



Abb. 8. Beispiel des Schutzes von Beton durch zweckmäßige Konstruktion.

Fortschritte auf dem Gebiet des Mottenschutzes durch „Eulan neu“.

Von Dr. HERMANN STÖTTER, Leverkusen.

(Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau, 23. Mai 1929.)

(Eingeg. 15. Juni 1929.)

Der in der Technik tätige Wissenschaftler ist bei einer öffentlichen Besprechung seiner Arbeiten häufig gezwungen, auf wichtige wirtschaftliche Interessen Rücksicht zu nehmen, und muß sich damit begnügen, Ursache und Wirkung seiner Arbeiten so zu schildern, daß zwar der Charakter des Neuen klar gefaßt wird, die gezogenen Grenzen aber nicht überschritten werden. Wenn daher in den nachfolgenden Ausführungen manchmal eine Lücke entsteht und insbesondere die Zusammensetzung von „Eulan neu“ nicht mitgeteilt werden kann, so gibt doch die Darstellung in ihrer Gesamtheit ein umfassendes Bild, wie sich aus der alten, im Haushalt vorgenommenen Mottenbekämpfung am einzelnen Stück allmählich die Fabrikation der mottenechten Eulanwolle im großen entwickelt hat.

Noch bis vor kurzem erfolgte die chemische Bekämpfung des Mottenschadens ausschließlich durch leicht flüchtige, stark riechende Körper, von denen die bekanntesten Naphthalin, Campher, Globol sind, und deren Wirkungsweise darin besteht, daß sich um die zu schützende Ware eine Hülle betäubender Naphthalin-, Campher-, Globoldämpfe bildet, welche die Motten entweder fernhalten oder aber betäuben bzw. töten. Dieser Schutz hält natürlich nur so lange an, bis diese Substanzen verdampft sind, d. h. alle diese flüchtigen Mottenschutzmittel waren nur vorübergehend im geschlossenen Raum wirksam. Da die Wolle in ihrer ganzen Lebensdauer von der Rohwolle bis zum Verschleiß ihrer Fertigfabrikate durch Mottenschaden gefährdet ist, genügen diese flüchtigen Mottenmittel bei einem relativ großen Aufwand an Zeit und Arbeit in der Anwendung nicht. Das alte Verfahren war also verbesserungsbedürftig, und hier setzen unsere Arbeiten ein, angefangen zunächst unter dem Gesichtspunkt, diese im Einzelhaushalt gebrauchten, vorübergehend wirksamen Mottenmittel durch dauernd wirksame zu ersetzen.

Es lag ihnen die Beobachtung zugrunde, daß nicht jede gefärbte Wolle sich dem Mottenfraß gegenüber gleich verhält, wie man z. B. recht gut bei Teppichen sehen kann, indem die Mottenraupen häufig ganz bestimmte Farbmuster zuerst zerstören und erst, nachdem diese Wolle vollkommen aufgefressen ist, die anders ge-

dieser Beziehung wird noch viel zu wenig vorsichtig gearbeitet. Es ist mit verhältnismäßig geringen Mitteln möglich, den Beton vor dem Zutritt der aggressiven Lösungen zu schützen und auf diese Weise zu Bauwerken zu kommen, die selbst sehr starken aggressiven Einflüssen widerstehen. (Vergl. Abb. 8.)

Werden alle in vorstehenden Ausführungen geschilderten Schutzmaßnahmen¹⁾ in zweckmäßiger Weise angewendet sowohl bei Herstellung des Bauwerkes als auch bei dessen Verwendung, so kann mit Betonbauwerken gerechnet werden, die auch unter den schwierigsten Verhältnissen eine außerordentlich lange Lebensdauer haben.

[A. 110.]

¹⁾ R. Grün, Über Betonschutz, Bauing. 1929, 18, 19. — Flüssigkeiten als Betonzerstörer und die Möglichkeiten des Betonschutzes, Korrosion u. Metallschutz 1928, 4. — Zerstörung von Beton und Betonschutz durch Anstriche, Tonind.-Ztg. 1929, 19, 39, 40. — Ursachen und Bekämpfung der Betonzerstörungen, Betonwerk 1929, 31, 32.

färbte angreifen. Das ganze Bild eines solchen Teppichs zeigt, daß zweifellos auch nicht flüchtige organische Verbindungen eine, wenn auch recht beschränkte, Schutzwirkung gegen den Schädling besitzen. Am besten läßt sich das zeigen am Beispiel des Martiusgelb, das, in bestimmten Konzentrationen angewandt, Wolle vor Mottenschäden schützt. Daß es nicht etwa die Gelbfärbung ist, welche die Schädlinge vom Fraß abhält, sondern daß die Wirkung in der chemischen Konstitution des Martiusgelb zu suchen ist, zeigt eine Gegenüberstellung verschiedener Ausfärbungen von Martiusgelb, Chinolingelb und Auramin. Chinolingelb und Auramin werden ungefähr gleich stark gefressen. Martiusgelb macht, in bestimmten Prozentsätzen ausgefärbt, die Wolle mottenecht.

Die Wirkungsweise des Martiusgelb muß eine ganz andere sein als etwa die der bisher als Mottenmittel gebrauchten Verbindungen organischer Natur, des Camphers, Naphthalins usw., deren Schutzwirkung, wie schon ausgeführt, auf ihrer leichten Flüchtigkeit beruhte. Es genügt nicht etwa, Martiusgelb wie Naphthalin auf die Wolle an irgendeiner Stelle aufzustreuen, um das ganze Stück zu schützen, vielmehr muß der Farbstoff durch Ausfärben gleichmäßig auf die Wolle gebracht werden, jedes Wolläppchen muß mit Martiusgelb beladen sein, nur dann ist die Schutzwirkung vorhanden. Setzen wir ein mit Martiusgelb gefärbtes Wolläppchen zusammen mit einem ungefärbten dem Mottenfraß aus, so wird das ungefärbte genau so zerstört, wie wenn wir es allein geprüft hätten, und nur das mit Martiusgelb gefärbte bleibt unbeschädigt.

Wir haben hier also einen Körper von ganz anderer Wirkungsweise vorliegen, als sie den anderen Mottenmitteln eigen ist, und diese Schutzwirkung dauert so lange, bis wir den Farbstoff künstlich wieder entfernen, z. B. durch Wäsche. Wir haben also im Martiusgelb das Beispiel eines dauernd wirksamen Mottenmittels.

Man könnte sich nun zur Aufgabe machen, andere mottenechte Farbstoffe herzustellen, doch ist dieser Weg nicht gangbar. Die Wirksamkeit einer Substanz gegen die Mottenraupe ist abhängig von einer bestimmten Konzentration dieser Substanz, die Menge des angewandten Farbstoffes wird aber bestimmt durch den gewünschten Farbtön.

Martiusgelb ist das 2,4-dinitro- α -naphthol, und es war naheliegend, Verbindungen zu prüfen, die ähnlich aufgebaut sind. Eine Arbeit der amerikanischen Textilchemiker Jackson und Wassel¹⁾ bestätigt unsere Beobachtung, daß eine Anhäufung von Oxy- bzw. Nitrogruppen, z. B. in 1,2-dioxynaphthalin oder Nitronaphthalinen zwar die Giftigkeit für den Menschen erhöht, als Mottenmittel aber wirkungslos ist.

Versuche, eine bessere Dauerwirkung auf der Grundlage des bekannten Mottenmittels Naphthalin oder des sehr wirksamen Para-dichlorbenzols dadurch zu erreichen, daß man durch Chlorieren des Naphthalins oder Kondensation desselben mit Formaldehyd zum Dianaphthylmethan schwerer flüchtige Moleküle konstruiert, wie in einem englischen bzw. deutschen Patent vorgeschlagen worden ist, gehen von einem falschen Gedanken aus. Da die Wirksamkeit des Naphthalins als Mottenmittel auf seiner Flüchtigkeit beruht, muß jede Verminderung dieser Flüchtigkeit zwangsläufig zu der Entwertung der Substanz als Mottenmittel führen.

Ich möchte unsere früheren Arbeiten nur kurz streifen. Umfangreiche, vergleichende Versuche, die ziemlich alle nur greifbaren Verbindungen anorganischer und organischer Natur umfaßten, führten zunächst zur Erkenntnis, daß manche anorganische Salze und Säuren aus wässriger Lösung, in gleichmäßiger Verteilung auf die Wolle gebracht, einen guten Schutz gegen Mottenschaden gewähren, und daß diese Schutzwirkung — da es sich um praktisch nicht flüchtige Verbindungen handelt — dauernd ist. Als besonders wirksam erwiesen sich einige Barium-, Uran-, Lithium-, Cersalze und von Säuren: Antimonwolframsäure, Phosphorwolframsäure, Titanfluorwasserstoffsäure, aber auch einige einfachere Säuren, wie Borsäure, zeigten einige Wirksamkeit. Wie schon oft, wurden unsere Beobachtungen durch Arbeiten anderer Textilchemiker bestätigt, und in einem englischen Patent werden z. B. ölsaure Uran- bzw. Cersalze als Imprägnierstoffe für die Tuchindustrie zum Mottenschutz empfohlen.

Hier wird aber schon die Schwäche aller auf ähnlicher Grundlage aufgebauten Mottenschutzmittel genannt. Diese Körper sind reine Imprägniermittel ohne Haftfestigkeit und Verwandtschaft zur Faser, und sie spülen sich entweder mit Wasser, besonders in Gegenwart von Alkali, leicht wieder ab, oder wir müssen schon einen besonderen Fixierprozeß, wie wir ihn ja vom Wasserdichtmachen her kennen, also Imprägnieren mit Salzlösungen, nachträgliches Fixieren, als schwer oder unlösliche Verbindungen einführen. Ein solches Verfahren würde aber für die Technik zu umständlich werden und ließe sich bei manchen Fabrikaten, z. B. feinen Garnen, gar nicht ausführen. Die leichte Anwendbarkeit in der Technik hatte sich aber als unbedingt erforderlich erwiesen, da das Arbeiten mit wasserlöslichen Mottenmitteln Fachkenntnisse erfordert, über die der Privathaushalt nicht verfügt.

Wir gelangten zu der Überzeugung, daß der Fortschritt nicht zu erreichen war in der Herstellung eines neuen Mottenmittels als Ersatz für die alten, daß vielmehr die Aufgabe lauten mußte: „Herstellung der mottenechten Wolle in der Fabrikation“. Unsere Arbeiten in den letzten drei Jahren gingen also dahin, ein Färberereihilfprodukt herzustellen, das in einfachster Weise es ermöglicht, in der Fabrikation die Wolle mottenecht zu erhalten. Es bedurfte des Aufbaues ganz neuer Verbindungen, um diese Aufgabe zu lösen.

Als ersten derartigen Körper brachten wir vor etwa zwei Jahren das heute überholte Eulan RHF heraus, das aus saurem Farbbad mit dem Farbstoff fast quantitativ aus der Färbeflotte auf die Wolle zieht, die Wolle mottenecht macht und spülecht, aber nicht seifenecht, auf der Wolle haftet.

In den letzten Jahren ist uns ein weiterer Schritt vorwärts gelungen, wir konnten ein Eulan herstellen, das eine vorzügliche Dauerwirkung gegen Mottenfraß mit den Eigenschaften eines guten Farbstoffes vereinigt, und das wir, weil es das erste waschechte Mottenschutzmittel darstellt, also ganz neuartige Eigenschaften besitzt, Eulan neu nannten.

Die Anwendung erfolgt beim Färben der Wolle daher wie beim Eulan RHF in einem schon bestehenden Fabrikationsgang der Wolle, so daß die Eulanbehandlung sich ohne weiteres dem bisherigen Arbeitsgang einfügt. „Eulan neu“ ist ein weißes, in heißem Wasser lösliches Pulver, das aus essigsaurem, ameisensaurem, schwefelsaurem Bad fast restlos auf die Wolle zieht. Färben wir einmal mit und einmal ohne 3% Eulan neu aus und untersuchen die so gefärbten Wollabschnitte auf Mottenfraß, so werden nur die ohne Eulan zusätzliche gefärbten Abschnitte gefressen. Werden nun in den erschöpften Flotten Nachzüge ausgefärbt, so werden alle Nachzüge, auch der im ursprünglichen Eulanbad ausgefärbte, gleichmäßig zerstört, denn Eulan neu ist wie der Farbstoff vollkommen ausgezogen, der Nachzug kann also nicht mehr vor Mottefraß geschützt sein.

Das Aufziehen des Eulan neu auf die Wolle beginnt bei einer Temperatur von etwa 60°, wir können also in Fällen, in denen es unbedingt notwendig erscheint, ausnahmsweise schon bei niedriger Temperatur als der des kochenden Farbbades, etwa bei 70—80°, arbeiten. Wie aber auch der Farbstoff seine Eigenschaften nur dann voll entwickelt, wenn wir ihn unter den günstigsten Bedingungen ausfärbten, so muß auch für Eulan neu die Anwendung im sauren Farbbad bei 90—95° die Norm bleiben, damit es in der besten Form auf die Wolle fixiert wird.

Beim Färben mit Chromierungsfarbstoffen färbt man mit Eulan neu in der üblichen Weise aus, das nachträgliche Chromieren ist ohne Einfluß, da Eulan neu chromierecht ist. Eulan neu ist, wie schon erwähnt, waschecht. Wir haben, um die Waschechtheit von Eulan neu zu prüfen, je zwei Stränge Zephargarn ausgefärbt mit Echtlichtgelb 3G bzw. Säurechromgelb 3GL mit und ohne 3% Eulan neu. Die Stränge wurden dann geteilt und nebeneinander, immer ein unbehandelter und ein mit Eulan gefärbter, bei 40° in einer Lösung von 5 g Lux-Seifenflocken bzw. 5 g Persil bzw. 5 g Marseiller Seife und 5 g Soda im Liter gewaschen, dann wurden die Strängchen eine halbe Stunde gespült und bei 80° getrocknet, Proben für die Mottenprüfung genommen und die Stränge in gleicher Weise ein zweites Mal gewaschen und Proben genommen usf. und so zehnmal verfahren. Noch nach der zehnten Wäsche ist die Wirksamkeit des Eulan neu erhalten, der unbehandelte Wollstrang aber wird von den Mottenraupen zerstört. Fast noch besser wird die Waschechtheit und Dauerwirkung von Eulan neu veranschaulicht durch folgenden Versuch:

Wollappen wurden mit und ohne 3% Eulan neu ausgefärbt in den verschiedensten Tönen. Die Lappen wurden mehrere Stunden gespült und Abschnitte auf Mottenechtheit geprüft. Je ein Abschnitt des unbehandelten und mit Eulan gefärbten Lappens wurde zwei Stunden bei 30° in einer Lösung von 20 g Marseiller Seife im Liter behandelt, und auch diese Abschnitte nach mehr-

¹⁾ Ind. Engin. Chem. 19, 1175 [1927].

ständigem Spülen und Trocknen wie oben geprüft. Zwei weitere Abschnitte, unbehandelt und eulanisiert, wurden bei 40° in einer Lösung von 50 g Marseiller Seife und 5 g Soda im Liter zweieinhalb Stunden behandelt und nach dem Spülen und Trocknen zur Mottenprüfung gegeben. In allen Fällen blieb die Schutzwirkung von Eulan neu erhalten.

Diese gute Waschechtheit und Walkechtheit von Eulan neu ermöglicht die Anwendung dieses Produktes nicht nur in der Garnfärberei, sondern auch beim Färben in der Wolle. Eine Wollpartie, die chromgefärbt wurde unter Zusatz von 3% Eulan neu, behielt den ganzen Verarbeitungsprozeß zum Garn, zur Rohware, bis zum fertigen Stück, einem schweren Mantelstoff, ihre Mottenechtheit. Wir konnten am fertigen Mantelstoff durch quantitative Bestimmung 2,6% Eulan neu auf der Faser nachweisen, d. h. Eulan neu hat, da wir ja bei der Bestimmung die Appretur mit berücksichtigen müssen, den ganzen Fabrikationsprozeß fast ohne Verlust überdauert.

In gleicher Weise in der Wolle mit Eulan neu behandelte schwerer Mantelstoff war nach dem Wasserdichtmachen in tadelloser Qualität mottenecht. Ob in der Wolle oder im Garn, auf dem Apparat oder der Kufe gefärbt, wir können in jedem Farbton und in der besten Qualität ohne jeden Zeitverlust und besondere Arbeitsleistung heute jede Quantität Wolle mottenecht herstellen. Die Wirksamkeit von Eulan neu ist aber nicht beschränkt auf die Verhütung des Mottenschadens, trotzdem gerade diese Eigenschaft der Eulanwolle wegen der allgemeinen Verbreitung des Schädlings die wichtigste ist.

Wir haben umfangreiche Versuche unternommen mit einem besonders in Japan heimischen Wollsädlings, dem Attagenus japonicus, der dort viel größeren Schaden anrichtet als die Motte, und konnten feststellen, daß Eulan neu eine ganz hervorragende Schutzwirkung gegen diesen Käfer besitzt. Auch gegen einen anderen Wollsädlings, den man bei uns als Teppichkäfer, Museumskäfer antrifft, eine Anthrenusart, hat sich die Eulanwolle, wie vergleichende Versuche ergeben haben, als vollkommen widerstandsfähig erwiesen. Gerade diese Arbeiten erfordern außerordentlich viel Geduld und Sorgfalt, da wir hier zum Teil mit Tiermaterial arbeiten, das unter anderen klimatischen Bedingungen zu leben gewohnt ist, dessen günstigste Lebensbedingungen, deren Aufzucht wir erst kennenlernen müssen, bevor wir die Schutzwirkung unserer Eulanen von Fall zu Fall prüfen können.

Es ist ein ganz neues Gebiet gewesen, dessen Bearbeitung die I. G.-Farbenindustrie vor etwa acht Jahren angeschnitten hat, mit den ersten Versuchen, dauernd wirksame Mottenmittel herzustellen. Die Arbeiten haben uns im Weiterverlauf zur Fabrikation der Eulanwolle geführt, die sich in einfachster Form ohne besonderen Aufwand an Zeit und Arbeit herstellen läßt. Da diese Eulanwolle während ihres ganzen Verschleißes ihre Schutzwirkung gegen Mottenfraß behält und darüber hinaus sich auch gegen andere Wollsädlinge hervorragend bewährt hat, bedeutet die Behandlung der Wolle mit Eulan neu einen weiteren Fortschritt auf dem Gebiete der Veredelung unserer Rohstoffe. [A. 104.]

Die Polytherme des Systems $MgSO_4-Na_2SO_4-H_2O$ zwischen 0° und 100° .

(Eine Ergänzung zu der Zusammenfassung von Dr. W. Froehlich¹⁾ auf Grund neuerer experimenteller Befunde.)

Von Dr. W. SCHRÖDER.

Anorganisches und elektrochemisches Institut der Techn. Hochschule Aachen.

(Eingeg. 9. Juli 1929.)

Über die Gesamtpolytherme des reziproken Salzpaars $Mg-Na_2SO_4-(NO_3)_2$, zwischen 0° und 100° ist von mir auf der diesjährigen Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau berichtet worden. Bei dieser Gelegenheit habe ich auch die von mir aufgestellte Polytherme des Randsystems $Mg-Na_2SO_4-H_2O$ in der Darstellungsweise nach Jänecke gezeigt²⁾. Dieses ternäre System bildet den Gegenstand der Untersuchungen zahlreicher älterer Forscher. Zur vergleichenden Kritik habe ich damals nur die jüngste Arbeit von Blasdale und Robson³⁾ herangezogen, da diese beiden Forscher, fußend auf eingehenden eigenen Untersuchungen, allerdings auch unter Zuhilfenahme zahlreicher Werte aus älteren Arbeiten, auch die Polytherme des Systems erneut aufgestellt haben. Vor kurzem erschien nunmehr eine Abhandlung von Froehlich¹⁾, welche ohne neue experimentelle Belege, lediglich auf Grund einer kritischen Sichtung des vorhandenen Versuchsmaterials, abermals versucht, die Polytherme des Systems endgültig sicherzustellen. Bei dieser Auswahl dient ihm als einziges Kriterium für die Zuverlässigkeit der Werte ihre jeweilige Lage zu der Kurve, welche die meisten der neueren umfaßt. Da aber in der hier benutzten Art der graphischen Darstellung nur das Mischungsverhältnis der einzelnen wasserfreien Salze in den an beiden Salzen gesättigten Lösungen zum Ausdruck kommt, so

bleiben bei diesem Vorgehen die für eine Beurteilung der verschiedenen Ergebnisse viel eindeutigeren Verdünnungswerte unberücksichtigt. Das von Froehlich konstruierte Temperaturdiagramm deckt sich im wesentlichen mit dem von Blasdale und Robson gegebenen, so daß ich dieses auch hier zum Vergleiche verwende. — Den von Froehlich für 0° bis 100° zusammengetragenen 56 fremden Zweimalzpunkten (=2-P.), denen sich 8 weitere aus der Arbeit von Benrath⁴⁾ zugesellen, kann ich 11 neue hinzufügen, die aus eigenen experimentellen Untersuchungen stammen. Die 5 2-P. für $74,6^\circ$ erhielt ich bei der eingehenden Bearbeitung der entsprechenden Isotherme des oben genannten reziproken Salzpaars. Diese Arbeit⁵⁾ scheint von Froehlich übersehen worden zu sein. Über die von mir mit besonderer Sorgfalt sichergestellte Isotherme des Sulfat-systems für 63° wird demnächst an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden. In dem beigefügten Diagramme, in welches die Vergleichspolytherme gestrichelt, die von mir konstruierte ausgezogen eingezeichnet sind, habe ich die von Blasdale und Robson gefundenen Werte durch Kreuzchen, die meinigen durch Kreischen und die aus älteren Arbeiten entnommenen 2-P. durch kleine Dreiecke gekennzeichnet. Während die 11 neuen Punkte sehr gut zu den 8 von Benrath angeführten passen, fallen sie jedoch wie diese fast sämtlich wieder

¹⁾ W. Froehlich, Ztschr. angew. Chem. 42, 660 [1929].

²⁾ W. Schröder, Ztschr. angew. Chem. 42, 598 [1929].

³⁾ W. C. Blasdale u. H. L. Robson, Journ. Amer. chem. Soc., 50, 35 [1928].

⁴⁾ A. Benrath, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 170, 257 [1928].

⁵⁾ W. Schröder, Ztschr. anorg. allg. Chem. 177, 71 [1928].