

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXV. Jahrgang.

Heft 7.

16. Februar 1912.

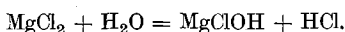
Die „Gefährlichkeit“ des Chlormagnesiums in der Appretur.

Von Dr. E. RISTENPART.

(Eingeg. 23./12. 1911.)

Eine eingehende wissenschaftliche Beantwortung der in der obigen Überschrift versteckten Frage erscheint angebracht, nachdem neuerdings die Literatur so mancherlei unkontrollierbare Angaben über Schäden mit Chlormagnesium appretierter Ware zutage gefördert hat. Es darf nicht Wunder nehmen, wenn unsere Appreturen über derartige Anklagen eines von alters her angewandten und beliebten Appreturmittels in Unruhe geraten und in der Verwendung von Chlorcalcium einen zuverlässigeren Ersatz suchen. Die Industrie hat ein Recht darauf, daß ihr die Wissenschaft zur Seite tritt und ihre beratende Stimme abgibt, sei es in warnendem, sei es in beruhigendem Sinne.

Die technische Darstellung¹⁾ des Chlormagnesiums, $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, geschieht in der Weise, daß die letzten Mutterlaugen der Chlorkaliumfabrikation auf 40° Bé. eingedampft und zum Auskrystallisieren gebracht werden. Das so erhaltene Magnesiumchlorid wird geschmolzen und hierdurch zum Teil entwässert. Hiermit geht leicht eine teilweise, aber sehr geringe Abspaltung von Salzsäure einher:



Man hat sich bemüht, die 6 Molekel Wasser, die allein 53,2% der Ware ausmachen, ohne Zersetzung zu entfernen. So nahm das Kaliwerk Aschersleben im Jahre 1885 das D. R. P. 32 338, wonach im Vakuum die Temperatur so langsam bis 100° gesteigert wird, daß das Salz niemals schmilzt. Die Chemiker des Salzbergwerkes Neustaßfurt fanden aber, daß bis 100° nur 2 Mol. Wasser beseitigt werden entsprechend einem Gehalt von 57,2% MgCl_2 . Wenn sie aber 6 Stunden auf 115° erhitzten, bekamen sie 60,56%, und wenn sie bis auf 175° steigerten, sogar 77,9% MgCl_2 . Von da an erst setzte eine ganz geringe Salzsäureabspaltung ein²⁾.

Schon bei der Fabrikation spielt die Eigenschaft des Chlormagnesiums, Salzsäure abzuspalten, eine hervorragende Rolle. Über die Temperatur, bei der die Abspaltung von Salzsäure einsetzt, finden wir in der Literatur die verschiedensten Angaben.

Brandes³⁾ gibt an, daß bereits bei 105° Salzsäure frei werde.

H. Grimshaw⁴⁾ nimmt 117° an, vermutet aber, daß auch schon bei niedrigeren Temperaturen Salzsäure abgegeben werde. M. Casaseca⁵⁾ hat festgestellt, daß Chlormagnesiumlösungen erst dann Salzsäure abgeben, wenn auf 1 Mol. MgCl_2 weniger als 6 H_2O vorhanden sind. Mit anderen Worten: Sie geben überhaupt keine Salzsäure ab, sondern nur das Salz als solches.

Ich habe zunächst einmal die letztere Angabe nachgeprüft, indem ich 60 g neutrales Chlormagnesium — Mg 11,38%, Theorie 11,96%, Gesamt-Cl 34,13%, Theorie 34,89% — in 240 ccm dest. Wasser auflöste und die Lösung im Fraktionierkolben im Ölbade abdestillierte. Die von Zeit zu Zeit aufgefangenen Destillate wurden mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge und Methylorange als Indicator titriert und ergaben folgende Werte:

Temperatur der Lösung	Destillat ccm	HCl bezogen auf angewandtes $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ %
bis 102°	37	0
102°	50	0
105°	33	0
106°	30	0
108°	38	0,0009
122°	47	0,0123
171°	31	0,0597
183°	13	0,159
Sa. 279		0,232

Da bei 183° die Masse ziemlich trocken geworden war, wurde die Destillation unterbrochen. Es ergab sich, daß Casasecas Behauptung nur annähernd zutrifft, indem bereits Salzsäure auftrat, wenn auch nur in Spuren, nachdem erst 188 ccm Wasser abdestilliert waren, mithin noch 91, also beinahe dreimal so viel Wasser zurückblieb wie der Molekularformel des Salzes entspricht. Andererseits wurde ermittelt, daß die erste Salzsäure erst zwischen 105 und 108°, also keinesfalls unter 105° auftrat.

Hier ist dem Einwand zu begegnen, daß sich vielleicht doch schon Salzsäure unterhalb 105° gebildet haben könnte, daß diese selber aber erst, nachdem eine gewisse Menge Wasser abdestilliert sei, übergegangen wäre. Bekanntlich konzentriert sich eine wässrige Lösung von Chlorwasserstoff erst bis zu einem bestimmten Grade, ehe Salzsäure

¹⁾ Vgl. Gmelin-Kraut 1909, 420ff.

²⁾ D. R. P. 161 662 (1903); Chem. Zentralbl. 1905, II, 91.

³⁾ Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland 12, 195.

⁴⁾ J. Soc. Chem. Ind. 9, 472; J. B. 1899, 537.

⁵⁾ Compt. r. d. Acad. de Science 37, 350.

destilliert. So konnte ich z. B. 240 ccm einer 2^o/_oigen Säure durch Verdampfen von zwei Drittel

des Wassers bis auf 6^o/_o eindampfen, ehe die erste Salzsäure entwich. Es folgten dann:

ccm	18	12	12	22	11	8	3	Sa. 81 ccm
proz. Salzsäure	0,0014	0,0028	0,004	0,01	0,04	0,24	9,63	
= g HCl				0,002	0,004	0,019	0,0289	Sa. 0,314 g HCl

und im Kolben und Kühler blieben, trotzdem erster bis zur Trockne erhitzt war, noch etwa 25% der angewandten Salzsäure (= 0,12 g HCl) zurück.

Ganz anders liegen aber die Verhältnisse, wenn 240 ccm einer 2^o/_oigen Salzsäure mit 60 g Chlormagnesium chemisch rein versetzt und nunmehr

destilliert werden. Sei es auf Grund des um 2° höheren Siedepunktes, sei es auf Grund der Verdrängung des Chlorwasserstoffs durch das Chlormagnesium aus der Lösung — von Anbeginn der Destillation gehen Salzsäuremengen über, wenn auch nur in geringem Maße:

ccm	6	8	8	10	14	9	10	18	44	35	28	26
proz. Salzsäure	Spur	Spur	Spur	Spur	0,001	0,001	0,002	0,0035	0,006	0,015	0,05	0,18
= g HCl									0,003	0,005	0,014	0,07
Temperatur:								bis	102°	102°	108°	110°

ccm	16	15	10	10	7	9
proz. Salzsäure	0,92	1,4	0,25	0,12	0,94	9,5
= g HCl	0,147	0,21	0,025	0,012	0,066	0,855
Temperatur: bis	110°	115°	127°	147°	173°	190° fest.

Außerordentlich lehrreich ist der Abfall in der Konzentration der übergehenden Salzsäure nach 127°. Man sieht hier deutlich, wie alle zugesetzte Salzsäure abdestilliert ist; die aus dem Chlormagnesium abgespaltene erreicht aber bei dieser Temperatur noch nicht eine genügende Stärke, sondern geht bis unter den zehnten Teil zurück. Erst kurz vor dem Erstarren der Masse findet eine ebenso starke Salzsäureentwicklung statt.

Rein qualitativ kann man sich übrigens leicht davon überzeugen, wie wenig Salzsäure selbst bei höheren Temperaturen abgespalten wird, indem man beim Einkochen einer Chlormagnesiumlösung Methylorange zusetzt. Der säureempfindliche Indicator rötet sich erst, und zwar ganz schwach, wenn 120° überschritten sind.

Auffallend ist die geringe Menge von Salzsäure, die bei den angewandten Temperaturen frei wird. Es wurde deshalb der Versuch in der Weise wiederholt, daß andauernd und länger erhitzt wurde, um so alle abspaltbare Salzsäure zu erhalten. 200 g chemisch reines Chlormagnesium wurden trocken im Fraktionierkolben er-

hitzt, und die Destillate wie oben aufgefangen und titriert:

Temperatur der Schmelze	Destillat ccm	% HCl bezogen auf angewandtes MgCl ₂ + 6H ₂ O
130—186°	9	0,011
210°	9,5	0,011
220°	11	0,03
225°	12	0,07
227°	14	0,101
237°	16	0,504
249°	16	1,433
	Sa. 88	Sa. 2,16

Die Destillation nahm volle zwei Tage in Anspruch; trotzdem förderte sie nur eine verhältnismäßig geringe Menge Salzsäure und hiervon das Meiste erst bei ungewöhnlich hohen Temperaturen.

Nebenbei sei erwähnt, daß die Gegenwart von Luft keineswegs fördernd auf die Abspaltung von Salzsäure wirkt. Um dies zu versuchen, wurden 200 g Chlormagnesium bei 122° geschmolzen und unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft die Temperatur langsam gesteigert.

Temperatur d. Schmelze: . . .	—164°	—179°	—182°	—184°	—187°	—217°	
Destillat ccm	7	6,5	12	12	12	20	Sa. 70 ccm
% HCl bezogen auf angewandtes Chlormagnesium	0,0003	0,0006	0,0175	0,0712	0,0858	0,4166	Sa. 0,3415 g

Es war nun noch eine Möglichkeit in Erwägung zu ziehen, daß nämlich die Gegenwart von Baumwolle die Spaltung des Salzes begünstigt. Wahrscheinlich war dies zwar nicht, wenn man das träge Verhalten der Cellulose Beizen gegenüber erwägt, die bekanntlich gewaltsam mit künstlichen Mitteln der Faser einverleibt werden müssen. 41,5 g Makogarn 40er zweifach wurden im Fraktionierkolben mit einer Lösung von 200 g Chlormagnesium in 316 ccm Wasser übergossen, und die Temperatur wie oben langsam im Ölbad gesteigert.

Temperatur der Lösung	Destillat ccm	% HCl bezogen auf angewandtes Chlormagnesium	Dauer der Erhitzung in Minuten
—106,5	2	0	60
—107,5	20	0	90
—108,5	21	0	110
—110	17	0	125
—111,5	22,5	0	135
—114	30	0	160
—117	17	0	175
—120	17	0	195
—121	22	0	215
—121	21	0,0002	245

Die erste Salzsäure trat also nicht unter 121° auf; wahrscheinlich liegt die Zersetzungstemperatur sogar noch etwas höher, da das Thermometer, nachdem das Lösungswasser verdampft war, nicht mehr eintauchte, sondern von der die Wärme schlecht leitenden Baumwolle umgeben war. Bei vorsichtigem Einsenken des Thermometers in die Mitte der Baumwolle stieg die abgelesene Temperatur noch bis 129°. Es gingen nun innerhalb weiterer 45 Minuten noch 31 cem über mit einem Gehalt von 0,37% HCl. Da die Baumwolle nunmehr anfang, sich unter Verkohlungs zu zersetzen, wurde der Versuch hier abgebrochen.

Die vorangehenden Versuche lehren bereits zur Genüge, daß bei trockenem Erhitzen eine Zersetzung nicht unter 121, bei Erhitzung wässriger Lösungen nicht unter 106° zu befürchten ist. Ich habe aber noch eine Reihe von Versuchen angeschlossen, die den Nachweis erbringen sollten, daß auch bei der Operation des Dämpfens, der ja appretierte Stücke unter Umständen unterworfen werden, eine Abspaltung von Salzsäure nicht zu gewärtigen ist.

45 g Chlormagnesium wurden im Wasserdampfstrom destilliert; im Destillat ließ sich keine Spur Salzsäure nachweisen. Als Gegenprobe wurden einerseits 5 cem Salzsäure 1:1 — entsprechend knapp 1 g HCl — zugesetzt, andererseits 5 cem Salzsäure 1:1 für sich allein im Wasserdampfstrom destilliert. Sofort ging Salzsäure mit über.

Daß auch hier die Gegenwart von Cellulose belanglos ist, wurde durch folgenden Versuch erhärtet: 100 g Moltonstoff, enthaltend etwa 2 g Chlormagnesium neben anderen Appreturmitteln, wurden im Dampfstrom destilliert. Es ging keine Spur von Salzsäure über.

Wir müssen also vom rein chemischen Standpunkte die Gegenwart von basischem Chlormagnesium in Appreturmitteln als unbedenklich erklären, solange die Temperatur unterhalb der normalerweischen zulässigen Grenze gehalten wird.

Die Wichtigkeit dieses Ergebnisses veranlaßt mich, dasselbe noch durch einige technische Versuche über die Einwirkung des Chlormagnesiums und der aus ihm abspaltbaren Salzsäure auf die Haltbarkeit der Baumwolle zu erhärten.

Zur Ermittlung der Gefahrengrenze der Temperatur wurde diese bei dem nächsten Versuche bis auf 105° gesteigert. Baumwollstrang — in unbehandeltem Zustande war S = 303 und D = 6,7 —⁶⁾ wurde einerseits mit 2 und 5%igem Chlormagnesium, andererseits mit Salzsäuren imprägniert, die 0,002 und 0,01% HCl enthielten. Das Garn nahm die Hälfte Flüssigkeit auf, enthielt also nach dem Trocknen die halben Prozente Chlormagnesium und Salzsäure, die in den Lösungen enthalten waren. Nun wurde 4 Stunden ganz genau auf 105° gehalten und danach Zerreißproben angestellt mit folgendem Ergebnis:

2%iges MgCl ₂	5%iges MgCl ₂	0,002%ige HCl	0,01%ige HCl
S 302	319	294	315
D 8,5	9,7	7,8	7,5

Also auch bei 105° noch keine er-

sichtliche Schädigung. Auffallend ist nur die erhöhte Dehnbarkeit⁷⁾.

Nunmehr wurden 4 andere in derselben Weise imprägnierte und getrocknete Stränge 4 Stunden auf 128° erhitzt und darauf Zerreißversuche mit folgendem Ergebnis vorgenommen:

2%iges MgCl ₂	5%iges MgCl ₂	0,002%ige HCl	0,01%ige HCl
S 93	116	238	172
D 3,1	3,8	4,3	4

Also bei der außergewöhnlich hohen Temperatur von 128° tatsächliche Schädigung der Faser. Solche Temperaturen sind aber in einem ordentlichen Betriebe ausgeschlossen. Sie sind schon als solche der Cellulose nachteilig, auch ohne Gegenwart von Säure oder säureabspaltenden Substanzen. So zeigte die gleiche Baumwolle ohne jegliche Imprägnation nach vierstündigem Erhitzen auf 126° eine Abnahme in der Stärke bis auf 287 und in der Dehnbarkeit bis auf 6.

Weitere Versuche über den Gefahrenbereich der Temperatur habe ich mit Stücken angestellt, die ich mit den gleichen Lösungen wie oben imprägnierte, so daß sie ihr gleiches Gewicht Flüssigkeit, also die gleichen Prozente Chlormagnesium und Salzsäure aufnahmen, die auch in den Lösungen enthalten waren.

Ich steigerte die Temperatur innerhalb 35 Minuten von 100 bis auf 108°, es zeigte sich keine Schwächung, ebensowenig, als ich innerhalb weiterer 55 Minuten bis auf 113° trieb. Als ich aber innerhalb anderthalb Stunden auf 120° steigerte und auch noch 5 Stunden bei dieser Temperatur beließ, da waren die mit Chlormagnesium imprägnierten Stücke faul geworden, während die Salzsäure enthaltenden Stücke keine so weitgehende Schwächung aufwiesen.

Dieselbe Beobachtung wiederholt sich, wenn man den Versuch mit Baumwolle anstellt, die außer Chlormagnesium noch die üblichen Appreturmittel wie Kartoffelmehl, Bittersalz, Glycerin, Dextrin usw. enthält. Ich habe Stücke mit derartiger chlormagnesiumhaltiger Appreturmasse appretiert, so daß sie etwa 2% MgCl₂ enthielten. Solche Stücke konnte ich 1 Minute in den Dampfkessel hängen, ich konnte sie in dem Dekatierprozeß ähnlicher Weise 1 Minute über einem durchlöchernten Kupferrohr von Dampf durchströmen lassen, ich konnte sie schließlich 1 Stunde lang auf 103° erhitzen; es war keine Schädigung des Gewebes wahrzunehmen. Sobald ich aber über die Gefahrengrenze von 106° hinausging und dieselben Stücke 1 Stunde auf 111° ferner 1 Stunde auf 116° und schließlich gar 1 Stunde auf 120° erhitze, so zeigte sich in zunehmendem Maße der zerstörende Einfluß des Chlormagnesiums. Die anderen Bestandteile der Appreturmasse hatten also weder eine schützende, noch eine verderbliche Wirkung auf die mit Chlormagnesium appretierte Baumwolle.

Die folgenden Zerreißproben, denen je 10 cm breite Streifen auf dem Schopperschen Apparate unterworfen wurden, bestätigten das Ergebnis.

Der unerhitzte Streifen hatte 38,7 kg Reißbelastung, 2 Stunden bei 65° erhitzt, noch 36,4, bei

⁶⁾ S = Stärke in Gramm Reißbelastung, D = Dehnbarkeit in %.

⁷⁾ Diese läßt sich aus der größeren Feuchtigkeit der behandelten Faser erklären

80° 36, bei 100° 35,1, bei 110° 35,1, bei 120° dagegen nur noch 29,2 kg. Nach eineinviertelminütlichem Dämpfen stieg die Reißbelastung sogar etwas, nämlich auf 40,7. Ebenso vermehrte vorheriges Anfeuchten vor dem Erhitzen die Reißbelastung ein wenig, indem ein so behandelter Streifen anderthalb Stunden auf 100° erhitzt noch 36,5 kg Reißbelastung zeigte.

Es unterliegt aber keinem Zweifel, daß eine Temperatur von 120° bereits weit über das für eine sachgemäße Behandlung baumwollener Gewebe zulässige Maß hinausgeht. H. Hoffmann⁸⁾ hat festgestellt, daß solche Gewebe nicht über 100° erhitzt werden dürfen, indem sich schon bei 90° die Cellulose chemisch verändert. Schwalbe⁹⁾ hat dies bestätigt, besonders für überbleichte Cellulosen. Ich selbst habe neuerdings Versuche angestellt, die für den gefährlichen Einfluß hoher Temperaturen eine deutliche Sprache reden. Ich habe Mako 40er zweifach — S=347, D=6,4 — im Trockenschrank verschieden hoch erhitzt, und zwar einen Strang 4 Stunden lang auf 105°, den zweiten 4 Stunden auf 113°, den dritten 2 Stunden auf 120° und den vierten 4 Stunden auf 126°. Die Zerreißversuche hatten folgendes Ergebnis:

	105°	113°	120°	126°
S	333	316	300	221
D	5,6	5	4,8	3,2

Die zunehmende Zersetzung macht sich durch die immer stärker auftretende Gelbfärbung bemerkbar. Dabei spielt die Gegenwart von Luft keine Rolle.

Fassen wir die gewonnenen Resultate zusammen, so können wir sagen:

1. Eine wässrige Lösung von Chlormagnesium zersetzt sich nicht unterhalb 106°, auch nicht bei Gegenwart überschüssiger Luft oder im Dampfstrom oder in Gegenwart von Cellulose oder in Gemeinschaft mit normalen anderen Appreturmitteln.

2. Die bis 249° abgespaltete Salzsäuremenge ist im ganzen sehr gering; nur etwa 2% des angewandten Chlormagnesiums.

3. Schädigungen mit Chlormagnesium appretierter Baumwolle können erst bei 106° auftreten. Es kann daher solche Baumwolle ruhig der vorübergehenden Einwirkung ungespannten Dampfes ausgesetzt werden, insbesondere darf sie mit solchem Dampf „dekatiert“ werden.

4. Hohe Temperaturen — namentlich bei längerer Einwirkung — zermürben die Baumwolle — infolge zu anhaltender Feuchtigkeitsentziehung. 100° sollte als die zulässige Grenze bezeichnet werden, bei der Baumwolle getrocknet wird.

5. Solange der letzterwähnten Vorsicht Rechnung getragen wird,

kann Chlormagnesium unbedenklich in der Appretur verwandt werden. Wenn aber die Ware später einmal höheren Temperaturen ausgesetzt wird — z. B. beim unsachgemäßen Bügeln oder Formen oder beim Dämpfen mit gespanntem Dampf — so ist vor Anwendung des sonst so beliebten Appreturmittels dringend zu warnen.

Auf solche Unvorsichtigkeit sind zweifelsohne die mancherlei Klagen über Morschwerden mit Chlormagnesia appretierter Baumwollwaren zurückzuführen¹⁰⁾.

Zum Schluß sei mir gestattet, Herrn Dr. Staiger für seine liebenswürdige Hilfe bei der vorliegenden Arbeit auch an dieser Stelle verbindlichsten Dank auszusprechen. [A. 227.]

Betrachtungen über die Düngefähigkeit des kiesel-sauren Kaliums im Phonolith.

VON MAX GELDMACHER.

(Eingeg. 27./12. 1911.)

Die Zeitungspolemik zwischen dem Kalisyndikat und den Kalisilicat-(Phonolith-)gesellschaften gab mir Veranlassung, mich mit der Düngefähigkeit des Kalisilicats wissenschaftlich zu befassen.

Es erübrigt sich für mich, auf den Streit, soweit er einen Konkurrenzcharakter trägt, einzugehen; ich greife von den Gründen, die das Kalisyndikat gegen die Verwendungsfähigkeit des Kalisilicats geltend macht, nur den einen, allerdings wichtigsten, heraus, daß das Kalisilicat unlöslich und damit als Düngemittel wertlos sei. Ich muß gestehen, daß ich ebenfalls zu dieser Ansicht neigte, bevor mir die zahllosen günstigen Düngungsresultate mit Kalisilicat zur Kenntnis gelangten. Da es einwandfrei feststand, daß diese Resultate nicht auf Täuschung beruhten, da mir sogar ein Fall persönlich bekannt wurde, in welchem neben der guten Kaliwirkung noch eine besondere Kräftigung des Pflanzenbaues zu konstatieren war, die ich nicht allein der Kaliwirkung zuschrieb, so kam mir der Gedanke, ob die Kieselsäure des Kalisilicats nicht ebenfalls neben dem Kali der Träger einer günstigen Eiwirkung auf die Pflanzen sei.

Es steht fest, daß die Kieselsäure zum Bau der Pflanze absolut notwendig ist, daß die Pflanzensache eine beträchtliche Menge Kieselsäure enthält, ferner steht physikalisch fest, daß die Kieselsäure als Säure in Form von Sand, Quarz usw. im Wasser sozusagen absolut unlöslich ist, daß es also wohl denkbar ist, daß die Pflanze auf einem sandigen Boden sogar Kieselsäurehunger haben kann. Wie verhält es sich nun aber mit der Kieselsäure der Silicate gegenüber der Wasserlöslichkeit? Die Mine-

¹⁰⁾ Auch habe ich des öfteren in appretierter Baumwollware neben Chlormagnesium freie Salzsäure nachgewiesen, die der Appreturmasse zugesetzt und für die Faserschwächung allein verantwortlich war.

⁸⁾ Dissertation Göttingen, 1906.

⁹⁾ Berl. Berichte 1907, 1348.