

mit 92%igem Spiritus brennenden Lampen bei 1000 Stunden Brenndauer von 31,7 Hefnerkerzen auf 24,8 Kerzen, die Leistung der mit 87%igem Spiritus brennenden dagegen von 29,6 Kerzen auf 8,3 Kerzen sanken. Daß das Denaturierungsmittel als solches keinen wesentlichen Einfluß hatte, ergab sich aus einer weiteren Versuchreihe, bei der die eine Hälfte der Lampen mit reinem 90%igen Spiritus, die andere Hälfte mit demselben Spiritus nach Zusatz der erforderlichen Menge Denaturierungsmittel gebrannt wurde. Der Rückgang in den Leistungen beider Lampenreihen war nach 1000 Brennstunden praktisch völlig gleich.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen standen andere über die Angreifbarkeit der Metalle durch Spiritus bzw. die Bestandteile des Denaturierungsmittels. Dahingehende Versuche wurden in Frankreich namentlich von Duchemin, in unserem Institute gleichzeitig von Heinzelmann angestellt. Dabei ergab sich, daß der Vergällungsholzgeist bei dieser unerwünschten Eigenschaft des Spiritus eine Rolle spielt, stärkerer Gehalt an freier Säure, vor allem aber auch höherer Gehalt an Methylacetat erhöhen das Angreifervermögen des Spiritus, der mit solchem Holzgeist denaturiert ist, sehr bedeutend. Die gelösten Metallsalze werden dann im Docht, da nicht vergasbar, niedergeschlagen und vermindern dessen Saugfähigkeit. In neuester Zeit wird daher nur noch Holzgeist mit einem Höchstgehalt an Estern entsprechend 7,4 g Methylacetat auf 100 ccm Holzgeist als Vergällungsholzgeist zugelassen, während früher Holzgeist mit dem Doppelten dieser Menge an Estern vorkam.

Eine weitere Schwierigkeit für die Spiritusbeleuchtung machte sich in der Mitte des vorigen Jahrzehntes bemerkbar. Die rasche Steigerung im Verbrauch von vergälltem Spiritus steigerte den Bedarf an Pyridinbasen zur Vergällung so stark, daß die Kokereien, die ja diese Basen als Nebenprodukt aus den Waschsäuren gewinnen, der Nachfrage nicht genügen konnten, vor allem deshalb nicht genügen konnten, weil nach den damaligen Bestimmungen diese Basen zu 90% bis 140° überdestillieren mußten. Höher siedende Basen waren in reichlicher Menge zu haben. Einige Versuchsserien zeigten, daß auch diese höher siedenden Basen zur Vergällung von Spiritus für Beleuchtungszwecke verwendet werden konnten, ohne daß die Lampen geringere Leistungen aufwiesen. Daraufhin wurden seitens des Reichsschatzamtes die Siedegrenzen der Pyridinbasen erhöht, derart, daß 90% bis 160° überdestillierbar sein mußten. Nun zeigte sich aber, daß derartig hochsiedende Basen Anlaß zu intensiver Farbstoffbildung in dem damit vergällten Spiritus werden konnten, zum Entsetzen vieler Lampenbesitzer färbte sich der Spiritus in den Bassins bei längerem Stehen tief dunkelrot. Zahlreiche Versuche, die Natur des Farbstoffes aufzuklären und dadurch die Ursache der Farbstoffbildung zu ermitteln, sind ohne entscheidenden Erfolg geblieben, nur so viel ergab sich, daß es sich wahrscheinlich um ein Pyrrolderivat von Art des Pyrrolrotes handelte, und daß der chromogene Stoff in den über 165° siedenden Anteilen der Pyridinbasen zu suchen sei. Nachdem infolgedessen von den Pyridinlieferanten verlangt wurde, daß die gelieferten Basen keine über 165° siedenden Anteile

enthalten dürfte, verschwand die unangenehme Erscheinung.

Und nun zum Schluß, nachdem wir gesehen haben, welche technische Höhe die Spiritusbeleuchtung in den 15 Jahren ihres Daseins erreicht hat, und wie sie sie erreicht hat, ein paar Worte über die Aufgaben dieser Beleuchtungsart. Wir leben in einem lichthungerigen Zeitalter, und Lichtquellen, die noch vor 20, 30 Jahren als glänzend und verschwenderisch gegolten haben, genügen heute auch bescheidenen Ansprüchen nicht mehr, eine Wandlung, die in erster Linie der beispiellosen Entwicklung der rivalisierenden Beleuchtungsart durch Gas und durch Elektrizität zu danken ist. Mit beiden Lichtarten kann und will das Spirituslicht nicht in Wettbewerb treten, seine eigentliche Aufgabe ist der Ersatz des Petroleumlichtes. Soweit wir unser Lichtbedürfnis mit Petroleum decken, sind wir dafür dem Auslande tributpflichtig, da unsere deutsche Petroleumgewinnung nur einen verschwindenden Bruchteil unseres Petroleumbedarfes decken kann. Bei Verwendung von Spiritus bleibt der für das Licht ausgegebene Betrag vollständig im Inlande, er erfüllt dabei noch kolonisatorische Aufgaben, wie eingangs erörtert worden ist. Aus diesem Grunde ist es wünschenswert, daß der Spiritus in immer steigendem Maße das Petroleum als Leuchstoff verdrängt, um so mehr, als die wesentlich günstigere Ausnutzung des Wärmeinhaltes des Spiritus gegenüber des des Petroleum, den Lichtpreis, d. h. den Preis für eine bestimmte Lichtmenge während einer bestimmten Zeitdauer, niedriger hält, als der für Petroleumlicht in den üblichen Lampen des Haushaltes sich stellt, ganz abgesehen davon, daß eine Reihe von Unannehmlichkeiten der Petroleumbeleuchtung: Rußen und Riechen der Lampen, die Notwendigkeit des Putzens usw. bei der Spiritusbeleuchtung in Wegfall kommen.

[A. 192.]

## Die Schutzbehandlung chargierter Seide.

Von Dr. OTTO MEISTER, Zürich.

(Eingeg. 7.11. 1911.)

Anerkannt und von größter auch volkswirtschaftlicher Bedeutung sind die Vorteile, welche die Zinn-Phosphat-Silicatcharge der Seide gewährt: vermehrter Griff und Glanz, Schwelling des Fadens und infolge davon eine namhafte Ersparnis und Verbilligung des Seidematerials — aber es fehlt auch nicht die düstere Schattenseite durch die mannigfachen Gefahren, welche die chargierte Seide bedrohen. Abgesehen von den Fehlern, welche eine ungeschickte oder nachlässige Durchführung des Chargierverfahrens mit sich bringen kann, und die sich in verschiedenen technischen Fehlern äußert, wie z. B. die Erscheinungen des Duvet, vergé oder barré, Unegalitäten der Färbung, blinde oder „blöde“ Stellen usw., sind es Gefahren, die sich mit der besten Ausführung der Methode schlechterdings nicht vermeiden lassen, und die man als dem Verfahren als solchem anhaftend und von diesem nicht zu trennen hat erkennen müssen: die Empfindlichkeit der beschwerten Seide gegen

Kochsalz, welches die unter dem Namen der „roten Flecken“ bekannten Schäden verursacht und das Morschwerden durch die Wirkung des Sonnenlichtes oder die atmosphärischen Einflüsse der Hitze, Feuchtigkeit und Luft beim Tragen oder Lagern. Die Folgen der dadurch entstandenen Schädigungen sind von großer Tragweite: große Verluste für die Fabrik und das Seide konsumierende Publikum, Vernichtung bedeutender Werte und schließlich Bedrohung der ganzen Industrie durch das wachsende Mißtrauen gegen die Seidengewebe. Wiederholt haben Kongresse und Versammlungen der Interessenten auf nationalem und internationalem Boden sich mit dem Ernst der Lage beschäftigt, sind aber jeweilen zu dem Schluß gekommen, daß man ungeachtet der Gefahren der Charge dieselbe doch nicht mehr missen könne, und man sich darauf beschränken müsse, vor Überschreitung einer gewissen Grenze, deren Höhe durch weitere Erfahrungen noch besser festgestellt werden solle, zu warnen und zu sichern.

Eine neue Art Charge ist zurzeit nicht denkbar, so wichtig es wäre, das teuere und durch seine Preisschwankungen so launenhafte Zinn durch ein billigeres Metall zu ersetzen; einen gewissen Ausweg aus dieser kritischen Situation bieten aber einige Mittel, die vorgeschlagen und angewendet worden sind, die Zinn-Phosphat-Silicatecharge, wenn nicht sie selbst zu ändern, so doch haltbarer und dauerhafter zu machen durch eine nachträgliche Schutzbehandlung. Als erste praktische Ausführung dieser Art darf ich mein Verfahren der Behandlung mit Rhodanverbindungen ansprechen. Wie ein am 3./2. 1903 bei der Mühlhäuser industriellen Gesellschaft deponiertes und im Aprilheft 1906 der Comptes rendus dieser Gesellschaft auf mein Vorlangen veröffentlichtes Schreiben beweist, habe ich seit November 1902 nach diesem Verfahren arbeiten lassen, und es ist eine Unrichtigkeit von Prof. Gianoli, wenn er in einem Artikel der Revue des matières colorantes vom Juli dieses Jahres die erste praktische Verwertung des Verfahrens auf 1905, d. h. auf die Ausübung eines erst nachträglich von der Mailänder Gesellschaft „Società anonima cooperativa per la Stagionatura e l'assaggio delle Seta ed affini“ genommenes Patentes auf dieses gleiche Verfahren zurückdatiert. Durch meine Veröffentlichungen in der Chemiker-Zeitung von 1905 Nr. 39 „über die spontanen rötlichen Flecken“ und Nr. 53 „Rhodanverbindungen zur Verbesserung der Haltbarkeit chargierter Seide“, sowie den Rapport von Prof. Grandmougin in den Comptes rendus de la Société industrielle de Mulhouse dürfte es für jeden Unbefangenen erwiesen sein, daß die erste Anregung und industrielle Verwertung der schützenden Kraft der Rhodanverbindungen von mir und der Schweizer Seidenfärberei A. Weidmann in Thalwil bei Zürich ausgegangen ist.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich auch einer Bemerkung entgegentreten, die von Sisley gelegentlich gemacht wurde, als ob ich die Auffindung der schützenden Wirkung der Rhodanverbindungen nur durch bloßen Zufall bei deren Anwendung gegen die roten Flecken kennen gelernt hätte. Die „roten Flecken“ sind von den durch Lagern im Laufe der

Zeit oder rascher durch Belichtung entstandenen „morschen Stellen“ so verschieden, daß es eines bewußten und mit besonderer Absicht unternommenen Experiments, nämlich der Belichtungsprobe bedurfte, um die Wirkung des Rhodans auch dieser Ursache gegenüber zu prüfen. Es fehlten mir allerdings für die Annahme einer weiter und allgemeiner schützenden Kraft der Rhodanverbindungen die Erwägungen, die mich zu deren Verwendung gegen rote Flecken geleitet hatten; der Gedanke, sie gegen Belichtung wenigstens zu probieren, war somit ein durchaus spontaner und selbständiger, dessen Ausfall, ob positiv oder negativ, mir interessant war. Der Grund, warum ein solch weiter gehender Schutz sich herausstellte: für Rhodan, wie auch für einige später vorgeschlagene andere Mittel, ist allerdings einstweilen noch nicht völlig klar gelegt, wie auch eine allgemeine Theorie für die Bildung beider Arten von Flecken einstweilen noch nicht feststeht; einige Erwägungen und Spekulationen darüber möchten neben einer geschichtlichen Darstellung der Entwicklung der Schutzbehandlung hier aber doch Platz finden.

Schon als man sich Anfang der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts damit begnügte, durch Behandlung mit Zinnchlorid oder Pinksalz und nachfolgendes Neutralisieren mit Seife oder Soda nur den Ausfall zu decken, den die Seide bei dem Decrensiren erleidet, also die 20—30% Verlust wieder einzubringen, der durch die Entfernung des Seidenbastes entsteht, zeigten sich teils schon auf dem Webstuhl, noch mehr aber beim Gebrauch der so beschwerten Gewebe am Sonnenlicht eine so starke Einbuße an Stärke und Elastizität, daß, da die Fäden ganz schwach und brüchig geworden waren, Löcher und Risse entstehen mußten, die Seide, wie man sich ausdrückte, faul oder morsch geworden war. Das Übel vergrößerte sich, als mit der Zuziehung von Phosphat und Silicat zur Beschwerung die Leichtigkeit, höhere Chargen zu erreichen so stark gesteigert war, daß Beschwerungen von 100 und mehr Prozent über pari nicht selten zur Ausführung kamen, und es führten diese Auswüchse in den 90er Jahren zu einer so großen Katastrophe, daß wiederholt Aufrufe und Konventionen der Interessenten sich damit befassen mußten, den hohen Chargen nachdrücklich entgegenzutreten. Vorbildlich ist in dieser Beziehung namentlich das Vorgehen der Zürcher Seidenindustriegesellschaft gewesen, die es im Jahre 1896 zustande brachte, eine Beschränkung der Beschwerung auf 50—60% über pari in mehreren wichtigen Seidenzentren durchzusetzen durch eine Konvention, die aber trotz guter Erfolge oder vielmehr wegen der dadurch neu entstandenen Sorglosigkeit nach kaum 7 Jahren wieder einging. Eine gedrängte Zusammenstellung der Wandlungen, welche der Kampf für und gegen diese Bestrebungen hervorgebracht hat, ist in einem Vortrag enthalten, welchen ich im Januar 1910 vor dem Verein chemischer Seidenwebschüler Zürichs gehalten habe, der in dessen Organ: „Mitteilungen über Textilindustrie“ im Jahrgang 1910 Veröffentlichung gefunden hat.

Das Eigentümliche in der Erscheinung des Morschwerdens ist, daß die Veränderung, die das Zerfallen der Seide bewirkt, sich über die ganze Fläche der betroffenen Stücke gleichmäßig ver-

breitet, aber ohne der Färbung und dem äußeren Aussehen zu nahe zu treten und sich beschränkt auf eine große Abnahme der Stärke und Elastizität. Äußerlich ist an den Seidenstoffen gar nichts auffallendes zu bemerken; sie präsentieren sich im vollen Glanz ihrer Bild- und Farbenschönheit; aber sowie ein geringer Zug oder Druck auf sie ausgeübt wird, brechen sie wie Zunder und sind deshalb ganz unverwendbar und unverkäuflich. Im gewissen Grade lassen sich solche erstorbenen Stoffe wieder frisch beleben, wenn man sie der Charge lösenden Behandlung verdünnter Fluorwasserstoffsäure unterzieht. Sisley ist nicht geneigt, dieser belebenden Kraft große Bedeutung beizulegen; allein es genügt, daran zu erinnern, daß das Verfahren von Dr. A. Müller in Zürich sogar industriell verwertet worden ist, um morsch gewordene Seidenzeuge wieder einigermaßen brauchbar zu machen, um zu beweisen, daß sie doch wirklich augenfällig existiert.

Ich habe aus dieser Erscheinung seinerzeit die Schlußfolgerung gezogen, daß es sich beim Morschwerden neben einer chemischen Beeinflussung von außen auch um eine Strukturveränderung innerhalb der Charge oder der Seidensubstanz handeln könnte, vielleicht um einen Übergang aus Kolloid in Krystalloidkörper, und es hat diese Anschauung insofern Bestimmung gefunden, als in verschiedenen Kundgebungen, namentlich italienischen, der Ausdruck „mineralizzazione“ in ungefähr gleichem Sinne weiter gegeben wurde. Daneben habe ich aber auch die Möglichkeit nicht unterschätzen wollen, daß es sich wie bei den Gärungs- und Fäulnisercheinungen auch um eine innere Umsetzung der komplizierten Moleküle der Mineralsubstanz der Charge oder der Proteinkörper des Seidenfibreins handeln könnte. Zu einer solchen Erklärung würde die Beobachtung stimmen, die ich wenigstens in vereinzelten Fällen von morsch gewordener Seide machen konnte, daß auf dieser nicht nur keine Spur der beim Avivage verwendeten Säure mehr zu finden war, sondern im Gegenteil alkalische Reaktion sich nachweisen ließ, so daß man annehmen konnte, daß die Schädigung durch alkalische Einflüsse, gegen welche die Seide bekanntlich sehr empfindlich ist, zurückzuführen sei auf Verbindungen basischer Natur, die sich in der Charge durch Umlagerung gebildet hätten. Indessen haben sich diese Beobachtungen nur so vereinzelt und unregelmäßig erwiesen, daß sie doch nicht zu bestimmten Schlüssen herangezogen werden können oder dürfen.

Ganz anders ist das Bild der durch die sog. „roten Flecken“ zerstörten Seide, der berüchtigten Schädlinge, welche besonders um die Jahrhundertwende in verheerender Weise in den gelagerten Seidenstoffen auftraten und große Beunruhigung und Schaden in der Seidenindustrie verursachten. Hier ist es nicht, wie bei der morschen Seide, eine allgemeine, gleichmäßig verbreitete Zerstörung durch einen inneren Zerfall der Seiden- oder Mineralsubstanz, sondern ganz deutlich ein von außen kommender scharfer lokaler Angriff, durch welchen nicht bloß die Festigkeit des Fadens beeinträchtigt wurde, sondern die ganze Seidensubstanz, besonders auch die Farbe total zerstört ist, und auffallende Flecken von rötlicher oder bräunlicher Farbe mit scharf begrenzten Umrissen sich deutlich bemerk-

bar machen. Müller und Georgiewic haben dafür das Eisenoxyd verantwortlich gemacht, das bekanntlich in der Seidenasche niemals fehlt, und von dem schon Scheurer den oxydierenden und dadurch schädlichen Einfluß auf Baumwolle nachgewiesen hat; Gianioli hat den Grund im Zinnchlorür gesucht, das er in den fleckigen Stellen durch Reduktion von aufgetupstem Sublimat-Quecksilberchlorid zu Kalomel erkannt hat, welch letzteres er nach Auswaschen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff als schwarzen Fleck von Schwefelquecksilber sichtbar machte. Es ist sodann durch die Untersuchungen von Gnehm, Roth und Thoman einerseits und gleichzeitig von Sisley andererseits der Nachweis geführt worden, daß die Ursache der roten Flecken zurückgeführt werden muß auf eine lokale Beschmutzung des fertigen Gewebes durch Schweiß oder andere Körperflüssigkeiten: Speichel, Tränen usw., und es hat Sisley in vollständig einwandfreier Weise bewiesen, daß die treibende Kraft dieser Verunreinigungen Chlornatrium, das sonst so harmlose Kochsalz, ist. Zur Erklärung des chemischen Prozesses der sich in so unerwarteter Weise hier abspielt, habe ich in meiner schon erwähnten Abhandlung „über spontane rötliche Flecken auf chargierter Seide“ meine Auffassung niedergelegt, daß es sich hier um eine Katalyse handelt: der aus Chlornatrium durch die Avivirsäure in Freiheit gesetzte Chlorwasserstoff wird durch die katalytische Kraft der in der Seidenasche stets vorhandenen Schwermetalle namentlich Kupfer und Eisen, zu heftig angreifendem Chlor oxydiert und dadurch lokal die Zerstörung von Seidensubstanz und Farbstoff veranlaßt.

Sisley hat später den Nachweis geführt, daß außer Chlor- auch die entsprechenden Brom- und Jod-, dagegen nicht die Fluorverbindungen gleiche Wirkungen veranlassen; es stimmt dies zu der Tatsache, daß aus Fluorwasserstoff niemals durch Oxydation das freie Halogen entstehen kann. Eine besondere beschleunigende Wirkung vorhandener Kupfersalze nimmt dabei Sisley nicht an; es genügt ihm zur Erklärung das stets und in größerer Menge sich findende Eisenoxyd. Ich habe in meinem Aufsatz die Gegenwart von Kupfer nicht als unerlässliche Bedingung des katalytischen Prozesses hingestellt, sondern ausdrücklich auch „anderen Metallsalzen von Eisen, Mangan, Nickel, Vanadium“ eine gleiche katalytische Wirksamkeit zuerkannt. Wenn ich das Kupfer in besonderer Weise hervorgehoben habe, so geschah es, weil ich in den von mir untersuchten Flecken tatsächlich in größerer Menge davon nachgewiesen hatte, weil es auch sonst schon als in der Seidenasche nie fehlender Bestandteil von Gianioli angegeben wird oder auch als zufällige Verunreinigung<sup>1)</sup> in etwas größerer Menge vorkommen kann, und weil ich durch die Kupfergegenwart speziell darauf geführt worden bin, Rhodan zur Vermeidung der Flecken zu probieren.

Die Überlegung, daß der katalytische Prozeß,

<sup>1)</sup> Zu einer Verwechslung, wie sie Severini mir zuschieben will, von einer Verwendung von Kupfersalzen gegen Phylloxera (statt Perenospora) gesprochen zu haben, gab ich dabei in keiner Weise Veranlassung.

der die roten Flecken veranlaßt, in Analogie zu setzen sei mit der Anilinschwarzbildung aus salzsaurem Anilin durch örtlich entstehendes Chlor, und daß man dort durch Zusatz von Kupfer- oder Vanadiumsalzen die Entstehung des Schwarz begünstigen, durch Rhodanverbindungen hingegen aufheben kann, wie es im Anilinschwarzdruck industriell zu lokaler Reservation benutzt wird, hat mich den Versuch machen lassen, den Schutz vor roten Flecken mittels Rhodan zu probieren. Der Versuch hat die Annahme einer schützenden Kraft des Rhodans bestätigt und, wie schon erwähnt, mir zugleich die Frage nahe gelegt, trotz der Verschiedenheit beiderlei Flecken, daß Rhodan auch für die Schäden beim Lagern und Belichten das Morschwerden zu probieren.

Wenn nun auch für diese letztere in ihrem Wesen und Entstehung verschiedene Veränderung ein Schutz durch Rhodan sich ebenfalls herausstellt, so muß eine Erklärung dafür in etwas anderer Weise gesucht werden. Die Tatsache, daß selbst zarte Farben und das äußere Aussehen der Seide sich nicht geändert haben, schließt einen so heftigen Eingriff wie bei den roten Flecken aus. Für eine andersartige Erklärung mag eine Tatsache ins Gewicht fallen, die Gano li kürzlich hervorgehoben hat. Er hat gefunden, daß Stannoverbindungen, die er früher durch die Kalomel-Schwefelwasserstoffreaktion sichtbar gemacht und als Ursache der roten Flecken angenommen hatte, die Folge einer Wirkung des Sonnenlichtes sind, und hat speziell durch die Bildung von blauen Wolframoxydulverbindungen nachgewiesen, daß durch Belichtung aus der Seide Substanzen hervorgehen, welche reduzierende Kraft haben. Ich habe diese Erscheinung vielfach auch beobachtet, als ich Ende der 70er und Anfang der 80er Jahre für eine Beschwerung gefärbter Seide die Phosphorwolframsäure verwendete. Es kam bei der industriellen Verwertung dieser Chargiermethode — beiläufig bemerkte die erste praktische Ausübung einer technisch brauchbaren mineralischen Beschwerung — nicht selten vor, daß dem Lichte besonders ausgesetzte Stellen wie mit einem blauen Duft überzogen oder ganz auffällige photographieartige Bilder zeigten. Ich glaubte damals, die Ursache dieser blauen Stellen in einer Reduktion der Wolframsäure durch von der Bleiche her in der Seide zurückgehaltenen Schwefelverbindungen suchen zu dürfen. Die Erklärung, die Gano li dafür gibt, Entstehung von reduzierenden Substanzen aus dem Proteinkörpern der Seide ist geeignet, die Wirkung des Sonnenlichtes unter einem neuen Gesichtswinkel zu betrachten. Tatsächlich ist die Wirkung des Sonnenlichtes auch auf unbeschwert Seide, wenn auch langsam, doch recht kräftig; man mag das ersehen aus der sehr bedeutenden Schwächung, welche Vorhänge, Möbelstoffe, Stickereien, Ornamente am Licht allmählich erleiden.

Welche Art chemischer Reaktion hier, wie bei zahllosen anderen Beispielen, der Lichtwirkung auf organische und anorganische Substanzen in den Vordergrund tritt, kann nicht immer zum voraus bestimmt werden. Im allgemeinen wiegen allerdings oxydierende Einflüsse vor, und man erklärt sich technisch und im Naturhaushalt wichtige Prozesse, wie Bleichen von Textilien, Ölen, Wachs

usw. und Desinfektion, Vermoderung, Abschließen von Farben durch Sauerstoffangriff infolge der aktivierenden Kraft der Sonnenstrahlen. Es sind aber auch Reduktionserscheinungen nicht selten und ebenfalls bedeutungsvoll. In der Photographic haben wir eklatante Beispiele dafür: die Schwärzung des weißen Chlorsilbers zu Silbersubchlorür oder Silber; in Gelatinebildern die Überführung von Chlorsäure in Chromoxyd, welches dann imstande ist, den Leim zu gerben und unlöslich zu machen, während andererseits die Verwandlung von oxalsaurem Eisenoxydul in Eisenoxyd ein augenfälliges Beispiel von Oxydation darstellt. Wir gehen wohl nicht fehl, in der Lichtwirkung eine elektrochemische Reaktion, eine Spaltung, eine Elektrolyse anzunehmen. Wie bei der Elektrolyse des Wassers oder der einfachen anorganischen Körper eine Trennung in negative und positive Elemente stattfindet, so kann bei der Elektrolyse komplizierter organischer Substanzen eine Trennung in Gruppen positiver und negativer Natur eintreten, oder es können durch Zerlegung des Wassers sauerstoffreichere und chemisch aktiver Moleküle, wie Superoxyde, Persäuren usw. zugleich aber auf der anderen Seite durch frei werdenden Wasserstoff Reduktionsfördernde, wasserstoffreiche Gruppen sich bilden.

Die Hypothese, die Sonnenwirkung als eine Art Elektrolyse zu betrachten, hat viel Bestechendes für sich, und es hat in einer „Rundschau“ des Prometheus im Januar 1910 Otto N. Witt in einem in der bekannten geistvollen Weise geschriebenen Artikel diese Annahme sehr nahe gelegt. Nach ihm dürften wir gewisse Substanzen, z. B. die Farbstoffe, als Transformatoren betrachten, welche die Lichtenergie zu elektrischer oder chemischer Kraft umformen, und indem sie selbst diesen zum Opfer fallen und „abschließen“, die umgebende Textilsubstanz gewissermaßen retten. Wenn durch Kupferbehandlung dann gewisse unechte Färbungen echter gemacht werden, so dürfte — möchte ich weiter schließen — umgekehrt die Substanz der Träger um so mehr leiden. Das verschluckte Licht ist in der Transformatorenstation in elektrische oder chemische Energie umgewandelt worden; an Stelle des echt gewordenen Farbstoffes sollte um so eher nun die Textilsubstanz zum Opfer fallen. Ob wir nicht in der chargierten Seide, in der Zinn-Phosphat-Silicateinlagerung eine solehe elektrische Zelle oder Transformatorenstation anzunehmen hätten? Es würde die Schutzbehandlung dann die Masse zu liefern haben, welche die elektrolytische Zersetzung zu erschweren oder deren Produkte, besonders die sauerstoffreichen Gruppen aufzufangen und unwirksam zu machen hätte, in dieser Weise z. B. in den Kochsalzflecken die Bildung des zerstörenden freien Chlors verhindern würde.

Wir würden in dieser Weise die Rolle der Rhodanverbindungen verstehen und auch die Wirkung anderer seither vorgeschlagener Mittel nach der gleichen Richtung hin erklären können. An Stelle des Rhodanammoniums, das den Nachteil hat, sehr eisenempfindlich zu sein, weil es mit Eisensalzen die bekannte Reaktion der Ferrirhodanüre eingehet und dadurch rothe Trübung erhält, hat Sisley mit gutem Erfolg den mit Rhodanammonium gleich zusammengesetzten Sulfoharnstoff empfohlen

und ebenso wirksam gefunden, so daß er trotz höherem Preise, wenigstens für helle Nuancen, die Rhodanverbindungen hat verdrängen können. — Herzog hat Thiosulfat, das bekannte Antichlor, vorgeschlagen, Berg und Imhoff Hydroxylamin, ich selbst habe seit 1907 Aldehydverbindungen verwendet, z. B. Formaldehydbisulfit, und mir dieses Verfahren patentieren lassen. Die reduzierende Kraft beider Gruppen, der bekannten des Aldehyds und des Sulfits vereinigt sich in der stabileren Verbindung Methylenglykolsulfosäure  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{SO}_3\text{H}$ , die, wie die äthylaldehydschweflige Säure im geschwefelten Wein, eine starke konservierende Kraft ausübt.

Bezüglich des technischen Wertes dieser neu vorgeschlagenen Mittel glaubt Gianolli auf Grund angestellter Versuche die Schutzwirkung bedeutend tiefer anschlagen zu dürfen. Was den gegen mein vorgeschlagenes Mittel — Aldehyde und deren Bisulfitverbindungen — erhobenen Vorwurf des ungenügenden Schutzes betrifft, so kann ich diesem nur sehr relative Berechtigung anerkennen, indem nach meinen Beobachtungen durch Belichtung nicht die Stärke, sondern höchstens die Elastizität eine Einbuße erleidet. Zahlreiche alte und neu wiederholte Versuche, die ich im Laufe dieses sonnenreichen Sommers mit Formaldehydbisulfit habe ausführen lassen, beweisen im Gegenteil, daß diese Behandlung auch hoch chargierter Seide einen vorzüglichen, für praktische Zwecke durchaus genügenden Schutz verleiht. Seide von 50—70% über parie zeigte, mit 1, 1,5 und 3% des Schutzmittels behandelt, nach 21 Tagen Exposition am grellen Sonnenlichte — eine Belastungsprobe, die so stark ist, daß die sonst als sehr echt bewährten Färbungen marine und sealbrown ganz verblaßt waren — nach offizieller Feststellung durch die Zürcher Konditionierungsanstalt nur eine Verminderung der Stärke von ursprünglich im Mittel 58 auf 51, bei 3% eine zufällige weit innerhalb der Beobachtungsfehler liegende Zunahme von durchschnittlich 48 auf 51, während allerdings die Elastizität stark zurückgegangen ist.

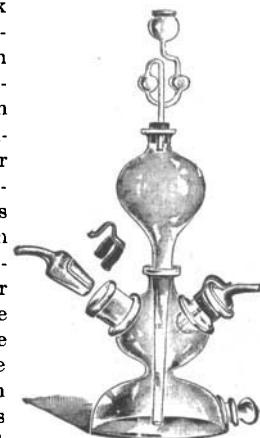
Die stattgefundene Abnahme der Elastizität bei gleichgebliebener Festigkeit vermag ich mir theoretisch vorderhand nicht anders zu erklären, als daß ich auf die früher gemachte Annahme zurückkomme, daß der chemischen Zerstörung eine mechanisch-physikalische Änderung der Struktur durch Änderung des Kolloidalzustandes vorausgeht. — Nach der technischen Seite hin hat die Abnahme der Elastizität nicht die Wichtigkeit wie die unveränderte Erhaltung der Festigkeit, weil die Elastizität hauptsächlich nur auf dem Web-

stuhle in Anspruch genommen wird, wo für das frische Garn eine Schwierigkeit überhaupt noch gar nicht vorliegt, die Gefahr des Schwachwerdens beim Lagern aber erst im Gewebe durch Abnahme der Festigkeit beginnt und also hier die günstige Wirkung einer Schutzbehandlung erst einzusetzen hat. — Gewebe aus mit 50—70% über parie beschwerten und mit Aldehydbisulfit behandeltem Garn hergestellt, haben sich seit über zwei Jahren vorzüglich ohne Schwächung erhalten. [A. 194.]

### Gasentwicklungsapparat nach Georg Preuß.

(Eingeg. 10.11. 1911.)

Dieser neue Kipp'sche Apparat zeichnet sich dadurch aus, daß sich die von mir angeordnete Gaswaschflasche als Verschluß im Innern des seitlichen Tubus befindet und gleicherzeit alle Hahnregulierung entbehrlich macht. Ein großer Vorteil ist dadurch entstanden, daß die Dichtung mittels Gummipropfens hier fortfällt, da bekanntlich dieser im Laufe der Zeit stets stark angegriffen wird. Außerdem ist das Anordnen einer gewählten Gaswaschflasche und deren lästigen Gummischlauchverbindung nicht mehr erforderlich. Die Anwendung des Apparates ist folgende: Nachdem der Apparat mit Schwefeleisen oder Marmor beschickt ist, wird die als Verschluß dienende Waschflasche durch die Öffnung des im Innern befindlichen Röhrchens bis zur Hälfte mit Wasser, und der Apparat mit Säure gefüllt. Im Innern befindet sich unten am Tubus eine Längsnute, die durch Drehung der Waschflasche ein Öffnen oder Schließen des Apparates bewirkt. Beim Öffnen wird das Gas in der Waschflasche gereinigt. Eine am Tubus angeordnete Stahlklemme verhindert das Herausdrücken der Waschflaschen durch Gasüberdruck. Den Alleinvertrieb des gesetzlich geschützten Apparates hat die Fabrik chemischer Apparate Ströhlein & Co., Düsseldorf, übernommen, welche ihn in jeder Größe mit ein oder zwei Tuben herstellt. [A. 196.]



## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Jahresberichte der Industrie und des Handels.

**Aus der chemischen Industrie Riga.** Anlässlich ihres 50jährigen Bestehens hat der technische Verein zu Riga eine Broschüre herausgegeben: „Beiträge zur Geschichte der Industrie Riga“, aus der wir

über die chemische Industrie nachstehendes entnehmen.

Erst im Jahre 1885 wurde von den Brüdern Jeftanowitsch die erste Schwefelsäurefabrik angelegt. Bis dahin mußte Riga seinen Bedarf entweder aus dem Auslande — aus Pommerendorf bei Stettin und aus Kopenhagen oder aus Petersburg