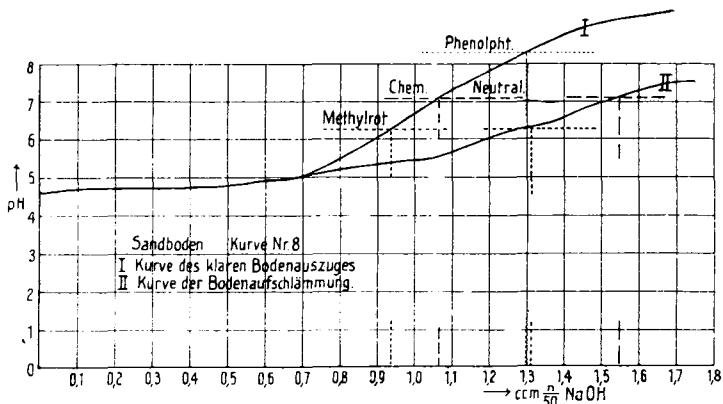
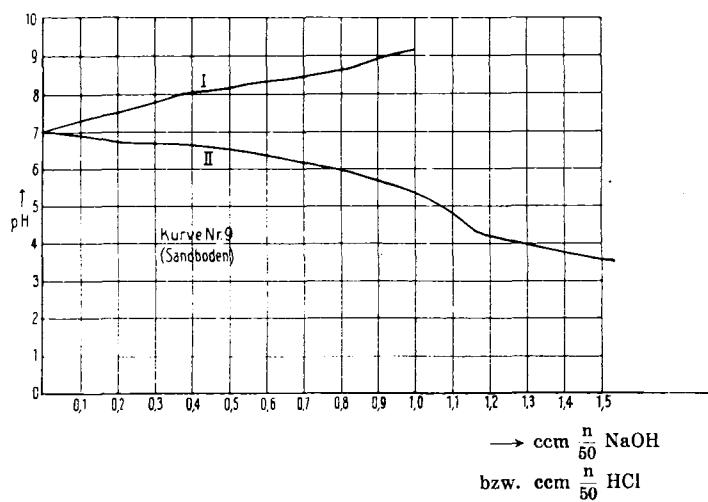


tionskurven der Bodenlösung und der Bodenaufschämmung verhalten sich jedoch verschieden; wie ja anzunehmen, ist der Säure- oder Laugeverbrauch beim letzteren Fall größer; die pH-Veränderung wird demnach auch eine andere sein. An einem Beispiel aus Kurve Nr. 8 soll dies gezeigt werden: Eine Ausschüttung von Nür-



berger Sand wurde als klare Lösung und dann als Bodenaufschämmung gemessen. Bis zu  $pH\ 5,0$  ( $0,7\text{ ccm}\ Laugenverbrauch$ ) sind die Kurven identisch; alsdann erfolgt die Trennung, was auf den größeren Laugeverbrauch bei der Aufschämmung zurückzuführen ist. Für manche Zwecke ist es erwünscht, das Verhalten der Bodensuspension bei elektrometrischem Titrieren kennenzulernen; so beim Berechnen von Kalk- oder Säuremengen bei Ab-



I. Bodensuspension elekt. titr. mit  $\frac{n}{50}\text{ NaOH}$ .

II. " " " " "  $\frac{n}{50}\text{ HCl}$ .

stufungsvegetationsversuchen (s. Kurve Nr. 9). Aus den beiden Kurven läßt sich die erforderliche Säure- oder Kalkmenge berechnen, um den Boden auf eine gewünschte Reaktion zu bringen. Ferner kann man mit Hilfe der elektrometrischen Titration das Verhalten der Bakterien zur Bodenpufferung, die aus den Titrationskurven zu ersehen ist, studieren und wertvolle Aufschlüsse dadurch bekommen. Darüber werden wir demnächst noch ausführlicher berichten.

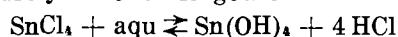
Die elektrometrische Titration kann sicher bei weiterem Ausbau und vielseitiger Anwendung auf diesem Forschungsgebiet noch manche aufklärende Dienste leisten. [A. 226.]

## Physikalisch-chemische Beiträge zur Theorie der Beizvorgänge. II.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Farben- und Textilchemie in Rostock am 13. Juni 1924

von Priv.-Doz. Dr.-Ing. EGON ELÖD, Karlsruhe i. Baden.  
(Eingeg. 20./10. 1924.)

Der Verfasser hat vor einiger Zeit<sup>1)</sup> zeigen können, daß die Vorgänge bei der Zinnbeschwerung der Maulbeerseide mit den bisher bekanntgewordenen Theorien nicht in Einklang gebracht werden können. Wie dort<sup>2)</sup> ausgeführt wurde, wirkt die in der Zinntetrachloridlösung hydrolytisch frei werdende Salzsäure chemisch abbauend auf die Seidensubstanz ein. Infolge dieser Wirkung wird ein Teil der Salzsäure von der Seidensubstanz für diese Abbauwirkung gebunden — es bilden sich die entsprechenden salzsäuren Salze der Aminokörper — und das hydrolytische Gleichgewicht:



in der Chlorzinnlösung wird innerhalb der Seidenfaser zugunsten der Zinnsäure verschoben. Ein Teil der Zinnsäure scheidet sich als Folge dieses Vorganges, der weitere, größere Teil im „Waschprozeß“ durch die dort erfolgende weitere Verschiebung des hydrolytischen Gleichgewichts in der Seidenfaser aus.

Daß sich die Salzsäure und die Seidensubstanz bei diesem Vorgange chemisch betätigen, konnte von den Autoren, welche nur die Abnahme des acidimetrischen Titers der auf die tierischen Faserstoffe einwirkenden Säuren verfolgt haben, nicht gefunden werden (vgl. w. u.). Die Vorgänge wurden stets nur als eine Adsorption oder Sorption der Säure durch die Seide, Wolle usw. angesprochen<sup>3)</sup>.

Wie gezeigt werden konnte, nimmt die Menge der Eiweißstoffabprodukte in der Salzsäurelösung (Konz.:  $0,5\text{--}3\text{ n}$ ) während ihrer Einwirkung auf völlig serizinfreie Fibroinsubstanz mit steigender Temperatur, Einwirkungsdauer und Konzentration der Säure deutlich parallel zu; ferner ist die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit der Säurelösung während der Einwirkung auf die Fibroinsubstanz beträchtlich größer als die Abnahme des Säuretiters — die salzsäuren Salze der Aminokörper lassen sich, da sie selbst auch hydrolytisch gespalten werden, so wie frei Säuren titrieren. — Aus diesen Gründen wird man die Einwirkung der Salzsäure auf die Seidenfaser als eine chemische ansprechen müssen (vgl. ausführliche Darstellung l. c.).

Es ist klar, daß diese kurz geschilderte, abbauende Wirkung der Salzsäure eine Beeinträchtigung der mechanisch wertvollen Eigenschaften, wie Reißfestigkeit, Dehnbarkeit usw. der Seide zur Folge haben muß. In der Tat konnte durch umfangreiche Versuche festgestellt werden, daß die Reißfestigkeit usw. der Seidenfaser durch die Salzsäurewirkung (auch in den obigen Verdünnungen) deutlich abnehmen. Diese Säurewirkung kann bei längerer Einwirkungsdauer, erhöhter Temperatur oder Konzentration der Säuren direkt das sogenannte „Morschwerden“ der Seide verursachen. Ähnlich wirken auch die übrigen „starken“ Säuren. Der nicht völlig homogene Bau der Seidenfaser wird zweifellos lokal bevorzugte Schädigungen begünstigen.

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 35, 311 [1922], u. Kolloidchem. Beih. XIX, S. 298 ff. [1924].

<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> Walker u. Appleyard, J. of the Chem. Soc. 69, 1334 [1898]; v. Georgievics, M. 1911, 655; 1912, 45; 1913, 75; Fürstenhagen u. Appleyard, J. soc. Dy. col. 1888, 104.

Abgesehen von der oft unzweckmäßigen Wahl der Art und Konzentration der „Aviviersäuren“, die in der Faser bleiben und dauernd nachwirken können, sowie dem im technischen Betriebe niemals genügend weitgehend erfolgenden Auswaschen der Säuren oder der Alkalien aus der Seidenfaser wird stets auch unter normalen Bedingungen bei der üblichen Beschwerung der Seide unter Verwendung von Zinntetrachloridlösungen eine Schwächung der Faser aus den obenangeführten Gründen eintreten. Diese Tatsache konnte zunächst an sorgfältig ausgeführten Laboratoriumsversuchen, also unter bedeutend günstigeren Arbeitsbedingungen als dies im technischen Betriebe möglich ist, an der gemessenen beträchtlichen Abnahme der Reißfestigkeit usw. der beschwerten Seide im Vergleich mit der unbeschwerten mit Sicherheit nachgewiesen werden; im technischen Betriebe ist diese Abnahme der Reißfestigkeit, wie unsere Messungen zeigten, noch beträchtlich größer.

Um die geschilderte schädliche Wirkung der Salzsäure oder im allgemeinen der „starken“ Säuren aus dem Seidenbeschwerungsvorgang auszuschalten, haben wir versucht, Zinnsalze organischer oder „schwacher“ Säuren an Stelle des Stannichlorids zu verwenden.

Geeignete Zinnsalze organischer Säuren sind aber in der Literatur bisher nicht bekanntgeworden. Die zugänglichen basischen Salze hydrolysierten bereits in den Lösungen, die zum Tränken der Seidenfaser verwendet werden und verursachen Trübungen in der Seide.

Im Laufe dieser Arbeiten ist es uns gelungen, bisher nicht bekannte Kompleksalze des Zinns mit organischen Säuren darzustellen<sup>4)</sup>.

So kann z. B. durch doppelte Umsatzreaktion in ameisensaurer Lösung nach folgender Gleichung:  $6 \text{NaHCO}_3 + \text{SnCl}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{HCO}_3)_4]_5 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{NaCl}$ , ein komplexes Alkalizinnformiat erhalten werden, welches für den vorliegenden Zweck gut geeignet war. Wird dieses Kompleksalz innerhalb der Seidenfaser selbst dargestellt, so kann man die als schädlich erkannte Salzsäure in Form von Chlornatrium binden und so der weiteren Einwirkung auf die Seidensubstanz entziehen. Zu diesem Zwecke wird die Seidenfaser mit einer ameisen-sauren Natriumformiatlösung getränkt, vom Überschuß durch Abschleudern befreit und dann mit der Stannichloridlösung getränkt. Das so in der Faser gebildete Alkalizinnformiat scheidet leicht im Waschprozeß durch Hydrolyse die Zinnsäure innerhalb der Faser aus. Die hydrolytisch freigesetzte Ameisensäure ist, wie festgestellt wurde, ohne Einfluß auf die Festigkeit der Seidenfaser. Die so behandelte Seide besaß stets den zu erreichenden hohen Glanz und Griff.

Man hat schon früher versucht, die bereits beschwerte Seide durch eine nachträgliche Behandlung, z. B. mit Ammoniumformiat u. ä., vor dem „Morschwerden“ zu schützen. Derartige nachträgliche Schutzbehandlungen setzen aber erst viel zu spät ein, denn die Seide wird bereits im Verlaufe des üblichen Beschwerungsvorganges selbst geschädigt. Nach der geschilderten Arbeitsweise kann dagegen die Salzsäure im Beschwerungsvorgange selbst nicht zur Wirkung kommen, so daß dadurch diese Fehlerquelle somit ausgeschaltet ist.

Der Seidenbeschwerung weitgehend analog verlaufen auch die übrigen mineralischen Beizvorgänge in tierischen Faserstoffen, so z. B. die Aluminiumbeizung der Schafwolle oder die Einbadchromgerbung tierischer Hämte u. a. Nur die Arbeitsbedingungen sind aus Gründen der Zweckmäßigkeit verschieden.

Auch die Aluminiumsalze sind hydrolytisch gespalten in den Beizlösungen. Im Verlaufe ihrer Einwirkung auf die Wolle wird die hydrolytisch freigesetzte Säure chemisch auf die Wolle einwirken. Daß eine chemische Einwirkung und keine alleinige Adsorption erfolgt, kann in diesem Falle ebenso wie bei der Seide aus dem Vergleich der Messungsergebnisse nachgewiesen werden, welche erhalten werden, wenn die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit der Säurelösungen während ihrer Einwirkung auf die Wolle, die Abnahme des Säuretiters und die Mengen der in Lösung gegangenen abgebauten Eiweißstoffe bestimmt werden. Die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit wird durch das Auftreten von langsam wandernden Polypeptidkationen an Stelle der mit großer Geschwindigkeit wandernden Wasserstoffionen hervorgerufen. Durch Titration können diese Polypeptidkationen nicht erfaßt werden, da sie sich wie freie Säuren titrieren lassen.

Die Bestimmung der in Lösung gegangenen Mengen der Abbauprodukte kann nicht direkt wie in vielen Fällen bei der Seide erfolgen. Infolge des beträchtlich größeren Querschnitts der Wollfaser und der Teilchengröße der Abbauprodukte ist die Diffusion der letzteren aus der Faser gehemmt. Wird aber die der Säurewirkung bereits ausgesetzte Wolle mit verdünnten Laugen behandelt, so können die erwähnten hochmolekularen Abbauprodukte durch eine Art Peptisationswirkung in Lösung gehen. Die Konzentration der Laugen muß so gewählt werden, daß sie für sich allein nur geringe Mengen der unbehandelten Wolle in Lösung bringt<sup>5)</sup>.

Durch die Bindung der namentlich bei erhöhter Temperatur und somit gesteigerter Hydrolyse in Freiheit gesetzten Säure durch die Wolle wird in der Aluminiumbeizlösung das hydrolytische Gleichgewicht zugunsten der Aluminiumhydroxydabscheidung innerhalb der Faser verschoben. Im Gegensatz zu der Seidenbeschwerung wird aber in diesem Falle die Einlagerung der gesamten Menge des Aluminiumhydroxyds in der Wolle bei der üblichen Aluminiumbeizung nur auf Kosten des gleichzeitigen Wollsubstanzabbaues erfolgen können. Die Menge des Aluminiumhydroxyds wird also nach dieser Auffassung dem Maße dieser Säurebindung entsprechen.

Würde eine Adsorption der Säure die Menge des in der Faser abgeschiedenen Aluminiumhydroxyds bestimmen, so müßte, da der Temperaturkoeffizient der Adsorption negativ ist, bei höherer Temperatur, gleiche Versuchsdauer, Konzentration usw. vorausgesetzt, die Menge des in der Faser ausgeschiedenen Aluminiumhydroxyds abnehmen. Da aber letztere für quantitative Bestimmungen zu gering ist, haben wir, um diesen Nachweis führen zu können, einen dem eigentlichen Zwecke der Aluminiumbeizung entsprechenden Weg gewählt: die Farbnuancen der mit Aluminium gebeizten Wolle beim Ausfärbeln z. B. mit Alizarinrot S. (B. A. S. F.) sind so deutlich und reproduzierbar abhängig von der Menge des Aluminiumhydroxyds in der Wolle, daß sie uns gewissermaßen als colorimetrischer Indicator für die Feststellung der Menge des Aluminiumhydroxyds dienen können.

Die durchgeföhrten Untersuchungen der Aluminiumbeizung bei verschiedenen Temperaturen (18, 50 und 100°) zeigten, daß die erzielten Farbnuancen, also der Verlauf der Vorgänge, den Erwartungen, die man im Falle einer chemischen Reaktion und nicht einer Adsorption voraussehen kann, restlos entsprachen: bei höherer Temperatur (100°), bei der die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion des Faserstoffabbaues und so der

<sup>4)</sup> Dissertation F. Kolbach, Karlsruhe 1921.

<sup>5)</sup> Vgl. Kolloidchem. Beih. XIX, S. 298 ff.

Säurebindung zweifellos größer ist, erhält man die gleiche Aluminiumhydroxydabscheidung in kürzerer Zeit als bei tieferen Temperaturen, oder bei gleicher Zeitspanne der Einwirkung ist die Menge des Aluminiumhydroxyds bei höheren Temperaturen größer. Die reine Adsorptionswirkung würde im Gegensatz hierzu eine geringere Aufnahme bedingen.

Bei gewöhnlicher Temperatur (18°) müßte bei einem Adsorptionsvorgange eine Einwirkungszeit von allerhöchstens einer bis einigen Stunden genügen, um das Adsorptionsgleichgewicht zu erreichen. Unsere Versuche zeigten aber, daß bei dieser Temperatur (18°) erst nach mehreren Tagen (8—14) die bei 100° in 1—1,5 Stunden erzielten Effekte erreicht werden können, entsprechend der bei diesen Temperaturen wesentlich geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten des Eiweißstoffabbaues. Ein die Aluminiumhydroxydabscheidung begleitender Abbau der Wollsubstanz konnte bei allen Versuchen stets mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Daß die Erscheinungen keinesfalls von dem Zustand der Aluminiumbeizlösungen, also etwa von dem Grade ihrer Hydrolyse abhängig sind, konnte dadurch bewiesen werden, daß Aluminiumbeizlösungen, welche etwa 8 bis 14 Tage vor den Versuchen bereits hergestellt waren und erst nach Ablauf dieser Zeit zur Einwirkung auf die Wolle gebracht worden sind, mit den geschilderten völlig identische Erscheinungen zeigten.

Aus dem Angeführten geht somit hervor, daß die Aluminiumhydroxydabscheidung in der Wolle im Beizprozeß bei der üblichen Ausführungsform nur auf Kosten des gleichzeitigen Wollsubstanzabbaues erfolgen kann. Dies ist jedoch nicht mit dem Wesen des Beizvorganges verknüpft, sondern nur eine unerwünschte Begleiterscheinung, die durch die Wahl der Ausführungsform bedingt ist. Bei Verwendung von leichter hydrolysierenden Aluminiumverbindungen für die Beizzwecke kann auch ohne aktive chemische Beteiligung der Wolle eine Abscheidung des Aluminiumhydroxyds in der Wolle und dadurch ein Beizeffekt erzielt werden. Einen solchen Fall haben wir z. B. bei der Verwendung von Aluminiumformiat als Beizsalz vor uns. Oder bei Verwendung von Natriumbiformiat als Zusatz statt des sonst verwendeten Weinsteines. Wie bekannt, bildet der Weinstein mit Aluminium sehr stabile Komplexverbindungen, deren Lösungen selbst mit Ammoniak versetzt kein Aluminiumhydroxyd ausscheiden. Erst durch Abfangen der Säure durch die Wollsubstanz infolge der abbauenden Wirkung der Säure auf die Wolle in der Siedehitze kann die Aluminiumhydroxydabscheidung in der Wolle erfolgen. Im Gegensatz hierzu ist das intermediär sich bildende Aluminiumformiat, bei Verwendung von Natriumbiformiat als Zusatz zu der Aluminiumbeize, sehr leicht hydrolytisch spaltbar und kann ohne Beeinträchtigung der Wolle das Aluminiumhydroxyd in der Wolle abscheiden.

[A. 239.]

## Neue Farbstoffe und Musterkarten<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr. PAUL KRAIS.

Mitteilung aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden.

(Eingeg. 28./11. 1924.)

Die Farbtönleitern von W. Ostwald sind in zweiter Auflage im Verlag Unesma G. m. b. H. in Leipzig erschienen. Sie unterscheiden sich von denen der ersten Auflage dadurch, daß sie in Aufstrichen hergestellt sind, während die der ersten Auflage Papier-

färbungen waren. Die Handlichkeit ist dadurch erhöht, daß die Töne in Doppelreihen zusammengestellt sind.

### Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin<sup>2)</sup>.

Solaminguar GL und BL schließen sich der älteren NL-Marke an und sind vorzüglich lichtechte und gut egalisierende Baumwolldirektfarbstoffe, deren gute Bügel-, Lager-, Säure- und Alkaliechtheit hervorgehoben wird, und die außerdem für Ätzdruck verwendbar sind.

Solaminguar G und B gehören ebenfalls zu dieser Gruppe lichtechter Baumwolffarbstoffe.

Cotonerol A extra und AV extra sind neue tief-schwarze Baumwolffarbstoffe, die durch Nachbehandlung mit Formaldehyd wasch- und walkecht werden. Sie sind besonders für Nähgarne geeignet, ferner für Trikotagen und Strumpfwaren. Mit Rongalit C sind sie weiß ätzbar.

Schweibrillantblau CL 2 R ist ein klare, rötlichblaue Töne gebender neuer Schwefelfarbstoff.

Metachrom-Brillantblau 8 RL ist ein neuer Chromfarbstoff von besonders guter Lichtechtheit.

### Badische Anilin- & Soda-fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Indanthren goldorange 3 G i. Tg. u. i. Plv. ist ein neuer, gelbstichige Orangetöne von großer Schönheit gebender Küpenfarbstoff.

Indanthrenrot GG i. Tg. ist ebenfalls ein neuer Küpenfarbstoff, der für Baumwolldruck in einer besonderen Marke „Teig fein“ geliefert wird und hauptsächlich als Kombinationsfarbstoff Verwendung finden soll, besonders für Braun- oder Grautöne.

### Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M.

Hydronreinblau FK i. Tg. ist ein sehr klarer neuer Küpenfarbstoff für Baumwolle, der in zwei Musterkarten, auf Garn und Stück, vorgeführt wird, auf Garn auch in Mischungen mit Hydronviolett R und mit Hydron-gelb NF.

Hydronfarben auf Leinenstoff, eine Musterkarte, auf welcher 15 Hydronfarbstoffe in 48 Mischfärbungen gezeigt werden.

Wasch- und lichtechte Färbungen für Sporttrikots, 48 Färbungen, mit Hydron- und Immedialfarbstoffen hergestellt.

Ton-in Tonfärbungen auf Kunstseide und Baumwolle für Trikotwaren, 48 sehr gut gelungene Färbungen mit Diamin- und Immedialfarbstoffen.

Radiogrün C ist ein neuer saurer Wollfarbstoff für dunkelgrüne Töne von guter Licht-, Wasch- und Schweißechtheit. Die Echtheitseigenschaften sind nach den von der „Echtheitskommission“ des Vereins deutscher Chemiker aufgestellten Normen angegeben, was die Beurteilung wesentlich erleichtert. Die Verwendungsarten sind durch acht Muster veranschaulicht.

Zweifarbeneffekte auf Wollstoff mit Vistra, 14 Muster, teils im Ein-, teils im Zweibadverfahren hergestellt mit Diamin- und Wollfarbstoffen.

Halbwollene Effektgarne, 48 einfarbige Muster in besonders satten Tönen, von denen die helleren in direkter, die dunkleren in entwickelter Färbung hergestellt sind.

Färbungen für Wirkwaren aus Halbwolle, Baumwolle und Wolle mit natürlicher und künstlicher Seide, 64 teils buntweiße, teils einfarbige Muster nebst allen nötigen Vorschriften.

Kleines Handbuch der Färberei, IV. Druckerei, 2., erweiterte Aufl. 1924. Auf 413 Seiten

<sup>1)</sup> Letzter Bericht: Z. ang. Ch. 37, 303 [1924].

<sup>2)</sup> Vgl. auch unten: Verkaufsgesellschaft Agfa-Griesheim.