

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 397—400

Aufsatzteil

7. November 1916

Ergebnisse verschiedener Chlorierverfahren bei dickem, vollgebleichtem Baumwollstoff.

Von M. FREIBERGER.

(Eingeg. 25.9. 1916.)

Der Ausfall fertig gebleichter Waren, ihr Aussehen und ihre Qualität wird sowohl von der Vorentschlitzung und vom Bäuchen, als auch — und zwar sehr wesentlich — durch das Chlorieren beeinflußt. Die beste Voreinigung vor dem Chlorieren, dem eigentlichen Bleichen, vermag für sich allein kein reines Weiß hervorzubringen. Wo es sich um die Herstellung von Weißwaren oder farbigen Druckwaren mit Weißgrund, besonders solcher, die gedämpft werden müssen, handelt, bleibt dem Bleichen eine wichtige Ergänzung vorbehalten, die naturgemäß um so leichter erfolgt, je reiner die Baumwolle dieser Operation übergeben wird. Spitzentstoffe und Gardinen, welche viel dem Licht und der Atmosphäre ausgesetzt sind, werden drei- bis viermal gebäucht und dann vorsichtig gebleicht. Die Beschaffenheit dieser Gewebe erschwert das Bäuchen und Bleichen. Auch die Druckerei stellt in gewissen Fällen große Anforderungen an die Reinheit der Gewebe. Dies ist beispielsweise bei dichten Hemdenstoffen der Fall, die mit zarten Mustern bedruckt werden, bei welchen viel weißer Boden frei bleibt, und die lange unter Druck gedämpft werden müssen, wobei sie ebenso und mitunter noch stärker vergilben, als diejenigen Stoffe, welche lange der Atmosphäre ausgesetzt werden. Im allgemeinen sind dünne Stoffe mit weichem, nicht dicht gebundenem Garn leichter zu bauen und zu bleichen als dicke und dichte Gewebe. Nach dem verschiedenen Verhalten der Stoffe und nach den Ansprüchen an die fertigen Waren werden in den einzelnen Bleichereien verschiedene Systeme der Bäuche und der Bleiche angewendet.

Ich habe mir die Aufgabe gestellt, einen normal vollgebäuchten Stoff nach verschiedenen Verfahren zu chlorieren und die Resultate verschiedener Chlorierverfahren miteinander zu vergleichen. Für die nachstehend beschriebenen Versuche habe ich einen dicken, schweren Körperstoff mit dichtgewebtem Garn zugrunde gelegt, das aus einer Mischung von indischer mit wenig amerikanischer Baumwolle hergestellt war. Ein Quadratmeter des gebäuchten und getrockneten Stoffes wog 265 g. Das Gewebe war vorentschlitzt und mittels Natronlauge nach einer bewährten Methode vorzüglich gebäucht. Der fertige Stoff sollte für Weiß- und Druckwaren geeignet sein und möglichst weitgehenden Ansprüchen Genüge leisten. Solche sind die Erzielung des bestmöglichen Weiß, das sich im Lagern und Dämpfen so wenig als möglich verändert, und die Schonung der Faser hinsichtlich der Oxydationswirkung im Bleichen.

Die Proben wurden mit der Serie K (Körper) und mit den Nummern 40—60 bezeichnet. Bei den verschiedenen zur Anwendung gebrachten Chlorierverfahren wurde sowohl das Hypochloritbad, wie das Säurebad unterschiedlich angewendet. Ich habe die Konzentrationen der Bäder an aktivem Chlor und an Säure, ferner die Zeitdauer der Behandlung und die Temperaturen der Lösung variiert. Zum Ausgangspunkte habe ich die Verhältnisse aus der Praxis gewählt. Der selbe Stoff wurde beim Kaltchlorierverfahren nach dem Verlassen des Bäuchkessels gewaschen, dann mit einer Chlorkalklösung von etwa 5 g aktivem Chlor im Liter imprägniert und abgelegt. Am Nachmittag wurde der Stoff umgehaspelt und über Nacht abgelegt, dann am folgenden Tage gut gewaschen. Dieselbe Behandlung war ebenso nach der Kalksodabäuche, wie nach der Natronbäuche notwendig. Für meine Versuche habe ich die Konzentrationen der kalten Hypochloritlösung an aktivem Chlor mit steigenden und abfallenden Mengen variiert. Der Effekt wurde jedesmal unmittelbar nach der Ausfertigung durch Bestimmung des erreichten Weiß mittels Weißvorlagen zahlenmäßig ausgedrückt, die durch Färbungen rein weißer Lappen mit Altlauge erhalten waren. Dieselben Lappen wurden nach einjährigem Lagern, ferner andere nach dem Dämpfen und auch solche nach dem Präparieren in einer Lösung von 15 g Natrium-ricinoleat in 1 Liter Wasser und nachfolgendem Dämpfen, jedesmal wieder mit der Weißskala verglichen und das Weiß festgestellt.

Gedämpft wurde 45 Minuten mit feuchtem Dampf bei einer Atmosphäre Druck. Ich habe dieselben Weißvorlagen für die Sortierung des ursprünglichen Weiß und des Weiß nach einjährigem Liegenlassen der chlorierten Lappen verwendet. Ich habe mich nämlich durch Neuanfertigung einer Weißskala überzeugt, daß diese neue gegen die ein Jahr alt gewordene Skala gewisse Unterschiede zeigte, und da ich nicht mit Sicherheit feststellen konnte, um wieviele Nummern im Weiß die ersten Vorlagen vergilbt sind, so habe ich alle Zahlen für die ein Jahr lang gelegenen Proben proportional umgerechnet. Hierbei bekam die abgelegene Probe Nummer 40, die sich in allen Fällen am besten erwiesen hat, neuerdings dieselbe Weißnummer 500, welche ich für das ursprüngliche Weiß dieser selben Probe Nummer 40 gefunden hatte. Durch diese Umrechnung hat sich an den Proportionen in den die Reinheit des Weiß ausdrückenden Zahlen nichts geändert; sie sind Verhältniszahlen geblieben, die gegenüber jenen für das ursprüngliche Weiß in den Diagrammen nach rechts verschoben sind. Die Zahlen für das ursprüngliche und für das gedämpfte Weiß stehen in direkten Verhältnissen zu den Gewichten der in den Stoffen enthaltenen farbigen Verunreinigungen.

Die Oxyzellulose oder, richtiger ausgedrückt, die durch das Chlorieren entstandenen und zurückgebliebenen Beizen für Methylenblau sind durch colorimetrischen Vergleich mit einer Skala aus verschiedenen dunkel gefärbter Oxyzellulose bestimmt worden. Die Zahlen bedeuten zehntausendstel Prozente Methylenblau vom Gewichte der Waren.

Die gefundenen Zahlen sind in der umstehenden Tabelle und in den Diagrammen A bis D für das alkalische Chlorieren und E—J für das Säuren eingetragen.

Ich habe ferner eine größere Anzahl von Bestimmungen nach Schwalbe und nach Vieweg ausgeführt. Sie sind in dieser Arbeit nicht aufgenommen, weil ich die Kupferzahlen im späteren Verlaufe der Arbeiten mangels guter Präparate nicht ausreichend genau bestimmen konnte, und weil die Unterschiede in den Resultaten für relativ große Schwankungen im Chlorieren keine großen gewesen sind. Bei den Zahlen nach Vieweg waren die Unterschiede noch geringer, so daß ich auch auf die Anwendung dieser Methode für die vorliegende Arbeit verzichten mußte.

Die in der Tabelle verzeichneten Ergebnisse sind in den Diagrammzeichnungen A—J enthalten, welche der Übersichtlichkeit halber dadurch etwa auf die Hälfte ihrer Länge gekürzt sind, daß die Nummer 100 nochmals von links anfängt, statt rechts anzuschließen. Die Nummern 100 bis 540 sind in den Diagrammen bezeichnet mit „I Weiß“. Sie beziehen sich auf die Nummern des ursprünglichen Weiß und des Weiß nach dem Lagern der Gewebe nach einem Jahre. Die Nummern 0 bis 100 sind bezeichnet mit „II Weiß“ und „Blau“. Sie beziehen sich auf das Weiß nach dem Dämpfen der präparierten und nicht präparierten Ware und auf die Methylenblaufärbungen. Neben den einzelnen Diagrammen für die Säurebäder sind mit a) die gleichartigen Daten für die Hypochloritbehandlungen, mit b) und b¹) diejenigen für die Säurebäder bezeichnet (siehe Seite 399).

Erörterung der Versuchsergebnisse auf Grund der Diagramme für das Chlorieren mit Chlorkalklösung.

Wenn man von den unvermeidlichen Fehlern der Versuche und der Beobachtungen absieht, so zeigt die Betrachtung der Linien eine ausreichend gute Übereinstimmung derjenigen für das Vergilben auf Lager mit jenen für das Dämpfen. Ich spreche von Kurven, weil man sich den Verlauf der Linien in Kurven entwickeln kann, sofern genug Zwischenpunkte bestimmt werden.

Diagramm A zeigt, daß die Entwicklung des Weiß beim Kaltchlorieren bei Anwendung von Calciumhypochloritlösungen von 1,5, 3 und 6 g aktivem Chlor im Liter nach 16 Stunden nur bis zur Probe 54, also nur bis zu 3 g aktivem Chlor eine Besserung aufweist. Hier zeigt die Linie einen Knickpunkt nach links. Der Stoff 55 ist mit 6 g aktivem Chlor nicht mehr so rein weiß, wie 54; er ist überchloriert. Die Linien für das präparierte und nichtpräparierte ge-

dämpfte Weiß verlaufen nach links. Sie zeigen die stetige Bildung von Oxycellulose an, ebenso diejenigen für die Methylenblaubeize, deren Verlauf nach rechts, also in umgekehrter Folge wie bei jenen; eine Steigerung der Intensität der Färbung, demnach eine steigende Menge an Methylenblaubeizen anzeigt. Mit 1,5 g aktivem Chlor im Liter wurde Weiß Nr. 340 erzielt. Durch eine Verstärkung der Konzentration der Hypochloritlösung bis auf 3 g im Liter bei der Probe 54 ist die Nr. 550 erreicht worden. Dagegen wurde etwa im selben Verhältnis, wie sich das Weiß verbessert hat, das Vergilben

teilig wie das Kaltchlorieren; auch ist weniger Methylenblaubeize entstanden. Mit Rücksichtnahme auf das Vergilben konnte mit dem warmen Hypochloritbad reineres ursprünglicheres Weiß als bei A erreicht werden.

Diagramm C. Beim Chlorieren mit 1 g aktivem Chlor im Liter bei 37° brachte die Verlängerung der Zeitdauer von 10 auf 30 Minuten eine Verbesserung des Weiß bis zur Weißnummer 500 hervor, ohne daß der Stoff einen Angriff zeigt, was aus vier Prüfungsresultaten für das Vergilben und für die Oxycellulose hervorgeht.

Nach einjährigem Lagern sind die länger chlorierten Proben noch immer besser, als die kürzer chlorierten. 40 ist das beste Resultat. Vielleicht wäre eine Steigerung über 30 Minuten zulässig gewesen, ohne daß die Kurven umkehren.

Diagramm D. Die Temperatur-Steigerung um je 9° von 28 auf 37 und 45 bei 1 g aktivem Chlor hat das ursprüngliche Weiß verbessert, und zwar verhältnismäßig mehr zwischen 28 und 37° als zwischen 37 und 45°. Die Probe 40, die bei 37° chloriert wurde, ist als beste anzusprechen, weil die Kurven für das Vergilben und für die Oxycellulose bei weiterer Steigerung der Temperatur die Neigung zur Umkehr zeigen.

Mit Nr. 40 ist ein Resultat erreicht, welches sowohl für das ursprüngliche Weiß, als auch für das Vergilben hohen Ansprüchen gerecht wird, jedenfalls viel weitgehender als bei den kaltchlorierten Proben.

Versuchsreihe K 40—K 60.

Diagramm	Versuch Nr.	g akt. Cl im Ltr.	Temperatur °C.	Mi- nuten	g H ₂ SO ₄ im Ltr.	g akt. Cl im Ltr.	Temperatur °C.	Mi- nuten	Weiß				Blau Methylen- blaue % %
									der Chlorkalklösung		des Säurebades		
		Ur- sprün- lich	Nach 1 Jahr	Gedämpft	Na- Ricin- oleat ge- dämpft				Ur- sprün- lich	Nach 1 Jahr	Gedämpft	Na- Ricin- oleat ge- dämpft	
A	60	1,5	15	960	10	0	15	240	340	200	50,8	39,6	35
	54	3	15	960	10	0	15	240	520	240	19,8	14,1	67
	53	3	15	240	10	0	15	240	425	130	52,3	24	49
	55	6	15	960	10	0	15	240	450	150	11,3	11,8	80
B	45	0,4	37	30	7	0,03	37	30	395	420	66	60	32
	40	1	37	30	7	0,03	37	30	500	500	73,4	67,2	37
	46	1,5	37	30	7	0,03	37	30	475	375	64	56,5	40
	47	1,9	37	30	7	0,03	37	30	480	320	63	54	61
C	40	1	37	30	7	0,03	37	30	500	500	73,4	67,2	37
	41	1	37	25	7	0,03	37	30	445	400	70,6	64,7	37
	42	1	37	10	7	0,03	37	30	435	360	69,2	67,7	33
D	44	1	28	30	7	0,03	37	30	400	440	66,6	65	34
	40	1	37	30	7	0,03	37	30	500	500	73,4	67,2	37
	43	1	45	30	7	0,03	37	30	510	360	51,3	49,4	41
Das Säuern.													
E	57	6	15	960	0	0	0	0	380	90	9,9	7,1	73
	55	6	15	960	10	0	15	240	450	150	11,3	11,8	80
	59	6	15	960	20 HCl	0	15	240	536	130	14,1	9,3	100
F	56	1,5	37	30	0	0	0	0	360	110	31,1	27,1	31
	46	1,5	37	30	7	0,03	37	30	475	340	64,2	56,5	40
	52	1,5	37	30	10	0	15	240	420	280	61,8	36,7	38
G	50	1	37	30	7	0	37	30	410	410	67,8	63,5	43
	49	1	37	30	7	0,015	37	25	490	460	72	65	40
	40	1	37	30	7	0,03	37	30	500	500	73,4	67,2	37
H	58	0	0	0	0	0	0	0	73	26	39,6	30,2	30
	51	1,9	37	30	10	0	15	240	460	300	53,7	33,6	54
	47	1,9	37	30	7	0,03	37	30	480	320	63	54	61
I	56	1,5	37	30	0	0	0	0	360	110	31,1	27,1	31
	48	1	37	30	7	0,03	37	15	470	380	65	60	36
	40	1	37	30	7	0,03	37	30	500	500	73,4	67,2	37

durch Entstehung von Oxycellulose, Methylenblaubeize, stetig verstärkt.

Nach einjährigem Lagern ist 54 mit 3 g im Liter noch besser als 60 mit 1,5 g; die zugehörige Linie steigt jedoch steiler als diejenige für das ursprüngliche Weiß, so daß diese Beobachtung darauf hinweist, daß bei fortgesetzter Lagerung der Stoff 54 stärker vergilben würde, als 60, wie dies die anderen drei Linien für das Dämpfen und Färben bestätigen. Wollte man lediglich in Rücksichtnahme auf das Vergilben entscheiden, wie stark chloriert werden kann, so dürfte man nicht mehr als 1,5 g aktivem Chlor im Liter, wie bei Nr. 60 verwenden, wonach jedoch nur Weiß Nr. 340 erreicht wird, das größeren Ansprüchen für gutes Weiß nicht mehr genügt. Die Praxis wünscht zunächst, ein möglichst gutes Weiß zu erreichen. Sie nähert sich womöglich der Ausführung 54 und nimmt das starke Vergilben mit in den Kauf.

Diagramm B veranschaulicht die Entwicklung des Weiß und das Vergilben beim Lagern und Dämpfen mit und ohne Vorpräparation, sowie die Entstehung von Oxycellulose bei Anwendung 37° warmer Calciumhypochloritlösung mit einem Gehalt von 0,4, 1,5, und 1,9 g aktivem Chlor im Liter, während 30 Minuten Behandlungszeit. Der Stoff Nr. 40, der mit 1 g aktivem Chlor im Liter behandelt war, ist der beste im Weiß und bezüglich des Vergilbens. Eine Steigerung des Chlorgehaltes bis auf 1,9 g verdreibt beides. Die Unterschiede sind hier bei etwa gleicher Steigerung des Chlorgehaltes der Bäder auf das Doppelte geringer als beim Kaltchlorieren. Dies geht aus der Beurteilung der Weiß und Blau für 40, 47 und 54, 55 hervor. Das Warmchlorieren war weder im Weiß, noch im Vergilben so nach-

Erörterung der Versuchsergebnisse auf Grund der Diagramme für das Säuren und saure Chlorieren:

Diagramm E. Für die Vorbehandlung mit kalter Calciumhypochloritlösung wurde von dem in der Praxis für den vorliegenden dicken Stoff üblichen Verfahren ausgegangen. Die chlorierten Proben wurden entweder mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure oder auch nicht nachgesäuert. Eine einfache Wäsche ohne Säuren gibt, wie 57 zeigt, die Weißnummer 380, und dieses wird durch Säuren mit 10 g Schwefelsäure im Liter auf Nr. 450, mit 20 g Salzsäure auf Nr. 536 verbessert. Das Säuern hat das Weiß und die Lagerechtheit verbessert. Das Vergilben ist bei allen drei Proben sehr schlecht. Die betreffenden Linien liegen weitab links im Diagramm, und die Blaufärbungen zeigen hohe Gewichtsprozente in Methylenblau, demnach dunkle Töne. In allen Fällen ist viel Oxycellulose gegenwärtig.

Beim Warmchlorierverfahren wurde das Weiß beim Stoff 43 bis auf Nr. 510, demnach fast ebensweit wie bei 59 gesteigert, was aus dem Diagramm D hervorgeht, doch ist das Vergilben und der Oxycellulosegehalt bei 59 um 40—50% höher.

Diagramm F. Der mit 1,5 g aktivem Chlor bei 37° in 30 Minuten chlorierte Stoff 56 war ohne nachfolgendes Säuern ursprünglich etwa ebenso weiß wie der nicht gesäuerte Stoff Nr. 57 nach der Hypochloritbehandlung mit 6 g aktivem Chlor bei 15° in 16 Stunden. Jener vergilbte etwa halb so stark wie dieser, und sein Oxycellulosegehalt war verhältnismäßig noch geringer. Das Säuern mit 10 g Schwefelsäure im Liter hat das Weiß und das Vergilben jedesmal

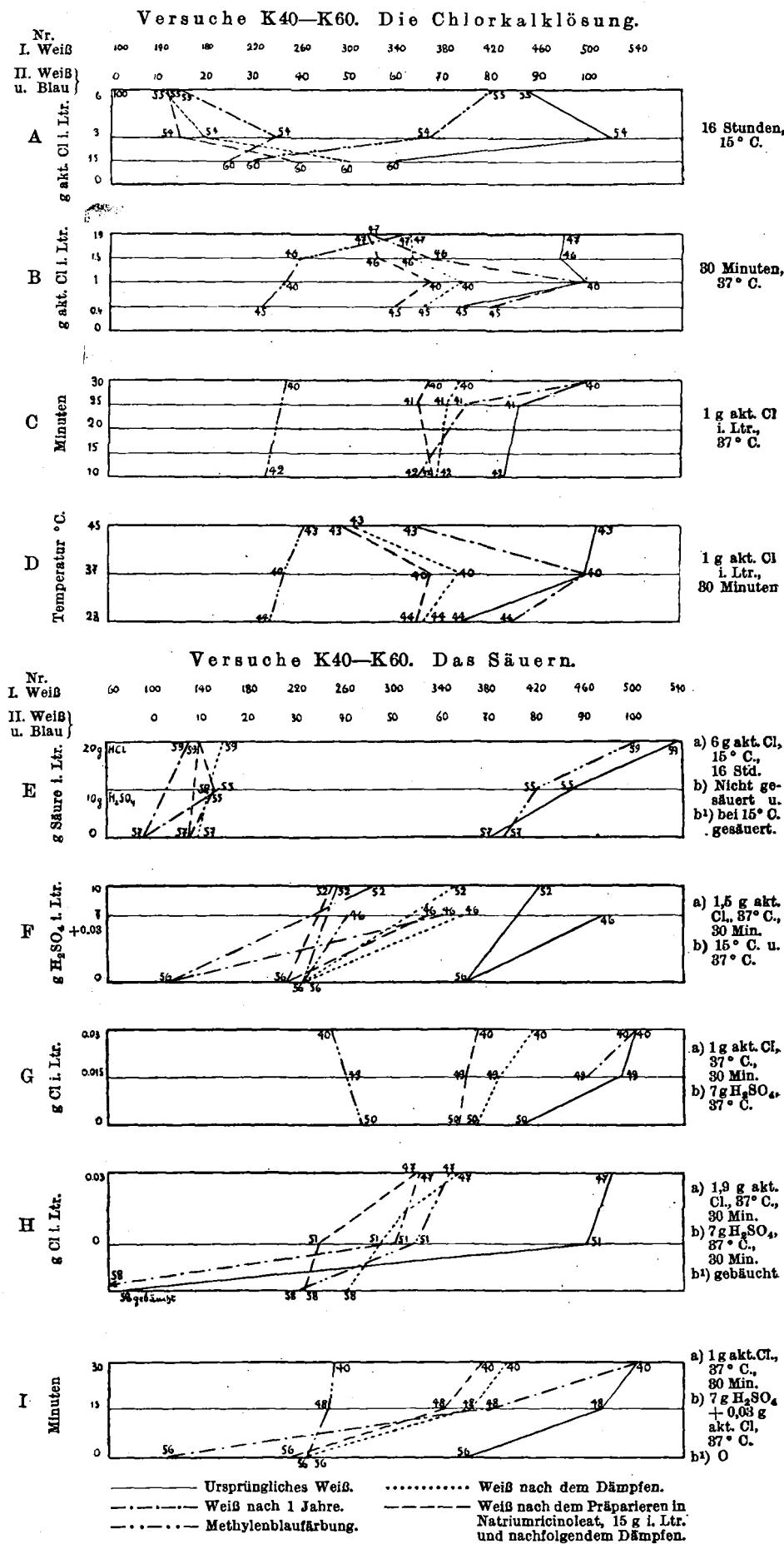
verbessert, die Behandlung mit 7 g Schwefelsäure und unterchloriger Säure mehr. Die warme unterchlorige säure enthaltende Schwefelsäure ist daher besser als kalte Schwefelsäure. Merkwürdig ist, daß einfaches Säuern die Beize für Methylenblau verstärkt hat, denn die gesäuerte, stark chlorierte Ware wurde dunkler blau als die nicht gesäuerte. Der Gehalt der Schwefelsäure an unterchloriger Säure hat die Methylenblaubeize um ein wenig verstärkt, wahrscheinlich weil der Stoff mit 1,5 g aktivem Chlor im Hypochloritbade ohnehin schon ein wenig zu stark chloriert war, oder weil eher der Stoff angegriffen wurde als die durch das alkalische kalte Chlorieren entstandenen Substanzen. Das Vergilben wurde nach den übereinstimmenden Ergebnissen dennoch vermindert. Danach ist der Grad des Vergilbens nicht direkt proportional dem Gehalte des Stoffs an Methylenblaubeize.

Diagramm G. Steigende Mengen von unterchloriger Säure im Schwefelsäurebade bis zu einer Menge, die, in aktives Chlor umgerechnet, 0,03 g beträgt, hat unter den Verhältnissen, die bei 50, 49 und 40 eingehalten wurden, sowohl das Weiß als auch das Vergilben verbessert und die Mengen an Oxyzellulosebeize vermindernd. Die hier angewendete Menge an unterchloriger Säure war vorher im Kleinen und im Großen als diejenige bestimmt, welche ohne Belästigung der Umgebung durch den schlechten Geruch angewendet werden konnte. Sie ist in der verdünnten Säure bei 37° gut löslich. Die Rolle, welche die unterchlorige Säure bei diesem Verfahren spielt, ist augenblicklich nicht bestimmbar, da die Natur der Fremdkörper und der Chlorierungsprodukte zu wenig bekannt ist. Es wäre wissenschaftlich festzustellen, ob und inwieweit die Entstehungsprodukte beim alkalischen und auch die des sauren Chlorierens durch die freie unterchlorige Säure verändert oder zerstört werden. So viel steht fest, daß die neuen Produkte ungefärbt sind, daß sie die Neigung zum Vergilben verloren haben, und daß sie keine Methylenblaubeize sind.

Diagramm H. Die Stoffe 51 und 47 sind mit einer Calciumhypochloritlösung von 1,9 g aktivem Chlor behandelt, demnach viel stärker als notwendig, denn Nr. 40 ist bisher als das beste Resultat erkannt. Dennoch hat das saure Chlorieren mit 0,03 g aktivem Chlor eine Besserung im Weiß hervorgerufen, obwohl der Gehalt an Methylenblaubeize etwa im selben Verhältnis zugenommen hat, wie das Weiß besser wurde. Das saure Chlorieren kann demnach hinsichtlich seines Effektes durch eine einfache Verstärkung des warmen alkalischen Chlorierens nicht ersetzt werden.

Der Vergleich zwischen der stark chlorierten Baumwolle mit der lediglich gebäuchten und gewaschenen 85 zeigt, daß diese in Dämpfen einen Vorsprung im Weiß gewinnt. Das starke Chlorieren ist daher zwecklos und schädlich.

Diagramm I. Der mit 37° warmer Hypochloritlösung mit 1 g aktivem Chlor im Liter während 30 Minuten, also korrekt behandelte und dann lediglich gewaschene Stoff 56 hat das für nicht zu hohe Ansprüche ausreichende Weiß 360 erreicht, das jedoch beim Lagern und Dämpfen stark vergilbt ist. Säuern mit 7 g Schwefelsäure und 0,03 g aktivem Chlor bei 37° verbessert nach 15 und weiter nach 30 Minuten sowohl das ursprüngliche Weiß vollends und das



Vergilben im Lagern und Dämpfen beinahe bis zur Beständigkeit.

Der Vergleich zwischen dieser Methode und dem Kaltchlorieren mit nachfolgendem, einfaches kalten Säuern ist aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich.

Probe	Verfahren	Diagramm	ursprüngl. Weiß	Weiß nach 1 Jahr	Weiß präp. gedämpft	Blau
54	kalt	A	520	240	5	67
59	kalt	E	536	130	3,3	100
40	warm	I	500	500	23,8	37
43	warm	D	510	360	19,9	41

Der warmbehandelte Stoff hatte ursprünglich und nach einem Jahre die Weißnummer 500, der kaltchlorierte 59 ursprünglich 536 und nach einem Jahre nunmehr Weiß 130. Dieser ist stark vergilbt. Stärkeres Chlorieren als für 40 nutzt nichts, denn der Stoff 43, der bei 45°, demnach zu warm chloriert wurde, zeigt ein ursprünglich reineres Weiß als 40, etwa ein solches wie der kaltchlorierte Stoff 54. Beim Lagern und Dämpfen geht auch das Weiß von 43 zurück, die kaltchlorierten aber im Dämpfen etwa fünfmal so stark. Die Blaufärbungen sind bei den warmchlorierten doppelt so gut wie bei den kaltchlorierten.

Eine kurze Übersicht über die wichtigeren Ergebnisse dieser Versuche führt zusammenfassend zu folgenden Schlüssefolgerungen:

Lediglich kalt- oder warmchlorierte, jedoch nicht gesäuerte im technischen Sinne vollgebäuchte Baumwolle neigt zum Vergilben, insbesondere die erstere. Je stärker der dicke, technisch vollgebäuchte Stoff bis zu einer gewissen Grenze alkalisch chloriert wurde, desto reiner war das Weiß. Schon die Herstellung eines guten Weiß verdürbt dessen Haltbarkeit, wenn kalt chloriert und nachher einfach gesäuert wird. Mit warmer Calciumhypochloritlösung wurde sehr reines Weiß erzielt, ohne daß der Stoff merklich zum Vergilben neigt. Zu starkes Chlorieren verdarb das ursprüngliche Weiß und dessen Haltbarkeit. Dies gilt bei der Steigerung der Intensität des Chlorierens ebenso für die Vermehrung des Gehaltes an aktivem Chlor im Liter der Calciumhypochloritlösung, als auch für die Erhöhung der Temperatur der Bäder und der Zeitdauer ihrer Einwirkung. Warmes Überchlorieren für sich allein ist auch schädlich, jedoch bei gleichem Weiß nur etwa halb so stark wie nach dem kalten Chlorieren. Die Steigerung über eine gewisse Temperaturgrenze ist eher zu vermeiden als die Erhöhung der Zeitdauer des Chlorierens.

Das Säuern verbessert das durch das alkalische Chlorieren hervorgebrachte Weiß und dessen Dauerhaftigkeit. Dennoch färbt sich die gesäuerte Baumwolle in Methylenblau dunkler als nicht gesäuerte. Daraus folgt, daß die Anziehungskraft der Methylenblaubeize für den basischen Farbstoff kein richtiges Maß für das Vergilben ist, wenn es sich um den Vergleich von gesäuerten und nichtgesäuerten Stoffen handelt. Der Zusatz einer im Säurebade ausreichend leicht löslichen Menge an unterchloriger Säure bei gleichzeitiger Erhöhung der Temperatur der Flüssigkeit liefert in allen Hinsichten auffallend gute Resultate. Der Gehalt des fertigen gebleichten Gewebes an Beizen für Methylenblau, die im sauren Chlorieren entstanden sind, steht zur Haltbarkeit des Weiß nicht in der gleichen Beziehung wie nach der Hypochloritbehandlung. Je mehr Methylenblaubeizen der Stoff nach der Behandlung in Calciumhypochlorit enthält, desto stärker vergilbt er, während die im sauren Chlorieren entstandenen Methylenblaubeizen nicht oder nur wenig Anlaß zum Vergilben gegeben haben. Die Mengen dieser Beizen im fertigen Stoff sind nicht direkt proportional zur Haltbarkeit des Weiß. Es liegt die Vermutung nahe, daß nicht allein die vom Bäuchen übrig gebliebenen, durch das Chlorkalkbad nicht zerstörbaren, sondern auch die durch warmes alkalisches Chlorieren entstandenen sowie die für das Methylenblau als Beize dienenden Substanzen durch die unterchlorige Säure in nicht mehr vergilbende überführt und entfärbt werden. Die unterchlorige Säure verbessert selbst warm überchlorierte Stoffe, deshalb kann die warme Hypochloritlösung für sich allein nicht denjenigen vollen Effekt erzielen, den das saure warme Chlorieren nachher hervorbringt und ergänzt. In allen Beziehungen am besten ist das warme Hypochlorit mit nachherigem, saurem Chlorierbade. Das hierdurch erhaltene Weiß ist rein und von guter Haltbarkeit. Das Kaltchlorierverfahren gab nur reines Weiß mit schlechter Haltbarkeit oder bei halbwegs guter Haltbarkeit kein ausreichend gutes Weiß. Auf Grund eines zahlenmäßigen Vergleiches der besten erhaltenen Resultate stellte sich heraus, daß der kalt alkalisch chlorierte und nachher gesäuerte Stoff bei gleich gutem Weiß im Lagern und Dämpfen viermal und im Methylenblaufärben zweimal so dunkel wurde wie der warm

alkalisch und warm sauer chlorierte. Die betreffenden Färbungen standen im Verhältnisse zu den Gewichten der Farbstoffe.

Für die Beurteilung des Vergilbens hat sich das Präparieren und Dämpfen als maßgebender erwiesen als die Methylenblaufärbung. Diese Feststellung ist für die richtige Beurteilung der Ereignisse verschiedener Chlorierverfahren bei vollgebäuchten Stoffen von Wert. Man gelangt auf diesem Wege zu guten praktischen Ergebnissen, die von der Industrie hauptsächlich gefordert werden.

[A. 142.]

Die Pechstaubfeuerung — eine Hamburger Erfundung.

Von OTTO GÄTJENS, Hamburg.

Die Zeitschrift für angewandte Chemie bringt in Nr. 78 (29, III, 562 [1916]) einen Bericht über einen Vortrag von W. H. Childs, Präsident der Barrett Co., New York, mit dem Titel: „Koksnebenprodukte in den Vereinigten Staaten“, in dem u. a. von der Pechfeuerung gesprochen wird. Es soll hier festgestellt werden, daß die Verwendung von gepulvertem Pech für Feuerungszwecke in der Fachliteratur schon seit Anfang 1914 allgemein bekannt war, und zwar durch Wiedergabe eines Vortrages des Hamburger Ingenieurs Arnold Irinyi, den er im „Verein Deutscher Gießereifachleute“ um diese Zeit gehalten hat. Die Erfindung der Pechstaubfeuerung gebührt daher Irinyi, der auch ein Deutsches Reichspatent darauf erhalten hat. Veranlassung zu dieser Erfindung gab der auch in dem oben erwähnten Aufsatz von Childs erwähnte Umstand, daß „das fernere Wachstum der Industrie sowie ihre Fähigkeit, das bereits in Sicht befindliche weit größere Angebot von Rohstoffen aufzunehmen, vollständig von der Möglichkeit abhängt, die beiden hauptsächlichsten Teerdestillationserzeugnisse, Pech und Teeröl, mit Nutzen an den Mann zu bringen“.

Auch diese Begründung war schon ebenso wie sämtliche Vorteile der Pechstaubfeuerung in dem Vortrag von Irinyi enthalten. Die Anregung zu der Erfindung von neuen Verwendungsmöglichkeiten für Pech aus dem hier erwähnten Grunde ist Irinyi seitens des Oberingenieurs Th. Kayser, des Leiters der Technischen Zentrale für Koksverwertung, Berlin, und seitens der Wirtschaftlichen Vereinigung Deutscher Gaswerke, Köln, zugegangen, worauf dieser nach eingehenden Versuchen die Verwendung von Pech für Feuerungszwecke in Staubform erfand. Der Vortrag von Irinyi machte damals die Runde durch die gesamte Fachpresse des In- und Auslandes und ist auf diese Weise auch nach Amerika gekommen. Wenn daher in dem Vortrag von Childs davon gesprochen wird, daß „auf dem internationalen Straßenkongreß in London (1913) die Vertreter aus England, Deutschland und Frankreich offen zugestanden haben, daß in bezug auf technische Leistungen auf dem Gebiete der Verwendung von bituminösen Stoffen für den Straßenbau die amerikanischen Chemiker und Ingenieure bei weitem an der Spitze stehen“, und im Anschluß daran gleich in einem Atemzug über die Pechstaubfeuerung berichtet wird, so ist damit beweckt, auch diese Erfindung amerikanischen Fachleuten zuzuschreiben, was unrichtig ist. Sagt doch der Vortragende Childs weiter: „Die gewaltige Vergrößerung der Teerherstellung durch neuerrichtete oder vergrößerte Kokereien macht die Auffindung neuer Verwertungsweisen für Pech zur zwingenden Notwendigkeit. Zimäßig vielversprechend ist die Verwendung von sehr hartem Pech in gepulverter Form als Heizstoff, insbesondere für metallurgische Arbeiten usw.“ Diese gewaltige Vergrößerung hat aber dort erst seit dem Kriege durch die Bedürfnisse des Krieges eingesetzt. Einige Zeilen weiter steht das Eingeständnis von Childs: „Nach den englischen Gasjournalen der letzten Monate befaßt man sich jetzt auch in England mit derartigen Versuchen, um für das überschüssige Pech Verwendung zu finden.“

Bei der Gewohnheit der Engländer und Amerikaner, sich unsere Erfindungen anzueignen, wird es nicht schaden, wenn hiermit festgestellt wird, daß die Pechstaubfeuerung keine englische und keine amerikanische Erfindung ist, sondern daß sie auf deutschem Boden, auf deutsche Anregungen und infolge der in Deutschland schon vor Jahren eingetretenen Überzeugung an Pech von dem Ingenieur Arnold Irinyi - Hamburg erfunden wurde.

[A. 146.]

Neue Laboratoriumsöfen für Gasheizung nach Frerichs und Normann.

Von C. Frerichs - Bonn.

Berichtigung: Auf S. 368 sind die Abbildungen 4 und 6 miteinander zu vertauschen.