

Über die Aufschließung der Bastfasern VI¹⁾.

Von Prof. Dr. PAUL KRAIS, gemeinsam mit K. BILTZ u. A. HOPFFE.

Mitteilung aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden.

(Eingeg. 18./10. 1922.)

Die Beeinflussung der Flachsreste durch den Zusatz basischer Teerfarbstoffe. In einer Arbeit „über die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und antiseptischer Wirkung der Teerfarbstoffe“ haben Th. H. Fairbrother und A. Renshaw²⁾ eine große Anzahl von Teerfarbstoffen in verdünnten Lösungen auf ihre Wirkung gegenüber verschiedenen Bakterien untersucht und recht verschiedenartige Beeinflussungen festgestellt. Uns interessierte es, zu prüfen, ob und wie solche Farbstoffe auf die Bakterienflora der Flachsreste wirken, besonders mit dem Hinblick darauf, daß man vielleicht gewisse Bakterienarten durch Zusätze zurückdrängen, andere zu relativ reichlicherer oder zu körperlich stärkerer Entwicklung bringen könnte. Dies schien deshalb wichtig, weil wir bei manchen Röstern beobachtet hatten, daß unter noch nicht genau festgestellten Bedingungen sehr großgewachsene Trommelschlägelbakterien entstehen, besonders beim Rösten von stark schleimhaltigen Stengeln, wie von *Malva crispa* und *Althaea officinalis*.

Es wäre jedenfalls von Interesse, solche große Bakterien auch nach ihrer Wirkung auf Flachsstroh zu untersuchen, aber eine Herstellung von Reinkulturen (und somit eine Impfung solcher Bakterien auf Flachs) ist uns bisher nicht gelungen.

Aus den von vorstehend benannten Verfassern aufgestellten Tabellen wählten wir solche Farbstoffe heraus, die auf eine Anzahl von Bakterien, die in mancher Beziehung den Röstbakterien ähnlich sind, teils desinfizierend, teils gar nicht einwirken, d. h. ihr Wachstum nicht hindern. Die folgende Tabelle 1, in der + Wachstum, 0 Tod bedeutet, ist dementsprechend zusammengestellt.

Tabelle 1.

		B. subtilis	B. acidilactici	B. coli
Auramin O (Agfa)	1:2000	0	0	0
"	1:5000	0	0	+
Chrysoidin extra (Agfa)	1:1000	+	0	0
"	1:2000	+	+	0
Kristallviolett O (Höchst)	1:2000	0	+	0
" O	1:5000	0	+	+

So hatten wir je ein Mittel, um alle drei Bakterienarten auszuhalten, je eine oder je zwei am Leben zu lassen, gewählt. Die Rösten wurden mit je 3,5 g in Längen von etwa 10 cm geschnittenen schlesischen Flachsstrohs der Ernte 1921 in 70 ccm Flüssigkeit, also in 20facher Flottenmenge, vorgenommen. Während man im großen mit einem geringeren Flottenverhältnis arbeiten kann (angehlich bis 1:10) haben wir die Erfahrung gemacht, daß dies bei Versuchen im kleinen nicht rätlich ist, weil man sonst ganz unregelmäßige Ergebnisse erhält. Die Temperatur wurde auf etwa 35° C gehalten.

Versuchsreihe A.

1. Destilliertes Wasser. Röstverlauf: Nach 6 Tagen Röstgrad³⁾ 1—2. Befund: Die Flotte war trübe, hatte heuartigen Geruch.

Mikroskopie: Während am 2. und 3. Tag Kokken, Kurzstäbchen, Hefen und *Oidium lactis* vorhanden waren, traten diese am 4. und 5. Tag mehr und mehr zurück. Am 6. Tage wurden verschiedene Formen von langen und breiten, teilweise jodophilen Bakterien sowie freie Sporen gesichtet. — Daß die Röste in destilliertem Wasser überhaupt nicht günstig verläuft, haben wir ja schon früher festgestellt.

2. Auramin O (1:2000). Am 6. Tag noch kein Beginn der Röste. Die Flachsstengel haben den Farbstoff fast ganz aufgenommen. Heuartiger Geruch.

Am 2. und 3. Tage sind vorwiegend Kurzstäbchen zu sehen, am 4. und 5. mehrten sich die Plektridien, am 6. treten noch solche besonders lang und mit runden Köpfen auf.

3. Auramin O (1:5000). Am 6. Tag Röstgrad 1, Befund wie in 2, mikroskopisch schon am 2. und 3. Tag ein reiches Bild verschiedener Formen jodophiler Plektridien, fast keine Kokken. Vom 4.—6. Tag nur noch Plektridien, fast alle jodophil, schlanke Form, daneben freie Sporen.

4. Chrysoidin (1:1000). Am 6. Tag Röstgrad 0. Befund wie 2, Mikroskopie ähnlich wie 1.

5. Chrysoidin (1:2000). Verlauf ähnlich wie 4.

¹⁾ I: Angew. Chem. 32, 25 [1919]; II: ebenda 160; III: ebenda 326; IV: ebenda 33, 102 [1920]; V: ebenda 277.

²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 41, 134T [1922].

³⁾ Vgl. V, loco cit. die Abb. u. den letzten Absatz.

Angew. Chemie 1922. Nr. 102.

6. Kristallviolett (1:2000) ebenso.

7. Kristallviolett (1:5000) ebenso.

Aus diesen Versuchen geht zunächst nur das hervor, daß die in destilliertem Wasser an sich ungünstig verlaufende Röste durch sehr verdünntes Auramin (Versuch 3) nicht weiter gehindert wird, während die andern Zusätze schon genügen, um sie ganz zu unterbinden.

Deutlichere Unterschiede zeigten sich, wenn die Röste in Bicarbonatlösung vorgenommen wurde, welche ja, wie aus den früheren Mitteilungen hervorgeht, einen günstigen Einfluß auf die Bakterienflora ausübt. Es wurden dieselben Lösungen angewandt wie in der Reihe A, doch wurde so viel einer 8%igen Natriumbicarbonatlösung zugesetzt, daß die Flotte 0,8% enthielt. Der Übersichtlichkeit wegen seien hier zunächst die Feststellungen der Röstgrade tabellarisch gegeben:

Versuchsreihe B.

Tabelle 2.

Tag:	2.	3.	4.	5.	6.
8. Bicarbonatlösung 0,8%ig	1	2	3	—	—
9. Auramin O (1:2000), 0,8% Bic.	0	0	0	1—2	2—3
10. " (1:5000), "	0	0	0	2	2—3
11. Chrysoidin (1:1000), "	0	0	0	1—2	2—3
12. " (1:2000), "	0	0	1	2	2—3
13. Kristallviolett (1:2000), "	0	0	0	0	1—2
14. " (1:5000), "	0	0	0	0	1—2

In allen Fällen war also durch den Farbstoffzusatz eine erhebliche Verzögerung der Röste veranlaßt worden, besonders durch Kristallviolett. In Versuch 8 war am 2. Tag eine reichliche Bakterienflora mit viel Plektridien, Sporen, Kokken und Bazillen, wenig Oidien und Hefen vorhanden; dieses für die Bicarbonatröste typische Bild erreichte am 4. Tag seinen Höhepunkt; die Bakterien waren meist jodophil.

Bei Versuch 9, 11 und 12 und noch mehr bei 10 traten am 1. und 2. Tage neben Clostridien zunehmend sporenlose Bakterien auf; am 3. waren reichliche jodophile Plektridien vorhanden, die weiterhin noch bis zum 6. Tag zunahmen. Das Bild von 13 und 14 war bakterienarm.

Die getrockneten Flachsproben wurden untersucht und wir fanden, daß die mehr oder weniger leichte Abziehbarkeit der Fasern vom Stengel in genauer Übereinstimmung mit den mittels der Wasserprobe festgestellten Röstgraden steht. Für die Praxis wird ja auch die Trockenprobe, wie sie von A. Herzog⁴⁾ beschrieben und empfohlen wurde, am besten geeignet sein, während die Heißwasserprobe sich mehr für eine objektive Darstellung des Röstverlaufs eignet.

Um auch über die Eigenschaften des Flachses selbst etwas auszusagen zu können, haben wir die Versuche mit Auswahl nochmals in etwas größerem Maßstabe vorgenommen und dabei teilweise einen noch rascheren Verlauf der Röste beobachtet. Zugleich wurden dann die Reißlängen der Rohfaser bestimmt, indem je 2 mg der in Längen von 10 cm geschnittenen, vom Stengel abgelösten Faserbündel (auch vom ungerösteten Flachs) genau abgewogen, bei 5 cm Einspannlänge und mit 5 Drehungen versehen im Schopperschen Apparat mit hydraulischem Antrieb (4 mm/sek.) bei etwa 60% rel. Luftfeuchtigkeit gerissen wurden. Die Zahlen sind Mittel aus je 20 Versuchen. Die

Reißlänge R ist bekanntlich $= \frac{P}{G}$, wobei P die Bruchlast in g, G das Gewicht des Materials in g für das laufende Meter bedeutet.

Versuchsreihe C.

Tabelle 3.

	3. Tag	Reißlänge
15. Bicarbonatlösung 0,8%ig	3	44,1
16. Auramin O (1:2000), 0,8% Bic.	0	—
17. " (1:5000), "	3	48,0
18. Chrysoidin (1:1000), "	2—3	41,1
19. " (1:2000), "	3	41,2
20. Kristallviolett (1:5000), "	0	—
21. Ungerösteter Flachs	—	25,5
22. In gewöhnlicher Warmwasserröste (sauer) geröstet, 5 Tage	—	37,8

Hier fällt besonders die hohe Festigkeit des Flachses von Versuch 17 auf, der im übrigen ebenso rasch wie 15 fertig war und ein besonders reiches Röstbakterienbild zeigte. Rösten in etwas größerem Maßstab mit ganzen Halmen (50 g Flachsstroh) zeigten genau dasselbe Bild.

⁴⁾ Die Feststellung der Röstreife des Flachses. Faserforschung 1921, Heft 3, S. 147 ff.

Im allgemeinen wurde die Beobachtung gemacht, daß die Bicarbonatrösten, und besonders die mit Farbstoffzusatz, auch am 6. Tage noch keinen üblen, sondern einen eher angenehmen, heuartigen Geruch zeigten.

Auf die Jodophilie der Bakterien (Rötlichfärbung mit Jod) wurde besonders geachtet, weil sie nach W. Henneberg⁵⁾ ein Anzeichen dafür ist, daß die Bakterien Pektin verzehren. [A. 243.]

Erreichbare Verbrennungstemperaturen.

Von J. BRONN, Charlottenburg.

(Eingeg. 28./10. 1922.)

Zu der Abhandlung des Herrn Dr. Pollitzer: „Zur Ermittlung von Verbrennungstemperaturen“ (Ang. Chem. 35, 683 [1922]) habe ich folgendes zu bemerken:

Nachdem ich in meiner ersten Veröffentlichung darauf hinwies, daß die bis jetzt in der Literatur zu findenden Angaben über Verbrennungstemperaturen viel zu hoch sind, versuchte ich auf Grund der neueren Zahlen über Wärmeleitfähigkeit der Gase die Temperaturen zu ermitteln, die bei der Verbrennung entstehen könnten. Daß die von mir errechneten Werte in der Wirklichkeit noch lange nicht erreicht werden, geht auch aus meiner Veröffentlichung ganz unzweideutig hervor. Es ist nun sehr begrüßenswert, daß nunmehr Herr Dr. Pollitzer bei der Ermittlung der in der Wirklichkeit erreichbaren Verbrennungstemperaturen auch die Dissoziation der Verbrennungsprodukte in den hohen Temperaturen zahlenmäßig berücksichtigt und eine Methode zur Errechnung derselben gezeigt hat.

Es ist jedoch zu bedenken, daß der Einfluß der Dissoziation sich nicht immer und nicht immer im vollen Maße geltend macht. Es ist z. B. bekannt, daß beim Verbrennen unter Druck der Einfluß der Dissoziation ganz aufgehoben werden kann, und es sei der Kürze halber eine diesbezügliche Stelle aus dem bekannten Buche von Le Chatelier „vom Kohlenstoff“, S. 129, hier wiedergegeben:

„... liegt z. B. die Explosions Temperatur des Nitroglycerins in der Nähe von 3000°, d. h. bei derselben Temperatur, welche im Kohlenoxyd-Sauerstoffgebläse entsteht. Aber der Druck steigt bis über 10000 Atm. Genügt nun dieser Druck, um die Dissoziation aufzuhalten, welche bei derselben Temperatur unter atmosphärischem Druck einen beträchtlichen Wert hätte? Die im vorhergehenden (Abschnitte des Buches) durchgeführte Berechnung zeigt, daß bei der Explosion des Nitroglycerins im geschlossenen Gefäße die Kohlensäuredissoziation dieselbe Größenordnung wie bei 1500° unter Atmosphärendruck besitzt, also höchstens einige Tausendstel beträgt. Ihr Einfluß auf die Wirksamkeit der Explosivstoffe ist daher ganz zu vernachlässigen.“

Soweit Le Chatelier. Nun bin ich der Ansicht, daß auch bei Verbrennungserscheinungen in freier Luft, der Einfluß der Dissoziation sich nicht immer im vollen Betrage geltend macht. Im Gegensatz zur elektrolytischen Dissoziation, die sogleich mit dem Einschalten eines geeigneten Stromes einsetzt, betrachte ich die Dissoziation der Gase als einen Vorgang, der eine gewisse Zeit beansprucht, wie es z. B. bei der Dissoziation von kohlensaurem Kalk der Fall ist. Ist dem so, so braucht man nur die Verbrennungsgeschwindigkeit so hoch zu wählen, daß sie die Dissoziationsgeschwindigkeit übersteigt, um den Einfluß der Dissoziation erheblich einzuschränken, wenn nicht gar fast zum Verschwinden zu bringen. Ich will hier nur ein Beispiel wählen: Wohl jeder, der mit Autogenarbeiten sich befaßt hat, wird die Erfahrung gemacht haben, daß die Acetylen-Sauerstoffflamme viel energischer wirkt, weil sie eben erheblich heißer ist (Le Chatelier schätzt sie sogar auf 4000°, wogegen die des Knallgasgebläses auf 3600° — aber auf die absoluten Zahlen kommt es hier weniger an —) als die Wasserstoff-Sauerstoffflamme, was aber im direkten Widerspruch zum Befunde von Dr. Pollitzer steht. Nach Pollitzer soll es sich hierbei um eine unvollständige Verbrennung infolge der ungenügenden Sauerstoffbeimischung handeln, trotzdem die Verbrennung in freier Luft vor sich geht. Dagegen führe ich die tatsächlich erzielbare höhere Temperatur, als die von Pollitzer für die vollständige Verbrennung errechnete darauf zurück, daß die Verbrennungsgeschwindigkeit in solchen Fällen bei weitem größer als die Dissoziationsgeschwindigkeit ist, so daß diese nicht voll zur Auswirkung gelangt.

Die von mir errechneten Werte geben Temperaturen an, die zu erreichen oder an die sich zu nähern, unter gewissen Umständen und Voraussetzungen möglich ist, wenn z. B. die Dissoziation auf irgendeine Weise z. B. bei Verbrennung im geschlossenen Raume (Explosion) oder bei großen Verbrennungsgeschwindigkeiten ganz oder teilweise überwunden wird. Andernfalls ist mit den von Pollitzer unter Berücksichtigung der Dissoziation errechneten Maximaltemperaturen zu rechnen. Will man jedoch auch nur an diese Temperaturen sich nähern, so muß berücksichtigt werden, daß auch die absolute Größe der Flamme oder die in der Zeiteinheit zur Verbrennung gelangende Gasmenge und, wie Hofsaß (Dissertation Karlsruhe 1913) gezeigt hat, sogar die Materialeigenschaften des Brenners auf die Flammentemperatur von Einfluß sind. [A. 250.]

Merkmale zur Beurteilung von Kalkstein, Dolomit und ähnlichen Carbonatgesteinen und Schnellanalyse derselben.

Von Ingenieur A. DESGRAZ,

Assistent am Institut f. Eisenhütten- u. Gießereiwesen d. Bergakad. Clausthal.

Mitteilung aus dem Institut.

(Eingeg. 19./10. 1922.)

Die in der Natur vorkommenden Kalksteine und kalksteinartigen Gesteine finden in der Industrie eine ausgedehnte Anwendung sowohl als Baustoffe, wie auch für metallurgische und für chemische Zwecke. Als Sedimentsgesteine enthalten sie meistens außer ihrem Hauptbestandteil, dem Calciumcarbonat, andere Verbindungen und Beimengungen, welche ihre chemischen Eigenschaften und ihre technische Verwendungsfähigkeit beeinflussen. Es ist daher wichtig für die Verwendungsweise eines Kalksteins, seinen Gehalt an Calciumcarbonat und die Menge, vielfach auch die Art seiner Verunreinigungen, welche teils aus Kieselsäure, Tonerde, Eisen- und Manganoxiden, teils aus anderen Carbonaten wie auch aus organischen Bestandteilen bestehen, zu kennen.

Vielfach begnügt man sich in der Industrie, die Menge des Calciumcarbonats festzustellen. Man bestimmt zu dem Zweck die beim Behandeln des Gesteins mit Säure sich entwickelnde Kohlensäure durch Auffangen und Messen und rechnet auf CaCO_3 um. Eine andere Methode besteht in dem Glühen der Probe bis zum konstanten Gewicht. Der entstehende Gewichtsverlust wird bestimmt und auf CaCO_3 umgerechnet.

Diese beiden einfachen Methoden genügen wohl in bestimmten Fällen, z. B. in Hüttenwerken, Zuckerfabriken, Zellstofffabriken, Zementwerken usw. als laufende Betriebskontrolle eines aus demselben Vorkommen stammenden, sich gleichmäßig bleibenden, in großen Mengen ständig gebrauchten Steines. Ich selbst habe als Stahlwerkschemiker außer der von Zeit zu Zeit ausgeführten genauen Analyse, für Kalkstein und Dolomit diese Kontrollmethode mit Erfolg angewandt.

Sie können aber, allein angewandt, namentlich bei der Beurteilung eines neuen Vorkommens, zu falschen Schlüssen führen, da ihre Ergebnisse von der Menge und der Art der Beimengungen des zu untersuchenden Gesteins abhängig sind.

Bei beiden Methoden sind die Ergebnisse abhängig von der Menge der unzerseztlichen Beimengungen.

Die nach der erstgenannten Methode bestimmte Menge der Kohlensäure ist aber nicht allein von der Menge der Beimengungen abhängig, sondern von der Art der vorhandenen Carbonate. Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat z. B. kommen als Gestein in den verschiedensten Mischungsverhältnissen vor.

Reines Calciumcarbonat (CaCO_3) enthält rund 44% CO_2 .

Reines Magnesiumcarbonat (MgCO_3) enthält rund 52,4% CO_2 .

Die mineralogisch als Bitterspat und als Gestein unter dem Namen Dolomit bekannte Verbindung dieser beiden Carbonate in molekularem Verhältnis $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ enthält 47,8% CO_2 .

Die nach der zweiten Methode bestimmte Höhe des Glühverlustes ist außerdem noch abhängig von einem häufig vorkommenden Gehalt von chemisch gebundenem Wasser (bei tonigen Gesteinen) sowie von organischen Bestandteilen, Bitumen usw., die in der Glühhitze ausgetrieben werden.

Ein verhältnismäßig hoher CO_2 -Gehalt kann also, wenn man die äußeren Merkmale des Gesteins unberücksichtigt läßt, ebenso gut dahin gedeutet werden, daß man es mit einem reinen Kalkstein wie mit einem unreinen Dolomit zu tun hat.

Ein hoher Glühverlust würde, besonders wenn eine äußere Ähnlichkeit der Gesteine vorhanden ist, ebenso gut auf einen reinen Dolomit wie auf einen bituminösen Kalkstein schließen lassen.

Es ist also wünschenswert, eine Methode zu haben, welche gestattet, derartige Verwechslungen auszuschalten, und in wenig Zeit und mit einfachen Mitteln den Grad der Reinheit eines Gesteins und seine Verwendungsfähigkeit für bestimmte technische Zwecke zu ermitteln.

Der Wert eines Kalksteins für die Herstellung von Ätzkalk z. B. wird häufig durch die Feststellung seiner Löslichkeit und Ergiebigkeit bestimmt, welche auf der Eigenschaft des Calciumoxydes beruht, unter Erwärmung, Volumvermehrung und Zerfall zu weißem Pulver, Wasser aufzunehmen.

Ein reiner, gut gebrannter Kalkstein löscht sehr leicht, ein unreiner oder ein totgebrannter Kalkstein dagegen schwer und langsam, häufig nur nach Verwendung von heißem Wasser.

Die Feststellung der Löslichkeit gibt in Verbindung mit der Bestimmung des Glühverlustes eine einfache, aber sichere empirische Methode, den Wert eines Kalksteines zu ermitteln.

Man nimmt eine gute Durchschnittsprobe des Gesteins in etwa nußgroßen Stücken, die man wiegt und in der Muffel oder einem sonst geeigneten Ofen bei 930–950° C glüht. Man wiegt, bis das Gewicht konstant ist, übergießt sie vorsichtig und tropfenweise mit Wasser und beobachtet das Eintreten und den Verlauf des Lösens, sowie die Farbe des gelöschten Pulvers.

Die Ergebnisse dieser Probe und das Verhalten der verschiedenen Kalksteinarten können nach folgendem Schema bewertet werden.

⁵⁾ Centralbl. f. Bakteriologie 55, 242 u. insbes. 244 [1922].