

Wie bereits hervorgehoben wurde, sind in den Betrieben in wärmewirtschaftlicher Beziehung erhebliche Verbesserungen eingeführt worden. Hier sei nur auf die Monographie von v. Lassberg⁸³⁾ verwiesen.

7. Die Holzstoff-Fabrikation.

Nicht nur die Celluloseindustrie, sondern auch die Holzstoff-Fabrikation ist erheblich modernisiert worden. Das Verfahren besteht bekanntlich darin, daß Holz mit Schleifsteinen zu *Holzschliff* zerkleinert wird.

Was zuerst die Schleifer betrifft, so gingen die Bestrebungen in der Richtung, zu immer größeren Einheiten überzugehen. Bei den Mehrpressenschleifern war hier schließlich eine Höchstgrenze erreicht. Nur durch Vergrößerung der Schleifbreite und Erhöhung des Schleifdruckes konnte noch eine Steigerung erreicht werden. Die Einführung der Magazinschleifer bedeutet einen technischen Fortschritt. Eine weitere Verbesserung des Betriebes war mit der Anwendung des stetigen Schleifers nach dem System Warren-Voith verbunden. Der Vorschub des Holzes geschieht in dem Falle nicht mehr hydraulisch, sondern mittels Ketten von besonderer Konstruktion. Von diesen wird das Holz zusammengepreßt, mit gleicher Geschwindigkeit fortbewegt und mit konstantem Druck gegen den Stein gedrückt. Sehr lange Hölzer können benutzt werden. Andere Vorteile sind, daß der Wechsel und die Schärfung der Steine leicht ausgeführt werden können. Der Stoff ist gleichmäßig und von unübertroffener Qualität, was zum Teil damit zusammenhängt, daß kein Pressenwechsel vorkommt⁸⁴⁾.

Die Sortierung des Holzschliffs geschieht nunmehr zweckmäßig in rotierenden Sortiermaschinen mit zen-

tralem Einlauf. Gute Resultate werden bei der Stufensortierung erhalten, wobei nur solcher Stoff, der aufgeschlagen werden muß, dem Raffineur zugeführt wird. Der Raffineurstoff wird zweckentsprechend verdünnt und auf eine Sortiermaschine geleitet.

In dem Bestreben, einen Holzschliff herzustellen, der ohne Zusatz von Zellstoff direkt zu genügend festem Druckpapier verarbeitet werden kann, unterwarf L. Enge⁸⁵⁾ das nicht zerkleinerte Holz kurze Zeit einer Dämpfung bei 80–100° unter einem Druck von 10–12 Atm. oder unter Vakuum, worauf das Holz in gewöhnlicher Weise geschliffen wurde. Das Verfahren wurde in verschiedenen Fabriken versuchsweise geprüft, hat aber bis jetzt nirgends festen Fuß gefaßt. Nach einem neuen Verfahren desselben Erfinders wird die beim Heißschleifen entstehende Wärme in Verbindung mit chemischen Mitteln, wie z. B. Salzsäure oder Aluminiumsulfat, benutzt, um einen festen Stoff zu gewinnen⁸⁶⁾. Dies erscheint aber kaum in der angegebenen Weise möglich.

Mit diesem Verfahren verwandt ist eine Methode von Rinderknecht⁸⁷⁾, nach welchem das zerkleinerte Holz ausgekocht und mit Kaolin, Alaun usw. in einem Arbeitsgang in einer Mühle zu fertigem Papierstoff vermahlen wird. Zu erwähnen ist auch noch ein Verfahren von J. Rue⁸⁸⁾. Dabei wird das Holz mit Salzen, wie Bicarbonat oder Sulfid, imprägniert, darauf auf etwa 150° erhitzt und schließlich genahlen. Die Firma C. Weiss h u h n & S ö h n e (Troppau) verarbeitet Holz nach einem sogenannten „Lignocell“-Verfahren. Dabei entsteht ein Halbstoff mit relativ großer Festigkeit, und zwar wesentlich höher als die von Braunholzschliff. Näheres über das Verfahren ist nicht bekannt⁸⁹⁾. [A. 139.]

⁸³⁾ „Die Wärmewirtschaft in der Zellstoff- und Papierindustrie.“ 2. Aufl. Berlin 1926.

⁸⁴⁾ Vgl. hierzu H. Stoewer, Zellstoff u. Papier 4, 151 [1924]; F. Hoyer, Papierfabrikant 22, 553 [1924]; M. Wintermayer, ebenda 24, 65 [1926].

⁸⁵⁾ Wchbl. Papierfabr. 34, 2758 [1921].

⁸⁶⁾ Vgl. hierzu Stoewer, a. a. O.

⁸⁷⁾ Papierfabrikant 22, 250 [1924]; D. R. P. 389 265.

⁸⁸⁾ Paper Trade Journ. 83, H. 13, 50 [1926].

⁸⁹⁾ Vgl. v. Possanner, Papierfabrikant 25, 601 [1927].

Studien über Beiz- und Färbvorgänge.

(VI. Mitteilung)

Nach Versuchen gemeinsam mit Dipl.-Ing. E. Pieper und Dipl.-Ing. E. Silva.

Von Prof. Dr.-Ing. EGON ELÖD, Karlsruhe.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker 1927 in der Fachgruppensitzung für Chemie der Farben- und Textilindustrie.

(Eingeg. 27. Oktober 1927.)

Die Zinnbeschwerung der Naturseide, die minerale Beizung der Schafwolle sowie die Einbad-Chromgerbung der Blößen zeigen beachtenswerte Analogien. Erkenntnisse, die sich bei einzelnen dieser Vorgänge auf Grund von Experimentaluntersuchungen ergeben, können dazu dienen, den Einblick auch in die übrigen zu erleichtern. Für die theoretische Erforschung der genannten Vorgänge ist es von besonderem Interesse, festzustellen, ob die hydrolytisch entstehenden basischen Spaltungsprodukte der Metallsalze oder die Metallhydroxyde selbst als solche in die tierische Faser eingelagert, und ferner, ob sie in freier oder in chemisch an die Proteine gebundener Form von der Faser unauswaschbar festgehalten werden.

Für die experimentelle Bearbeitung ist von obigen die Zinnbeschwerung der Seide am besten zugänglich, während die Einbad-Chromgerbung der Blößen durch die Eigentümlichkeiten dieser und die komplizierteren Verhältnisse in den Chromsalzlösungen immerhin einige Schwierigkeiten bietet.

Quantitative Analysen der gebeizten, beschwerten bzw. gegerbten Faser (Mizelle) können keine Entscheidung über die gestellten Fragen bringen. Auch die Berücksichtigung der Zusammensetzung der Beiz-, Beschwerungs- bzw. Gerbungslösungen nach erfolgter Behandlung der Faser führt hier nicht eindeutig weiter. Eine beweiskräftige Zuordnung der etwa in der Faser vorhandenen Säurereste auf Grund der nur als Bruttoanalysen zu bewertenden Befunde an die Proteine oder an die basischen Metallverbindungen ist ebenfalls nicht möglich. Auch die Extraktion der nur „locker gebundenen“ oder der freien Säuren mit verschiedenen in Vorschlag gebrachten Agenzien scheint wenig exakt zu sein.

Wir konnten schon früher bei der Zinnbeschwerung der Seide zeigen, daß sowohl phasentheoretische Überlegungen wie diesen entsprechend ausgeführte Versuche nur das aussagen können, daß sich keinesfalls auch nur einigermaßen stabile Molekülverbindungen zwischen dem Fibroin und den Zinnverbindungen bil-

den und als Ursache ihrer Fixierung in der Faser angesehen werden dürfen¹⁾. Bei der Behandlung der Seide mit Stannichloridlösungen verschiedener Konzentration zeigt sich andererseits, daß keine ausgezeichneten, über ein oder mehrere bestimmte Konzentrationsintervalle des Stannichlorids sich ausdehnenden konstanten Werte der Zinnaufnahme auftreten²⁾, wie sie bei der Bildung von bestimmten Verbindungen zwischen Fibroin und den hydrolytischen Spaltungsprodukten der Zinnverbindungen im Sinne der Phasenlehre erwartet werden müßten. Der Chloridgehalt beschwerter Seiden ist gering, aber nicht konstant. Bei sorgfältigster Ausführung des Auswaschens ist eine fast völlige Entfernung des Chloridgehaltes ohne Beeinträchtigung der Eigenschaften der beschwerten Seiden erreichbar. (Der technische Waschprozeß ist stets unvollkommen!)

Es war anzunehmen, daß mit Hilfe von röntgenographischen Untersuchungen ein weiterer Einblick in derartige Fragen gewonnen werden kann. Es sollte zunächst die Art der beim Beschweren primär in die Seide eingelagerten Zinnverbindungen festgestellt werden.

Herzog und Gonell³⁾ haben bereits beschwerte Seiden röntgenographiert. Die hierbei aufgenommenen Seiden waren technisch mit Zinnphosphat — und zum Teil auch mit -silicat beschwert. Bei der technischen Seidenbeschwerung werden die mit Stannichlorid behandelten Seiden nach der im Waschprozeß erfolgten Hydrolyse der Zinnverbindungen mit Natriumphosphat- bzw. Natriumsilicat-Lösungen behandelt. Die bei diesen Operationen erfolgenden sekundären Veränderungen können die primär eingelagerten Zinnverbindungen beeinflussen. Würde sich eine Verbindung zwischen den primär eingelagerten Zinnverbindungen und den Seidenproteinen bilden und die Fixierung der Metallverbindungen bewirken, so würde die weitere Behandlung der Seiden mit Natriumphosphat- bzw. Silicatlösungen die exakte Beantwortung der gestellten Fragen verhindern. Es könnten sich durch doppelte Umsatzreaktion Natriumproteinate neben Zinnphosphat oder -silicaten bilden, und das Protein beim nachherigen Waschen sich durch Hydrolyse wieder in den freien Zustand zurückbilden. Um klare und für die Beweisführung eindeutige Verhältnisse zu bekommen, haben wir Seiden nur mit Stannichlorid behandelt und nachher mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Seiden enthielten je nach der Konzentration der Stannichloridlösungen und der Anzahl der aufeinanderfolgenden Behandlungen obiger Art 9 bis 43% SnO₂ auf das Trockengewicht der Seide berechnet.

Die Röntgenogramme zeigten neben dem bekannten Faserdiagramm der Seide⁴⁾ das Debye-Scherrer-Diagramm des Zinndioxydes (Kassiterit⁵⁾) mit geringen Abweichungen in den Atomabständen, die der Zinnsäure zuzukommen scheinen⁶⁾. Mit steigendem Zinndioxyd-gehalt der Seiden nahm die relative Intensität des Zinndioxyd-Diagramms kontinuierlich zu und überdeckte schließlich bei einem etwa 30% Zinndioxyd übersteigenden Gehalt das Seidendiagramm nahezu vollständig. Neben dem unveränderten Diagramm der Seide und dem des Kassiterits konnten keine neuen weiteren

Interferenzstreifen beobachtet werden, so daß man annehmen darf, daß sich keine oder wenigstens keine kristallinen Zinnverbindungen mit der Proteinsubstanz der Seide gebildet haben und als Ursache der Fixierung des Zinndioxydes in der Seide angesehen werden können. Die kontinuierlich zunehmende Intensität des Kassiteritdiagramms mit steigendem Beschwerungsgrad ist für die Auffassung, daß das Zinnhydroxyd als solches rein mechanisch in die Seidenfaser eingelagert ist, von besonderer Bedeutung. Ein weiterer Versuch konnte recht instruktiv die Verhältnisse beleuchten. Wir haben auf die Oberfläche von unbeschwerten Seidenfasern eine gealterte Zinnsäure aufgestrichen und die so präparierte Seide nach dem Trocknen röntgenographiert. Das Diagramm ergab völlige Identität mit den vorherigen Aufnahmen.

Auf Grund der hier sowie früher mitgeteilten Befunde dürfen wir sagen, daß in der normal auf üblichem Wege mit Zinnsäure beschwerten Seide die Zinnsäure als solche frei vorliegt.

Bei der Ausführung der röntgenographischen Aufnahmen hat uns Herr Prof. Dr. A. Reis in dankenswerter Weise unterstützt.

Die zur Zinnsäureausscheidung führende Hydrolyse wird, wie schon früher gezeigt⁷⁾, durch die Bindung der Salzsäure durch die Proteinsubstanz der Seide beeinflusst. Diese und ähnliche Reaktionen scheinen sich in der Kittsubstanz abzuspielen. Auch so tiefgreifende Vorgänge wie die Desaminierung der Seide erfolgen in der Hauptsache in der Kittsubstanz. Wir konnten zeigen, daß selbst Seiden, die etwa ein Achtel ihres Stickstoffgehalts durch Desaminierung verloren haben und völlig morsch wurden, ein unverändertes Seidenfasendiagramm ergeben (bei der Hydrocellulose sind ähnliche Beobachtungen bekannt).

Es ist bemerkenswert und für die Klärung analoger Vorgänge, so der Einbad-Chromgerbung, von Interesse, daß sich das Zinnhydroxyd mit verdünnter Salzsäure ($n/1$ bis $n/10$) aus der beschwerten Seide nicht oder nur zum geringen Teil wieder entfernen läßt (ebenso wie das Chromhydroxyd aus Chromleder⁸⁾), trotz der nunmehr gesicherten Tatsache, daß das Zinn als Hydroxyd frei in der Seide vorliegt. Die Erklärung dessen dürfte wohl darin zu suchen sein, daß die Peptisation des Zinnhydroxyds bei Zimmertemperatur nur äußerst langsam erfolgt (ebenso auch die des Chromhydroxyds). Die hierbei evtl. erhaltenen Sole sind ferner zu grob dispers, um aus der Faser in die Lösung diffundieren zu können. Die Teilchengröße der Zinnsäure in der beschwerten Seide konnte aus der Interferenzstreifenbreite der Röntgenogramme durch photometrische Auswertung berechnet werden und ergab eine Kantenlänge von 33—37 Å. Sole dieser Dispersität können von unbeschwerter Seide nicht aufgenommen werden, so daß wir auch hierin eine weitere Erklärung der rein mechanisch erfolgenden Fixierung der Zinnsäure in der Seidenfaser erblicken dürfen.

Auch Chromhydroxyd läßt sich in die Seidenfaser einlagern. Die Versuchsbedingungen (Temperatur, Konzentration, Zeit, Flottenverhältnis usw.) können jedoch nicht völlig gleich den bei der Zinnbeschwerung üblichen gewählt werden, da die Hydrolysenbedingungen bei den Chromverbindungen ungünstiger liegen (geringere Ausflockungsgeschwindigkeit und Hydrolysegrad). Aus einer etwa 150 g Cr₂O₃ pro Liter enthaltenden Chromichloridlösung

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 40, 262 [1927].

²⁾ Vgl. z. B. auch Heermann, Färber-Ztg. 1903.

³⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 380 [1926].

⁴⁾ Herzog u. Brill, LIEBIGS ANN. 434, 204 [1923].

⁵⁾ Gutbier u. Hüttig, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1232 [1926].

⁶⁾ Forster, Physikal. Ztschr. 28, 151 [1927].

⁷⁾ Elöd, Kolloidchem. Beih. 19, 298 [1924].

⁸⁾ Ausführliche Mitteilung hierüber folgt demnächst.

konnten nach 48 Stunden langer Einwirkung bei Zimmertemperatur und längerem Liegenlassen nach dem Abschleudern, also bei „kurzer Flotte“⁹⁾, bei einmaliger Behandlung 9,1% Cr₂O₃ in die Seide eingelagert werden. Die Röntgenaufnahme¹⁰⁾ ergab unverändert das Seidenfaserdiagramm. Chromhydroxyd kann also in derselben Größenordnung in die Seidenfaser eingelagert werden wie in die Hautsubstanz. Aus einer verdünnten, nur 75 g Cr₂O₃ pro Liter enthaltenden Chromichloridlösung konnte dagegen nach einer Einwirkungs-dauer von 1–2 Stunden bei Zimmertemperatur nur 2,3% Cr₂O₃ von der Seide aufgenommen werden, gegen 9,2% SnO₂ unter denselben Versuchsbedingungen.

Diese Befunde dürften in folgendem ihre Erklärung finden. Wie schon früher auseinandergesetzt, besteht der die Zinnsäureabscheidung bewirkende Vorgang beim Beschweren der Seiden aus zwei Teilvorgängen. Im ersten entsteht die Zinnsäure durch die bei der Proteinchloridbildung eintretende Verschiebung des hydrolytischen Gleichgewichts der Stannichloridlösung, im zweiten durch die weitere Beeinflussung der Hydrolyse und der Ausflockung im Waschprozeß¹¹⁾. In-

⁹⁾ Hierüber ebenfalls a. a. O.

¹⁰⁾ Von Herrn Dipl.-Ing. M. Mantel ausgeführt.

¹¹⁾ Der Einfluß der Härte des Waschwassers auf die Ausflockung der Zinnsäure in der Faser, also auf den schließlichen „Beschwerungsgrad“, ist, wie in der Technik bekannt, besonders beachtenswert.

folge des großen Hydrolysengrades des Stannichlorids und der bedeutenden Ausflockungsgeschwindigkeit kommt der größere Teil der in der Seide fixierten Zinnsäure in dem zweiten Teilvorgang (Waschprozeß) zur Ausscheidung. Bei Verwendung von Chromlösungen ist dagegen die durch diesen Teilvorgang hervorgerufene Ausscheidung des Metallhydroxyds, wie ausführliche Versuche (auch bei der Einbadchromgerbung) zeigten, nur verschwindend, weil der Hydrolysengrad und die Ausflockungsgeschwindigkeit der Chromichlorid- bzw. Sulfatlösungen wesentlich geringer sind. Es mußte deshalb bei unseren Versuchen in dem dem obigen ersten Teilvorgang entsprechenden die größere Chromhydroxydausscheidung herbeigeführt werden. Wenn auch die Seide und die Hautsubstanz im Gleichgewicht weitgehend vergleichbare Mengen an Säure binden können, ist für die Beschwerung bzw. Gerbung zweifellos auch die Geschwindigkeit, mit welcher die Säure gebunden wird, von ausschlaggebender Bedeutung. Diese ist bei Seide wesentlich geringer als bei der Hautsubstanz, demzufolge mußte bei der Seide die Einwirkungs-dauer bedeutend vergrößert werden, neben weitgehender Verminderung der Menge der einwirkenden Lösung. Hierdurch war es auch möglich, daß nach der chemischen Bindung von verhältnismäßig geringen Mengen Säure durch die Seidenproteine die Beeinflussung der Ausflockung bereits bedeutend geworden war.

[A. 125]

Studien über Beiz- und Färbevorgänge

(VII. Mitteilung).

Nach Versuchen gemeinsam mit E. Pieper.

Von E. ELÖD, Karlsruhe.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker 1927 in der Fachgruppensitzung für Chemie der Farben- und Textilindustrie.

(Eingeg. 27. Oktober 1927.)

Proteine bilden, wie bekannt, ihrem amphoterem Charakter entsprechend mit Säuren sowie mit Basen wohldefinierte chemische Verbindungen von salzartigem Charakter¹⁾. Die Proteine der tierischen Faserstoffe verhalten sich gegen chemische Agenzien im selben Sinne, bei ihnen sind jedoch die Verhältnisse durch die charakteristischen Eigentümlichkeiten der Reaktionen im heterogenen System komplizierter. Vorgänge dieser Art werden durch Adsorption eingeleitet, ohne jedoch hierdurch den Endzustand des Systems zu erreichen, vielmehr folgen neben Quellungs- und Diffusionserscheinungen die gleichzeitig einsetzenden chemischen Reaktionen. Diese letzteren entziehen sich in solchen Systemen vielfach durch topochemische Reaktionen sowie durch Bildung mehr oder weniger schwerlöslicher Verbindungen den üblichen Gesetzmäßigkeiten. Die exakte Erfassung jedes einzelnen dieser erwähnten Teilvorgänge ist oft mit nicht unerheblichen Schwierigkeiten verknüpft. In diesem Sinne ist es auch zweifellos, daß Hypothesen, die nur Teilvorgänge des Färbens obiger Art erfassen, unvollkommen sein müssen.

Wie schon gemeinsam mit J. Chr. Vogel²⁾ gefunden wurde, zeigt die Wolle bei Einwirkung saurer oder alkalischer Lösungen ebenso wie die bekannten Ampholyte die Tendenz, ihren isoelektrischen Zustand zu erreichen. Sie nimmt aus Lösungen, deren p_H-Werte kleiner sind als der ihres isoelektrischen Punktes,

H-Ionen, aus solchen, deren p_H-Werte größer sind, OH-Ionen auf.

Die sauren und basischen Farbstoffe kommen gewöhnlich als Salze zur Verwendung und werden erst durch Säure- bzw. Alkali-zusatz als Farbsäuren bzw. -basen zur Wirkung kommen. Es war von Interesse, festzustellen, wie sich die sauren und basischen Farbstoffe bzw. die Farbsäuren, und -basen gegenüber den tierischen Faserstoffen bei verschiedenen p_H-Werten der Ausgangslösungen verhalten, da zu erwarten war, daß durch Verfolgung der Veränderungen der p_H-Werte ein weiterer Einblick in diese Vorgänge gewonnen werden kann.

Gemeinsam mit Vogel konnte bei der Schafwolle gezeigt werden, daß die oben angeführte Veränderung der p_H-Werte der auf die Wolle einwirkenden Lösungen bei je gleichen Anfangs-p_H-Werten stets denselben Endzustand erreicht sowohl bei Anwesenheit als auch bei Abwesenheit von Farbstoffen. Da z. B. bei sauren Farbstoffen in Lösungen entsprechender Konzentration neben den freien, ungefärbten Säuren Farbsäuren vorliegen und den p_H-Wert der Lösungen mitbestimmen, würde dieser Befund bedeuten, daß die ungefärbten Säuren und die Farbsäuren die gleichen Rollen spielen. Ihr an die Proteine gebundener Anteil ist von ihrem Säure- bzw. Basencharakter (Dissoziationskonstante) sowie von der Bildung mehr oder weniger schwerlöslicher Verbindungen mit den Proteinen abhängig. Für die unter bestimmten Arbeitsbedingungen erreichbare maximale Aufnahme von Säuren sowie von sauren Farbstoffen wurde vor kurzem von

¹⁾ Vgl. z. B. Loeb, *Proteins and the Theory of Colloidal Behavior* 1922.

²⁾ Festschrift der Techn. Hochschule Karlsruhe [1925], sowie *Ztschr. angew. Chem.* 38, 837 u. 1112 [1925].