

HET HERKENNEN VAN MELKWOL IN ZUIVEREN TOESTAND EN IN VEZELMENGSELS

DOOR Dr. A. D. J. MEEUSE

MEDEDEELING No. 73 VAN HET VEZELINSTITUUT T.N.O.

INHOUD

- I. INLEIDING EN HISTORISCH OVERZICHT.
- II. ENKELE CHEMISCHE EN PHYSISCHE EIGENSCHAPPEN VAN CASEINE-VEZELS.
- III. HET HERKENNEN VAN MELKWOL.
 1. Het voor het onderzoek gebruikte materiaal.
 2. Overzicht van de in de literatuur bekende methoden voor het aantoonen van melkwol.
 - a. De herkenning van melkwol uit het microscopisch beeld.
 - b. Reacties berustende op het eiwitkarakter van de vezel.
 - c. Reacties berustende op de aanwezigheid van chemisch gebonden formaldehyd.
 - d. Reacties berustende op verkleuringen met bepaalde reagentia.
 - e. Kleurreacties berustende op de affiniteit voor bepaalde kleurstoffen.
 - f. Reacties berustende op het al of niet oplosbaar zijn in bepaalde oplosmiddelen.
 - g. Herkenningsmethoden berustende op andere (voornamelijk fysische) eigenschappen.
- IV. ALGEMEENE GANG VAN HET ONDERZOEK BIJ HET AANTOONEN VAN MELKWOL IN TEXTIELMATERIALEN.
 1. Inleiding.
 2. Methoden om in korten tijd en met eenvoudige hulpmiddelen na te gaan, of een textielproduct al dan niet melkwol bevat.
 - a. Oriënterend onderzoek.
 - b. Voorbereiding van het materiaal.
 - c. Uitvoering van de specifieke reacties op melkwol.
 3. De identificatie van melkwol naast andere textielvezels, onder gebruikmaking van bijzondere hulpmiddelen.
 - a. Oriënterend onderzoek.
 - b. Voorbereiding van het materiaal.
 - c. Uitvoering.
- V. LITERATUUR.

I. Inleiding en historisch overzicht.

Melkwol is een kunstmatige vezelstof, welke wordt bereid uit caseïne, een dierlijk eiwit uit melk. Reeds in het jaar 1898 patenteerde de Engelsman **Millar** een procédé, waarbij een oplossing van handelscaseïne in azijnzuur door uitspuiten en verdampen van het oplosmiddel aan de lucht tot draden versponnen kon worden. In het jaar 1904 werd aan **Todtenhaupt** in Dessau een octrooi verleend op een dergelijk procédé, hetwelk beruiste op het oplossen van caseïne in alkalische vloeistoffen, gevolgd door uitspuiten in een bad, dat zoutzuur, formaldehyd en spiritus bevatte (32). Practische beteekenis hebben deze uitvindingen echter nooit gekregen.

Eerst in 1935 werd een bruikbaar procédé ontwikkeld door den Italiaan **Ferretti**, die inmiddels reeds in 1924 met zijn proefnemingen was begonnen. Bij het oorspronkelijke procédé van **Ferretti** wordt de caseïne op een speciale manier bereid uit ondermelk, met geschikte zuren gemengd en oplosbaar gemaakt in loog, en vervolgens door spindoppen in een zuur coagulatiebad geperst. Daarna wordt de vezel gehard, gewasschen, gedroogd en meestal nog gesneden op een bepaalde stapellengte (3, 5, 18, 24, 31, 53).

De productie van deze vezelstof, door den uitvinder Lanital (een samentrekking van „lana italiana”, d.i. Italiaansche wol) genoemd, werd reeds in 1936 op grooten schaal ter hand genomen door de Snia Viscosa te Milaan. Voor de omstandigheden, die er toe geleid hebben, dat de productie in Italië spoedig van groote beteekenis werd, zij naar de literatuur verwezen (5, 12, 43). Deze waren vooral van politiek-oconomischen aard, doch ook het feit, dat men eigenlijk de geheele kunstzijdefabricage op eenvoudige wijze voor het verwerken van caseïne-vezels kan inrichten (daarbij profiteerend van de gedurende tientallen jaren opgedane ervaring en van bestaande machinerieën en fabricagemethoden) is daarop zeker van invloed geweest.

De vezel was oorspronkelijk ontworpen als een vervangingsvezel voor wol, zooals de naam lanital reeds aangeeft en trok om die reden ook in het buitenland de aandacht, met name daar, waar men over veel grondstof (ondermelk) kon beschikken. Het procédé-Ferretti werd dan ook spoedig in verschillende landen ingevoerd, waarbij in licentie gewerkt werd. In Duitschland b.v. begon de productie in 1937 (onder de naam van „Tiolan”), spoedig volgden Polen, Frankrijk en Engeland, terwijl ook in de U.S.A. de belangstelling groeide. Bijzonderheden over het procédé-Ferretti en over den successievelijken invoer in de verschillende landen kan men vinden in de publicaties van **Plail** (43), **von Bergen** (13), **Bellecour** (12), **Söhngen** (53), **Defalque** (24), **Hünlich** (31), **Classic** (21) en vele andere (3, 5, 18, 25, 26, 55, 57, 58). Een dergelijke snelle uitbreiding was zeker alleen mogelijk, doordat men, zooals hierboven reeds werd vermeld, de kunstzijde-industrie betrekkelijk gemakkelijk op de fabricage van melkwol kon omschakelen. In Nederland produceerde de A.K.U. sedert 1937 een vezel uit caseïne volgens eigen patenten, gebaseerd op onafhankelijke research (30). Voor de fabricage van deze vezel, die vroeger „Casenka” heette en thans onder den naam „Enkasa” bekend is, werd een speciale fabrieksafdeeling te Ede ingericht. Wat later (n.l. in 1938) kwam hier een vezel op de markt, vervaardigd door de Nederlandsche Coöperatieve Condensfabriek te Leeuwarden (licentiehouder van het patent van Ferretti), „Casolana” geheeten.

Behalve in Nederland werd ook in andere landen researchwerk verricht ten einde onafhankelijk te worden van het patent van Ferretti, o.a. in Engeland, in Duitschland en in Amerika. Zodoende ontstonden er bijvoorbeeld in Duitschland fabrieken die melkwol produceerden volgens eigen geöctrooieerde methoden. Zoo is het onder meer gelukt om als uitgangsproduct volle melk te nemen inplaats van ondermelk en heeft men een procédé uitgewerkt, waarbij de caseïne met lebferment wordt bereid (lebcaseïne) in plaats van met zuur. Verschillende van deze onderzoeken zijn in patenten vastgelegd. Interessant is nog, dat het Amerikaansche patent van **Whittier & Gould** (Bureau of Dairy Industry, U.S. Dept. of Agriculture) publiek eigendom is verklaard en door den Amerikaanschen staat alsmede door ieder Amerikaansch staatsburger vrijelijk in exploitatie mag worden genomen, dus zonder dat men daarvoor eenig patentrecht schuldig is (zie 7). In de eerste jaren na de uitvinding van „lanital” was de belangstelling voor deze vezelstof zeer groot, getuige het groote aantal publicaties, laboratoriummededeelingen

en oeconomische berichten over de caseïne-vezel in de vakliteratuur, alsmede een aanzienlijk aantal octrooischriften. Spoedig echter zette een zekere reactie in, daar sommigen zich terughoudend toonden tegenover de nieuwe vezelstof op grond van enkele minder aangename eigenschappen. Zoo waren de eerste producten, die in den handel kwamen, van geringe kook-, loog- en zuurbestendigheid en was de sterkte in natten toestand laag (2,25) hetgeen bij het wasschen en verven nadeelige gevolgen had. De meeste van deze minder gunstige eigenschappen zijn inmiddels door betere fabricage- en afwerkingsmethoden voor een belangrijk deel opgeheven en mogen dus als „kinderziekten” van de melkwol worden beschouwd. De tegenwoordige kwaliteiten zijn dan ook aanmerkelijk beter dan die uit de eerste jaren na Ferretti's uitvinding, alhoewel men het er algemeen over eens is, dat de geringe sterkte in natten toestand nog een punt uitmaakt, dat voor verbetering vatbaar is. Ook bij de verdere verwerking (o.a. bij het verven) deed men veel ervaring met dit materiaal op, zoodat men leerde, hoe het te behandelen, bijvoorbeeld wat de gunstigste omstandigheden bij het verven zijn (vgl. 42).

Bovendien leerde men de beste toepassingsmogelijkheden voor de nieuwe vezelstof kennen. Hoewel lanital oorspronkelijk als een vervangingsmiddel voor wol was bedoeld, deed men in Italië al spoedig de ervaring op, dat caseïnevezels weinig geschikt zijn om als zoodanig (d.w.z. alléén, dus zonder bijmenging van andere vezelsoorten) verwerkt te worden tot weefsels, die veel gedragen resp. veel gewassen moeten worden. Wél bleek de vezel geschikt om te worden gemengd met andere (met name met wol of celvezel), niet in het minst om bepaalde effecten te verkrijgen, daar melkwol zich onderscheidt door een aparte glans en door een zachte greep.

Vezels uit caseïne zijn in de laatste jaren geregeld en in belangrijke hoeveelheden, verwerkt, vooral in mengsels van melkwol met wol en met kunstzijde. Dit heeft er toe geleid, dat men in verschillende industrietakken, met name in de chemische wasscherijen en ververijen, met de nieuwe vezelstof te maken kreeg. In verband met het feit, dat melkwol voor de meeste zure kleurstoffen een zeer groote affiniteit bezit en ook als gevolg van de vrij geringe sterkte in natten toestand, resp. geringe zuurbestendigheid is men in deze industrietakken reeds voor verrassingen komen te staan.

In deze, maar ook in tal van andere gevallen is het daarom noodzakelijk, althans zeer gewenscht, dat men melkwol, die een enkele maal onvermengd, doch meestal met andere vezels vermengd voorkomt, als zoodanig kan herkennen. Het Vezelinstituut heeft de bestaande en in de literatuur vermelde herkenningmethoden verzameld en kritisch onderzocht. Het is daarbij gebleken, dat van de talrijke methoden er vele bij kritisch onderzoek als ondeugdelijk moeten worden aangemerkt. Voornamelijk is dit een gevolg van het feit, dat men thans onderling min of meer verschillende procédés bij de bereiding toepast, (zie beneden) en er dus vezels van eenigszins verschillend karakter in den handel komen, terwijl de reacties daarentegen gewoonlijk slechts aan één enkele soort van melkwol (meestal was dit dan „lanital”) zijn getoetst. ¹⁾

Een en ander heeft er toe geleid, dat het hierna volgende overzicht is samengesteld.

1) Hetzelfde geldt voor de methoden voor de quantitative analyse van melkwol in mengsels, die thans kritisch op het Vezelinstituut worden onderzocht en waarover het V.I. eerlang standaardvoorschriften hoopt te kunnen doen verschijnen.

II. Enkele chemische en physische eigenschappen van caseïne-vezels.

De herkenningreacties op melkwol berusten voornamelijk op chemische, resp. physische eigenschappen van de vezel. Het is dus dienstig om hieraan eenige woorden te wijden ten einde een goed inzicht in deze reacties te kunnen verkrijgen.

Zooals reeds werd vermeld, bereidt men melkwol uit caseïne, d.i. een zwavel- en phosphorhoudende eiwitstof, afkomstig uit het in melkwei in opgeloste toestand voorkomende melkeiwit (caseïnogeen). Gewoonlijk slaat men het caseïnogeen neer met zuur (men spreekt dan van textielcaseïne), maar ook lebferment wordt wel gebruikt. Chemisch gesproken bestaat melkwol dus uit een eiwitstof, zoodat de overeenkomst in sommige eigenschappen van wol en van melkwol daardoor wordt verklaard, evenals hun overeenkomstig gedrag ten opzichte van bepaalde kleurstoffen en reagentia. Ook de wolvezel bestaat immers uit een eiwitstof, de keratine. Het idee van Ferretti om lanital als een vervangingsvezel voor wol te gebruiken, is eveneens op de overeenkomst in chemisch karakter gebaseerd. Zooals wij aanstonds zullen zien, berusten verschillende reacties op melkwol op het eiwitkarakter van de grondstof.

De neergeslagen caseïne wordt gezuiverd, opgelost in alkalische vloeistoffen en dan uitgespoten in een coagulatiebad, dat naast zuren meestal zouten en tevens vaak stoffen bevat, die de vezel harden of „looien” (voor zoover ons bekend in ieder geval formaldehyd, verder soms alcoholen, bepaalde zouten en/of synthetische looistoffen). Het harden kan ook geschieden ná het spinnen in een afzonderlijk hardingsbad; soms past men wel een naharding toe met behulp van chroomverbindingen. Het harden van de vezel is niet alleen noodzakelijk om haar de noodige vastheid te verschaffen, maar ook om de caseïne onoplosbaar te maken in warm water, in zwakke zuren en basen in verband met het verven (zure kleurstoffen!) en wasschen van het materiaal. Het formaldehyd gaat daarbij met de caseïne een chemische verbinding aan. Deze verbinding wordt echter, vooral bij hogere temperaturen, door zure of basische vloeistoffen ontleed, waarbij het formaldehyd weer vrijkomt. Hierop berusten enkele aanstonds te noemen reacties op melkwol; men kan n.l. het formaldehyd specifiek aantoonen, nadat het weer van de caseïne is afgesplitst.

Over de chemische samenstelling van melkwol valt het volgende op te merken: de hoeveelheden koolstof, waterstof en stikstof in melkwol en in wol zijn nagenoeg gelijk; wol bevat echter belangrijk meer zwavel dan melkwol, n.l. ca 3,6 % tegen melkwol ca 0,7 %. Hierop berusten enkele reacties om melkwol van wol te onderscheiden.

De melkwolvezel is zeer fijn, gelijkmatig van dikte, zacht en soepel en bezit een fraaie glans, die wel met die van mohair wordt vergeleken. De kleur varieert van nagenoeg zuiver wit (lanital, casolana) tot lichtgeel (enkasa); melkwol gehard door chroomverbindingen verkrijgt tengevolge van deze behandeling een grauwe of groenachtige tint. Bij ongeverfd materiaal kan de kleur een aanwijzing geven met welke soort melkwol men te doen heeft.

Voor het s.g. wordt opgegeven 1,26 tegen 1,30 voor wol¹⁾ en ca. 1,50 voor cellulosevezels. Hierop is een der scheidingsmethoden voor wol en melkwol gebaseerd.

Voor het watergehalte vindt men verschillende opgaven, variërend van 12—18 %. Bij eigen bepalingen, op het V.I. uitgevoerd, werd bij 65 % rel. vochtigheid een watergehalte van ca 14,5 % gevonden. In ieder geval is het van ongeveer dezelfde grootte als dat van wol.

Verder vertoont melkwol een geringe positieve dubbele breking ten opzichte van de lengteas van de vezel, welke zwakker is dan van kunstzijde en de meeste natuurlijke vezelstoffen bij gelijke titer (33).

Voor verdere bijzonderheden zij naar de literatuur verwezen (11, 23, 25, 30, 33, 38).

¹⁾ Larose (37) geeft echter op 1,30 voor lanital en 1,32 voor wol. Het s.g. van een vezelstof is altijd een eenigszins arbitraire grootte!

III. Het herkennen van melkwol.

1. HET VOOR HET ONDERZOEK GEBRUIKTE MATERIAAL

Vooropgesteld moet worden, dat niet alle caseïnesoorten van dezelfde samenstelling zijn, daar zij op verschillende wijzen verkregen worden (textielcaseïne van Ferretti, lebcaseïne e.a.), terwijl ook bij de bereiding van de vezel uiteenlopende procédés worden gebruikt. Zoo past men verschillende samenstelling resp. concentraties van de spinvloeistof, de spinbaden en de voor de harding gebruikte reagentia toe. Daardoor is a priori al te verwachten, dat de verschillende typen van caseïnevezels in bepaalde eigenschappen zullen verschillen. In verband hiermede moet nogmaals de nadruk worden gelegd op het feit, dat de meeste in de literatuur vermelde reacties door de onderzoekers aan één enkel type van melkwol zijn onderzocht.

Het was dus niet te verwachten, dat alle reacties, die in de literatuur bekend zijn, ook bij alle soorten melkwol dezelfde resultaten zouden opleveren. Inderdaad bleek tijdens ons onderzoek, dat soms frappante verschillen konden worden geconstateerd. Hierop zal verder in den tekst nog teruggekomen worden.

Om niet in dezelfde fout te vervallen werden verschillende soorten melkwol in het onderzoek betrokken, waarbij vooral op de in Nederland voorkomende typen gelet werd. Onderzocht werden „Enkasa”, „Casolana”, en „Lanital” (van de Snia Viscosa) in vlok, Enkasa-lont en enkele Enkasa-garens (de laatste van verschillende productie jaren en al of niet gemengd met wol en gedeeltelijk geverfd in diverse tinten van rose en lichtblauw tot donkerbruin en zwart). Voorts nog een aantal verschillende monsters garens en weefsels van onbekende herkomst (gedeeltelijk geverfd). Hoewel wij meenen zoodoende veel verschillende typen onderzocht te hebben, geven wij onze ervaringen onder een zeker voorbehoud, daar de mogelijkheid blijft bestaan, dat een ons onbekend of een nieuw in den handel komend type afwijkend is. Het gekleurde materiaal werd in het onderzoek betrokken om na te gaan in hoeverre de aanwezigheid van verfstoffen de reacties stoort en of men genoodzaakt is het materiaal steeds vooraf te ontkleuren. In het laatste geval kan het bleekproces eventueel immers nog van invloed zijn op het uitvallen van bepaalde kleurreacties.

Er zijn in Japan en in de U.S.A. ook kunstvezels vervaardigd uit het eiwit van soja-boonen. In Europa is deze vezel nog nooit op commercieele schaal vervaardigd; ook over de eigenschappen is niet veel bekend (in vele opzichten komt deze vezel met melkwol overeen). Daar de vezel in Europa nagenoeg onbekend is en het zeer de vraag is, of zij hier ooit geproduceerd zal worden (immers de grondstof ontbreekt hier), is zij bij ons onderzoek buiten beschouwing gelaten. Over vergelijkingsmateriaal beschikt het V.I. trouwens niet. Voor het overige zij naar de schaarsche literatuuropgaven verwezen (14,33). Evenmin kon hier volledig rekening gehouden worden met enkele soorten vezels, die hier te lande nog niet vervaardigd worden en, voor zoover ons bekend, ook nog nooit geïmporteerd zijn, n.l. de geanimaliseerde kunstvezels. Dit zijn vezels bestaande uit geregenereerde cellulose, die gemengd zijn met of bedekt door een laagje eiwitstoffen, waardoor zij in sommige opzichten op dierlijke („animale”) vezels gelijken, b.v. in het gedrag ten opzichte van zure kleurstoffen. Indien men eenigerlei vermoeden heeft, met een dergelijk product te doen te hebben, dan kan men dat eigenlijk alleen door een zorgvuldig uitgevoerd gecombineerd microscopisch en microchemisch onderzoek vaststellen. Gegevens hieromtrent en verdere bijzonderheden over deze vezelstoffen kan men vinden bij Reumuth (47) en bij Whittaker (56).

Verder is het denkbaar, dat een weefsel uit melkwol met kunsthars geïmpregneerd is; voor zoover bekend is dit echter, althans hier te lande, nog niet toegepast. Door een dergelijke impregnatie verliezen de vezels vele van hun specifieke eigenschappen (zoo vertoonen vezels van viscosezijde, na de impregnatie, verschillende specifieke cellulose-reacties niet meer). Wanneer men vermoedens koestert, dat kunsthars-impregnatie is toegepast, b.v. op grond van het uiterlijk en het aanvoelen van het weefsel, is dus eveneens voorzichtigheid geboden.

2. OVERZICHT VAN DE IN DE LITERATUUR BEKENDE METHODEN VOOR HET AANTOONEN VAN MELKWOL.

Alvorens over te gaan tot de bespreking van de meest geschikte methoden om melkwol aan te toonen, laten wij hier een overzicht van alle ons uit de literatuur bekende methoden volgen. Al deze methoden zijn, voorzoover mogelijk, op het V.I. kritisch onderzocht om hun mérites en hun toepassingsmogelijkheden te leeren kennen. De in de literatuur vermelde herkenningmethoden zijn te groepeeren volgens de onderstaande categorieën :

- a) herkenning uit het microscopisch beeld,
- b) herkenning door chemische reacties berustend op het eiwitkarakter van de vezel,
- c) herkenning door chemische reacties berustend op de aanwezigheid van gebonden formaldehyd,
- d) herkenning door de eigenschap bepaalde verkleuringen te geven met diverse min of meer specifieke reagentia (speciaal met vezelreagentia),
- e) herkenning door de eigenschap bepaalde kleurstoffen op te nemen (kleurreacties),
- f) herkenning door het al of niet oplosbaar zijn in bepaalde oplosmiddelen,
- g) herkenning op grond van andere, voornamelijk fysische eigenschappen.

a) De herkenning van melkwol uit het microscopisch beeld.

Melkwolvezels zijn microscopisch gekenmerkt door hun **gelijkmatige dikte**, door hun over het algemeen **gladde oppervlakte** (in tegenstelling tot de veelal duidelijk in de lengterichting gestreepte viscosezijde!), die hier en daar (meestal slechts bij een deel der vezels) één of meer lijstjes of groefjes vertoont, welke zich als lijstjes afteekenen, door het dikwijls aanwezig zijn van een **schijnlumen** tengevolge van een optisch effect (lichtbreking, zie fig. 4) en door het bezit van een **schijnbare zwakke matteering**, veroorzaakt door de aanwezigheid van donkerder deeltjes in de vezelsubstantie. Bij enkele soorten kan men hier en daar een zeer fijne dwarse oppervlaktestreping waarnemen, soms hier en daar dwarse scheurtjes (krimpscheurtjes?), doch deze laatste kenmerken zijn niet vast en kunnen geheel ontbreken.

In het algemeen is melkwol van alle (natuurlijke) plantaardige vezelstoffen gemakkelijk en direct te onderscheiden door het ontbreken van een echt lumen en van wol door het ontbreken van schubben; het onderscheiden van melkwol en andere kunstvezels (viscose en acetaatzijde, celvezelsoorten, polyvinyl- en polyamidevezels) kan aanleiding geven tot moeilijkheden. Bij sterk gekleurd materiaal vervagen de verschillenmerken; wil men afgaan op de genoemde kenmerken dan is het noodig om zeer donker gekleurde textielproducten vooraf te ontkleuren om de waarneming te vergemakkelijken.

De doorsneden van melkwolvezels zijn meestal nagenoeg rond, soms met enkele inkepingen of uitsteeksels (die dan correspondeeren met de groeven en lijstjes van de vezel in oppervlakkig aanzicht), soms meer nier-, halter- of 8-vormig (dus met één of twee diepere insnijdingen). De vorm van de doorsnede stelt ons in staat melkwol van gewone viscose- en acetaatzijde te onderscheiden, daar deze een min of meer sterk gekartelde doorsnede bezitten; het onderscheid van wol en van sommige speciale celvezelsoorten die eveneens een ronde doorsnede bezitten is echter moeilijker. Het maken van een dwarse doorsnede om de vezels te onderscheiden biedt daarom geen voordeelen boven het vergelijken van het lengte-aanzicht en verdient dus geen aanbeveling. Over het maken van dwarscoupes door melkwol, hetgeen in bijzondere gevallen wel eens noodzakelijk is, kan nog medegedeeld worden, dat de „plaatmethode” hier geen goede resultaten oplevert, wel daarentegen de „snelle” paraffinemethode met een metalen frame en de methode met het vezelmicrotoom van Herzog met Peruleim of met ROX (zie hiervoor Nicolai, 40).

b) Reacties berustende op het eiwitkarakter van de vezel.

b1 **Brandproef.** Men houdt een draadje van het materiaal of een plukje vezels even in de vlam van een bunsenbrander. De caseïne-vezels vertoonen bij de brandproef de typische verschijnselen van dierlijke vezels, n.l. een samensinteren tot een zwart bolletje en een karakteristieke lucht naar gebrande veeren of hoorn (vgl. Möller, 39).

b2 Droge destillatie. Bij droge destillatie van het materiaal (in een reageerbuis verhitten) ontwikkelen zich gassen, die vochtig rood lakmoespapier blauw kleuren.

(Deze twee reacties zijn zeer geschikt om snel na te gaan, of men met een dierlijke dan wel met een andere vezelstof te doen heeft; zij laten ons echter dikwijls in de steek, als het er om gaat gemengde garens te analyseeren ¹⁾ en evenmin weet men dan, met welke soort vezel men te doen heeft: met wol, met melkwol, met zijde of met wilde zijde, enz.).

b3 Een speciale modificatie van de laatste reactie is de micro-destillatie. Hierbij ontstaan op de vezel zeer karakteristieke blaasjes, die het mogelijk maken melkwol te herkennen. Uitvoering: de vezels worden tusschen twee dekglasjes op de micro-vlam zeer voorzichtig verhit en daarna onder het microscoop bekeken (voor bijzonderheden zij naar de publicatie van Kutzelnigg, 34, verwezen). Onzes inziens biedt deze methode geen voordeelen boven de gewone brandproef, omdat de brandproef voor een snelle oriëntering door haar eenvoud de voorkeur verdient. Ook als bevestigingsreactie op melkwol heeft zij weinig voor op andere dergelijke reacties, daar men de microdestillatie zeer voorzichtig moet uitvoeren en men bij de beoordeeling een microscoop nodig heeft.

b4 Specifieke eiwitreacties. Caseïne is een phosphorproteïne en vertoont dus een aantal specifieke reacties, eigen aan deze klasse van eiwitlichamen (zie o.a. 11,38). De reacties geven geen volledig uitsluitsel over de aard van de vezel, daar alle of de meeste van deze reacties ook door wol en andere eiwitvezels worden gegeven, maar kunnen zeer zeker hun nut hebben ter onderscheiding van synthetische en van plantaardige vezelstoffen. Voor de bereiding van de reagentia en details over de uitvoering van deze algemeen bekende reacties zij hier naar de handboeken verwezen (zie b.v. Heerman-Herzog, 29, Schoorl, 51).

b4.1 Reagens van Millon. Dit reagens kleurt dierlijke en geanimaliseerde vezels steenrood, alle overige vezelstoffen worden er niet door gekleurd. Het is toe te passen op ongekleurd en in de meeste gevallen ook nog op gekleurd, zelfs op bruin geverfd materiaal en is ook zeer geschikt voor het onderzoek van mengsels van vezels. De reactie is echter, zonder voorafgaande ontkleuring, niet toe te passen op rood, roodbruin, roestbruin of zwart geverfd materiaal.

b4.2 Biureetreactie. Eiwitstoffen geven met dit reagens een eigenaardige violette verkleuring. (Men losse de vezel eerst op in wat sterke loog alvorens deze reactie toe te passen). In het algemeen is deze reactie alleen geschikt voor ongekleurd of grondig ontkleurd materiaal, daar de kleurstof bij gekleurd materiaal door de loog in de oplossing trekt en de waarneming onmogelijk maakt. Vezels, die geen eiwitstoffen bevatten, geven de reactie niet.

b4.3 Xanthoproteïne-reactie (met sterk salpeterzuur). Melkwol en wol kleuren zich intensief geel, welke gele kleur door sterke ammonia in donkerbruin overgaat. In het algemeen is deze reactie alleen te gebruiken voor ongeverfd of ontkleurd materiaal.

b4.4 Picrinezuur-oplossing. Eiwitvezels kleuren intensief geel, andere vezels kleuren zich weinig of niet. Ook deze reactie is alleen bruikbaar voor ongekleurd materiaal.

b4.5 Nitroprussiednatrium is een reagens op zwavel (het geeft met sulfiden een intensieve violetkleuring) en kan dus dienen om zwavelhoudende eiwitten aan te toonen. Wol kleurt veel sterker dan melkwol (vgl. 4). Het eiwit moet eerst gedestruëerd worden b.v. door koken met wat sterke loog, om de zwavel in sulfide-vorm om te zetten.

b4.6 Reagens van Pauly (gediazoteerd sulfanilzuur of diazobenzeensulfonzuur) is een reagens op tyrosine en histidine en kan dus dienen om op tyrosine of histidinehoudende eiwitten te reageeren. Bij aanwezigheid van soda ontstaat een roode kleur. Melkwol kleurt zich rood, onbeschadigde wol kleurt zich niet, door zuur aangetaste wol daarentegen wel (45). Ook deze reactie gaat alleen op voor ongeverfd of ontkleurd materiaal.

b4.7 Pepsine. Onder bepaalde omstandigheden zou melkwol door pepsine (protease) worden opgelost, terwijl wol intact blijft (28). Hierop is o.m. een quantitative bepaling van lanital naast wol gebaseerd. Bij onderzoek op het V.I. bleek echter, dat niet alle soorten van caseïne-vezels door pepsine worden aangetast. Enkasa lost namelijk niet op.

¹⁾ Door onderzoek op het Vezelinstituut is gebleken, dat men 25 % dierlijke vezels in gemengde garens en weefsels nog duidelijk met behulp van de brandproef als zoodanig kan herkennen.

Vermoedelijk is de oplosbaarheid door protease afhankelijk van de mate van harding of ook van de aard van de harding; het is immers een bekend feit, dat sterk met formaldehyd behandelde of gelooide eiwitstoffen niet meer door eiwitplitsende enzymen worden aangetast. Pepsine is o.i. dus noch als kwalitatief, noch als kwantitatief reagens bruikbaar.

b4.8 Basisch loodacetaat. Melkwol kleurt zich na opkoken hiermede lichtgrijs, wol donkergrijs tot grijsbruin, zoodat dit reagens zou kunnen dienen om wol en melkwol te onderscheiden (11, 16, 38). Deze reactie berust op het vormen van loodsulfide (PbS) uit de zwavel van de cysteïnegroepen, die, zooals reeds op pag. 5 werd medegedeeld, in melkwol in veel geringere hoeveelheid voorkomt dan in echte wol. Hierbij teekenen wij echter aan, dat deze reactie blijkens onze ervaring niet in alle gevallen kan dienen om wol en melkwol te onderscheiden. In dit verband kan nog gewezen worden op een onderzoek van Harris en Smith (27), die aantoonde, dat de reactie bij geoxydeerde wol niet best verloopt, zoodat men zeer voorzichtig moet zijn met uit deze reactie conclusies te trekken. Volgens Lanczer (36) zou Casolana zelfs in het geheel geen zwavel bevatten. Bij onderzoek van het ons ter beschikking staande monster bleek dit echter wél de reactie met basisch loodacetaat te geven. In ieder geval is dit reagens van twijfelachtige waarde. Een oplossing van natriumplumbiet (een „alkalische loodoplossing”) geeft hetzelfde resultaat als basisch loodacetaat (45).

Het aantal eiwitreagentia is hiermede nog lang niet uitgeput, doch het heeft geen zin er meer op te sommen, daar zij toch niet volkomen specifiek zijn. Over het algemeen zouden wij aan het reagens van Millon, hoewel ook dit niet voor melkwol specifiek is, de voorkeur willen geven, daar het alle eiwitvezels onderscheidt van de overige vezelstoffen en het bij de meeste soorten gekleurd materiaal toegepast kan worden, terwijl de reactie nimmer dubieus uitvalt.

c) Reacties berustende op de aanwezigheid van chemisch gebonden formaldehyd.

Daar de verbinding tusschen caseïne en formaldehyd weer gesplitst kan worden door verhitting in zuur of alkalisch milieu, is het mogelijk hierop een methode te baseeren om melkwol aan te toonen door het vrijkomende formaldehyd aan te toonen (45, 46).

Men kan de reactie het beste op de volgende wijze uitvoeren: een hoeveelheid materiaal wordt in een kolfje met verdund zwavelzuur verhit, waarna men voorzichtig destilleert, totdat enkele ml water zijn overgegaan. In het destillaat reageert men op formaldehyd, bijvoorbeeld met een 0,1 % oplossing van carbazol in gec. zwavelzuur, zooals wordt opgegeven door Rath c.s. (45, 46) of met een oplossing van resorcinol en sterk zwavelzuur (reactie van Mulliken, zie Schoorl II, p. 128). In het eerste geval ontstaat een blauwe kleur resp. een blauw neerslag, in het tweede geval een zeer kenmerkende roode kleur. De kleur kan men eventueel met die van een contrôlevloeistof, die formaldehyd bevat, vergelijken. Hierbij zij aangetekend, dat Rath c.s. aanbevelen om te destilleeren met verdund zuur **of met verdunde loog**, doch dit laatste kan niet juist zijn, daar onder invloed van loog de reactie van Cannizzaro optreedt, waarbij het formaldehyd wordt omgezet in mierenzuur en methylalcohol.

Het voordeel van de reactie op formaldehyd is, dat men haar op allerlei soorten materiaal kan uitvoeren, ook op donker of zwart geverfde garens en weefsels en ook op mengsels. Een nadeel kan zijn, dat men een bepaalde minimum hoeveelheid materiaal noodig heeft; o.i. is 100 mg wel de grens.

Er zijn nog enkele gevallen, waarin de reactie geen zekerheid geeft. Formaldehyd ontstaat in de gegeven omstandigheden ook uit sommige kunstharsen, zoodat ook weefsels met kunstharsimpregnatie deze reactie kunnen vertoonen. Indien men dus vermoedt met een dergelijk weefsel te doen te hebben (bijvoorbeeld door het uiterlijk en het aanvoelen of door waterafstootende eigenschappen), dan mag men niet op deze destillatiemethode afgaan. Evenzeer kan bij de aanwezigheid van een melkzuuravivage formaldehyd ontstaan (45); dit gevaar kan echter geheel vermeden worden door het materiaal eerst even in schoon water op te koken. Ten slotte wordt formaldehyd in de ververij gebruikt, b.v. om de zweetechtheid van geverfde weefsels te verhoogen; de in de weefsels opgenomen hoeveelheid is echter uiterst gering in vergelijking met de hoeveelheden, die in melkwol voorkomen en kan bij de destillatiemethode niet storen, vooral als men van te voren

nog even met schoon water heeft opgekookt. Overigens geven met geharde caseïne geanimaliseerde vezels en vermoedelijk ook vezels uit sojaboonen-eiwit deze reactie, doch deze blijven hier, zooals reeds gezegd, buiten beschouwing.

d) **Reacties berustende op verkleuringen met bepaalde reagentia.**

Er zijn een aantal reagentia bekend, die bij de microscopie van vezelstoffen geregeld toegepast worden. Het is daarom noodzakelijk om te weten, welke verkleuringen er bij behandeling van melkwol met deze reagentia ontstaan resp. wat het gedrag van melkwol is bij behandeling met deze reagentia.

d1 **Chloorzinkjood** (43). Melkwol kleurt zich evenals wol, acetaatzijde en verhoude vezels (zooals jute b.v.) geel. De reactie is dus geenszins specifiek, doch kan dienen ter onderscheid van de zich roodachtig tot violet of donkerblauw kleurende cellulosevezels (vlas, katoen, viscosezijde enz.).

d2 **Koperoxyd-ammoniak** (43). De vezels van melkwol zwellen in dit reagens, doch lossen niet op, en kleuren zich donkerblauw. De blauwe kleur blijft ook na grondig uitwasschen met water bestaan. Hierdoor is het mogelijk om melkwol te onderscheiden van onverhoude cellulosevezels (katoen, vlas, kunstzijde, celvezel) en van zijde, die immers oplossen, en van wol, die weliswaar niet oplost, doch zich evenmin blijvend blauw kleurt. Verhoude cellulosevezels (jute, roselle, sunn) lossen niet of slechts gedeeltelijk in het reagens op; zij kleuren zich echter niet blijvend blauw en vertoonen na uitwasschen een groene of hoogstens bleek blauwgroene kleur.

N.B. Daar het reagens spoedig bederft, is een reactie op de bruikbaarheid noodzakelijk (vgl. pag. 17).

d3 **Phloroglucinol en zoutzuur** (43, 11, 38) kleuren over het algemeen melkwol roodbruin, indien men sterk zoutzuur gebruikt; bij wat lagere concentratie van het zoutzuur kleurt de melkwol eerst na een tijd en dan meer paarsrood. Bij onderzoek op het V.I. bleek, dat het phloroglucinol niet aan de reactie meedoet en de reactie uitsluitend berust op de aanwezigheid van zoutzuur (zie ook 33, 55). Op het V.I. is gebleken, dat de reactie (zonder phloroglucinol) specifiek is ¹⁾ voor melkwol indien men zoutzuur 1 : 1 gebruikt en daarmede even opkookt (niet te lang!). Alle onderzochte melkwolsoorten worden paars tot violetrood gekleurd (in diverse nuances). Het specifieke is nu, dat de kleur bij uitwasschen verdwijnt en bij toevoeging van het zuur weer terug komt. Dit kan men tot in het oneindige herhalen. Wol kleurt zich soms met zoutzuur bleekrose doch deze kleur is veel zwakker dan de kleurreactie van melkwol en komt na uitwasschen en opnieuw toevoegen van zuur niet weer terug.

d4 **Zwavelzuur 66 %**: melkwol lost niet op en kleurt zich bruinachtig rood tot paarsrood bij verhitting; de vezel wordt dan gelatineus. Bij spoelen in water verdwijnt de roodachtige tint grootendeels, bij opnieuw toevoegen van het reagens komt de kleur weer terug. Bij wol neemt men practisch geen verandering waar.

d5 **Reagens van Mohlisch** (15 g α -naphthol op 100 ml aethanol): melkwol wordt bruin gekleurd, terwijl deze kleur bij spoelen met water niet weer wordt uitgetrokken. Het reagens zelf kleurt zich bruinrood. Wol wordt door het reagens gekleurd, doch na spoelen in schoon water trekt de kleur er volledig uit. Het reagens zelf kleurt zich eveneens bruinrood, echter minder intensief dan bij melkwol (11, 38).

d6 **Reagens van Vétillart** (een oplossing van joodjoodkali, gevolgd door zwavelzuur 66 %) (11, 38): melkwol kleurt zich hiermede goudgeel met groenachtige tint, wol zuiver goudgeel.

d7 **Reagens van Rhodes** (11, 38). Melkwol kleurt zich bruin bij opkoken, terwijl de vloeistof een violette kleur krijgt. Wol kleurt zich onder deze omstandigheden zwartbruin, terwijl de vloeistof kleurloos blijft.

Het reagens bestaat uit 1 % AgNO_3 , 4 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (natriumthiosulfaat) en 4 % NaOH (waterige oplossing; men losse het zilvernitraat en de thio ieder afzonderlijk op, menge

¹⁾ Volgens de literatuur zouden ook vezels uit sojaboonen-eiwit deze reactie vertoonen.

en voege eerst dan de opgeloste loog toe ; voor gebruik te filtreeren). Het reagens is oorspronkelijk bedoeld als een reagens om kunstzijde-soorten uit elkaar te houden, daar viscosezijde zich bruin kleurt, acetaat- en koperzijde daarentegen ongekleurd blijven (48). Cotonine en katoen blijven eveneens vrijwel ongekleurd. Het violet worden van de vloeistof is echter een zeer kenmerkende eigenschap voor melkwol, die door alle, op het V.I. onderzochte soorten, wordt vertoond. Een nadeel is, dat men hiermede melkwol in mengsels niet gemakkelijk aan kan toonen.

d8 **Chinon** (2-percentige waterige oplossing): melkwol kleurt zich rose, indien men niet verwarmt, bij verhitting gaat de kleur in zuiver rood over ; wol kleurt zich in de koude bruinrood, welke tint bij verwarmen in donkerbruin overgaat. De tinten zijn bestendig en kunnen niet uitgewasschen worden (11, 38).

Opmerking : De meeste van de onder d genoemde reacties zijn slechts toe te passen op ongekleurd of geheel ontkleurd materiaal. Meer in het bijzonder geldt dit voor het reagens van Rhodes.

e) **Kleurreacties berustend op de affiniteit voor bepaalde kleurstoffen.**

In het algemeen kan over de kleurreacties opgemerkt worden, dat 1e. zij doorgaans slechts kunnen worden toegepast op ongekleurd of geheel ontkleurd materiaal, 2e. de verschillende typen melkwol met dezelfde kleurstof meestal een andere nuance geven, zoodat de kleuren onderling verschillen en de beoordeeling bemoeilijkt wordt. De meeste kleurreacties hebben geen voordeelen boven andere herkenningsreacties, zoodat zij niet in de eerste plaats voor de identificatie van melkwol in aanmerking komen. Een uitzondering moet echter gemaakt worden voor Neokarmin, dat in den laatsten tijd door verschillende onderzoekers sterk wordt gepropageerd.

Het aantal kleurreacties is zeer talrijk, zoodat hiervan slechts een beperkt aantal is opgenomen. Hierbij zijn de meest karakteristieke uitgezocht. De waarschuwing is hier wel op zijn plaats, dat in de literatuur vermelde kleurreacties op melkwol gewoonlijk slechts op één enkel type caseïne-vezel zijn geprobeerd en in lang niet alle gevallen opgaan. Wij zullen aanstonds nog in de gelegenheid zijn dit aan enkele voorbeelden toe te lichten. In het algemeen zijn de reagentia bestemd ter onderscheiding van wol en melkwol.

e1 **Benzopurpurine** (een verzadigde oplossing in water). Caseïne-vezels zouden zich intensief rood kleuren, wol daarentegen zou ongekleurd blijven (13). Het is ons niet gelukt met dit reagens ook maar een lichte blijvende roodkleuring bij eenigerlei type melkwol te verkrijgen. Dit kan liggen aan de gebruikte verfstof, maar ook aan het type melkwol, dat de oorspronkelijke auteur (von Bergen) tot zijn beschikking had. Als algemeen reagens komt deze kleurstof o.i. niet in aanmerking.

e2 **Methyloranje** (een 1-procentige oplossing in water). Wol kleurt zich hiermede zwak geel, welke kleur bij uitspoelen verdwijnt, melkwol neemt daarin een niet afwaschbare goudgele kleur aan (11, 38). Hoewel bruikbaar, biedt deze reactie geen voordeelen boven andere kleurreacties.

e3 **Haematine** (een 1-procentige waterige oplossing). Wol kleurt zich na uitspoelen grijs, welke kleur bij verhitting met het reagens grijsviolet uitvalt ; melkwol kleurt zich resp. violet en diepviolet (11, 38). Hiervoor geldt hetzelfde als voor e2.

e4 **Reagens 1 van de ACNA** : wol kleurt zich blauwgroen, melkwol diepgroen (11, 38). Het reagens bestaat uit 2g bleu carmin A, 5g jaune direct solide A 200 %, en 3g bleu direct BXC op 100 ml water. Men gebruikt 0,5 ml van de kleurstofoplossing per gram vezelstof, welke daarmede in een 10-procentige oplossing van natriumsulfaat gedurende 10 minuten wordt gekookt. Vervolgens wordt grondig gespoeld en gedroogd.

e5 **Reagens 2 van de ACNA**: wol kleurt zich bruinviolet, melkwol kastanjebruin (11, 38). Het reagens bestaat uit 2g rouge d'alizarine pour laine, 5g jaune direct solide A 200 %, 2g bleu direct BXC op 100 ml water. Gebruik : als het vorige reagens.

e6 **Reagens Z van de Snia Viscosa** (samensteeling onbekend): wol zou zich koraalrood kleuren, melkwol bleekrood (11, 38). Dit reagens lijkt ons van twijfelachtige waarde, daar de kleurverschillen nooit duidelijk kunnen zijn.

e7 **Safranine**, 1 % waterige oplossing (11, 38): wol kleurt zich rood, melkwol karmozijnrood. Ook dit reagens is van twijfelachtige waarde, daar de kleurverschillen niet sterk genoeg zijn.

e8 **Methyleenblauw**: men behandelt het materiaal enkele minuten met 10 % natronloog, wast het grondig uit in stroomend water, kleurt 5—10 minuten in een 1 % oplossing van methyleenblauw en wast opnieuw grondig uit in stroomend water. Men onderzoekt in water of in glycerol. Melkwol is dan sterk blauw gekleurd, wol blijft ongekleurd of wordt bleek blauwgroen (23). Hoewel bruikbaar, biedt deze methode geen voordeelen boven diverse andere kleurreacties.

e9 **Indigokarmijn** (een verzadigde oplossing in met zwavelzuur aangezuurd water). Dit is oorspronkelijk een reagens om aangetaste wol naast onaangetaste wol te herkennen, maar is ook uitstekend geschikt gebleken om melkwol aan te toonen, daar de vezel zich sterk blauw kleurt (44), nog dieper blauw dan beschadigde wol en bovendien egaal.

e10 en e11 **Neokarmin W en B** (4, 50). Deze veel gebruikte reagentia kunnen zeer goed gebruikt worden om melkwol te onderscheiden naast andere vezels, daar de verschillende vezelsoorten ieder een andere tint aannemen (vgl. b.v. de kleurtabellen in het werk van Opitz, 41).

e12 **Malachietgroen-Oxaminrot-kleuring**. (41).

Het materiaal wordt 15—20 seconden in een kokende 0,1 % oplossing van malachietgroen gedoopt, even in warm water gespoeld, 15—20 seconden in een kokende 0,1 % oplossing van Oxaminrot X gehouden en tenslotte goed in warm water uitgespoeld. Bij deze methode kleuren zich evenals bij Neokarmin verschillende vezels in verschillende tinten, b.v. caseïnevezels vuilgroen, wol groen, kunstzijde paars in diverse nuances, koperzijde donkerrood enz.

e13 **I.G.-recept II** (41).

Volgens dit kleuringsvoorschrift wordt het materiaal 3 minuten (in de kou) behandeld met een oplossing, die per liter water 2 g Diaminreinblau FF, 1 g Rhodamin B extra en 0,2 g Bismarckbraun FR extra en 3 ml natronloog van s.g. 1,36 (= ca 0,5 g vast NaOH) bevat. Na het kleuren wordt het materiaal vijf minuten in water van 50°—60° gespoeld en gedroogd.

Evenals bij Neokarmin en de vorige methode kleuren de verschillende soorten vezels zich anders, b.v. melkwol rood, acetaatzijde geel, wol lichtrose, kunstzijde paars tot blauw in diverse tinten, koperzijde groenachtig blauw, de meeste bastvezels violet, enz.

Beide laatste kleurmethoden hebben geen voordeelen boven Neokarmin W; dit laatste kan bovendien geheel gereed voor gebruik geleverd worden.

e14 **„Solutex** (41).

„Solutex” wordt, volgens Opitz, geheel gereed voor gebruik, geleverd door de Lehrmittelabteilung van de uitgeverij Franckh te Stuttgart. Men moet 5—10 minuten in de koude kleuren, dan even met warm water spoelen en vervolgens met koud water spoelen tot er geen kleurstof meer wordt afgegeven.

Opgegeven wordt, dat melkwol zich rood kleurt, acetaatzijde bruinachtig geel, koperzijde blauw, viscosekunstzijde e.d. rood tot paars, wol rose, zijde paarsrood, bastvezels in diverse tinten, katoen (ruw) blauwviolet of (gebleekt) lichtblauw enz. Dit middel stond ons niet ter beschikking, doch biedt o.i. geen voordeel boven Neokarmin W.

e15 **Anthralankleurstoffen** (4, 6), b.v. Anthralanbordo B, Anthranolrot 3 B, Supranoloranje RR, Supranolrot BB, toegepast in een concentratie van 0,5 g per 100 ml water met 0,5 g gec. zwavelzuur bij kamertemperatuur kleuren melkwol zeer intensief, wol onder deze omstandigheden niet of nauwelijks.

e16 Ook **andere zure kleurstoffen** worden aanbevolen (zie b.v. Whittaker, 56), die aanbeveelt Xylene light yellow 2 G, Azo Geranine 2 GS, Erio Fast Cyanine S in dezelfde concentratie als hierboven.

Het is een bekend verschijnsel, dat melkwol voor de meeste zure kleurstoffen een grotere affiniteit bezit dan wol (17, 10, 16, 12, 21, 25, 26). Een methode, om wol van melkwol te onderscheiden, die op het V.I. met goed gevolg is toegepast, is de volgende: het

te onderzoeken monster wordt met een monster van bekende samenstelling in één neutraal verfbad, dat b.v. 1 % kleurstof bevat, gedurende 10 minuten bij 40° behandeld, waarna per 100 ml ca 1 ml azijnzuur wordt toegevoegd. Men laat 5 minuten doorverven en spoelt dan snel uit. Melkwol is dan meestal intensief geverfd, wol niet of nauwelijks. Het vergelijkingsmonster maakt de beoordeeling zeer gemakkelijk. Men moet echter het vlot zeer ruim nemen, daar het verfbad door melkwol sterk wordt uitgeput. Een soortgelijk procédé wordt door Schaeffer (50) aanbevolen: 200 ml van een oplossing van Amidonaphtolrot G of Alizarinsaphirol B (1 : 200) worden geleidelijk vermengd met 10 ml 10 % zwavelzuur. Men verft daarin één minuut koud en spoelt: wol is dan nageoeg ongekleurd, melkwol sterk geverfd.

e17 **Naphtol - A - S - kleurstoffen-combinaties.** Lanczer (35), die een studie van het verven van „Casolana” heeft gemaakt, beveelt o.m. Naphtol - A - S - combinaties aan voor het verven. In verband daarmee ontdekte hij de volgende reactie, welke specifiek zou zijn: men behandelt 10 g materiaal gedurende 1½ minuut met 250 ml van een oplossing A, die per liter 40 ml Dekol, 40 ml 33-procentig mierenzuur en 40 g NaOH bevat, spoelt het goed na, perst het uit, en brengt het in 250 ml van een oplossing B, die per liter 40 g Echtrotsalz AL per liter bevat. Melkwol zou zich roestbruin verven, wol daarentegen ongekleurd blijven ¹⁾. Ook donker gekleurde weefsels uit melkwol zouden nog een bruinachtige tint aannemen, zoodat deze reactie op allerlei materiaal zou kunnen worden toegepast. Bij onderzoek op het V.I. bleek echter, dat voor Enkasa deze reactie in het geheel niet opgaat, waarmee zij dus jammer genoeg veroordeeld was, hoe verdienstelijk zij verder ook is.

e18 **De toepassing van combinaties van kleurstoffen bij het onderzoek van vezelstoffen en van vezelmengsels, die melkwol bevatten.**

In het algemeen gebruikt men bij deze methode van vezelidentificatie bij voorkeur kleurstofmengsels. Hiervoor komen in aanmerking Neokarmin, I.G.-Rezept II, Solutex e.d. (41). O.i. verdient Neokarmin W aanbeveling, daar men de oplossing geheel gereed voor het gebruik kan bestellen en de kleuren op de verschillende vezelsoorten verkregen zeer sterk uiteenloopen.

Men gaat daarbij als volgt te werk (50): „1 cm² van het te onderzoeken weefsel (bij garens en vezels een overeenkomstige hoeveelheid) wordt met alcohol bevochtigd en met 4—5 ml van een oplossing van Neokarmin W (van Sager & Goszler G. m. b. H., Heidelberg) gedurende 4—5 min. koud geverfd. Daarop wordt het materiaal 2 min. in stroomend water gespoeld, dan in water gebracht, dat per liter 3—4 ml ammonia bevat, nogmaals kort gespoeld en gedroogd.” Indien men met een mengsel van vezels te maken heeft, dan verdient het aanbeveling de vezels op kleur te sorteeren, b.v. met behulp van een loupe en een pincet.

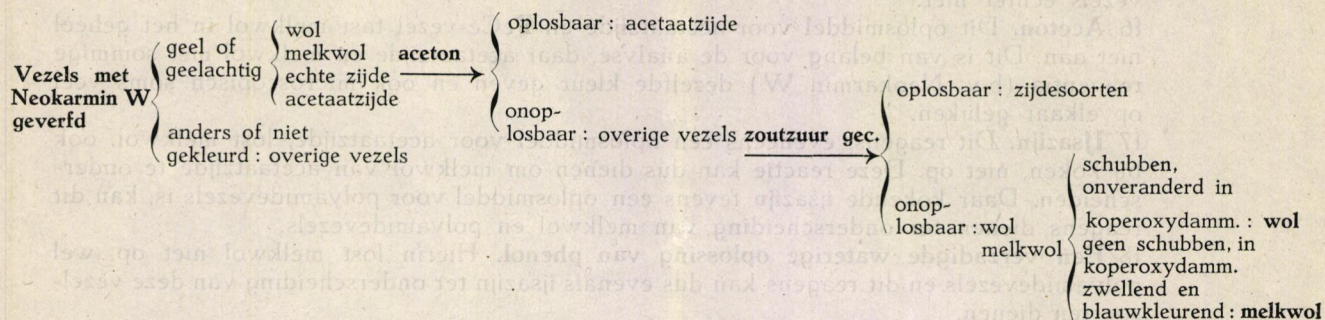
Men kan ook met kleinere hoeveelheden werken (b.v. op een objectglas, indien men het materiaal microscopisch wil onderzoeken); het geverfde materiaal moet dan op het eind niet gedroogd worden, maar wordt direct in een druppel water op het objectglas gebracht, uitgeplozen en bekeken. De kleur kan dan weliswaar eenigszins anders lijken dan bij het gedroogde materiaal. Indien men met een mengsel van vezels te maken heeft, behoeft men deze echter niet uit te zoeken.

Indien men nu een gele of geelachtige tint waarneemt, dan heeft men de keus uit één der volgende mogelijkheden: melkwol (geel tot oranjegeel, volgens sommigen tot bruin-geel), wol (lichtgeel), acetaatzijde (lichtgeel), zijde (vuilgeel tot geelgroen), door zuur aangetaste wol (geelgroen). Cellulosevezels kleuren doorgaans rose, rood, of paars tot blauw, jute olijfbruin, tussah-zijde groen. Melkwol moet dan vervolgens van de andere geel kleurende vezels onderscheiden worden, b.v. microscopisch op grond van morfologische kenmerken (zie boven).

Men kan echter ook nagaan, of het materiaal oplost in aceton; zoo ja, dan is het acetaatzijde. Dan kan men de oplosbaarheid in sterk zoutzuur nagaan: de zijdesoorten lossen daarin op, de overige niet. Ten slotte past men koperoxydammoniak toe: melkwol zwelt op onder blauwkleuring, wol blijft onveranderd en heeft bovendien schubben.

¹⁾ De behandeling met naphtol blijft dus bij de uitvoering van de reactie achterwege.

Een en ander is in bijgaand schema weergegeven.



Een andere methode om de groep van geelkleurende vezels te onderscheiden is op het Vezelinstituut uitgewerkt: na het kleuren met Neokarmin W in de koude verft men nogmaals een monster met Neokarmin W, nu echter bij 100 °C (b.v. in een reageerbuis, die in een kokend waterbad wordt gehangen). Daarna spoelt men uit in water en behandelt na met verdunde ammonia, als aangegeven in het oorspronkelijke recept. Men verkrijgt dan geheel andere kleuren, waarvan bijgaande tabel een overzicht geeft.

Vezelstof	Koud geverfd	Bij 100° geverfd; alleen uitgespoeld in water	Idem, na behandeling met verdunde ammonia
Wol Zuur aangetaste wol Melkwol	geel groenachtig geel geel tot goudgeel (geelbruin)	roestbruin roestbruin grijsblauw tot zwart, soms wat bruinachtig	roestbruin roestbruin violetblauw, soms blauwzwart blijvend (Casolana)
Echte zijde Tussah-zijde	groenachtig geel groen, soms geelachtig	paars blauwgrijs tot bruin- zwart	paars blauwgrijs tot bijna zwart
Acetaat-zijde	lichtgeel	lichtgeel	lichtgeel

Met behulp van deze tabel kan men veel sneller tot het beoogde doel komen. Men kan ook de kleuring met Neokarmin W doen volgen door een andere kleurmethode, b.v. met Neokarmin B of wel met Solutex, I.G.-Rezept II enz. Het is echter eenvoudiger om hetzelfde reagens (i.c. Neokarmin W) tweemaal te gebruiken. Dergelijke systemen van vezelidentificatie kunnen gemakkelijk aanleiding geven tot verkeerde conclusies, indien men hieraan geen microscopisch onderzoek verbindt, of indien men nalaat de identificatie door bevestigingsreacties te verifiëren. Vooral laat zich dit bezwaar gelden indien men met gekleurd materiaal te doen heeft, dat niet voldoende ontkleurd kan worden. In de praktijk zijn bijvoorbeeld herhaaldelijk moeilijkheden ondervonden bij de identificatie van vezelmateriaal met Neokarmin. Daarom is voorzichtigheid bij het toepassen van deze methode geboden en dit is dan ook de reden, dat zij niet zonder meer kan worden aanbevolen.

f) Reacties berustende op het al of niet oplosbaar zijn in bepaalde oplosmiddelen.

f1 **Sterk zwavelzuur.** In dit reagens lossen de meeste cellulose-vezels snel op, melkwol verkleurt er in en wordt gelatineus, doch wordt eerst na langen tijd opgelost.

f2 **Sterk zoutzuur.** Hierin lossen zijde en wilde zijden op, doch melkwol niet. (Vergelijk ook hetgeen onder d3 is vermeld).

f3 **Koperoxyd-ammoniak.** In dit reagens lost melkwol niet op, onverhoude cellulose-vezels — mits niet met kunsthars geïmpregneerd — lossen snel op (vergelijk ook d2!).

f4 **Gec. calciumrhodanide-oplossing.** In dit oplosmiddel lost viscosezijde en -celvezel op, melkwol niet.

f5 **Een gec. oplossing van chloorcalcium in mierenzuur 85 %** (het reagens van Mar-

shall). Hierin lossen viscosezijde en -celvezel in het algemeen op, melkwol en andere vezels echter niet.

f6 **Aceton**. Dit oplosmiddel voor acetaatzijde en PeCe-vezel tast melkwol in het geheel niet aan. Dit is van belang voor de analyse, daar acetaatzijde en melkwol met sommige reagentia (b.v. Neokarmin W) dezelfde kleur geven en ook microscopisch soms veel op elkaar gelijken.

f7 **Ijsazijn**. Dit reagens, eveneens een oplosmiddel voor acetaatzijde, lost melkwol, ook bij koken, niet op. Deze reactie kan dus dienen om melkwol van acetaatzijde te onderscheiden. Daar kokende ijsazijn tevens een oplosmiddel voor polyamidevezels is, kan dit reagens dienen ter onderscheiding van melkwol en polyamidevezels.

f8 **Een verzadigde waterige oplossing van phenol**. Hierin lost melkwol niet op, wel polyamidevezels en dit reagens kan dus evenals ijsazijn ter onderscheiding van deze vezelsoorten dienen.

f9 **Een oplossing van 200 g natriumsulfide (Na_2S , kristallijn) met 20 g NaOH op 800 cm^3 water**. Deze oplossing doet wol in oplossing gaan bij een behandeling gedurende 30 min.; melkwol is dan wel gelatineus geworden, doch nog niet opgelost. (Capelli en Tuffi, 19, hebben hierop een quantitative scheidingsmethode gebaseerd).

f10 **Kaliloog 10 %**. Wol, die hierin gedurende 30 min. op 50 °C gehouden wordt, lost op, terwijl melkwol dan nog niet opgelost is.

f11 **Natronloog 20 %**. Een behandeling met dit reagens gedurende 3 uur bij 50 °C doet wol oplossen, terwijl melkwol dan nog niet opgelost is.

g) Reacties berustende op andere, (voornamelijk fysische) eigenschappen.

g1 **Een lauwwarme zeepoplossing**. Een weefsel of garen, geheel of gedeeltelijk bestaande uit caseïne-vezels, zou na kortstondige behandeling met een lauwwarme zeepoplossing¹⁾ van 40° slijmerig aanvoelen, welke slijmerigheid ook na afkoelen zou blijven bestaan (11, 38). Andere vezelstoffen zouden wel glad worden, doch nooit zoo slijmerig als melkwol. Bij het probeeren van deze methode op het V.I. bleek, dat de reactie bij gemengde garens zeer afhankelijk is van de hoeveelheid caseïne-vezels en ook bij zuivere melkwol niet zeer betrouwbaar geacht kan worden; zij vergt op zijn minst een vergelijkingsobject bestaande uit een monster van bekende samenstelling. Bovendien is de kookbestendigheid van melkwol en haar bestendigheid tegen alkalische vloeistoffen de laatste tijd steeds verbeterd, waardoor vanzelf de betrouwbaarheid van de reactie gering is geworden.

g2 **Sterkte in natten toestand**. Een weefsel, bestaande uit melkwol of uit gemengde garens met veel melkwol, bezit in natten toestand een geringere sterkte dan in drogen toestand. Een weefsel, waarvan men om de één of andere reden vermoedt, dat het veel melkwol bevat, kan daarop getest worden door het even te bevochtigen en er op de bevochtigde plaats met de duimen op te drukken. Bij aanwezigheid van (veel) melkwol kan het dan vrij gemakkelijk doorgedrukt worden.

Zoomin als de vorige maakt deze methode aanspraak op groote nauwkeurigheid, daar ook kunstzijde en celvezel in natten toestand belangrijk in sterkte achteruitgaan en zij kan dus alleen dienen als een eerste oriëntatie, terwijl de reactie bovendien nog beïnvloed wordt door den aard van het weefsel (binding, vezelsamenstelling). De aanwezigheid van melkwol moet in beide gevallen door een andere reactie of door microscopische controle bevestigd worden.

g3 **Het soortelijk gewicht**. Het soortelijk gewicht van melkwol is kleiner dan dat van wol en kan daarom dienen om melkwol van wol te onderscheiden²⁾. Het interessante van deze methode is gelegen in het feit, dat er een quantitative scheidingsmethode voor deze beide vezelstoffen op gebaseerd is (Larose, 37). Uitvoering der reactie: fijn geknipt materiaal wordt in een nauw bekerglas of een glazen cylinder gebracht, waarin zich een mengsel van toluen en tetrachloorkoolstof met een s.g. van 1,310 (20°) bevindt. Melkwol blijft drijven, wol zinkt (volgens A. S. T. M.-voorschrift, zie 1). Bij controle bleek, dat de scheiding nooit goed verloopt, daar er meestal luchtballen in de vezels blijven hangen en ook de verschillen in s.g. gering zijn.

1) De concentratie werd niet opgegeven.

2) Wel te verstaan: in vezelvorm, daar de gereede weefsels, die melkwol bevatten, vaak „zwaar” aanvoelen.

g4 **Fluorescentie.** In de literatuur (38, 11) wordt opgegeven, dat „lanital” in ultra-violet licht blauwachtig of violetachtig wit fluoresceert, terwijl wol een wat minder witte (dus minder heldere) fluorescentie vertoont, hetgeen kan dienen om wol en melkwol te onderscheiden. Bij onderzoek onder de uviol-lamp bleek ons, dat echte Lanital van de Snia Viscosa inderdaad een blauwwitte fluorescentie vertoont, Casolana daarentegen licht nagenoeg zuiver wit op, terwijl men bij Enkasa in het geheel geen fluorescentie kan waarnemen. De methode kan dus niet op alle soorten melkwol worden toegepast.

2. METHODEN OM IN KORTEN TIJD EN MET ERNOUDBARE HULPMIDDELEN NA TE GAAN OF EEN TEXTIELPRODUCT AL DAN NIET MELKWOL BEVAT.

6) **Ontzettend onderzoek.** In de eerste plaats kan men zich afvragen hoe men
naal wel ongeveer een voorstelling krijgen van de samenstelling van melkwol en
meer doorgaans aantallen in bepaalde soorten weefsel en garen met name te weten
manier en antwoorden en in andere woorden, methoden.
Bovendien heeft men in de laatste jaren in het bijzonder (zie 31) of meer de
Men kan zich verder ontzinnen met behulp van de beschouwing (zie 31) of meer de
sterkte in naden ontstaan na te gaan (zie 32). Dit positieve antwoord moet men
dan vaststellen met behulp van een der specifieke methoden op melkwol. Hiervoor komen
of het meest in aanmerking de rechte metronomen (zie 33) en de rechte met
koppertoxylaminomik (zie 34). Beide methoden zijn namelijk in de meeste gevallen te
gebruiken en indien de rechte evenwel geen voldoende resultaten oplevert, dan kan
men altijd nog de andere methoden. Nu zijn ook toe te passen op de garen van weefsel
betreft juist voor de bekenning van melkwol van veel belang. In ieder geval zal

IV. Algemeene gang van het onderzoek bij het aantoonen van melkwol in textielmaterialen.

1. INLEIDING.

Bij de hieronder volgende beschrijving van den gang der analyse is alleen aangegeven, hoe men melkwol, op snelle en voor de practijk bruikbare wijze van andere vezels kan onderscheiden. Het onderscheiden van de andere vezels onderling wordt hier, als niet ter zake zijnde, niet behandeld.

Het materiaal kan als grondstof (vlokken e.d.), als half afgewerkt product (kamlont, garens) of als eindproduct (weefsel, eventueel geverfd, gefinished of geconfectionneerd) ter onderzoek worden aangeboden.

Het maakt daarbij nog verschil uit, of het materiaal ongeverfd dan wel geverfd is; over het algemeen is ongeverfd materiaal veel gemakkelijker te onderzoeken. In donkere tinten geverfd materiaal moet in den regel ter voorbereiding voor de analyse eerst ontleurd worden. Sommige kleurstoffen trekken er bij koken met water, of met verdund zuur of verdunde loog al uit. Indien dit niet het geval is, dan kan men veelal de kleur door hydrosulfiet verwijderen. Indanthrenkleurstoffen echter kan men wel met hydrosulfiet bleeken, doch na een tijd komt de kleur tengevolge van oxydatie door de zuurstof uit de lucht terug. Men kan dan toch deze methode toepassen, indien men het materiaal zoo spoedig mogelijk na het bleeken (en spoelen) onderzoekt en daarbij het toetreden van de luchtzuurstof zooveel mogelijk vermijdt, b.v. door het materiaal onder water te bewaren. Inmiddels kan men ook vele indanthrenkleurstoffen verwijderen door een extractie met heete pyridine na de behandeling met hydrosulfiet (41). Voor dierlijke vezels wordt door Opitz (41) aangeraden een oplossing van 1—2 gram per l „Blankit I” (I.G. Farben) bij 10 °C. Voor zeer vasthechtende kleurstoffen zou men tenslotte zijn toevlucht kunnen nemen tot een door Plitt (44) aangegeven methode, waarbij het materiaal met 2 deelen zoutzuur en één deel 10 % $TiCl_3$ -oplossing wordt opgekookt. Op het V.I. werd met hydrosulfiet steeds een genoegzaam resultaat bereikt, zoodat de andere methoden niet onderzocht werden. Het wil ons echter voorkomen, dat de methode van Plitt schadelijk is voor de vezels. Men behoeft niet tot volkomen wit te bleeken, doch wel zóó ver, dat de kleur de reacties niet meer stoort.

In alle gevallen moet men na het ontkleuren zeer grondig naspoelen met schoon water om de gebruikte chemicaliën te verwijderen.

Het maakt ook nog verschil, of het er om gaat, zich snel over de samenstelling van één of ander textielmateriaal te oriënteren, zooals in de chemische wasscherij of in de ververij (b.v. „melkwol” of „geen melkwol”) dan wel of men een volkomen identificatie van het materiaal beoogt. In het eerste geval zal men bij voorkeur van eenvoudige methoden gebruik wenschen te maken, die snel tot het gestelde doel leiden, terwijl men in het andere geval meer systematisch te werk dient te gaan om alle mogelijkheden te onderzoeken. Beide gevallen zullen afzonderlijk besproken worden.

2. METHODEN OM IN KORTEN TIJD EN MET EENVOUDIGE HULPMIDDELEN NA TE GAAN, OF EEN TEXTIELPRODUCT AL DAN NIET MELKWOL BEVAT.

a) **Oriënteerend onderzoek.** In de eerste plaats kan men zich uit den aard van het materiaal wel ongeveer een voorstelling vormen van de samenstelling daarvan. Melkwol zal men doorgaans aantreffen in bepaalde soorten weefsels en garens, met name in costuum-, mantel- en uniformstoffen en in andere „wolachtige” materialen.

Bovendien heeft men in de fraaie glans en het zachte aanvoelen nog eenige aanwijzingen. Men kan zich verder oriënteren met behulp van de brandproef (zie b1), of door de sterkte in natten toestand na te gaan (zie g2). Bij positieve aanwijzingen moet men dit dan bevestigen met behulp van een der specifieke reacties op melkwol. Hiervoor komen o.i. het meest in aanmerking de reactie met zoutzuur 1 : 1 (zie d3) en de reactie met koperoxydammoniak (zie d2). Beide reacties zijn namelijk in practisch alle gevallen te gebruiken en indien de ééne eventueel geen volkomen zekerheid mocht geven, dan kan men altijd nog de andere probeeren. Zij zijn ook toe te passen op mengsels van vezels, hetgeen juist voor de herkenning van melkwol van veel belang is. In ieder geval zal

men hiermede caseïne-vezels in mengsels met 10—15 % melkwol nog kunnen aantonen, zooals bij onderzoek op het V.I. is gebleken, hetgeen voor de practijk zeker voldoende is. Men zal immers zelden minder dan 10—15 % van deze vezelstof vinden, terwijl in dat geval de aanwezigheid van de geringe hoeveelheid melkwol bovendien van weinig invloed meer is op de aard en de eigenschappen, zoodat men er dan in de practijk nauwelijks of in het geheel geen rekening mee behoeft te houden.

b) Voorbereiding van het materiaal.

In verband met de uitvoering der reacties is het noodzakelijk het materiaal in vezels uiteen te pluizen. Ongeverfd of in lichte tinten geverfd materiaal kan dan zonder meer voor het verdere onderzoek gebruikt worden, doch gekleurd materiaal moet eerst ontcleurd worden. Daartoe wordt het in een reageerbuis met een verdunde oplossing van natriumhydrosulfiet ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) en een weinig ammonia voorzichtig en geleidelijk verhit tot ca 80 °C, waarna men de buis zoo noodig nog eenigen tijd laat staan totdat de kleur voldoende is gebleekt. Dan spoelt men grondig, liefst met lauw uitgekookt of desnoods met gewoon water, uit. Om een eventueel terugkomen van de kleur te vermijden, hetgeen bij sommige kuipkleurstoffen door heroxydatie aan de lucht kan geschieden, bewaart men de monsters onder water, totdat men de reacties uitvoert.

c) Uitvoering van de specifieke reacties op melkwol.

c1 Reactie met zoutzuur 1 : 1.

Samenstelling van het reagens : één deel sterk zoutzuur ($d = 1,19$) op één deel water.

Uitvoering.

1e. Een klein plukje van het te onderzoeken en, indien zulks noodig was, voorbehandelde materiaal, wordt in een reageerbuis gebracht en met een overmaat (b.v. 5 cm³) zoutzuur 1 : 1 overgoten. (N.B. Het gebleekte materiaal bevindt zich in een reageerbuis onder water. Hiervan wordt dan snel een deel voor de proef afgenomen, even tusschen de vingers uitgeperst om de overmaat water te verwijderen en meteen in een andere reageerbuis met zoutzuur 1 : 1 overgebracht).

2e. Men kookt het materiaal met het reagens voorzichtig op boven een Bunsenbrander en laat even doorkoken (ca 10 seconden). Resultaat : bij aanwezigheid van melkwol kleuren de vezels zich paarsrood tot violet. De kleur wordt vaak intensiever, indien men de buis nog een tijd (b.v. 10 min.) laat staan.

3e. Men schenkt het zoutzuur af en spoelt het materiaal goed met water uit. Resultaat : de kleur verdwijnt geheel of nagenoeg geheel.

4e. Men schenkt het water weg en perst de natte vezels even tusschen de vingers uit, waarna zij opnieuw met zoutzuur 1 : 1 worden behandeld. Resultaat : de paarse of violette kleur komt dan onmiddellijk terug.

Dit uitspoelen en opnieuw toevoegen kan men tot in het oneindige herhalen, waarbij de kleur steeds verdwijnt en weer terugkomt.

c2 Reactie met koperoxydammoniak (cuoxam).

Bereiding van het reagens : koperkrullen (van rood koper!) worden in een wijde flesch of kolf gebracht en met sterke ammonia overgoten tot zij half onderstaan. Men schudt de kolf geregeld om, totdat de vloeistof een diepblauwe tint heeft aangenomen. Het reagens is goed en gereed voor gebruik, als een propje watten er snel door wordt opgelost. Als het reagens inderdaad goed is, schenkt men het van de koperkrullen af. Het moet in een goed gesloten flesch in het donker bewaard worden en liefst bij zoo laag mogelijke temperatuur (ijskast), daar het anders niet lang goed blijft. Het verdient aanbeveling het reagens van tijd tot tijd op bruikbaarheid te controleeren door na te gaan of een propje watten er nog snel door wordt opgelost.

Na de bereiding spoelt men de koperkrullen eerst met water, dan met verdund salpeterzuur en nogmaals met water schoon ; zij kunnen dan voor volgende bereidingen dienen.

Uitvoering van de reactie.

1e. Een plukje materiaal wordt in een kolfje of in een reageerbuis gebracht met een zeer ruime overmaat van het reagens en gedurende minstens 5 min. onder herhaald schudden aan de inwerking daarvan blootgesteld, waarbij men het kolfje of de reageerbuis goed gesloten houdt, b.v. door middel van een gummistop.

2e. Men schenkt het reagens af en spoelt de vezels uit, eerst éénmaal met verdunde ammonia en dan zeer grondig en herhaaldelijk met water, bij voorkeur op een fijne zeef onder de straal van de waterleiding. Resultaat: bij aanwezigheid van melkwol wordt deze donkerblauw gekleurd. Andere vezels worden onder deze omstandigheden niet blijvend blauw gekleurd, hoogstens lichtgroen of bleek blauwgroen, of lossen geheel of gedeeltelijk in het reagens op.

3. DE IDENTIFICATIE VAN MELKWOL NAAST ANDERE TEXTIELVEZELS, ONDER GEBRUIKMAKING VAN BIJZONDERE HULPMIDDELEN.

Het systematisch identificeren van vezelstoffen vereist in het algemeen meer hulpmiddelen dan het nagaan van het al of niet aanwezig zijn van melkwol, zoals dat in de vorige paragraaf besproken is. Daarbij is b.v. een microscoop haast onmisbaar en moet men over een aantal bijzondere reagentia en kleurstoffen beschikken. Weliswaar zijn er systemen uitgewerkt, die uitsluitend berusten op verschillende oplosbaarheid in verschillende oplosmiddelen (zie pag. 13 en 14), resp. op de verschillende kleurbaarheid met bepaalde kleurstofmengsels (zie pag. 12), doch dergelijke systemen zijn niet volkomen betrouwbaar en kunnen bovendien aanleiding geven tot verkeerde conclusies, indien zij door onervaren personen worden uitgevoerd.

Het zou ver buiten het bestek van dit artikel vallen, indien de systematische analyse van vezelstoffen hier behandeld zou worden. Er wordt dus volstaan met aan te geven, hoe het aantoonen van melkwol naast andere textielvezels in de praktijk met zekerheid en op de snelst mogelijke wijze, ook door onervaren personen, kan geschieden.

Methode:

- a. **Oriënterend onderzoek:** als bij de vorige methode.
- b. **Vorbereiding van het materiaal:** als bij de vorige methode.
- c. **Uitvoering.**

1e. Men maakt een praeparaat van enkele vezels in water en onderzoekt microscopisch, of de vezels „schubben” bezitten of niet. (Deze neemt men waar als fijne, min of meer dwars en eenigszins onregelmatig verloopende en elkaar snijdende lijstjes op de vezelwand, die veldjes, de schubben, omsluiten). Zijn er schubben, dan heeft men te doen met wol of met speciale, hier te lande onbekende, celvezelsoorten.

2e. Daarna gaat men na, of de vezels een echt lumen bezitten, d.w.z. in het bezit zijn van een inwendige overlans verloopende holte, die herkenbaar is door een andere lichtbreking en doordat het mogelijk is met de micrometerschroef zoodanig op het lumen in te stellen, dat **de zijkanten scherp begrensd zijn**. Indien de vezels een echt lumen bezitten, dan heeft men te maken met een natuurlijke plantaardige vezel (katoen, vlas of cotonine, hennep, jute, rameh, enz.) of met zelden voorkomende en in ons land nog onbekende celvezelsoorten. Indien de vezels massief zijn en geen lumen of hoogstens een schijnlumen bezitten, dan heeft men te doen met kunstvezels (**melkwol**, kunstzijden celvezelsoorten, PeCe, Nylon, glasvezel enz.), of met bepaalde dierlijke vezels (n.l. zijde of wilde zijde). Een schijnlumen wordt veroorzaakt door een optisch effect (namelijk als van een vezel het centrale deel, vanuit een bepaalde richting gezien, dunner is dan de randen, zie fig. 4) en doet zich voor als een vage overlansche band in het midden van de vezel, doch geeft bij **geen enkele instelling van de micrometerschroef scherp begrensde zijkanten te zien**. Zie ook fig. 3. (Indien men toch nog twijfelt, dan vervaardige men een dwarscoupe volgens één der door Nicolaï, 40, beschreven methoden).

3e. Indien men zoover gekomen is, passe men een chemisch onderscheidingskenmerk toe, n.l. de reactie met het **reagens van Millon**.

Bereiding van het reagens: 5 ml kwik wordt in een reageerbuis gebracht en behandeld met 5 ml sterk salpeterzuur (s.g. 1,40). Na oplossen van het kwik, waarbij desnoods zacht verwarmd kan worden, verdunt men de vloeistof met het dubbele volume (20 ml) water en filtreert na 24 uur, waarna het reagens gereed is voor het gebruik. Het bederft spoedig, daarom moet men het geregeld testen op bruikbaarheid b.v. op wol, welke er bij verwarming steenrood door gekleurd moet worden.

Uitvoering van de reactie: Men maakt een praeparaat van de vezels in het reagens en verhit het onder dekglas voorzichtig op een microbrander. „Dierlijke” vezels, of

juister uitgedrukt, eiwitvezels, kleuren zich met dit reagens steenrood, de overige vezels doen dit niet en kleuren zich hoogstens lichtgeel (door het salpeterzuur). Bij roodkleuring van de vezels met het reagens van Millon heeft men dan dus nog de keus uit 3 mogelijkheden: melkwol, echte zijde of wilde zijde, daar immers alle andere bij deze wijze van onderzoek overblijvende vezels daarmede geen roode verkleuring geven.

4e. Nu kan men op verschillende manieren nagaan, of melkwol aanwezig is of niet b.v. met sterk zoutzuur (waarin melkwol niet oplost en de overige wel, zie f2), met koperoxydammoniak (waarin melkwol niet, echte zijde geheel en wilde zijde gedeeltelijk oplost, microscopisch te controleren!) of wel op grond van de microscopische kenmerken alleen (zie p. 6).

5e. Daarna is het gewenscht nog eenige bevestigingsreacties op melkwol te doen, waarvoor in aanmerking komen de reactie met zoutzuur 1 : 1, de reactie met koperoxydammoniak, (indien deze niet alreeds uitgevoerd is), de reactie met het reagens van Rhodes (zie d7) en de reacties op formaldehyd (zie p. 8). Voor de uitvoering van de reacties met de twee eerstgenoemde reagentia vergelijkte men pag. 17.

De samenstelling van het reagens van Rhodes en de uitvoering van de reactie zijn beschreven op pag. 9; men neme een kleine vlotverhouding van reagens en vezels b.v. 1 : 1 en schenke de vloeistof na uitvoering van de reactie van de vezels af in een andere reageerbuis om de paarse tint beter waar te kunnen nemen, desgewenscht verdunt men de vloeistof met gedestilleerd water. Zooals gezegd, is de methode bij mengsels van vezels meestal niet te gebruiken.

De uitvoering van de reactie op formaldehyd is gedeeltelijk beschreven op pag. 8. Men gaat dan verder als volgt te werk: De reactie op formaldehyd in het distillaat kan het beste volgens de methode van Mulliken met zwavelzuur en resorcinol worden uitgevoerd: men mengt ± 2 ml van het distillaat met een druppel van een één-percents-oplossing van resorcinol en schenkt daarna voorzichtig (de reageerbuis daarbij wat schuin houdend) ± 3 cm³ sterk zwavelzuur als een laag onder de vloeistof. Men zwenkt voorzichtig, zoodat een gedeeltelijke menging der vloeistoffen optreedt; bij aanwezigheid van formaldehyd ontstaat een paars-roode ring en vaak treden ook rood-paarse vlokjes in de bovenste laag op. Deze reactie is zeer gevoelig, doch is niet volkomen specifiek voor melkwol (zie hiervoor pag. 8 onderaan).

Het volgende schema geeft een overzicht van deze methode om melkwol naast andere textielvezels te herkennen:

A. Microscopisch onderzoek:

- | | |
|---|--|
| 1. α schubben aanwezig | wol, enkele celvezelsoorten. |
| β geen schubben | overige textielvezels, zie 2. |
| 2. α echt lumen aanwezig | natuurlijke plantaardige vezels, een enkele celvezelsoort. |
| β geen lumen of hoogstens een schijnlumen | kunstvezels (incl. melkwol); echte en wilde zijde, zie B. |

B. Chemisch onderzoek (eventueel microscopisch te controleren):

- | | |
|---|------------------------------------|
| 1. α met reagens van Millon roodkleuring | eiwitvezels, incl. melkwol, zie 2. |
| β met reagens van Millon geen roodkleuring | overige kunstvezels. |
| 2. α oplosbaar in sterk zoutzuur | echte en wilde zijde. |
| β niet oplosbaar in sterk zoutzuur | melkwol. |
| of: | |
| 2. α geheel of gedeeltelijk oplosbaar in koperoxydammoniak | echte en wilde zijde. |
| β onoplosbaar in koperoxydammoniak | melkwol. |

C. Bevestigingsreacties:

- 1e. zoutzuur 1 : 1;
- (2e. eventueel koperoxydammoniak);
- 3e. reagens van Rhodes;
- 4e. reactie op formaldehyd in destillaat na verhitten van de vezels met verdund zwavelzuur.

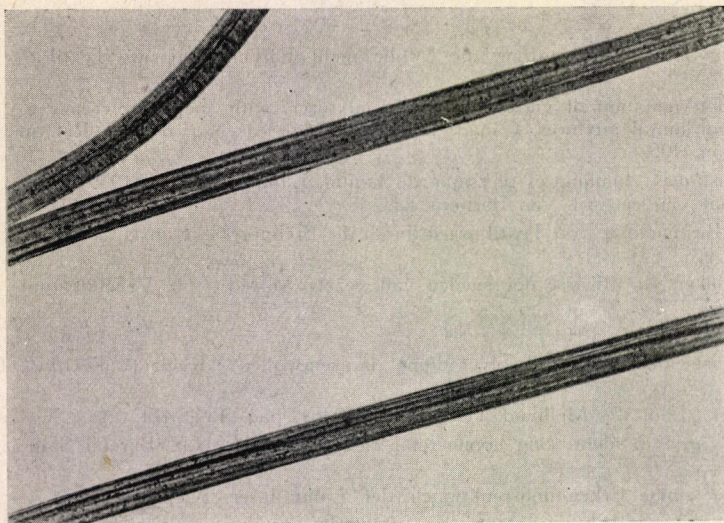
V. Literatuur.

1. *American Soc. for Testing Materials*. Analyses of lanital and wool mitures, A.S.T.M. Standards on Textile Materials (1938), pag. 271—272.
2. *Anonymous*. Untersuchungen an Kaseinfasern. Klepzigs Textil-Z. **41** (1938), pag. 663—664, 676—677.
3. *Anonymous*. Die Erzeugung von Lanital nach dem Ferretti-Verfahren. Monatsh. Seide, Kunsts. u. Zellw. **43** (1938), pag. 493—496.
4. *Anonymous*. Quantitative und qualitative Bestimmung des Lanitalgehaltes in Mischgeweben. Melliand Textilb. **19** (1938), pag. 706.
5. *Anonymous*. Wolle aus Kasein. Tiolan, ein neuer deutscher Werkstoff. Kunsts. u. Zellw. **20** (1938), pag. 347—350.
6. *Anonymous*. Nachweis von Lanital neben Wolle. Deut. Färberztg. **74** (1938), pag. 53.
7. *Anonymous*. The production of textile fiber by U.S. Casein Patent. Rayon Text, Monthly **20** (1939), pag. 26.
8. *Anonymous*. Das Färben der Tiolanfaser. Klepzigs Textil-Z. **42** (1939), pag. 380—381.
9. *Anonymous*. Der Aufbau der natürlichen Proteinfasern. Klepzigs Textil-Z. **42** (1939), pag. 459.
10. *L. B.* Nos connaissances actuelles sur la teinture et l'impression des tissus mixtes laine et lanital. L'Ind. Text. **55** (1938), pag. 88—89.
11. *Barbera, A., A. Algerino & G. Buzio* (over de eigenschappen van lanital). Boll. Assoc. Ital. Chem. Tessile Color. **15** (1939), pag. 2—16. Een uitgebreid referaat vindt men bij **Lenoir** (33).
12. *Bellecour, P.* Un textile nouveau: le lanital. L'Ind. Text. **55** (1938), pag. 367—372, 419—423.
13. *Bergen, W. von*. Casein wool. Its source, composition and properties. Amer. Dyest. Report. **25** (1936), pag. 146.
14. *Bergen, W. von*. Soya bean fiber and its identification. Rayon Textile Monthly **20** (1939), pag. 633—634.
15. *Bestmann, H.* Textilfasern aus Kasein. Klepzigs Textil-Z. **45** (1942) pag. 719—720.
16. *Blau, C. jun.* Erkennungsmerkmale und Unterscheidungen von Lanitalfaser, Wolle und Pflanzenfasern. Farb. u. Chem. Rein. **2** (1939), volgens Zellwolle, Kunsts. Seide **44** (1939), pag. 106.
17. *Borghetty, H. C.* In defense of lanital. Amer. Dyest. Report. **27** (1938), pag. 156—158.
18. *Braida, A.* Wissenschaftliche und Betriebstechnische Entwicklung der Kaseinfaser. Monatsh. Seide, Kunsts. u. Zellwolle **43** (1938), pag. 378—382.
19. *Capelli, A. & R. Tuffi*. La determinazione quantitativa del lanital nei tessuti misti con lana. Boll. Ass. Ital. Chem. Tessile Color. **10** (1939), pag. 129. Ref. in Melliand **21** (1940), pag. 477—478.
20. *Cerbara, E.* Determinazione qualitativa e quantitativa del lanital in miscela con altro fibre. Bollet. Cotoniera **34** (1939), pag. 77—81. Referaat in J. Text. Inst. **30** (1939, A 541).
21. *Classic*. Casein. A summary of some of the more important developments published concerning this new textile material. Silk and Rayon **13** (1939), pag. 254—256. Ref. in Melliand Textilb. **21** (1940), pag. 479.
22. *Crow, A. F.* Synthetic substitutes for wool. Silk & Rayon **13** (1939), pag. 144—146; pag. 416—418.
23. *Da Schio, E.* Essais analytiques sur le „lanital“. Rev. Gén. d. Mat. Color. **41** (1937), pag. 170—174. (Fransche editie van art. in Boll. Ass. Ital. Chem. Tess. Color. **12** (1936), pag. 180 e.v.).
24. *Defalque, F.* Fabrication de la caséine textile et de la laine de caséine. L'Ind. Text. **55** (1938), pag. 186—187, 238—239. Feitelijk een Fransche vertaling van het artikel van Sohngen (53).
25. *Diamond, C. & R. L. Wormell*. The manufacture and properties of „Casein Fibre“. J. Text. Inst. **30** (1939), pag. 224—231.
26. *Diamond, C. & R. L. Wormell*. An account of a new synthetic fibre, namely casein fibre. Silk & Rayon **13** (1939), pag. 538—542.
27. *Harris, M. & A. Smith*. State of the sulphur in oxydized wool. Amer. Dyest. Report. **26** (1937), pag. 413—415.
28. *Hartung, K.* Quantitative Bestimmung des Kaseinfasergehaltes in Mischgespinsten. Melliand Textilb. **20** (1939), pag. 697—698.
29. *Heermann, P. & A. Herzog*. Mikroskopische und mechanisch-technische Textiluntersuchungen. III Aufl. Berlin (Springer) 1931.
30. *Heim, G.* Casein fibre. J. Text. Inst. **30** (1939), pag. 213—223.
31. *Hünlich, R.* Die deutsche Casein-Wolle „Tiolan“. Zellw., Kunsts., Seide **44** (1939), pag. 94—96.
32. *Koch, P. A.* Kaseinseide — ein Kapitel aus der Geschichte der deutschen Kunstseide. Klepzigs Textil-Z. **39** (1936), pag. 306—315.
33. *Koch, P. A.* Geschaffene Nichtzellulose-Faserstoffe und ihre Eigenschaffen. Klepzigs Textil-Z. **43** (1949), pag. 636—645, 958—967, 1025—1028.
34. *Kutzelnigg, A.* Die Mikrotrockendestillation und ihre Anwendung zur Erkennung der Lanitalfaser. Melliand Textilb. **18** (1937), pag. 201—202.
35. *Lanczer, J.* Kaltfärben von Milchwolle und die Bestimmung von Milchwolle in Mischgeweben. Melliand Textilb. **21** (1940), pag. 123—125.

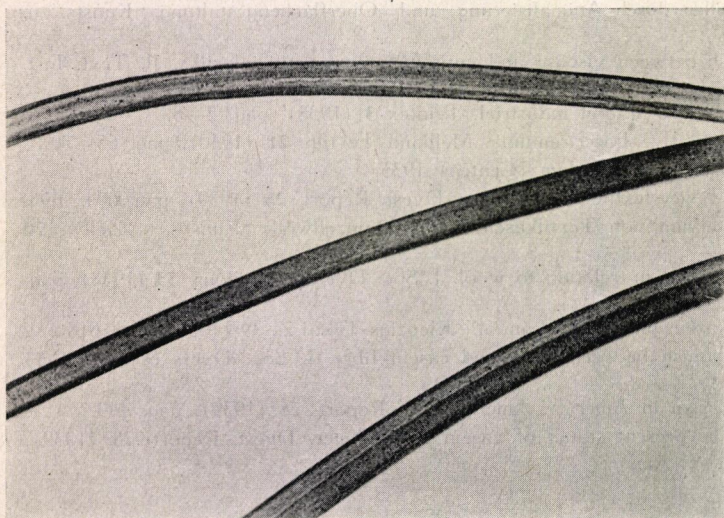
36. *Lanczer, J.* Das Färben von Milchwolle mit Farbstoffen, die Wolle nicht Färben. *Klepzig's Textil-Z.* **43** (1940), pag. 556—557.
37. *Larose, P.* New method for the determination of various fibres in mixtures, with special reference to the determination of lanital in wool-lanital mixtures. *Canad. J. Res.* **16B** (1938), pag. 61—67. Ref. in *Soc. Dyers. Colour.* **54** (1938), pag. 405.
38. *Lenoir, A.* A propos des caractéristiques chimique et physique du lanital. *L'Ind. Text.* **56** (1939), pag. 240—241. Is een uitgebreid referaat van een art. van Barbera c.s.
39. *Möller.* Die Unterscheidung und Bestimmung von Textilfasern durch die Brennproube. *Kunsts. u. Zellw.* **20** (1938), pag. 422—425.
40. *Nicolai, E.* De techniek van het maken van dwarse doorsneden van vezels. Meded. v. h. Vezelinstituut T.N.O. No. 70.
41. *Opitz, K.* Faserkunde. Stuttgart (Franckh), 1940.
42. *Peter, M.* Fortschritte in der Kunstseiden- und Zellwolveredlung (Kaseinwollen). *Klepzig's Textil-Z.* **44** (1941), pag. 280—281.
43. *Plail, J.* Die italienische Kunstfaser „Lanital“. *Melliand Textilb.* **17** (1936), pag. 469—471.
44. *Plitt, T. M.* Microscopic methods used in identifying commercial fibers. Circular Nat. Bureau Standards C 423, Washington 1939.
45. *Rath, H. & R. Burckhardt.* Ueber einige Erkennungsreaktionen der Lanitalfaser. *Klepzig's Textil-Z.* (1937), pag. 292—293.
46. *Rath, H. & A. Essig.* Die Funktion des Formaldehyds in der Lanitalfaser. *Klepzig's Textil-Z.* **41** (1938), pag. 463—466.
47. *Reumuth, H.* Wollähnliche Zellwollen durch Animalisierung und Oberflächengestaltung. *Kunsts. u. Zellw.* **21** (1939), pag. 286—296.
48. *Rhodes, O. S.* A test to distinguish between viscose and cuprammonium artificial silks. *Jl. Text. Inst.* **17** (1926), T 75—76.
49. *Rolland, J.* Les laines artificielles et leur intérêt industriel. *Teintex* **3** (1938), pag. 2—8.
50. *Schaeffer, A.* Qualitative und quantitative Fasertrennung. *Melliand Textilb.* **21** (1940), pag. 65—70.
51. *Schoorl, N.* Organische Analyse Ed. 3. Amsterdam (Centen) 1935.
52. *Skinkle, J. H.* Identification of the newer textile fibers. *Amer. Dyest. Report.* **28** (1939), pag. 694—695.
53. *Söhngen, H.* Die technische Herstellung von Textilkasein und Kaseinzellwolle. *Kunsts. u. Zellw.* **20** (1938), pag. 78—82.
54. *Thomas, H. A.* New synthetic textiles in relation to wool. *J. Soc. Dyers & Colour.* **55** (1938), pag. 57—68.
55. *Wagner, E. & P. A. Koch.* Die Kaseinspinnfaser „Lanital“. *Klepzig's Textil-Z.* **39** (1936), pag. 618 e.v.
56. *Whittaker, C. M.* A test to distinguish between wool and casein fibre. *J. Soc. Dyers & Colour.* **53** (1937), pag. 468.
57. *Whittier, E. O. & S. P. Gould.* Casein in America. *Amer. Dyest. Report.* **28** (1939), pag. 449.
58. *Whittier, E. O. & S. P. Gould.* The present status of casein fiber. *Amer. Dyest. Report.* **28** (1939), pag. 641—642.

Eenige typen van melkwol

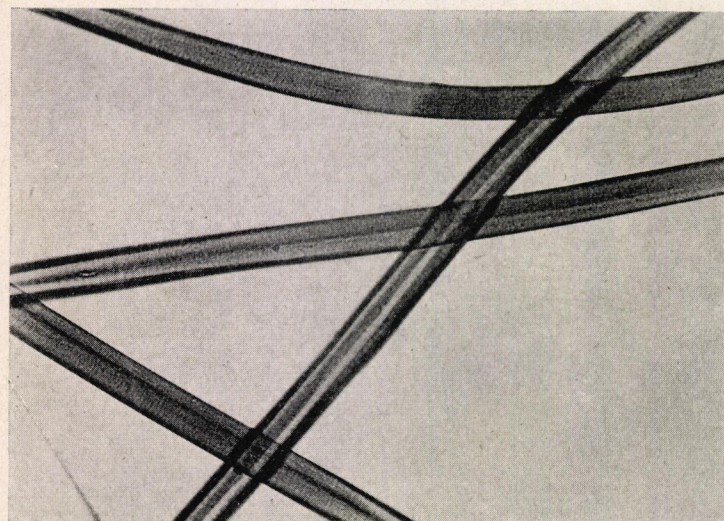
(200-voudige vergrooting)



1 LANITAL (van de Snia Viscosa)



2 ENKASA



Lengteaanzichten

3 CASOLANA

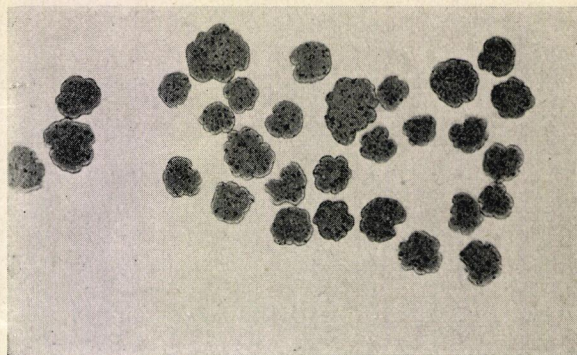
De vezels waren geverfd met Ponceau. De lengteaanzichten zijn gefotografeerd in water, de dwarscoupes in canadabalsem.

Men lette op de verschillen tusschen de afgebeelde soorten.

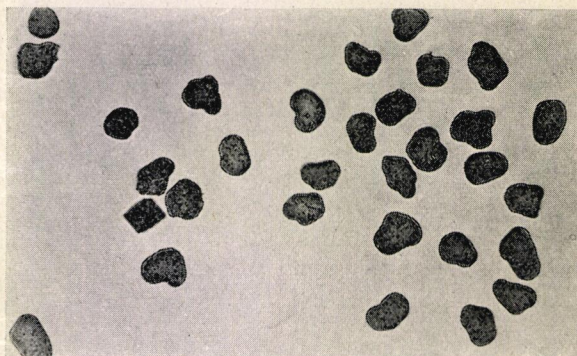
LANITAL vertoont op dwarsdoorsnede een duidelijk gekartelde rand; met deze kartelingen correspondeeren de duidelijke lengtestrepen, waardoor het beeld gelijk op dat van viscosezijde, welke indruk nog versterkt wordt door schijnbare matteering, veroorzaakt door kleine deeltjes in de vezelsubstantie.

ENKASA is, op de dwarsdoorsnede gezien, minder gekarteld en vertoont in lengteaanzicht nagenoeg geen lengtestreping. Schijnbare matteering aanwezig. In het lengteaanzicht is in één der vezels (de onderste) iets van een schijnlumen te zien en is hier en daar op de vezels een vage dwarsstreping waar te nemen.

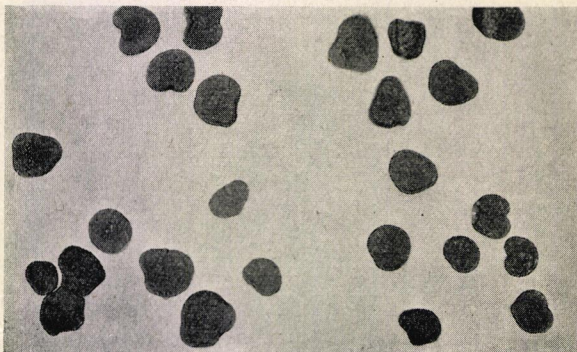
CASOLANA gelijk zoowel in dwarsdoorsnede als in lengteaanzicht veel op Enkasa, doch de fijne dwarsstreping is duidelijker en de schijnbare matteering ontbreekt nagenoeg. In het lengteaanzicht vertoont de vezel, waarop niet geheel scherp is ingesteld (links onder - rechts boven), zeer fraai het schijnlumen.



1a



2a



3a

Dwarsdoorsneden



Fig. 4.

SCHEMATISCHE VOORSTELLING VAN HET ONTSTAAN VAN EEN SCHIJNLUMEN

De bovenste figuur stelt een doorsnede voor van een melkwolvezel, welke tengevolge van een insnoering in het midden dunner is dan in de daarnaast gelegen delen. De onderste figuur stelt dezelfde vezel voor in lengteaanzicht. Met de insnoering correspondeert een lichte overlangsche streep in het microscopisch beeld, het schijnlumen. Het is duidelijk, dat, indien men deze vezel onder een andere hoek zou bekijken, bijvoorbeeld loodrecht op de afgebeelde richting, men in veel gevallen geen schijnlumen meer zou waarnemen.