in der Färbung deutlicher zu sehen waren und gar keine Ausnahmen vorkamen.

Das Thonerdesulfat mit dem geringsten Eisengehalte gab das schönste Roth, und schon ein Mehrgehalt von 0,00009 Proc. Fe verursachte eine schlechtere Färbung.

Es ergab sich demnach aus den angestellten Versuchen, dass der Eisengehalt der schwefelsauren Thonerde unbedingt einen schädlichen Einfluss auf die Färbung ausübt.

3. Versuchsreihe. Durch diese Versuche sollte ermittelt werden, bis zu welchem Eisengehalte man einer schwefelsauren Thonerde die Bezeichnung „eisenfrei“ beilegen kann, d. h. es sollte durch künstlich gesteigerten Eisengehalt die Menge des Eisens festgestellt werden, bei der man noch ein schönes, reines Roth erhält.

Zu diesem Zwecke wurden Thonerdesulfate mit folgendem Eisengehalte hergestellt. Das Eisen wurde in Form von Eisenammonalaun hineingebracht, war also nur als Oxyd vorhanden.

1.	Thonerdesulfat chem. rein.			
2.	-	mit 0,0005 Proc. Fe		
3.	-	- 0,001	-	-
4.	-	- 0,005	-	-
5.	-	- 0,01	-	-
6.	-	- 0,05	-	-
7.	-	- 0,1	-	-
8.	-	- 0,5	-	-
9.	-	- 1,0	-	-

Mit diesen Thonerdesulfaten wurden schwefelsaure Mordants hergestellt, wieder 2 m lange Stücke gebeizt und gefärbt. Beim Vergleich der fertigen Muster ergab sich das Resultat:

Die Schönheit der Färbung nimmt mit steigendem Eisengehalte ab. Bis zu einem Eisengehalte von 0,001 Proc. Gesamt-Fe sind die Unterschiede in der Färbung ganz gering, mit grösserem Eisengehalte jedoch sehr leicht erkennbar.

4. Versuchsreihe. Die früher angestellten Untersuchungen hatten ergeben, dass in den Handelsthoherdesulfaten das Eisen sowohl in Form von Oxyd- als auch Oxydulsalz enthalten ist. Es wäre nun möglich gewesen, dass Eisen in Form von Oxydul einen anderen Einfluss auf die Färbung ausübt als Eisenoxysalze. Andererseits wäre es wieder wahrscheinlich, dass bei den Operationen der Türkischrothfärberei, so beim Trocknen des gebeizten Zeugens, eine Oxydation des Oxydulsalzes stattfindet und dann wieder nur Oxyd zur Wirkung gelangt.

Aus den Proben der ersten und zweiten Versuchsreihe, bei denen ja Thonerdesulfate mit Eisensalzen beider Oxydationsstufen zur Anwendung kamen, liess sich ein besonderer Einfluss der Oxydulsalze nicht erkennen. Deshalb wurde diese vierte Versuchsreihe ausgeführt, bei der das Zeug mit Thonerdesulfaten gebeizt wurde, die nur Eisen in Form von Oxydul enthielten. Zu diesem Zwecke wurden genau wie bei der dritten Versuchsreihe Thonerdesulfate mit steigendem Eisengehalte, jedoch in Form von Oxydul hergestellt, und zwar wieder von 0,0005 bis 1,0 Proc. Gesamt-Fe.

Vergleicht man nun die ausgefärbten Proben mit denen der dritten Versuchsreihe, so ergibt sich folgendes Resultat: Bis zu einem Eisengehalt von 0,0005 Proc. Gesamt-Fe ist ein Unterschied in der Färbung nicht zu constatiren. Es ist also bis zu diesem Eisengehalt gleichgiltig, in welcher Oxydationsstufe das Eisen vorhanden ist. Weiter hinauf jedoch wirkt das Eisenoxydul lange nicht so schädlich als das Eisenoxysalz.

Um dieses überraschende Resultat auf seine Richtigkeit zu prüfen und um ganz sicher zu gehen, wurde eine

5. Versuchsreihe angestellt. Hier wurden aus reinem Thonerdesulfat mit absichtlichem Zusatz von

- a) 0,1 Proc. Fe als Oxydsalz
- b) 0,1 - - - Oxydulsalz
- c) 0,5 - - - Oxydsalz
- d) 0,5 - - - Oxydulsalz

schwefelsaure Mordants gemacht und dann wieder 2 m lange Stücke gebeizt und gefärbt. Das Resultat war dasselbe: Eisenoxydulsalze üben einen weniger schädlichen Einfluss auf die Färbung aus als Oxydsalze.

6. Versuchsreihe. Eine französische schwefelsaure Thonerde enthielt Zink. Um den Einfluss dieser Verunreinigung festzustellen, wurden Zeugstücke einerseits mit dem eisenärmsten Thonerdesulfat No. I gebeizt, andererseits mit derselben Thonerde, in der das Eisen jedoch durch Zink und Schwefelsäure reducirt war. Der Vergleich der ausgefärbten Proben ergab, dass das Roth, welches letztere gab, weniger schön war. Eigentlich hätte nach den gefundenen Resultaten das Roth schöner sein müssen, weil hier das Eisen in Form von Oxydulsalz und im ersten Falle als Oxyd vorhanden war. Dass die Färbung trotzdem schlechter wurde, spricht um so deutlicher für einen schädlichen Einfluss der Zinksalze.

Weitere Versuche mit Thonerdesulfaten, denen etwas reiner Zinkvitriol zugesetzt wurde, ergaben denselben schädlichen Einfluss des Zinks.

Sämmtliche bisher beschriebenen Färbversuche wurden mit Zeug ausgeführt. Es wurde nun noch eine Versuchsreihe mit Garn angestellt. Das Garn wurde so wie das Zeug mit Thonerdesulfaten verschiedenen Eisengehaltes gebeizt und dann ein helles und ein dunkles Roth ausgefärbt.

Auch hier stellte es sich wieder heraus, dass die Färbung um so schöner ausfällt, je weniger Eisen in der Beize enthalten war. Es gilt dies aber nur für das ausge-

färbte dunkle Roth; das helle Roth (Rosa) zeigte keinen Unterschied in der Schönheit der Färbung. Es muss übrigens darauf hingewiesen werden, dass die Unterscheidung feiner Nüancen in der Färbung bei Garn unbedingt viel schwerer als bei Zeug ist, was wohl von der optischen Wirkung der Garnfäden auf einander herkommt, die bei glattem Zeug nicht so stark eintreten kann.

Zusammenfassung der Resultate.

Ein Thonerdesulfat, welches in der Türkischrothfärberei Anwendung findet, soll nicht mehr als 0,001 Proc. Gesamt-Fe enthalten. Ein eisenfreieres Product herzustellen, hat keinen Zweck, da bis zu dem genannten Eisengehalte der Einfluss auf die Färbung ganz gering ist. Dagegen ist, wenn diese zulässige Grenze überschritten ist, schon ein ganz minimaler Mehrgehalt an Eisensalzen von entschieden schädlichem Einfluss.

Es kommt hierbei nicht allein auf den Gesamteisengehalt an, sondern auch auf die Oxydationsstufe, in der die Eisenverbindungen vertreten sind. Eisenoxydulsalze schaden weniger als Oxydsalze. Ein Zinkgehalt, den übrigens die Handelsthonerden nur selten aufweisen, übt einen schädlichen Einfluss auf die Färbung aus. Bei der Wahl einer schwefelsauren Thonerde wird man daher am besten immer die eisenärmste, zinkfreie nehmen.

II. Zeugdruck. Die diesbezüglichen Versuche wurden in der Druckerei von Cunz, Wettler und Forrer in Blumenegg bei Rorschach angestellt. Aus den Thonerdesulfaten I, V, VI, VIII, X, XIII wurden essigsäure Mordants hergestellt und damit Dampfalizarinroth und Rosa gedruckt. Die Farbenmischungen wurden folgendermaassen zusammengesetzt:

Roth.
190 g Alizarin bl.
50 - - Ct. 1.
50 - essigsaurer Kalk
 $\frac{1}{2}$ l Gummiwasser
 $\frac{1}{32}$ - Essigsäure
 $\frac{5}{32}$ - Mordant 6°.

Rosa.
10 g Alizarin bl.
5 - essigsaurer Kalk
 $\frac{1}{8}$ l Weingeist
 $\frac{1}{2}$ - Gummiwasser
 $\frac{1}{4}$ - Wasser
 $\frac{1}{32}$ - Mordant 6° B.

Trotz des verschiedenen Eisengehaltes der angewendeten Mordants fielen die einzelnen Färbungen beim Roth und Rosa gleich aus. Ein Eisengehalt bis zu 0,00524

Proc. Gesamt-Fe (Thonerdesulfat No. XIII) übt demnach keinen schädlichen Einfluss auf die Reinheit der Färbung aus. Einen höheren Eisengehalt dürfte eine als Färbewaare in den Handel kommende schwefelsaure Thonerde wohl kaum aufweisen.

Eine zweite Versuchsreihe wurde mit Thonerdesulfaten angestellt, bei denen der Eisengehalt künstlich bis auf 1 Proc. Gesamt-Fe hinaufgedrückt wurde. Aber selbst eine Thonerde mit diesem abnorm hohen Eisengehalt zeigte keinen schädlichen Einfluss der Eisensalze auf die Färbung bei der Druckwaare.

Dieses unvermuthete Resultat mag vielleicht darin seine Erklärung finden, dass beim Zeugdruck im Vergleich zur Türkischrothfärberei nur ganz geringe Mengen Mordants auf die Faser kommen und deshalb die Eisensalze bei der minimalen vorhandenen Menge die Färbung nicht beeinflussen.

Schliesslich sei bemerkt, dass auch einige (6) Versuche mit Kreuzbeergelb gemacht wurden, welches als die gegen Eisen empfindlichste aller Druckfarben gilt. Bei Druckproben mit Thonerdesulfaten vom geringsten und höchsten Eisengehalte (innerhalb der bei unseren Versuchen vorhandenen Grenzen) wurde nicht der mindeste Unterschied in der Nüance des Gelb gefunden. Man muss daraus schliessen, dass ein Eisengehalt des Thonerdesulfates bis zu 0,005 Proc. auch für den Kattundruck nicht in Betracht kommt. Höherer Eisengehalt würde vermuthlich schaden; einen Grenzwert für denselben konnten die Versuche nicht zeigen, da keine der uns vorliegenden Handelssulfate so viel Eisen enthielt.

Technisch-chemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnikums Zurich.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in der Nitrocellulose.

Von

Duschan Stanojewitsch,
kgl. serbischem Ingenieur/Leutnant.

Für die Stickstoffbestimmung in Nitrocellulosen hat Horn¹⁾ eine besondere Form des Nitrometers empfohlen, welche jedoch von der von Lunge selbst schon früher angegebenen Modification seines Instrumentes nur unerheblich abweicht²⁾ und insbesondere an dem Übelstand leidet, dass Körner, Blätt-

¹⁾ Diese Zeitschrift 1892, 200 u. 358.

²⁾ Das. 1892, 261. Chem. Industrie 1886, 273. Lunge u. Marchlewski, d. Z. 1891, 229 u. 412.