

polarisiert $[\alpha]^\text{D} + 2,2^\circ$ bis $+ 6,2^\circ$ und entspricht der empirischen Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_{16}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{11}$.

Isocellotrioseacetat. In derselben Weise wurden zweimal je 2 g der reinen Isotriose mit 20 ccm Essigsäureanhydrid und 1 g ZnCl_2 auf heißem Wasserbade acetyliert. Nach 15 Min. war das Kohlenhydrat gelöst, nach $\frac{1}{2}$ Stunde wurde in Wasser gegossen und das zunächst ölige, nach einigen Stunden erstarrte Acetat mit Blutkohle und heißem Alkohol einmal kristallisiert. Die im Vakuum über H_2SO_4 getrockneten Kristalle verloren bei 120° 2% an Gewicht, vermutlich Alkohol, und gaben, auf reine Substanz berechnet, 67,8% und 68,3% Essigsäure. Sie schmelzen unscharf bei $120-150^\circ$ und sind etwas leichter löslich als die isomeren Acetate der Triose. Sie polarisieren in Chloroformlösung $[\alpha]^\text{D} + 2,4^\circ$ und bestehen ebenfalls aus Hendekaacetaten der Isotriose, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_{16}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{11}$.

Isocellobioseacetat. Da mehrere Gramme Isocellobiose zur Verfügung standen, wurde auch diese mittelst Chlorzink acetyliert. Schon Knoth⁸⁾ hat diesen Versuch gemacht, hat aber mit verschiedenen Katalysatoren statt des erwarteten Isobioseacetats nur die bekannten Oktoacetate der gewöhnlichen Cellobiose von 222° und von 192° Schmp. erhalten. Bei meiner Arbeit nach der für die Triosen gegebenen Vorschrift erhielt ich mit ZnCl_2 , nach dem Eingießen der Anhydridlösung in Wasser zunächst ein leicht lösliches Acetat, das sich aber beim Umkristallisieren aus heißem Alkohol alsbald in einen größeren schwer löslichen und einen kleineren leicht löslichen Anteil schied. Der schwer lösliche kristallisierte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol in langen, feinen Nadeln und schmolz bei 220° , war also in Übereinstimmung mit Knoth ein Oktoacetat der gewöhnlichen Cellobiose. Das leicht lösliche Acetat wurde von kaltem Methylalkohol leicht aufgenommen und hinterblieb nach dessen Verdunsten in kristallinischen Warzen, die, im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet, bei $115-125^\circ$ schmolzen und in Chloroformlösung — 0,679 g in 30 ccm gelöst — das spez.

⁸⁾ G. Knoth, Dissertation, Hannover 1921.

Drehungsvermögen etwa $[\alpha]^\text{D} + 4^\circ$ besaßen. Es nicht zu bezweifeln, daß hier ein Acetat der Isocellobiose vorliegt, doch mußte auf eine nähere Untersuchung vorläufig verzichtet werden.

Schlußbemerkung. Als kristallisierende Abbauprodukte der Cellulose durch Acetolyse sind außer Dextrose und Cellobiose noch die Isobiose und zwei isomere Triosen aufgefunden worden. Daß aus der Cellulose zuerst die beiden Triosen entstehen, darf wohl angenommen werden, sie mögen aus verschiedenen Bruchstücken des Cellulosemoleküls hervorgehen, könnten aber auch durch Umlagerung ineinander entstehen. Bewiesen ist diese Umlagerung der Isobiose in die Biose über das Acetat, und da bei der Acetolyse zunächst die Acetate der Abbauprodukte entstehen, kann möglicherweise primär nur das Acetat der Isocellobiose gebildet werden, welches sich, wie von Knoth und mir gezeigt ist, leicht in ein Acetat der gewöhnlichen Cellobiose umsetzt. Wenn nicht alle, so entsteht sicher ein großer Teil der Cellobiose auf diesem Umweg. Es wird deshalb schwerlich gelingen, nach dem bisherigen Verfahren die Ausbeuten an Isocellobiose zu verbessern. Aber die nahen Beziehungen der beiden Biosen zueinander lassen hoffen, einen anderen Weg zu finden, nämlich umgekehrt die Cellobiose in die Isobiose umzusetzen.

Die beiden Biosen und die beiden Triosen sind mit Bierhefe nicht vergärbar und haben gar keinen süßen Geschmack, können also kaum als „Zucker“ bezeichnet werden, aber sie reduzieren Fehlingsche Lösung, enthalten also Formyl- oder Ketongruppen; nur die Biosen bilden mit Pyrenylhydrazin Osazone, nicht die Triosen. Durch Salzsäure werden alle vier zu Dextrose aufgespalten, aber, ebenso wie die Cellulose selbst, bedeutend schwieriger als die Stärke und ihre hydrolytischen Abbauprodukte.

Wir haben auch versucht, aus der Stärke durch Acetolyse neue kristallisierende Kohlenhydrate zu gewinnen, aber dieser bei der Cellulose so erfolgreiche Weg hat bei der Stärke versagt.

[A. 93.]

Untersuchungen über die Einwirkung oxydativer Zusätze beim Bäuchprozeß.

Von Prof. Dr. HALLER und Dr. PAUL SEIDEL, Riehen bei Basel.

(Eingeg. 27. April 1928.)

Dem Problem der Bleiche galt von jeher die besondere Aufmerksamkeit in den Textil-Veredelungsbetrieben, und auch heute noch bildet es den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und Erörterungen.

Durch nachfolgende Untersuchungen des Bäuchgutes auf Gewichtsverlust, den erzielten Bleichgrad und die sonstigen verbesserten Eigenschaften, im Zusammenhang mit den etwa beobachteten Schädigungen der Faser durch Bestimmung ihrer Reißfestigkeit und ihres Gehaltes an Oxyzellulose sollen die Verhältnisse bei der Kochung unter Druck beleuchtet und klargelegt werden. Insbesondere aber sollen die Verhältnisse eingehend studiert werden, die sich durch Zusätze von Oxydationsmitteln zur Bäuchlauge während des Bäuchprozesses einstellen.

Von den angewandten Oxydantien erwiesen sich Natriumsuperoxyd und Natriumperborat infolge ihrer leichten Spaltbarkeit in der alkalischen Flotte als weniger geeignet, während neben dem Calcium-, Natrium- und Magnesiumhypochlorit das „Aktivin“ — p-Toluolsulfochlor-amid-natrium — sich besonders gut bewährte. Aus diesem Grunde sei die Mitteilung der Versuchs-

resultate nur auf die Anwendung von „Aktivin“ in der Bäuche beschränkt.

Während bei den meisten in der Praxis üblichen Bleichverfahren als grundlegende Operationen 1. das Entschlichen, 2. das Bäuchen und 3. das Weißbleichen anzusehen sind, handelt es sich bei den hier zu beschreibenden Versuchen um eine Kombination der beiden letzteren, was in einem gewissen Gegensatze zu den bisherigen Erfahrungen steht. Berücksichtigt man nämlich, daß bisher der Sauerstoff der Luft im Bäuchkessel sorgfältigst wegen seiner oxydierenden, die Faser schädigenden Wirkung vermieden, ja durch Zusatz von Reduktionsmitteln seine Einwirkung möglichst verhindert wurde, und führt man sich ferner die Beobachtungen vor Augen¹⁾, daß die Kochlaugen, selbst die aus reinem Wasser bestehenden, infolge der in ihnen gelösten Substanzen, in Gegenwart von Cellulose, reduzierende Eigenschaften ausüben, so muß es verwunderlich erscheinen, daß neben dieser reduzierenden Wirkung auch eine durch den Sauerstoff hervorgerufene, oxydierende gleichzeitig festzustellen ist.

¹⁾ Haller, Mellands Textil-Berichte 1924, 20.

Die Ergebnisse des in vorliegender Arbeit behandelten Bleichverfahrens, bei dem das Oxydationsmittel unmittelbar der Bäuchflotte zugegeben wird, bestätigen jedoch die oxydierende und bleichende Wirkung des zugegebenen Sauerstoffes, die dennoch keine Faserschädigung bewirkt, und führen zu der neuen Auffassung, daß der Bäuch- und Bleichprozeß sich eigentlich auf die Entfernung der Hemicellulosen, Fette und Pigmente beschränkt, welche vorzugsweise in der „Cuticula“ sitzen, so daß alle diese Prozesse lediglich das Ziel verfolgen, die Cuticula von allen Inkrusten zu befreien und das Cellulosegerüst der Cuticula herauszuschälen.

Als Ausgangsmaterial wurde vollkommen entzlichtetes Rohnesselgewebe verwendet, das mit Jod nicht mehr die Stärkereaktion lieferte. Es wurde in stets gleicher Qualität von der Firma Gebrüder Jentzsch, Kattundruckerei in Großenhain, geliefert.

Die Versuche wurden in kleinen Versuchsaufklaven ausgeführt.

Auf einen großen Exsikkatoreinsatz wurde ein 1,5 Liter fassender Porzellan-Färbebecher gestellt, in demselben, ebenfalls auf einem Einsatz, war das Warengehalt eingelegt, das mit mehreren Siebplatten aus Porzellan beschwert wurde, um das Aufsteigen der Ware und ihr Herausragen aus der Flüssigkeit zu vermeiden. Der Becher wurde jedesmal mit 1 Liter Lauge gefüllt. Außerhalb des Bechers wurde in den Autoklaven Wasser gegeben.

Der so gefüllte Autoklav wurde nun zunächst in etwa 20 Minuten auf 100° erhitzt, und hierauf noch 18 Minuten kräftig Dampf ausströmen gelassen, um die Luft aus dem Kessel vollständig zu entfernen. Erst dann wurde das Ventil geschlossen, und in weiteren 20 Minuten auf 2,5 bis 3 atm Druck erhitzt. Von diesem Zeitpunkt an wurde 6 Stunden bei dem angegebenen Druck gebäucht. Durch Thermometer- und Manometerkontrolle wurde der Autoklav dauernd unter gleichem Druck gehalten. Nach Beendigung der Kochung wurde der Apparat in geschlossenem Zustand erkalten gelassen und erst dann geöffnet.

Es wurden immer gleich große Stücke Gewebe zwei Stunden im Dampftrockenschrank getrocknet und in geschlossenen Wägegläsern nach entsprechender Abkühlung gewogen. Die Einwage betrug im Durchschnitt 40 g. Die Gewebeprobe wurde zum besseren Benetzen erst einige Zeit in die zur Verwendung kommende Lauge eingelegt und hierauf in der bereits beschriebenen Weise in den Bäuchkessel gebracht. Nach der Kochung wurde das Gewebe in 1 l destilliertem Wasser ausgewaschen und dieses Waschwasser mit der Bäuchlauge auf genau 2 Liter aufgefüllt. Um das von dem Gewebe festgehaltene Alkali soweit als möglich auszulaugen, blieb das gebäuchte Gewebe in weiteren 2 Liter destilliertem Wasser über Nacht liegen.

Die Bäuchlaugen und sämtliche Waschwässer sowie das außerhalb des Färbebechers in den Autoklaven zugesetzte Wasser — letzteres, um etwa übergeschäumtes alkalihaftes Wasser restlos zu erfassen — wurden dann mit n_1 -Schwefelsäure auf ihren Gehalt an Alkali titriert. Desgleichen wurden die in der Lauge und zum geringeren Teile in den Waschwässern gelösten organischen Substanzen durch Feststellung ihres Permanganat-(Sauerstoff-) Verbrauchs bestimmt. (1 ccm n_{10} $KMnO_4$ = 0,0008 g Sauerstoff).

Das ausgewaschene Gewebe wurde nun mit 100 ccm n_1 -Salzsäure, die auf 1500 ccm verdünnt wurde, 20 Minuten gesäuert und anschließend so lange gespült, bis in die Gewebeprobe eingelegtes Lackmuspapier keine Säurereaktion mehr zeigte. Alsdann wurde abgeschleudert, 2 Stunden im Dampftrockenschrank getrocknet, und wie vorher im geschlossenen Wägglas durch erneutes Wägen der Gewichtsverlust bestimmt.

Zunächst wurde in einem Versuch mit Natronlauge von 3° Bé gebäucht. Diese Konzentration ist den Verhältnissen in der Praxis angepaßt und entspricht dem Gehalt von 20 g Ätznatron (Kahlbaum) im Liter (= 2%). Sie ist auch sämtlichen späteren Versuchen mit Aktivin zugrunde gelegt worden.

Bei den in Gegenwart von Luft ausgeführten Versuchen ist das Abblasen unterblieben, und das Ventil war vom Beginn des Erhitzens an geschlossen.

Bei den Dämpfversuchen wurde das Gewebe mit Natronlauge von 3° Bé über Nacht imprägniert und nach Abtropfen der Hauptmenge der Flüssigkeit in den Kessel eingelegt. Diese Versuche dienten insbesondere zur Feststellung der Oxy cellulosebildung und sind nur der Vollständigkeit halber hier mit angeführt.

Bei dem Versuch mit Kalk wurde durch Löschen von aus Marmor gebranntem Kalk eine Kalkmilch hergestellt, und die durch Titration ermittelte, 5 g pro Liter entsprechende Menge, auf 1 Liter aufgefüllt, als Bäuchlauge verwendet.

Ein weiterer Versuch galt der Erörterung der Verhältnisse, die beim Bäuchen mit Ätznatron eines bereits mit Kalk gebäuchten Gewebes obwalten.

Schließlich wurde mit Ätznatron ohne Druck und ferner mit einem Zusatz von Aktivin (5% vom Warenge wicht), ebenfalls ohne Druck gebäucht.

Tabelle 1.

Art der Bäuche 6 Std. bei 2,5–8 atm	Gew.- Verl. %	Alkali-Verbr.		Organ. Subst. in g O_2 Vgl.- Zahl	Vgl.- Zahl
		Vgl.- Zahl %	%		
NaOH, 3° Bé, entlüftet . .	5,15	14,43	32,48	1,19	3,67
NaOH, 3° Bé, nicht entlüftet	5,28	14,55	34,00	1,35	4,00
NaOH, gedämpft, entlüftet .	6,03	—	—	1,38	3,71
NaOH, gedämpft, nicht entl.	8,34	—	—	1,54	4,69
Kalk, 5 g/l, und NaOH, 3° Bé	3,90	23,40	56,50	1,07	3,02
Kalk, 5 g/l, und NaOH, 3° Bé	2,25	16,79	40,24	1,37	3,44
NaOH, 3° Bé, ohne Druck .	4,14	24,80	63,11	1,28	3,46
NaOH, 3° Bé, ohne Druck, m.	4,35	23,60	63,87	1,66	4,23
Aktivin (10% akt. Cl) . .	4,35	23,60	63,87	1,66	4,23

In vorstehender Tabelle zeigt die Kochung mit Ätznatron einen größeren Gewichtsverlust als die mit Kalk. Diese Tatsache findet ihre Erklärung darin, daß der Kalk auf die Verunreinigungen der Baumwolle in erster Linie nur verändernd und nicht lösend wirkt.

Die kleine Zunahme an Gewichtsverlust bei Gegenwart von Luft ist höchstwahrscheinlich auf die Wirkung der bei diesem Versuch in der Lösung enthaltenen geringen Mengen Luftsauerstoffs zurückzuführen. Der große Gewichtsverlust bei den Dämpfversuchen — insbesondere bei dem mit Luft — hingegen deutet auf einen erheblicheren Angriff des Gewebes.

Die nach der Kalkbäuche folgende Bäuche mit Ätznatron führt zu einem weiteren Gewichtsverlust von insgesamt über 6%, was einem Entfernen größerer Mengen Verunreinigungen entspricht.

Der Gewichtsverlust bei den Kochungen ohne Druck bleibt hinter dem der entsprechenden Druckkochungen zurück, was sich ohne weiteres erklärt. Daß der Zusatz von Aktivin eine Steigerung des Gewichtsverlustes und damit ein verstärktes Lösen der Verunreinigungen bedingt, wird durch die folgenden Versuche bestätigt.

Der Alkaliverlust und der Gehalt an organischer Substanz laufen mit dem Gewichtsverlust parallel. Der Gewichtsverlust der Ware muß sich ja durch entsprechenden Gehalt der Lösung an organischer Substanz ergänzen*).

Die als Vergleichszahlen (V. Z.) angeführten Werte entsprechen dem Alkaliverbrauch bzw. Gehalt an organischer Substanz, berechnet für 100 g Einwage an Gewebe.

*) Falls die Inkrusten nicht bis zu Kohlendioxyd und Wasser abgebaut werden.

Die weiteren Versuche betrafen die Untersuchung der Verhältnisse beim Kochprozeß, die eintraten, wenn bei einem konstanten Gehalt an Ätznatron (20 g pro Liter) Oxydationsmittel entsprechend der Einwage an Geweben in steigender Menge zugesetzt wurden.

Als Oxydationsmittel wurde Aktivin angewendet. Ausgegangen wurde von einem Zusatz von 2%, bezogen auf das Gewicht des zur Verwendung kommenden Gewebes. Durch Titration des aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung in Freiheit gesetzten Jods mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mit Stärkelösung als Indikator wurde der Gehalt an aktivem Chlor zu 20% festgestellt. Der Zusatz von 2% Aktivin entsprach also einem Zusatz von 0,4% aktivem Chlor.

Maßgebend für die Wahl dieser Ausgangskonzentration waren die Verhältnisse bei der Druckkochung mit Aktivin, welche einer von uns (Haller) mit Erfolg in die Praxis eingeführt hat.

Wir steigerten nun die Zusätze jeweils um weitere 2% Aktivin bzw. 0,4% aktivem Chlor bis zu 10% bzw. 20% und schlossen die Versuchsreihe mit einem Zusatz von 50% Aktivin bzw. 10% aktivem Chlor ab.

Tabelle 2 zeigt die Wirkung des Aktivins.

Tabelle 2.
Bäuche mit Ätznatron und Aktivin.

Zusatz von Aktivin %	Gew.- Verl. %	Alkaliverbrauch		Organ. Substanz	
		%	V.-Z. %	g O ₂	V.-Z. g O ₂
2,0	0,4	6,23	15,6	30,03	1,34
4,0	0,8	6,28	16,4	32,43	1,38
6,0	1,2	6,32	16,8	33,58	1,62
8,0	1,6	6,35	17,2	36,04	1,82
10,0	2,0	6,37	17,6	37,40	1,83
50,0	10,0	7,53	18,9	47,30	3,32
					7,85

Die Versuchsresultate ergeben ein Ansteigen des Gewichtsverlustes mit der Erhöhung des Zusatzes, der sich insbesondere bei dem höchsten Zusatz (10% aktivem Chlor) deutlich zeigt.

Der Alkaliverbrauch und der Gehalt der Bäuchlaugen an organischer Substanz laufen auch hier auf fallenderweise mit dem Gewichtsverlust parallel, und zwar steigen beide mit der Erhöhung des Aktivinzusatzes.

Die Ursache der hier festgestellten Erscheinungen müssen wir nun darin suchen, daß das Oxydationsmittel in erster Linie auf die Faserverunreinigungen abbauend wirkt. Insbesondere kann man annehmen, daß durch die oxydierende Wirkung der Zusätze die Verunreinigungen — in größerem Umfange als dies mit Lauge allein geschehen kann — in alkalilösliche Verbindungen übergeführt werden.

Der Einwand, daß die Oxydationsmittel nicht auf die Ware, sondern auf die in die Lauge übergegangenen Inkrusten abbauend wirken, erscheint dabei unrichtig; denn dann müßte mit steigenden Zusätzen der Gehalt der Lösungen an organischer Substanz zurückgehen. Dies entspricht jedoch nicht den festgestellten Tatsachen. Der nachfolgend beschriebene Versuch im Großbetrieb beleuchtet dies auch näher. Ferner zeigt die später geschilderte Bleichwirkung des Oxydationsmittels, daß die Zusätze auch auf das Bäuchgut und nicht allein auf die gelösten Substanzen wirken.

Eine gute Ergänzung zu vorstehender Versuchsreihe bildet ein Versuch, der in der Kattundruckerei von Gebrüder Jentzsch in Großhain an einer dort in der Praxis ausgeführten Kochung mit Aktivin-Zusatz durchgeführt wurde.

Durch einen in der Nähe des Wasserstandsglases am Kocher befindlichen Hahn konnten in gewissen Zeitabständen während des Betriebes des Kochers Laugenproben entnommen werden, und zwar wurde dies zu Beginn der Kochung und in Abständen von einer Stunde bis zum Schluß der vierstündigen Bäuche ausgeführt.

Die Laugenproben wurden zunächst auf ihren Gehalt an Aktivin bzw. Gehalt an aktivem Chlor untersucht. Die mit 10 ccm der Laugenproben ausgeführten Titrationen führten zu folgenden Werten:

	verbrauchte ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	= mg akt. Chlor
zu Beginn der Kochung	2,20	1,562
nach 1 Stunde	1,00	0,710
nach 2 Stunden	0,75	0,533
nach 3 Stunden	0,30	0,213
nach 4 Stunden	0,15	0,107

Der Versuch zeigte, daß das Aktivin in der Bäuchlauge trotz 1,5 Atm. Überdruck und entsprechend hoher Temperatur sehr beständig ist, sich sogar nach vier Stunden Kochdauer noch Spuren davon nachweisen lassen.

Weiterhin wurden die abgezapften Laugenproben auf ihren Gehalt an Alkali und gelöster organischer Substanz titriert.

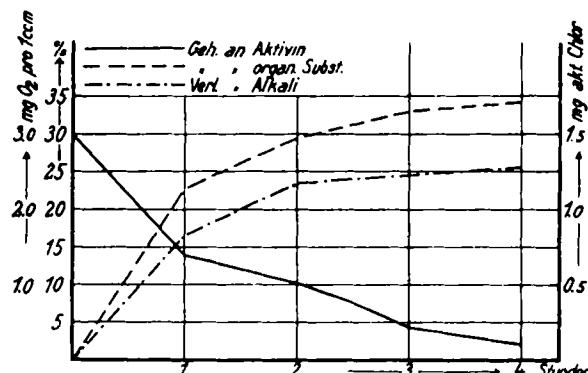
Je 10 ccm der Lauge verbrauchten an:

	H_2SO_4 = % Alkaliabnahme ccm
zu Beginn der Kochung	5,10
nach 1 Stunde	4,25
nach 2 Stunden	3,90
nach 3 Stunden	3,85
nach 4 Stunden	3,80

Die in der Lauge gelösten organischen Substanzen verbrauchten pro 1 ccm an:

	KMnO_4 = mg O ₂ ccm
zu Beginn der Kochung	0,00
nach 1 Stunde	2,91
nach 2 Stunden	3,70
nach 3 Stunden	4,15
nach 4 Stunden	4,28

Aus den Titrationsergebnissen ist zu schließen, daß der Kochprozeß nach der zweiten Stunde eigentlich beendet ist. Die längere Kochdauer in der Praxis zweckt lediglich ein gutes, gleichmäßiges Durchbäuchen. Die Versuche veranschaulichen, daß auch hier der Verbrauch an Alkali mit dem Lösen der Verunreinigungen Hand in Hand geht (siehe Diagramm).



Die weitere Zersetzung des Aktivins nach der zweiten Stunde — nach der der Bäuchprozeß als beendet angesehen werden kann — läßt auf das Einsetzen einer bleichenden Wirkung des Aktivins schließen.

Zur Feststellung der eventuellen Schädigung des Fasermaterials durch Bildung von Oxy cellulose wurde einmal die Reißfestigkeit der Gewebeproben mittels des Schopperischen Dynamometers geprüft, das andere

Mal mit der Kupfer- und Permanganatzahl-Methode der bei den einzelnen Versuchen in Oxyzellulose übergegangene Anteil des Bäuchgutes bestimmt.

Bei der Bestimmung der Kupferzahl wurde die Schwabesche Methode nach der Abänderung von Braudy³⁾ benutzt.

Bei Ausführung der Kauflmannschen Permanganatmethode⁴⁾ ermittelten wir nicht erst den „Grundwert“ durch weitere Kochungen, sondern stellten den durch einmalige Abkochung von 1 g Gewebe benötigten Permanganatverbrauch fest. Aus diesem Grunde ist der so erhaltene Wert — um Verwechslungen zu vermeiden — nicht mit Permanganatzahl, sondern mit „Abkochzahl“ bezeichnet. Tabelle 3 zeigt, daß zur Ermittlung von Vergleichswerten eine einmalige Kochung völlig ausreicht.

Tabelle 3.

Bäuchart	Belastung in kg				Kupferzahl	Abkochzahl
	Vgl.-Werte ^{*)}		Kette	Schuß		
	Kette	Schuß				
Rohgewebe I . . .	23,06	15,53	100,00	100,00	0,307	18,70
Rohgewebe II . . .	27,88	25,11	100,00	100,00	—	—
Rohgewebe III . . .	28,75	15,66	100,00	100,00	—	—
Ätznatron, 30° Bé, entlüftet . . .	23,20	16,75	100,60	106,00	0,063	2,50
desgl., nicht entlüftet . . .	27,73	15,43	96,45	98,53	0,100	2,75
NaOH, gedämpft, entlüftet . . .	23,63	13,03	82,19	83,21	0,100	2,90
desgl., nicht entlüftet . . .	6,91	5,96	24,03	38,08	0,200	8,50
Kalk, 5 g/l entlüftet . . .	28,41	15,80	98,82	98,60	0,100	2,75
Kalk, 5 g/l u. NaOH 30 Bé . . .	26,79	16,50	93,18	105,30	0,063	2,50
NaOH, 30° Bé, ohne Druck . . .	27,19	18,04	94,54	115,20	0,138	3,75
desgl. und Aktivin (10,00% akt. Cl) .	27,55	17,78	95,83	113,90	0,138	3,75

Tabelle 4.
Bäuche mit Ätznatron und Aktivin.

Aktivin-zusatz in %	Belastung in kg				Kupferzahl	Abkochzahl
	Vergleichswerte		Kette	Schuß		
	Kette	Schuß				
0,4	23,11	16,70	100,20	105,70	0,100	2,38
0,8	24,63	16,60	106,80	105,10	0,100	2,75
1,2	24,47	16,25	106,20	102,80	0,100	2,75
1,6	23,80	16,95	103,20	107,30	0,080	2,38
2,0	23,77	16,00	103,10	101,20	0,080	2,38
10,5	23,81	17,11	103,20	108,30	0,075	2,50

Die Behandlung mit Ätznatron in der angewandten Konzentration von 3° Bé (= 2,0%) unter Druck bildet keine Gefahr für das Gewebe, da ein oxyzellulosefreies Material resultiert, das an Festigkeit keinerlei Einbuße erlitten hat. Die bei dem folgenden Versuch im Kessel verbliebene — und damit auch in geringen Mengen in der Kochlauge enthaltene — Luft führte zu einer nur ganz geringen Bildung von Oxyzellulose, wie erhöhte Kupfer- und Abkochzahl sowie die geringe Reißfestigkeitsabnahme zeigen.

Inwieweit jedoch größere Mengen Luftsauerstoff auf die Faser schädigend einwirken können, zeigte sich beim Dämpfen der mit Lauge imprägnierten Gewebe-proben bei Ab- und Anwesenheit von Luft. Luftsauerstoff führte zu einem erheblichen Betrag von Oxyzellu-

³⁾ Mellands Textilber. 1925, 663.

⁴⁾ Ebenda 1923, 333, 385.

^{*)} Zur Ermittlung von Vergleichswerten für die in Kilogramm ausgedrückte Reißfestigkeit wurde die zum Zerreissen des Rohgewebes benötigte Belastung gleich 100 gesetzt und die Versuchswerte entsprechend umgerechnet.

lose, wie die um rund 75% zurückgegangene Reißfestigkeit und die größere Kupfer- und Abkochzahl zeigen. Dieser Versuch bestätigt die in der Praxis gemachte Erfahrung über die Schädigung durch Luftsauerstoff. Sie ist jedoch nur dann zu erwarten, wenn das Bäuchgut in einen lufthaltigen Raum ragt, oder wenn im Bäuchgut selbst größere Mengen Luft in größeren Beuteln eingeschlossen bleiben und auch hier gewissermaßen das Warengut aus der Flüssigkeit in luftgefüllte Räume ragt.

Eine vorherige Kochung mit Ätzkalk führt bei der weiteren Kochung mit Ätznatron auch zu einem — wenn auch entsprechend geringeren — Verlust an Reißfestigkeit des Materials, der durch die zweimalige Behandlung unter Druck und die dementsprechend stärkere Beanspruchung des Gewebes verursacht ist.

Bei der Behandlung des Bäuchgutes mit Ätznatron im offenen Kessel ist der festgestellte Rückgang der Festigkeit mehr auf einen Versuchsfehler zurückzuführen (der Schuß des gleichen Gewebes weist z. B. hier sogar eine bedeutende Festigkeitszunahme auf!), wie auch die bei den in Tabelle 4 angeführten Werten zu beobachtenden Schwankungen auf die Ungleichmäßigkeit des Gewebes selbst und auf die infolge Mangels an Material nur aus 10 Einzelversuchen herrührenden Daten zurückzuführen sind. Die Vergleichswerte, erhalten durch Multiplikation aus den beobachteten Werten, zeigen daher diese Schwankungen noch in erhöhtem Maße. Die beobachteten höheren Werte der Kupfer- und Abkochzahl finden — wie die hohen Werte des Rohgewebes — ihre Erklärung darin, daß in diesen Fällen bei beiden Methoden einmal die Reduktionsfähigkeit der noch vorhandenen Verunreinigungen mitbestimmt, im anderen Falle diese mit heruntergelöst worden sind und so den erhöhten Permanganatverbrauch verursachten.

Berücksichtigen wir das in bezug auf die Schwankungen der Werte oben Gesagte, so führt die in Tabelle 4 dargestellte Versuchsreihe zu der einwandfreien Feststellung, daß die Zusätze von Aktivin selbst bei dem höchsten von 10,0% aktivem Chlor keinerlei Rückgang an Festigkeit zeigen. Die Werte liegen alle über 100 und deuten somit vielmehr auf eine Festigkeitszunahme des Gewebes hin. Eine eintretende Schädigung der Faser durch Bildung von Oxyzellulose (siehe hierzu auch die Kupfer- und Abkochzahlen) kommt daher nicht in Frage.

Die Ursache der Gefahrlosigkeit der Zusätze von Aktivin zur NaOH-Bäuchlauge liegt u. E. nun darin begründet, daß bei diesem Oxydationsmittel die stark alkalische Flotte die Abspaltung des Sauerstoffs nur mit mäßiger Geschwindigkeit vorstatten gehen läßt, die Gegenwart der Hydroxylionen also hemmend auf die Zersetzungsgeschwindigkeit dieses Bleichmittels wirkt.

Die weiteren Untersuchungen betrafen die Bestimmung des Weißgehaltes der gebäuchten Gewebeproben. Hierzu stand das von Pulfrich konstruierte Stufenphotometer zur Verfügung⁵⁾.

Berücksichtigen wir zunächst den Weißgehalt der gebäuchten Gewebeproben, so erweist sich die Kalkkochung zur Herstellung einer Weißware als unzureichend. Kalk bewirkt eher ein Vergilben der Ware, was den praktischen Erfahrungen auch vollkommen entspricht. Bedeutend bessere Resultate werden mit der Ätznatronkochung erzielt. Den größten Weißgehalt zeigen die Gewebe, die mit Ätzkalk vorgekocht wurden und eine zweite Kochung mit Ätznatron erfuhr. Das Kochen mit Ätznatron ohne Druck liefert auch schon ein besseres Weiß, das durch den Aktivin-

⁵⁾ Ztschr. Instrumentenkunde 1925, 35, 61, 109, 521.

zusatz (10% aktivem Chlor) eine weitere Verbesserung erfährt.

Bei den offenen Kochungen und den Kochungen mit Ätzkalk unter Druck ist die Entfernung der Samen-

Tabelle 5.

Art der Bäuche	Weißgehalt % des Gewebes
(Rohgewebe)	43,0
Ätznatron . . .	50,2
Ätzkalk . . .	40,1
Ätzkalk und Ätz- natron . . .	62,0
Ätznatron, ohne Druck . . .	48,0
Desgl. und Aktivin . . .	52,5

Tabelle 6.

Bäuche mit Ätznatron und Aktivin.	
Aktivin-Zusatz in % aktivem Chlor	Weißgehalt des Gewebes %
0,4	55,0
0,8	56,4
1,2	57,0
1,6	59,0
2,0	62,0
10,0	62,1

schalen nicht restlos möglich, wie dies bei der Druckkochung mit Ätznatron eintritt.

Die Wirkung der Aktivinzusätze in dieser Hinsicht veranschaulicht Tabelle 6, welche zeigt, daß das Aktivin mit der Steigerung seines Zusatzes eine Erhöhung des Weißgehaltes der Gewebe hervorruft. Die bleichende Wirkung des Aktivins sowie der Verlauf seiner Wirkung auf das Warengut selbst ist somit erwiesen. Sie scheint bei dem Zusatz von 2,0% aktivem Chlor ihr Maximum zu erreichen, da die bei den Zusätzen von 10,0% aktivem Chlor zu beachtende geringe Erhöhung des Weißgehaltes in keinem Verhältnis zu der fünffach gesteigerten Oxydationsmittelmenge steht.

Wertvolle Aufschlüsse darüber, ob und inwieweit die als Verunreinigungen in der Baumwollcellulose vorhandenen Pektinstoffe durch die verschiedenen Behandlungen entfernt worden sind, ergab die mikroskopische Untersuchung einzelner Baumwollfasern.

Die verschiedenen vorbehandelten Fasern wurden hierzu gleichmäßig mit schwach essigsaurer Safraninlösung angefärbt. Während die Rohfaser durch die Pektinstoffe zahlreiche rot angefärbte Stellen aufwies, zeigte die mit Kalk bzw. Ätznatron behandelte Ware derartige Anfärbungen in nur ganz geringem Maße bzw. gar nicht mehr. Das gleiche Bild ergab sich, wenn das zu untersuchende Material zunächst mit Kupfersulfatlösung vor- und mit Ferrocyanalkaliumlösung nachbehandelt wurde, denn die rotbraune Komplexverbindung von Cu_2FeCy , die sich überall dort bildet, wo die Pektinstoffe sitzen,

zeigte nur das Rohgewebe. Durch beide Kochungen sind die Pektine also im wesentlichen entfernt worden.

Um fernerhin festzustellen, inwieweit die Baumwollfaser durch die Kochungen eine Veränderung erfährt, diente die bekannte für Baumwolle charakteristische Erscheinung der Quellung bei der Behandlung mit Kupferoxydiammoniak. Haben wir Rohbaumwolle vor uns, so wird die Baumwolle überall dort, wo die Cuticula infolge Einlagerung größerer Mengen cutinisierter Bestandteile besonders widerstandsfähig ist, in ihrem Bestreben, stark aufzuquellen, behindert. Es bilden sich Einschnürungen, während zwischen diesen die Fasertonnenförmige Anschwellungen aufweist. Setzen wir ein mit Kalk oder Ätznatron gebäuchtes Material der gleichen Behandlung aus, so gibt es die oben geschilderten Erscheinungen in einer nicht derart charakteristischen Weise. Durch die Kalkbäuche und insbesondere die Ätznatronkochung sind die inkrustierenden Bestandteile aus der Cuticula zum größten Teil bzw. gänzlich entfernt, und die letztere ist mehr oder weniger in Cellulose übergeführt worden. Ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber Kupferoxydiammoniak ist verlorengegangen. Sie quillt gleich der übrigen Cellulose gleichmäßig mit auf und zeigt nur hier und da noch Andeutungen von Einschnürungen. —

Folgerungen für die Praxis des Bleichens:

1. Entgegen früheren Anschauungen ist der Zusatz von geeigneten Oxydationsmitteln unbedingt mit Vorteil verbunden. Am besten eignet sich wohl Aktivin infolge der neutralen Spaltungsprodukte, die leicht löslich und auswaschbar sind. Gegenüber einer alten Bäuche ist der so erzielte Weißgrad ein höherer ohne Schädigung der Faser.

2. Es ist nicht gleichgültig, welche Oxydationsmittel verwendet werden; solche, die in alkalischen Flotten leicht ihren Sauerstoff abgeben, sind zu vermeiden.

3. Die Bleiche kann bei Zusatz geeigneter Oxydationsmittel vorteilhaft bei niederen Drücken durchgeführt werden, da bei niedrigerem Druck die Oxydationswirkung länger anhält.

4. Die Zeit der Bäuche kann abgekürzt werden, da in kürzerer Kochung von vier Stunden derselbe oder ein besserer Effekt erzielt wird als bei einer normalen Kochung von sechs bis acht Stunden.

5. Das Chloren kann nach Anwendung der oxydativen Bäuche mit weit verdünnteren Hypochloritlösungen vorgenommen werden, was die Gefahr der Faserschädigung in erheblichem Maße vermindert. [A. 65.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Quantitative Trennungen und Bestimmungen durch Verflüchtigung mittels Salzsäuregas.

Sechste Mitteilung¹⁾: Über die quantitative Bestimmung des Oxydgehaltes von Aluminiumlegierungen.

Von GERHART JANDER und WILHELM BRÖSSE.

Allgemeines chemisches Institut der Universität zu Göttingen, anorganische Abteilung.

(Eingeg. 4. Mai 1928.)

Vor einiger Zeit wurde von einem von uns gemeinsam mit F. Bauer in dieser Zeitschrift²⁾ ein Verfahren bekanntgegeben zur quantitativen Bestimmung und Trennung des Aluminiums und seiner Begleiter sowie

¹⁾ Mitteilung 1, 2 und 3: Ztschr. angew. Chem. 35, 244 [1922]; 36, 588 [1923]; 40, 488 [1927]. Mitteilung 4: LIEBIGS Ann. 453, 332 [1927]. Mitteilung 5: Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2594 [1927].

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 40, 488 [1927].

der oxydischen Beimengungen in aluminiumreichen Legierungen. Das Verfahren beruht darauf, daß die zu untersuchende Legierung im Salzsäurestrom zersetzt wird. Das in einem Kipp'schen Apparat erzeugte Salzsäuregas wird zur Entfernung der letzten Spuren Luftsauerstoff mit Wasserstoff gemischt und über glühenden Platinasbest geleitet. Dann wird mittels geschmolzenen Calciumchlorids und Schwefelsäure, die sich in einer Schraubenwaschflasche — System Greiner & Friedrichs