

Sauerstoffs aus dem Wasser durch Zusatz von Natriumsulfat, das hierbei zu Sulfat oxydiert wird. Bei dem stets schwankenden Gehalt des Speisewassers an Sauerstoff ist aber die Dosierung des Zusatzes schwer durchzuführen, auch vermehren solche Zusätze den Gehalt an im Kesselspeisewasser unerwünschten gelösten Salzen, was zum mindesten beim Großkesselbetrieb nicht angängig erscheint.

[A. 265.]

Studien über Beiz- und Färbevorgänge. V

von E. Elöd, L. Teichmann und E. Pieper, Karlsruhe.

Vortrag in der Fachgruppe für Farben- und Textilchemie auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Kiel.

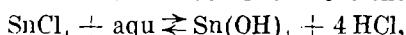
(Eingeg. 8. Okt. 1926.)

Das Studium der Beiz-, Färbe- und Gerbvorgänge ist in letzter Zeit von verschiedenen Autoren eifrig betrieben worden. Das Bestreben, hierbei auf leichtzugängliche und wohldefinierbare Modellversuche zurückzugreifen, ist ebenso berechtigt, wie die experimentelle Verfolgung der genannten Vorgänge bei solchen Stoffen, welche wie die Naturseidenfaser in physikalischer bzw. mechanischer Beziehung weitgehend, in der Frage des chemischen Aufbaues genügend definiert sind.

Ohne Zweifel muß man nach den vielen recht spekulativ anmutenden Anwendungen jeder neuen, jeweils aktuellen Theorie heute bestrebt sein, neben den präparativ und rein analytisch erreichbaren Ergebnissen auch diejenigen der physikalisch-chemischen, phasentheoretischen, röntgenographischen usw. Forschung mit den Vorgängen in Einklang zu bringen. Die Erforschung der Zinnbeschwerung der Naturseide ist, abgesehen von ihrer technischen und wirtschaftlichen Wichtigkeit, wegen ihren vielfach analogen Beziehungen zu der Mineralgerbung von Interesse¹⁾.

Der eine von uns²⁾ hat vor einiger Zeit auf Grund von Experimentaluntersuchungen den Verlauf der Zinnbeschwerung der Naturseide folgenderweise geschildert:

Die zur Beschwerung verwendete Zinn-tetrachloridlösung befindet sich in einem hydrolytischen Gleichgewicht, deren Bruttoformel durch die Gleichung



wiedergegeben werden kann. Die hydrolytisch freigesetzte Salzsäure wirkt chemisch auf die Proteine der Seide ein unter Bildung von Proteinchloriden, die dann zum Teil wieder hydrolytisch gespalten werden.

Im Verlaufe dieser Vorgänge binden die Proteine Säure und verschieben dadurch das obige hydrolytische Gleichgewicht der Zinn-tetrachloridlösung zugunsten der Bildung von basischen Spaltungsprodukten kolloider Natur, deren Endprodukt in der Zinnsäure vor uns liegt. Diese so innerhalb der Faser gebildeten kolloiden Spaltungsprodukte des Zinn-tetrachlorids können infolge ihrer TeilchengröÙe nicht mehr aus der Seidenfaser in die Lösung hinausdiffundieren und lagern sich rein mechanisch innerhalb der Seidenfaser ab. Der weitaus größte Teil der Zinnsäure wird erst im Verlaufe des sogenannten Waschprozesses durch Einwirkung von viel Wasser auf die mit den Zinnsalzen getränkten Faser und durch die hierdurch bewirkte weitere Hydrolyse der Zinnverbindungen innerhalb der Faser zur Ausscheidung kommen. Daß die Seidensubstanz bei diesen geschilderten Vorgängen — bzw. nach der Phosphat- sowie Tonerde- und Silicatbehandlung — in der Haupt-

sache nur sozusagen als Träger dieser Vorgänge eine Rolle spielt, konnten in jüngster Zeit R. O. Herzog und H. W. Gonell³⁾ auf röntgenographischem Wege bestätigen.

Ob nun die Zinnsäure selbst eine, wenn auch nur labile Verbindung mit den Proteinen bildet und erst bei der nachträglichen Behandlung der Seide mit der Natriumphosphatlösung freiemacht bzw. durch Wechselwirkung mit dieser Lösung in Zinnphosphate umgesetzt wird, ist noch nicht untersucht worden und geht auch aus den röntgenographischen Untersuchungen von Herzog und Gonell nicht hervor. Wir selbst haben röntgenographische Arbeiten in dieser Richtung in Gang⁴⁾ gebracht.

Die sichere Entscheidung dieser Frage, also der Ursache der unauswaschbaren Fixierung der Metallhydroxyde innerhalb tierischer Faserstoffe, dürfte von prinzipieller Bedeutung auch für andere analoge Fragen der Beiz- und auch der Gerbevorgänge sein und ist gerade beim Studium des Beschwerungsvorganges der Naturseide gut zugänglich.

Auf Grund der Herzog'schen Röntgenogramme kann angenommen werden, daß die Kristallitsubstanz der Seide⁵⁾ gegen chemische Einwirkungen wahrscheinlich weniger empfindlich ist, und daß die vorhin erwähnte und experimentell bewiesene Bindung der Säure und der teilweise Abbau der Seidensubstanz⁶⁾ durch die Säurewirkung im Verlaufe des Beschwerungsvorganges wahrscheinlich in der sogenannten Intramizellarsubstanz vor sich gehen.

Für jede Seidensorte ist die Lage des isoelektrischen Punktes charakteristisch, ebenso wie für die einzelnen Wollsorten⁷⁾. Der isoelektrische Punkt der Seide wird bei dem chemisch zweifellos recht komplizierten Aufbau der Seidensubstanz durch den Durchschnittswert der isoelektrischen Punkte der einzelnen, die Seidensubstanz aufbauenden Proteine gegeben sein. Eine von uns untersuchte Japan-Trame ergab nach dem Entbasten und sorgfältigen langen Auswaschen mit Leitfähigkeitswasser einen Wert für den isoelektrischen Punkt von $p_H = 5,1$.

Wird nun eine derartige Seide technisch oder im Laboratorium mit Zinnphosphatsilicat in normaler Weise beschwert, so ergeben sowohl die technischen wie die Laboratoriumsprodukte denselben Wert für den isoelektrischen Punkt von $p_H = 4,1$. Mit anderen Worten zeigt diese Zahl, daß im Verlaufe der Beschwerung die stärker basischen Proteinsubstanzen verändert wurden.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß der isoelektrische Punkt der unbeschwarteten Seide sich im gleichen Sinne und in gleicher Größenordnung auch bei der alleinigen abwechselnden Behandlung mit Salzsäure und Natronlauge in Konzentrationen, die den technischen Gebrauchsbadern äquipotentiell sind, verschiebt, also auch bei Abwesenheit von Zinnverbindungen.

Es muß hierbei in Betracht gezogen werden, daß im technischen Betriebe die Einzeloperationen längere Zeit beanspruchen; auch die Zeitspanne zwischen den Einzeloperationen ist schwankend. Infolgedessen können die chemischen Vorgänge mit der Seidensubstanz (Salzbildung und Abbau; die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktionen scheint nicht groß zu sein) in verschiedenem

¹⁾ Hierüber a. a. O.

²⁾ E. Elöd, Kolloidchem. Beihefe 9, 298 ff. [1924].

³⁾ E. Elöd, Vortrag in Nürnberg, Z. ang. Ch. 38, 837 u.

1112 [1925].

mehr oder minder weitgehendem Maße, je nach den Betriebsverhältnissen erfolgen. Bei absichtlicher Verlängerung der Einzeloperationen und der Zeitdauer zwischen diesen vermindert sich der isoelektrische Punkt der Seide nach unseren Beobachtungen auf $pH = 4,1$.

In den Lösungen konnten stets die Abbauprodukte der Seidensubstanz nachgewiesen werden. Selbstredend waren die Seiden vorher stets völlig entbastet, repassiert und so quantitativ von dem löslichen Serizin befreit. Es ist höchstwahrscheinlich, daß hierbei in der Hauptsache nur die Intramizellarsubstanz in Mitleidenschaft gezogen wird, während die Kristallitsubstanz als weniger empfindlich unverändert bleibt. Alle diese geschilderten Versuche lehnen sich streng an die Verhältnisse der technischen Durchführung der Seidenbeschwerung mit wässrigen Zinntetrachloridlösungen an.

Fichter und Müller⁸⁾ haben vor längerer Zeit die Seidenbeschwerung mit Zinntetrachlorid in wasserfreiem Medium studiert, um jede Komplikation durch Hydrolyse zu vermeiden, obzwar nach der vorhin erörterten Ansicht die Hydrolyse für die Zinnschwerung wesentlich ist. Fichter und seine Mitarbeiter stellten sich die Frage, warum gerade das Zinntetrachlorid bzw. das Titan-tetrachlorid und einige andere Stoffe sich für die Seidenbeschwerung eignen, andere aber nicht. Sie kamen bei Vermeidung von wässrigen Medien zu der Auffassung, daß sich Molekülverbindungen (z. B. direkt aus dem Zinntetrachlorid und der Seidensubstanz) bilden und nehmen an, daß in diesen Molekülverbindungen die hydrolytische Spaltung z. B. des gebundenen Zinntetrachlorids leichter vor sich geht als im freien Zustand.

In den Experimentalarbeiten des einen von uns⁹⁾ konnten die Ergebnisse von Fichter nicht bestätigt werden. Nur wenn beim Auswringen der mit benzolischer Zinntetrachloridlösung getränkten Seide die Luftfeuchtigkeit zur Einwirkung kam, war eine „Beschwerung“ eingetreten, aber nicht aus dem von Fichter angeführten Grund, da beim Arbeiten unter absolutem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit keine Zinnaufnahme erfolgt, sondern als Folge der Unlöslichkeit des sich bildenden Zinntetrachlorid-Pentahydrats im Waschbenzol¹⁰⁾.

Trotz der Einwände des einen von uns hat Fichter das Problem erneut mit Reichart¹¹⁾ bearbeitet. Reichart konnte die von Müller erhaltenen Werte nicht reproduzieren, er bekommt wesentlich geringere Zinntetrachloridaufnahmen. Er konnte auch nach der von uns befolgten Arbeitsweise zeigen, daß die Zinnaufnahmen nunmehr verschwindend klein waren. Selbst diese geringen Aufnahmen kommen daher, daß die letzten Spuren der durch Faserstoffe absorbierten Feuchtigkeit nur äußerst schwer zu entfernen sind. Ebenso hartnäckig haften auch andere adsorbierten Flüssigkeiten, so Benzol, Toluol u. a., worauf wir gleich zurückkommen.

Nun nehmen Fichter und Reichart an, daß bei unseren Versuchen größere Mengen des Wasch-

benzols verwendet wurden, als bei ihren eigenen, und daß somit die ohnehin labilen Verbindungen zwischen Zinntetrachlorid und der Seidensubstanz wieder aufgehoben wurden. Hierzu muß folgendes gesagt werden: Aus der Phasenlehre ist es bekannt, daß die Existenz derartiger Molekülverbindungen bei konstanter Temperatur von der Konzentration der Komponenten abhängig ist. In einem bestimmten Konzentrationsintervall wird auch eine labile Verbindung existenzfähig sein. Um solche Konzentrationsgebiete aufzusuchen, wurden unsere Versuche mit Zinntetrachloridlösungen in Benzol bzw. Toluol (wie bei Fichter) unter Variation der Konzentration des Zinntetrachlorids von 20—80% bei Temperaturen von 20—100° ausgeführt. Eine nennenswerte Zinntetrachloridaufnahme konnte jedoch nicht konstatiiert werden. Versuche bei erhöhter Temperatur, über 100—160° führten (wie bei Fichter) zwar zur Aufnahme von Zinntetrachlorid, aber solche Versuche haben für die Aufklärung der Prinzipien der Seidenbeschwerung wenig Wert. Die Seidensubstanz erleidet bei solchen Versuchen derart schwere Veränderungen, daß man kaum mehr von „Seide“ sprechen kann. So sinkt z. B. die Reißfestigkeit der Seide auf einen geringen Bruchteil des ursprünglichen Wertes, die Seide wird morsch.

Sollte die von Fichter angenommene Molekülverbindung derart labil sein, daß sie beim nachträglichen Waschen mit Benzol wieder zerfällt (worauf der eine von uns schon seiner Zeit hingewiesen hat), so ist eine derartige Arbeitsweise, wie sie Fichter gewählt hat, überhaupt nicht beweiskräftig. Denn wenn man, wie es einzig richtig ist, und auch von Fichter befolgt wird, bis zum Verschwinden der Cl⁻-Reaktion in Waschbenzol auswäschte, dann ist die obenerwähnte Stabilitätsgrenze der Konzentration, innerhalb welcher die hypothetische Molekülverbindung existenzfähig ist, ohnehin schon überschritten, so daß dann das Ergebnis durch die Menge des Waschbenzols doch nicht mehr beeinflußt werden kann.

Aus der Gewichtszunahme der Seide nach der Zinntetrachloridbehandlung (nach Fichter) kann man die Form, in welcher das Zinntetrachlorid von der Faser festgehalten ist, nicht errechnen (also ob als SnCl₄ oder als SnCl₄ · 5 aqua vorhanden), da auch die unbeschwerete Seide bereits durch Behandlung mit reinem Benzol oder Toluol eine Gewichtszunahme erfährt, die bei der üblichen analytischen Trocknung bei erhöhter Temperatur nicht völlig aufgehoben werden kann (auch dies ist von den genannten Forschern nicht berücksichtigt worden).

Deutlich spricht gegen die Fichtersche Hypothese folgendes: Die „Beschwerungen“ nach Fichter sind nicht nur ausschließlich oberflächlich — sogar im Innern der Strängchen ist eine geringere Sn-Aufnahme zu konstatieren, als an den mehr nach außen liegenden Fasern —, sondern auch äußerst unregelmäßig auf den Fasern verteilt. Diese Ungleichmäßigkeit der Zinnaufnahmen kann recht instruktiv sichtbar gemacht werden, indem man z. B. das aufgenommene Zinn mit Selenwasserstoff zu Zinndiselenid umsetzt, oder die Seiden anfärbt. Die ungleiche Verteilung des Zinns wird hierbei besonders deutlich direkt sichtbar. Es ist uns sogar gelungen, mikrophotographisch die ungleichmäßige und kristalline Abscheidung des Pentahydrates beim Arbeiten nach Fichter zu fassen.

Man kann auch diese „Beschwerungen“ wieder leicht mit Wasser wegwaschen. Sie sitzen nur ober-

⁸⁾ Färber-Ztg. 26, S. 254 ff. u. 276 ff. [1915].

⁹⁾ Elöd, loc. cit.

¹⁰⁾ In verschiedenen Referaten über diesen Gegenstand wurde irrtümlich angeführt, daß nach Elöd sich das Pentahydrat des Zinntetrachlorids mit der Seide „verbindet“. Hiervon kann keine Rede sein (vgl. auch weiter unten). Es findet nur eine rein mechanische, oberflächliche Anlagerung statt.

¹¹⁾ Helv. chim. acta 7, 1078 [1924] sowie Reichart, Dissert. Basel 1924.

flächlich an der Faser. Von einer Beschwerung im technischen Sinne kann also hier nicht gesprochen werden.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Beschwerungen mit Titanetrachlorid, die dann z. B. durch Behandlung mit Oxydationsmitteln sichtbar gemacht, dieselben Erscheinungen ergeben wie oben.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß stabile Verbindungen sich nicht bilden und daß exakte Beweise dafür, daß sich eventuell labile Zwischenverbindungen bilden, durch die Arbeiten von Fichter bisher nicht gebracht wurden.

Ähnlich liegt die Frage auch bei den anderen in Betracht kommenden Elementen. Die spezifische Eig-

nung einiger dieser Elemente in ihren Verbindungen für Beschwerungszwecke kann zweifellos mit dem diesen Verbindungen eigenen Bedingungen der kolloidalen Ausflockung der entsprechenden hydrolytischen Spaltungsprodukte (Metallhydroxyde usw.) im Zusammenhang stehen. Erst wenn man diese Ausflockungsbedingungen (Teilchengröße der Kolloide, Säuregrad usw.) bei sonst analogen Verhältnissen für sämtliche in Frage kommenden Elemente studiert hat, wird man in das spezifische Verhalten einzelner und so in die Ursachen ihrer Eignung für Beschwerungs-, Beiz- und Gerbereizwecke einen Einblick bekommen. Derartige Versuche sind bei uns im Gange.

[A. 281.]

Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

I. Wärme- und Kraftwirtschaft.

1. Kohle, Torf, Holz.

Deutsche Erdöl-A.-G., Berlin-Schöneberg. **Schwelerei mit unmittelbarer Innenheizung** mit einem geregelt warmen Gemisch aus Flammengas und kaltem, brennbarem Gas, dad. gek., daß die Schwelung im Nebenschluß zu einem von der Schwelung unabhängigen brennbaren Hauptgasstrom durchgeführt wird, indem sie in eine von dem genannten Hauptgasstrom abzweigende und in zweckentsprechender Entfernung von der Abzweigstelle wieder in den Hauptgasstrom zurückkehrende Schleife eingeschaltet wird, wobei die Rückführung in den Hauptstrom vor oder hinter der Entnahmestelle erfolgen kann. — Auf diese Weise gelingt es, die latente Wärme des aus der Schwelung kommenden Abgasgemisches zurückzugewinnen. Es ist weiterhin möglich, diese Wärme im Schwelprozeß dadurch wieder unmittelbar zu verwerten, daß man das Gemisch aus Abgas und Fremdgas unmittelbar dem Kreislauf des Schwelers wieder zuführt. Weiterer Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 435 517, Kl. 10 a, Gr. 24, vom 24. 12. 1922, ausg. 14. 10. 1926, vgl. Chem. Zentr. 1927 I 213.) on.

Kohleseidungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin. **Verschwellung von bitumenhaltigen Stoffen in Stufen**, dad. gek., daß das Verschwellen in zwei verschiedenen, unmittelbar aneinander angeschlossenen Apparaten erfolgt, einem ersten, z. B. einer Drehtrommel, in welchem das Gut künstlich zwangsläufig gefördert wird, um die mit dem Erweichen und Backen verbundenen Gefahren zu vermeiden, und in dem die Temperatur bis zum beginnenden Wiedererstarren gesteigert wird, und in einem daran anschließenden zweiten, beispielsweise einem Schacht, in dem das Gut möglichst wenig bewegt wird, und in welchem das Fertigungsschwellen bei erhöhter Temperatur und mit wieder erhärtetem, sprödem Material stattfindet. — Die auf diese Weise erreichten Vorteile liegen auf der Hand: Im ersten Apparat hat man den günstigsten Wärmeübergang an das ständig umgewälzte Material, ferner hohe Durchsatzmöglichkeit in verhältnismäßig kleinen Einrichtungen, weiterhin die Möglichkeit, das häufig gefährlich werdende Backen durch mechanische Einrichtungen unmöglich zu machen, und schließlich die günstige Ausnutzung der zum Schwelen aufgewandten Wärme. Ein Zerbrücken und gegenseitiges Abreiben der verschwellenden Masse und dadurch Staubbildung ist nicht möglich. Dagegen erzielt man größte Schonung des Halbkoks und damit die Gewinnung eines solchen von größerer Dichte und Festigkeit. Weiterer Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 436 919, Kl. 10 a, Gr. 36, vom 25. 11. 1923, ausg. 11. 11. 1926, vgl. Chem. Zentr. 1927 I 673.) on.

The Underfeed Stoker Comp. Ltd. und Samuel McEwen, London. **Verfahren zur Erzeugung von Kohlengas und pulverisiertem Koks** durch Erhitzen fein verteilter Kohle in durch aufsteigendes Gas verlangsamtem Fall, dad. gek., daß der in der Retorte einrieselnden Kohle ein Teil des entfeierten Kohlengases, nachdem es auf die Verkokungstemperatur erhitzt worden ist, entgegengeführt wird. — Der Zweck der Erfindung ist, ein wirtschaftliches Verfahren zu schaffen, durch welches Kohlengas von ebenso großem oder größerem Heizwert erzielt wird, wie es bei Retorten mit äußerer Beheizung der Fall ist. Wei-

tere Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 437 877, Kl. 10 a, Gr. 33, vom 23. 3. 1923, Prior. Großbritannien 26. 4. 1922, ausg. 1. 12. 1926, vgl. Chem. Zentr. 1927 I 674.) on.

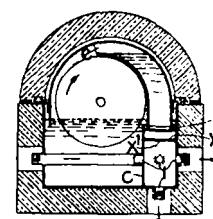
3. Erdöl, Mineralöl, Schmieröl, Asphalt.

Friedrich Jahns, Georgenthal (Thür.). **Verfahren zum Betriebe von Ringgaserzeugern** nach Patent 398 542¹), dad. gek., daß eine Kammer außerhalb des fortschreitenden Ringbetriebes gehalten und in ihr besonderer Brennstoff unter Zuleitung von aus dem Ringbetrieb kommenden Gasen behandelt wird, wobei die in der Sonderkammer jeweils erzeugten Kokskarten in den entsprechenden Kammern des Ringbetriebes nachgefüllt und vergast werden. — Durch das Patent 398 542 wird die Aufgabe gelöst, das Verfahren zum Vergasen roher Brennstoffe in mehrkammerigen Ringgaserzeugern wechselnden Betriebserfordernissen anzupassen. Einen weiteren Fortschritt in dieser Anpassung bildet das Verfahren nach der vorliegenden Erfindung, indem es ermöglicht, auch solche Brennstoffe, deren Beschaffenheit eine Zonenbildung im Kreislauf und damit die unmittelbare Einschaltung in den Kreislauf des Ringbetriebes nicht gestattet, im Anschluß an den Ringbetrieb zu verarbeiten und im Ringbetrieb zu vergasen. Zeichn. (D. R. P. 431 676, Kl. 24 e, Gr. 7, vom 11. 12. 1923, ausg. 15. 7. 1926.) on.

5. Kältemaschinen, Kühlanlagen.

Audiffren Singrün Kälte-Maschinen A.-G., Basel (Schweiz). **Soleförderer für Rotationskältemaschinen**, bei welchem der umlaufende Verdampfer Sole mit hochnimmt und an eine diesen übergreifende Fangtasche zur Erzeugung einer Soledruckhöhe zu Zirkulationszwecken abgibt, dad. gek., daß ein unterer, dauernd an Ort und Stelle verbleibender, mit den Soleleitungen versehener Teil der Fangtasche mit einem oberen, abhebbaren Teil durch einen Kanal von geringerem Querschnitt verbunden ist, der durch die Querschnittsverengung die Bildung von Wirbeln zum Zwecke der Luftabscheidung aus der Sole begünstigt. — Die Anordnung weist sowohl betriebstechnische als auch konstruktive Vorteile auf gegenüber der früheren, bei welcher die abgehenden Soleleitung direkt an der abnehmbaren Tasche angeschlossen sind. Vor allem ist die Entlüftung von größter Bedeutung, weil eine stark lufthaltige Sole die Menge der in der Zeiteinheit zirkulierenden Sole vermindert und damit auch die Kühlwirkung beträchtlich abschwächt. Zeichn. (D. R. P. 432 262, Kl. 17 a, Gr. 19, vom 17. 5. 1925, ausg. 31. 7. 1926.) on.

Audiffren Singrün Kälte-Maschinen A.-G., Basel (Schweiz). **Soleförderer für Rotationskältemaschinen** nach dem Patent 432 262²), dad. gek., daß die die Luftabscheidung aus der Sole infolge Wirbelbildung begünstigende Querschnittsverengung (x, x¹) nicht in die Trennfuge zwischen Unter- und Oberteil der Fangtasche, sondern an irgendeine Stelle des Zirkulationsweges im Oberteil (e) oder im Unterteil (c) der Fangtasche verlegt ist. — Diese Anordnung ist bei Einrichtungen, wo die Querschnittsverengung



¹⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 40, 115 [1927].

²⁾ Vgl. vorstehendes Patent.