

Zunächst interessiert nur das **Gemeinsame** an diesen Beispielen, das darin besteht, daß die topochemischen Reaktionsbedingungen tatsächlich merkbare Unterschiede im Verhalten der Verbindungen gegenüber den Fällungsprodukten bewirken; es handelt sich dabei um Unterschiede der Stabilität, der Oberflächenaktivität, des Ordnungs- und Dispersitätsgrades usw. An diese allgemeine Feststellung knüpft sich dann die Frage nach den tieferen Ursachen dieser Unterschiede, d. h. nach dem speziellen Reaktionsmechanismus und nach den einzelnen verantwortlichen Strukturelementen. Die Beantwortung dieser Fragen kann von Fall zu Fall verschieden sein; sie erfordert außer der chemischen Bestimmung der Zusammensetzung und der reaktionsfähigen Gruppen die Bestimmung von Ordnungs- und Dispersitätsgraden mit röntgenographischen und kolloidchemischen Methoden, die Bestimmung von Capillarität und Oberflächenbeschaffenheit mit Adsorptionsmethoden, schließlich auch die Diskussion von Bezeichnungen wie „kompakt-disperse Stoffe“, „permutoide Strukturen“ usw.

Folgerungen.

1. Die Anwendung der Bezeichnungen „heterogene“ und „topochemische“ Reaktionen konnte ursprünglich als bis zu einem gewissen Grad charakteristisch für zwei verschiedene Forschungsrichtungen angesehen werden. Die eine ging von vornehmlich phasentheoretischen oder reaktionskinetischen, die andere von vornehmlich präparativen oder strukturellen Fragestellungen aus. Mit der Entwicklung der kinetischen Analyse heterogener Reaktionen und der strukturellen Untersuchung fester disperser Stoffe ist in diesen beiden Forschungsrichtungen allmählich eine Reihe sehr ähnlicher Fragestellungen entstanden. Auf der einen Seite wurde zuerst nach den Ursachen für die spezifischen Einflüsse fester Oberflächen auf den Ablauf heterogener Reaktionen, damit nach der strukturellen Beschaffenheit der aktiven Oberflächen und zwangsläufig weiter nach der strukturellen Beschaffenheit der gesamten festen Phase, die durch diese Oberflächen begrenzt ist und welche die Natur der Oberflächen bestimmt, gefragt. Auf der anderen Seite wurde zuerst gefragt nach den Ursachen für den Einfluß der Darstellungsbedingungen auf die strukturelle Beschaffenheit einer festen Substanz, weiter nach den spezifischen chemischen Funktionen ihrer ver-

schiedenartigen Strukturelemente und damit auch nach den chemischen Eigenschaften ihrer Oberfläche. Die ähnlichen Fragestellungen haben die Anwendung ähnlicher Methoden und die Einführung ähnlicher Begriffe zur Folge gehabt²⁹⁾.

2. Reaktionskinetische und strukturelle Untersuchungen an festen Substanzen ergeben, daß das spezifische chemische Verhalten derselben außer durch ihre molekulare formelmäßig beschreibbare Struktur durch andere charakteristische Strukturelemente im Bereich molekularer bis mikroskopisch erkennbarer Dimensionen wesentlich mit bestimmt werden kann, d. h. durch Eigenschaften, auf die sich allgemeine Bezeichnungen wie Gitterdurchbildung, Hohlraumvolumina, Dispersitätsgrad und Dispersitätscharakter, Ordnungsgrad, Aggregationsform oder speziellere Bezeichnungen wie Micellstruktur, Kristallitenentwicklung, Somatoidbildung usw. beziehen. Die Erkennung und die Definierung aller chemisch wirksamen Strukturelemente, ihrer Entstehung und ihrer Abhängigkeit voneinander ist der Gegenstand chemischer Strukturlehre. Für die Förderung einer so weitreichenden Strukturlehre scheinen gegenwärtig nicht nur die Entwicklung experimenteller Methoden, sondern auch begriffliche Entwicklungen an Hand systematischer Zusammenstellungen unserer bisherigen Erfahrungen über die Reaktionsweisen fester Stoffe notwendig.

3. Unter den neueren experimentellen Methoden, die zur Aufklärung der Reaktions- und Strukturverhältnisse bei festen, kristallisiert dispersen oder amorph dispersen Stoffen beitragen können, kommt der Anwendung aktivierter Adsorptionsvorgänge Bedeutung zu. Aktivierter Adsorption gehört zu den einfachsten Typen von Oberflächenreaktionen, durch welche spezifische chemische Eigenschaften fester Oberflächen grundsätzlich weitergehend als durch katalysierte Umsetzungen oder physikalische Adsorption abzutasten sind. Ihr Studium ist freilich zunächst auf bestimmte Stoffsysteme beschränkt, es verspricht jedoch außer kinetisch wichtigen Aussagen auch Aussagen über Struktureigenschaften fester Stoffe, die verallgemeinert werden können. [A. 118.]

²⁹⁾ G. F. Hüttig, Methoden und Ergebnisse der Strukturbestimmung von aktiven Zinkoxyden, Kolloidchem. Beih. 39, 277 [1924]. Vgl. besonders die Abschnitte 1 (S. 277) und 15 (S. 324).

Die Vorgänge bei der Einwirkung von Halogenen auf Wolle.

Von Dr.-Ing. Hugo vom Hove,

Chemische Anstalt der Universität Basel, Abteilung für anorganische Chemie.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textil-Industrie auf der 47. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Köln am 25. Mai 1934. (Eingeg. 27. April 1934.)

Über die Einwirkung von Chlor auf Wolle besteht eine umfangreiche Literatur. Auch die Einwirkung von Brom und Jod ist schon frühzeitig untersucht worden (1). Trotzdem sind die sich abspielenden chemischen Vorgänge — Oxydations- und Substitutionsvorgänge — bis heute noch nicht exakt klargestellt worden.

Halogeneinwirkung bei völligem Ausschluß von Wasser.

Bringt man Wolle, die bei höherer Temperatur über P_2O_5 im Vakuum getrocknet worden ist, in eine Atmosphäre von über H_2SO_4 getrocknetem Chlor, Brom oder Jod, so bleibt die Wolle mehrere Tage farblos und adsorbiert kein Halogen. Es tritt jedoch Substitution durch Chlor und Brom ein, und zwar am Tyrosin (s. w. u.). Nach 6—8 Tagen zeigt sich ein deutliches Überhandnehmen der Adsorption, das adsorbierte Halo-

gen wird jedoch durch Evakuieren teilweise wieder entfernt.

Halogeneinwirkung bei Gegenwart von wenig Wasser.

Die handelsüblichen Halogene mit geringem Wassergehalt werden von völlig trockener Wolle in kurzer Zeit mit ihrer charakteristischen Farbe aufgenommen: Chlor blaßgelb, Brom orange, Jod braun. Die Aufnahme der Halogene erfolgt also nur in Form der unterhalogenigen Säuren oder ihrer Salze über die Halogenaminstufe. Da bei der Reaktion: $R-NH_2 + HOCl \rightarrow R-NHCl + H_2O$ Wasser entsteht, wirken Spuren Wasser als Kontaksubstanz für diese sichtbare Adsorption und Reaktion der Halogene (vgl. auch die Kurven VI, VII, VIII und IX in Abb. 1). Die Stufe der Adsorption bzw. Halogenaminbildung läßt sich z. B. durch Einschmelzen einer getrock-

neten Wollprobe mit feuchtem Brom in ein Reagensglas monatelang fast unverändert erhalten. Die Schädigung der Wolle durch das aktive Halogen ist dabei geringfügig, da die maßgebenden Prozesse der Schädigung, die Oxydation und der Halogenaminzerfall unterbleiben. Die durch Substitution entstandenen geringen Mengen Ha-

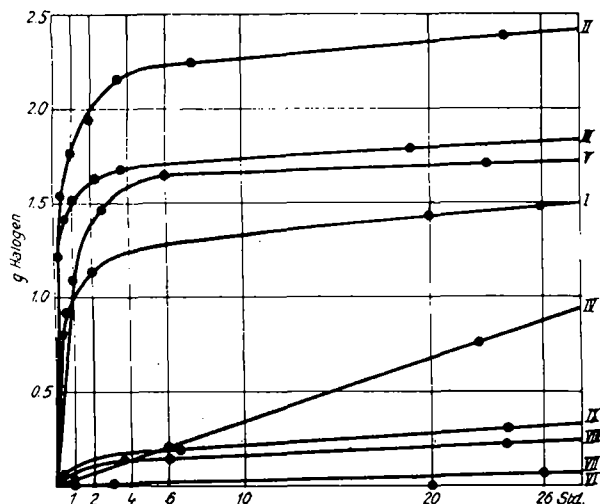


Abb. 1. Vergleichsweise Halogenaufnahmen von Wolle aus wässrigen und organischen Lösungsmitteln.

Kurve I: Jodaufnahme der Wolle aus 1%iger wässriger Lösung bei 18°.
Kurve II: Jodaufnahme der Wolle aus 2%iger wässriger Lösung bei 19°.
Kurve III: Jodaufnahme der Wolle aus 1%iger wässriger Lösung bei 50°.
Kurve IV: Jodaufnahme trockener Wolle aus 1%iger absoluter alkoholischer Lösung bei 19°.
Kurve V: Jodaufnahme trockener Wolle aus 1%iger absoluter alkoholischer Lösung bei 50°.
Kurve VI: Jodaufnahme trockener Wolle aus 1%iger wasserfreier Benzollösung bei 18°. (Fällt mit der Abszisse zusammen.)
Kurve VII: Jodaufnahme trockener Wolle aus 1%iger wasserfreier Benzollösung bei 50°.
Kurve VIII: Chloraufnahme trockener Wolle aus 1%iger wasserfreier CCl₄-Lösung bei 18°.
Kurve IX: Bromaufnahme trockener Wolle aus 1%iger wasserfreier CCl₄-Lösung bei 18°.

Flottenverhältnis 1 : 40; o. b. überall 5 g Wolle in 200 cm³ Flüssigkeit.

logenwasserstoffsäuren bauen natürlich, besonders bei höherer Temperatur, in konzentrierter Form das Woll-eiweiß langsam ab.

Halogeneinwirkung bei Wasserüberschuß.

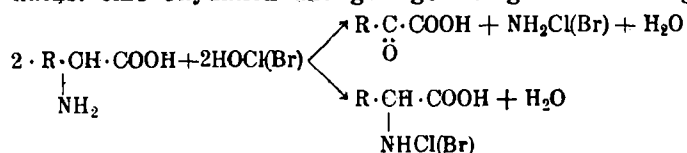
Bei Gegenwart von viel Wasser tritt intensive Oxydation ein, kenntlich an einer starken positiven Wärmetönung, an der Zerstörung der Wolle und an der Oxydation des Schwefels zu Sulfat (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1.

Schwefelgehalt von normaler, bei diesen Versuchen benutzter Wolle im Vergleich mit demjenigen nach den Halogeneinwirkungen.

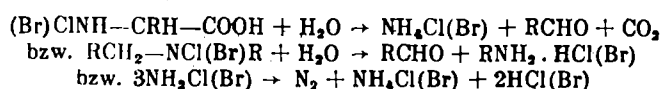
Bezeichnung der Wolle	% Schwefel	Halogen	Konzentration g/l	Einw.-Zeit
Wollmusselin, normal	3,2	—	—	—
Kammzug, normal	3,5	—	—	—
Wollmusselin (der Halogeneinwirkung unterworfen)	2,9	Jod	10	24 h
Wollmusselin	2,4	Jod	10	320 h
Wollmusselin	3,1	Brom	0,9	10 min
Kammzug	2,1	Brom	9,6	3 min

Chlor- und Bromwasser bewirken — besonders durch die fortwährend nachgebildete HOCl und HOBr — zunächst eine Oxydation und geringe Halogenaminbildung



Diese führt dann zu einem Zerfall des Woll-eiweißes in Polypeptide und Peptone, wobei reaktionsfähige Amino-

gruppen entstehen, die ihrerseits sofort wieder Chloramin- bzw. Bromaminbildung eingehen. Die Halogenamine aber zerfallen weiterhin in Aldehyde, Amine und HCl bzw. HBr, etwa nach dem Schema:



An diesen Stoffen können nun Oxydation und Halogenaminbildung in viel größerem Umfange und viel energischer angreifen als an dem fest geschlossenen nativen Eiweißkomplex. Der rasche und heftige Umsatz der Eiweißfasern mit Chlor und Brom beruht also letzten Endes auf der Reaktionsfähigkeit des Amid-Stickstoffes.

Die Heftigkeit des Umsatzes zeigen folgende Daten: Die Konzentration eines Chlorwassers nahm in 5 min von 7,5 g aktivem Chlor pro Liter auf 2,0 g ab, die Konzentration eines Bromwassers von 20 g pro Liter auf 5 g, stets bei einem Flottenverhältnis von 1 : 40 (vgl. Abb. 2 und 3).

Das ungemein schnelle Verschwinden von Chlor und Brom aus wässrigen Lösungen bei Gegenwart von Wolle hatte den Eindruck erweckt, daß es sich um Adsorptionerscheinungen handele (2); quantitative Erfassung der Halogenreaktionsprodukte in der Flotte und auf der Faser ergab jedoch, daß Adsorption nur eine untergeordnete Rolle spielt, daß vielmehr Cl und Br in der oben angegebenen Weise größtenteils an der Oberfläche der Fasern in die Halogenwasserstoffsäuren übergeführt werden.

So wurden z. B. 70% des aktiven Chlors außerhalb der Fasern in 5 min in HCl umgewandelt und nur 25% gelangten durch Adsorption in das Faserinnere, wo es noch zu 10% als solches vorhanden war und zu 15% als HCl vorlag (vgl. Tab. 5). — Bei Brom fanden sich nach 5 min 58% HBr außerhalb der Wolle und 34% innerhalb der Fasern, ohne daß noch eine Spur aktiven Broms nachweisbar war (vgl. Tab. 5).

Bei Jod dagegen findet zuerst eine starke Adsorption statt, z. B. in einer Stunde von 20 g Aktivjod pro Liter herab auf 9 g pro Liter. In der ersten Stunde entsteht überhaupt kein HJ im Bad (vgl. Abb. 4), und nach fünf Tagen fanden sich noch nicht 10%, auf die Aktivjodmenge gerechnet, vor. Aber innerhalb der Faser erscheint schon nach fünf Minuten eine meßbare Menge HJ, die nach einer Stunde 10%, nach fünf Tagen 20% des Gesamt-Aktivjod-Gehaltes ausmacht.

Unterbricht man den Chlorierungsprozeß nach einigen Minuten, spült mit Wasser ab und trocknet, so ist noch nach einigen Wochen aktives Chlor mit KJ nachweisbar (3). Die braune Jodfarbe von Wolle, die aus einem J-KJ-Bad herausgenommen und ausgequetscht worden ist, hält sich jahrelang. Das noch vorhandene Jod kann z. B. nachgewiesen werden, indem man eine Probe weiße Wolle in die braune jodierte Wolle einwickelt; im Verlauf einiger Monate ist die weiße Wolle merklich angegilbt. Auch durch Alkohol läßt sich das unveränderte Jod extrahieren.

Beim Jod verlaufen Adsorption und Oxydation bedeutend milder als bei Chlor und Brom und gleichartig wie die gemeinsam mit Haller untersuchte Chromsäureeinwirkung (4) (vgl. Abb. 1, Kurve I, II, III und V, sowie Abb. 4). Einer doppelten Jodkonzentration entspricht wie bei einer echten Adsorption eine im Verhältnis verringerte J-Aufnahme und auch proportional schwächere Oxydation. Temperaturerhöhung vergrößert gleichfalls die Adsorption (vgl. Abb. 1). Die Erscheinung, daß anfangs 1- und 2%ige Jodlösungen nach gleichen Einwirkungszeiten denselben pH-Wert zeigen (pH = 3,6 nach 140 h, pH = 2,65 bzw. pH = 2,70 nach 3510 h), beruht wohl auf einer Pufferung der HJ durch die ent-

standenen Peptide, Aminosäuren und NH_3 . Man sieht, wie langsam die Oxydation fortschreitet. Ein völliges Verschwinden des Jods aus der Lösung oder von der Wolle wird bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht erreicht wegen des Gleichgewichts: $2\text{HJ} + \text{O} \rightleftharpoons \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Bei 90° gehen zwar Jod-Adsorption und Oxydation rasch bis zur Bildung einer farblosen Lösung weiter, beim Abkühlen wird jedoch die Wolle, der Diffusion der Luft folgend, von oben nach unten langsam wieder gelb.

Halogeneinwirkung in wasserfreien Lösungsmitteln.

(Abb. 1.)

Vor dem Einbringen der scharf getrockneten Wollproben in die Lösungen der Halogene in den entwässerten Lösungsmitteln wurde die Konstanz der Lösungen bei den angegebenen Temperaturen titrimetrisch ge-

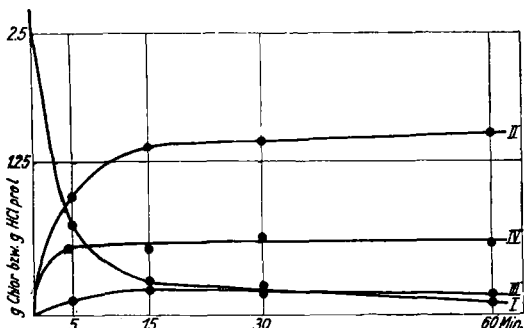


Abb. 2.

Einwirkung einer wässrigen Chlorlösung auf Wollmusselin.

Kurve I: Chlorgehalt in der Flotte.
Kurve II: Salzsäuregehalt in der Flotte.
Kurve III: Chlorgehalt in der Wolle.
Kurve IV: Salzsäuregehalt in der Wolle
Wollmenge: 25 g.

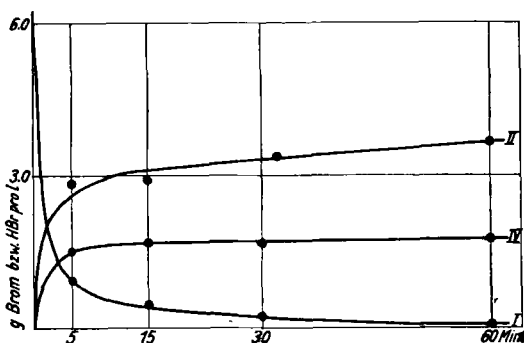


Abb. 3.

Einwirkung einer wässrigen Bromlösung auf Wollmusselin.

Kurve I: Bromgehalt in der Flotte.
Kurve II: Bromwasserstoffsäuregehalt in der Flotte.
Kurve III: Fällt aus, da kein Brom mehr an der Wolle vorhanden war.
Kurve IV: Bromwasserstoffsäuregehalt in der Wolle.
Wollmenge: 25 g.

prüft. In Benzol wird durch Wolle bei 18° praktisch kein Jod verbraucht (Kurve VI), erst nach 720 h (30 Tagen) betrug die Jodabnahme 1%; bei 50° waren nach 26 h schon 3,7% (Kurve VIII), nach 99 h 6,5% Jod verbraucht; und bei einer Erhöhung der Temperatur dieser Lösung auf 75° betrug der Gesamt-Jod-Verbrauch in weiteren 50 h 26%, nach 100 h, von der Temperatursteigerung an gerechnet, 46%. Die Zunahme der Reaktionsfähigkeit des Jods mit der Temperatur beruht auf beginnender Zersetzung des Wollweißes (Abspaltung von NH_3 und H_2O). Die Chlor- und Bromaufnahme durch trockene Wolle bleibt bei den nicht vorgetrockneten Halogenen (Kurve VIII und IX) — der Anwesenheit nur geringer Wassermengen entsprechend — im Vergleich zu den Kurven der Abb. 2 und 3 in recht bescheidenen Grenzen. Die sehr starke Adsorption des Jods aus „absolutem“

Alkohol, der mit gebranntem Kalk hergestellt worden war, zusammen mit dem Auftreten einer reichlichen Menge HJ beruht wahrscheinlich darauf, daß dieser Alkohol noch meßbare Mengen Wasser enthält. Die umkehrbare Reaktion: $\text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOJ} + \text{HJ}$ kann natürlich erst eintreten, wenn man HJ bindet, was ja durch das Wollweiß als amphoter Kolloid geschieht.

Die v. Allwördensche Reaktion.

Wie v. Allwörden (5) zuerst beobachtete, bringen Chlor- und Bromwasser — nicht starke Jodlösung — an den Wollfasern tonnenartige Ausstülpungen hervor (vgl. Abb. 6). Die Bläschen enthalten kein Gas, da sie sich,

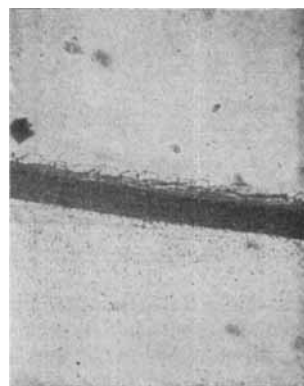


Abb. 6. von Allwördensche Reaktion an einer Wollfaser.

wie Verfasser feststellte, durch momentane starke Abkühlung mit organischen Lösungsmitteln nicht kontrahieren lassen. Zusatz von sehr starker Salzsäure zum Chlorwasser bewirkt augenblicklich eine bedeutende Vergrößerung der Säckchen, Austausch der starken HCl gegen Wasser sehr rasch das Gegenteil. Bei Wasseraus-schluß bleibt die v. Allwördensche Reaktion aus. Die Bläschenbildung beruht auf folgenden Vorgängen: Außen an der Faseroberfläche (Schuppen) entsteht durch Oxydation und Halogenaminzerfall eine beträchtliche Menge HCl. Gleichzeitig gelangt aber ein Teil der aktiven Halogene — wohl ausschließlich als unterhalogenige Säure — adsorptiv in das Faserinnere hinein und reagiert mit der wasserhaltigen Kittsubstanz (Wollgelatine), die hinter der Schuppenschicht (Cuticula) beginnt und bis ins Faserinnere hinein die Faserelemente (Fibrillen) verkittet und mechanisch zusammenhält. Bei dieser Reaktion entstehen ebenfalls Halogenwasserstoffsäuren, wohl teils durch Halogenaminzerfall, teils durch Oxydation (proteolytischer Abbau), und diese bilden mit der hydrolysierten Wollkittsubstanz stark ionisierte Gelatinehalogenide (6), d. h. Kolloidionen. Durch die Anwesenheit nichtdiffusibler Kolloidionen im Faserinnern und durch die Unterschiede der Konzentration der Halogenwasserstoffsäuren bzw. H-Ionen innen und außen, sind die Voraussetzungen für das Auftreten von Donnan-Gleichgewichten (7) erfüllt und der höhere osmotische Druck im Faserinnern bläht die Cuticula auf. Eine Vergrößerung der äußeren HCl-Konzentration bewirkt eine Vergrößerung des osmotischen bzw. Quellungsdruckes im Faserinnern, eine Verdünnung der die Bläschen umgebenden HCl das Gegenteil. Auch die von Kraus und Waentig (8) sowie Engeler (l. c. [9], S. 21) festgestellte Eigenschaft der Bläschen, bei Einwirkung stärkerer Salzlösungen zu schrumpfen, entspricht der bekannten Tatsache, daß das Membranpotential und somit auch die Quellung durch Neutralsalze vermindert werden (10). Wenn keine Cuticula mehr vorhanden ist, bleibt die v. Allwördensche Reaktion, d. h. die Membranwirkung aus. Dies tritt be-

sonders bei Alkalischädigung der Wolle ein, oder wenn die Schuppenstruktur durch chemische oder mechanische Einwirkungen verletzt worden ist (Engeler, l. c. [11], S. 61).

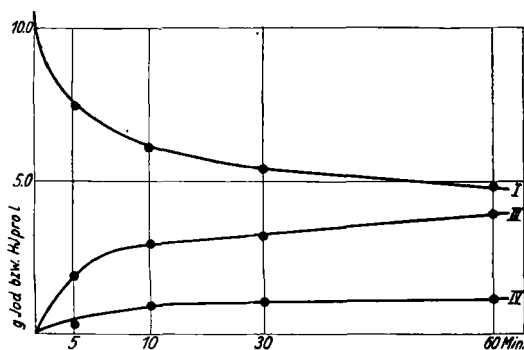


Abb. 4. Einwirkung einer wässrigen Jod-Jodkaliumlösung auf Wollmusselin.

Kurve I: Jodgehalt in der Flotte.
Kurve II: Fällt aus, da keine HJ in der Flotte vorhanden war.
Kurve III: Jodgehalt in der Wolle.
Kurve IV: Jodwasserstoffsäuregehalt in der Wolle.
Wollmenge: 25 g.

Gegenüber Elöd und Mitarbeitern ist besonders hervorzuheben, daß Verf. hier zum erstenmal das Auftreten von *Donnan*-Gleichgewichten zwischen Schuppen-cuticula und Innerem der Wollfaser an Hand augenfälliger experimenteller Befunde erklärt hat, was *Elöd* und *Silva* niemals direkt gelang. Zudem ist die Gleichstellung der Farbstoffionen saurer Wollfarbstoffe mit den Ionen von Salzen, wie NaNO_3 , und das Miteinsetzen ersterer in die angegebene Gleichung (12) fehlerhaft. Auch die Voraussetzungen, auf die sich die Heranziehung der *Donnanschen* Theorie zur Erklärung der Färbvorgänge von Wolle mit sauren Wollfarbstoffen stützt, sind experimentell nicht bewiesen. Besonders kann von einem „Erzwingen“ der Membranwirkung der Faser in bezug auf eine ungleichmäßige Verteilung der Farbstoffionen zwischen Flotte und Fasergel, d. h. einer Farbstoffaufnahme infolge der Membranwirkung der Faser, keine Rede sein. Wenn keine Membran (Cuticula) mehr vorhanden ist, nimmt Wolle jeden sauren Wollfarbstoff spielend, ohne den geringsten Zusatz einer „Färbesäure“ auf, besonders auch solche, die bei normaler indirekter Wolle auch nach stundenlangem Kochen nur spurenweise aufziehen (vgl. den übernächsten Abschnitt).

Halogensubstitution des Tyrosins im Wollweiß.

S. R. und E. R. Trotman (13) fanden bei der Einwirkung von Brom in CCl_4 und Auswaschen der tiefrot gefärbten Wollfasern mit H_2O_2 -Lösung 1,71% „gebundenes Brom“. Als „gebundenes Brom“ wurde dabei das Bromamin-Brom bezeichnet, unter der Annahme, daß H_2O_2 die Bromamine intakt läßt und nur das freie Brom in HBr verwandelt (*Cross*-Reaktion [14]). Tatsächlich wird jedoch das Tyrosin des Wollweißes von den Halogenen substituiert (15). Die aufgenommenen Halogenanteile wachsen mit steigender Konzentration der angewandten Halogenlösungen in einfachen stöchiometrischen Verhältnissen (von 1 bis 6) zu den niedrigsten gefundenen Halogenanteilen (vgl. Abb. 5). Nach längerer Einwirkung hochkonzentrierter Halogenlösungen sinken infolge Zerstörung und Hydrolyse des tyrosinhaltigen Eiweißkomplexes die Halogenwerte wieder ab. Der vom Verf. gefundene Wert (1,70%) für das chemisch im Tyrosin gebundene Brom stimmt recht gut mit dem von den englischen Forschern unter gleichen Bedingungen gefundenen „Bromamin-Brom“ (1,71%) überein; der Irrtum

von Trotman ist hiermit also erwiesen. Verschiedene Wollsorten geben völlig übereinstimmende Werte für den substituierten Halogenanteil. Dies steht im Einklang mit dem von zahlreichen Physiologen erhaltenen konstanten Wert (2,9%) für den Tyrosingehalt des Woll-eiweißes.

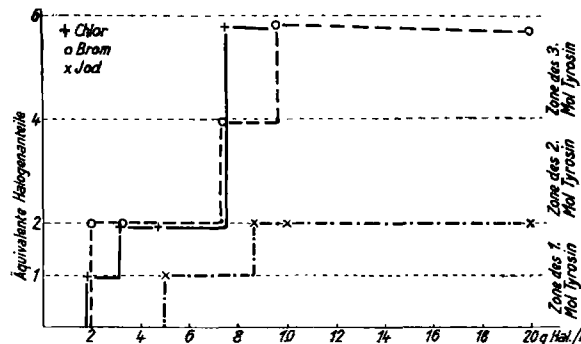


Abb. 5. Verteilung der chemisch gebundenen Halogenanteile in stöchiometrischen Verhältnissen auf die drei Tyrosinmoleküle des Wollweißes.

Bezeichnung der Analysenwerte: + = Chlor; o = Brom; x = Jod.

Veränderung des Anfärbevermögens von Wolle durch Chlorierung und Bromierung.

Als Ausgangsmaterialien dienten: a) eine etwa doppelt „normal“ (2,5% aktives Chlor vom Gewicht der Wollfaser) chlorierte Wollprobe; diese enthält kein freies Chlor mehr, sondern nur Säure und chemisch gebundenes Chlor; b) eine Wollprobe, die trocken 24 h mit 2,5% Chlor, auf das Gewicht der Wolle gerechnet, behandelt und danach in verdünnte schweflige Säure gebracht worden war; sie war also praktisch keiner Oxydationswirkung, sondern nur einer Substitution und Halogenaminbildung unterlegen, wobei allerdings die freiwerdende HCl eine gewisse Zerstörung des Wollweißes bewirkt. Beide Proben, ferner je eine technisch chlorierte Wollprobe und je eine normale Wollmusselinprobe wurden dem Druck mit Brillantkitionrot B (Ciba) und Neolanorange R (Ciba) (beide 30 g/l) unterworfen.

Bei beiden Farbstoffen waren die technisch chlorierten und die a-Proben am tiefsten angefärbt, dann folgten die b-Proben und schließlich die normalen, unbehandelten Wollmuster. Zu denselben Ergebnissen führten auch analoge Behandlungen mit 5% Brom auf das Gewicht der Wolle gerechnet. Das im Wollweiß chemisch gebundene Cl oder Br übt somit keinen Einfluß auf das gesteigerte Anfärbevermögen „technisch chlorierter“ Wolle aus, sondern das höhere Anfärbevermögen chlorierter und bromierter Wolle durch saure Wollfarbstoffe beruht auf der mehr oder minder starken oxydativen Zerstörung der Cuticula, so daß die Farbstoffe ungehindert in das leicht anfärbbare Faserinnere gelangen können. Hierfür spricht gleichfalls die Beobachtung von *Pauly* und *Sieber* (16), daß sich auch die mechanisch an ihrer Oberfläche geschädigten Wollfasern sowie die Schnittflächen bei den von ihnen untersuchten Farbreaktionen anfärben; eine vom Verf. ausgeführte rein mechanische Aufteilung von normaler Wolle zeigt dieselbe eben geschilderte Erscheinung Farbstoffen gegenüber. Neutralisiert man ferner die noch im Faserinnern befindliche HCl oder HBr einer chlorierten oder bromierten Wollprobe, bei der die Kutikula teilweise zerstört ist, durch 24stündiges Einlegen in verdünnte NH_4HCO_3 -Lösung oder verdünntes NH_3 , und dialysiert bis zur Chlor- bzw. Brom-

Tabelle 2. Festigkeits- und Dehnungsmessungen chlorierter, bromierter und jodierter Wollmusselinproben.

Mittel der Standardmessung: 16,9 kg und 44,0 mm						
Zeit in min	Chloreinwirkung		Bromeinwirkung		Jodeinwirkung	
	kg	mm	kg	mm	kg	mm
5	16,0	40,8	12,9	24,4	16,2	42,3
15	16,5	37,1	10,6	16,3	16,6	39,6
30	15,4	30,4	7,2	14,6	17,0	39,7
60	15,2	30,0	6,4	13,6	17,1	37,2
600	12,5	20,6	4,5	12,2	17,1	38,2

Tabelle 3. Gewichte der chlorierten, bromierten und jodierten Stoffproben gleicher Länge u. Breite bei gleicher Luftfeuchtigkeit.

	Festgestelltes Gewicht in g	Berechnetes Gew.nach Abzug d. chem.geb. Hal. in g	Woll-eiweiß-verlust in g	Woll-eiweiß-verlust in %	Chemisch gebundenes Halogen in g
Standard	23,8	—	—	—	—
Chlorproben	21,8	21,7	2,1	8,8	etwa 0,1
Bromproben	21,6	21,25	2,55	11,0	etwa 0,35
Jodproben	24,1	23,8	0,0	0	etwa 0,3

Tabelle 4. Daten der Halogenbilanzanalysen. (Alle Analyteilergebnisse wurden potentiometrisch bestimmt.)

		1. Analyse der Anfangshalogenlösung A. Bicarbonatalkalische $n/_{10}$ Na-Arsenit-Lösung B, Titer 0,957 Für die Jodanalyse Titer: 0,9869		2. Analyse der Halogenlösung A nach Einwirkung auf Wolle nach 5 min (Das Jod aber wirkte 5 Tage ein)		3. Analyse der Wolle nach der Einwirkung der Halogene		4. Bestimmung des chemisch gebundenen Halogenanteils des Wolleiweißes
	Volumen der Anfangshalo- genlösung A	Bestimmung des Gesamt- halogens	Bestimmung des Aktiv- halogens	Bestimmung des Gesamt- halogens	Bestimmung des Aktiv- halogens	Bestimmung des Gesamt- halogens	Bestimmung des Aktiv- halogens	
Die zweiten Vergleichswerte sind jeweils in Klammern direkt hinter dem ersten Wert angeführt. Die Analysenergebnisse sind fett gedruckt								
a, Chlor- analyse	200 cm ³	10 cm ³ von A in 15 cm ³ B		100 cm ³ von A in 50 cm ³ B		Zu den restlichen 100 cm ³ A + 100 cm ³ B		Vol. des CaO- Glühauszuges 115,8 cm ³ Pro 30 cm ³ hiervon 1,150 (1,145) cm ³ $n/_{10}$ AgNO ₃
		Pro 5 cm ³ (dieser 25 cm ³ A + B) 1,95 (1,95) cm ³ $n/_{10}$ AgNO ₃	Pro 5 cm ³ (dieser 25 cm ³ A + B) + 1,585 (1,188) cm ³ $n/_{10}$ Jod; zurücktitriert 0,612 (0,230) cm ³ $n/_{10}$ As ₂ O ₃	Pro 5 cm ³ (dieser 150 cm ³ A + B) 2,36 (2,37) cm ³ $n/_{10}$ AgNO ₃	Pro 5 cm ³ (dieser 150 cm ³ A + B) + 1,783 (1,783) cm ³ $n/_{10}$ Jod; zurücktitriert 0,273 (0,278) cm ³ $n/_{10}$ As ₂ O ₃	Pro 5 cm ³ (dieser 200 cm ³ A + B) 3,00 (3,01) cm ³ $n/_{10}$ AgNO ₃	Pro 5 cm ³ (dieser 200 cm ³ A + B) + 1,981 (1,981) cm ³ $n/_{10}$ Jod; zurücktitriert 0,182 (0,153) cm ³ $n/_{10}$ AsO ₃	
b) Brom- analyse	269,5 cm ³	10 cm ³ von A in 10 cm ³ B		150 cm ³ von A in 50 cm ³ B		Zu den restlichen 119,5 cm ³ A + 50 cm ³ B		Vol. des CaO- Glühauszuges 279,5 cm ³ Pro 50 (90) cm ³ hiervon 0,863 (1,553) cm ³ $n/_{10}$ AgNO ₃
		Pro 5 cm ³ (dieser 20 cm ³ A + B) 0,609 (0,619) cm ³ $n/_{10}$ AgNO ₃	Pro 5 cm ³ (dieser 20 cm ³ A + B) + 2,377 (2,377) cm ³ $n/_{10}$ Jod; zurücktitriert 0,565 (0,565) cm ³ $n/_{10}$ As ₂ O ₃	Pro 10 cm ³ (dieser 200 cm ³ A + B) 1,088 (1,068) cm ³ $n/_{10}$ AgNO ₃	Pro 10 cm ³ (dieser 200 cm ³ A + B) + 3,173 (3,173) cm ³ $n/_{10}$ Jod; zurücktitriert 0,689 (0,699) cm ³ $n/_{10}$ As ₂ O ₃	Pro 10 cm ³ (dieser 169,5 cm ³ A + B) 2,336 (2,340) cm ³ $n/_{10}$ AgNO ₃	Pro 10 cm ³ (dieser 169,5 cm ³ A + B) + 3,168 (3,240) cm ³ $n/_{10}$ Jod zurücktitriert 0,086 (0,124) cm ³ $n/_{10}$ As ₂ O ₃	
c) Jod- analyse	200 cm ³	20 cm ³ von A in 20 cm ³ B		50 cm ³ von A in 20 cm ³ B		Zu den restlichen 150 cm ³ A + 100 cm ³ B		Vol. des CaO- Glühauszuges 165,2 cm ³ Pro 40 (60) cm ³ hiervon 1,14 (1,72) cm ³ $n/_{10}$ Ag NO ₃
		Pro 10 cm ³ (dieser 40 cm ³ A + B) 8,23 cm ³ $n/_{10}$ AgNO ₃	Pro 10 cm ³ (dieser 40 cm ³ A + B) + 1,973 cm ³ $n/_{10}$ Jod; zurücktitriert 0,454 cm ³ $n/_{10}$ As ₂ O ₃	Pro 5 cm ³ (dieser 70 cm ³ A + B) 3,94 cm ³ $n/_{10}$ AgNO ₃	Pro 10 cm ³ (dieser 70 cm ³ A + B) + 2,267 cm ³ $n/_{10}$ Jod; zurücktitriert 0,039 cm ³ $n/_{10}$ As ₂ O ₃	Pro 5 cm ³ (dieser 250 cm ³ A + B) 5,26 cm ³ $n/_{10}$ AgNO ₃	Pro 10 cm ³ (dieser 250 cm ³ A + B) + 0,986 cm ³ $n/_{10}$ Jod; zurücktitriert 0,296 cm ³ $n/_{10}$ As ₂ O ₃	

Das Jod war in Kaliumjodid gelöst. Letzteres beteiligt sich in keiner Weise an der Reaktion, was wiederholt festgestellt wurde.

freiheit, so färbt sich auch diese Faser fast momentan stark an¹⁾.

¹⁾ Vergleiche auch die Anwendung von bromsauren Salzen beim Wolldruck, D. R. P. 89 198, *Bayer & Co.*; ebenfalls H₂SO₄. Weiter die Bemerkung aus *Mathews-Anderau*, Textilfasern 1928, 121: „Es wird behauptet, daß mit einer 10%-schwefelsauren KMnO₄-Lösung derselbe Effekt wie beim Chloren erreicht wird, Engl. Pat. 5612 (1907).“ Weiter: *L. Kollmann*, Melliands Textilber. 12, 637 [1931]: „Mit Wasserstoffsuperoxyd gebleichte Wolle soll sich ebenso dunkel anfärben wie leicht gechlorte Wolle.“

Mechanische Veränderung der Wolle durch Halogenierung.

Je fünf gleich lange und gleich breite Proben (5 g) desselben Wollmusselins wurden 5, 15, 30, 60 und 600 min mit je 200 cm³ Halogenlösung behandelt, wobei die Chlorkonzentration 2,8 g/l (etwa die doppelte technisch übliche Konzentration), die Bromkonzentration 6,3 g/l, die Jodkonzentration 10 g/l betrug, dann sofort in NaHCO₃ enthaltenden Na-Arsenitlösungen bekannter Konzentration von aktiven Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren be-

Tabelle 5. Resultate der Halogenbilanzanalysen.

Diese Horizontalreihe gilt für alle 3 Analysen	Reaktionsflüssigkeit zu Beginn		Nach einer Einwirkungszeit von 5 min auf Wolle — bzw. 5 Tagen für Jod — enthält die Reaktionsflüssigkeit noch: die Wolle noch:						Angewandtes Gesamt- halogen zu Beginn				Differenz in g		Fehler in ± %		Gewichtsverlust der Wolle in g		Derselbe in %	
	Angewandte trockene reine Wollmenge (Methinkammzug) in g	Reaktionsflüssigkeit in cm ³	Gesamthalogen	Aktiver Halogenanteil	Halogenwasserstoff- säureanteil	Gesamthalogen: d. h. aktives Halogen + Halogenwasserstoffsäure	Aktiver Halogenanteil	Halogenwasserstoff- säureanteil	Gesamthalogen: d. h. aktives Halogen + Halogenwasserstoffsäure	Aktiver Halogenanteil	Halogenwasserstoff- säureanteil	Chemisch in der Wolle gebundenes Halogen	Insgesamt zurückbestimmtes Gesamthalogen	Angewandtes Gesamthalogen zu Beginn	Konstanter fehlender Anteil in g	Derselbe fehlende Anteil in %	Gewichtsverlust der Wolle in g	Derselbe in %		
Diese Horizontalreihe ist nur für die a- und b- Analysen gültig	4,40	200	0,6923	0,6755	0,0168	0,5038	0,0192	0,4846	0,1724	0,0724	0,1000	0,0158	0,6920	0,6923	0,0003	—0,04	0,69	15,7		
			100	97,6	2,4	72,7	2,8	69,9	25,0	10,5	14,5	2,3				—0,04				
a) Chloranalyse Gefundene Werte in g Chlor . . .	4,40	200	0,5296	0,5008	0,0288	0,3094		0,3094	0,1808		0,1808	0,0386	0,5288	0,5296	0,0008	—0,15	0,63	14,0		
b) Bromanalyse Gefundene Werte in g Brom	4,55	200,5	100	94,5	5,4	58,4		58,4	34,2		34,2	7,3				—0,15				
% Chlor vom Gesamtchloregehalt																				
% Brom vom Gesamtchloregehalt																				
c) Jodanalyse Gefundene Werte in g Jod	4,45	200	Kaliumjodid + Aktivjod-gehalt	Aktivjodgehalt	Kaliumjodid-gehalt	Gesamthalogen-gehalt: d. h. KJ, HJ u. J ₂	Aktivjodgehalt	Gehalt an Jod-wasserstoffsäure	Gesamthalogen-gehalt: d. h. KJ, HJ u. J ₂	Aktivjodgehalt	Gehalt an Jod-wasserstoffsäure	Chemisch in der Wolle gebundener Jodanteil	Insgesamt zurückbestimmtes Gesamthalogen	Angewandtes Gesamthalogen zu Beginn	Konstanter fehlender Anteil in g	Derselbe fehlende Anteil in %	Gewichtsverlust der Wolle in g	Derselbe in %		
			4,180	1,738	2,442	2,800	0,208	0,150	1,242	0,875	0,367	0,060	4,102	4,180	0,078	—4,5	0,05	1,0		
% Jod vom Aktivjodgehalt			100				12,0	8,6		50,4	21,1	3,5				—4,5				

Das Jod war in Kaliumjodid gelöst. Letzteres beteiligt sich in keiner Weise an der Reaktion, was wiederholt festgestellt wurde.

freit (vgl. Abb. 2, 3 und 4), gründlich gewässert, getrocknet und einige Tage in der gleichen Atmosphäre den gleichen Feuchtigkeitsbedingungen ausgesetzt. Die fünf Chlorierungs-, fünf Bromierungs- und fünf Jodierungsmuster wurden je fünf gemeinsam gewogen, um sie mit den fünf unbehandelten Standardmustern gewichtsmäßig zu vergleichen (Tab. 3). Reißfestigkeit und Dehnung der verschiedenen Proben ergaben die Bestimmungen im Schopper-Apparat (Tab. 2).

Aus beiden Tabellen geht hervor, daß die Bromeinwirkung die Wolle gewichtsmäßig und mechanisch am meisten schädigt.

Analytisches. Die Verteilung des Halogens zwischen Lösung und Faser wurde potentiometrisch bestimmt. Die besten Bilanzanalysen sind in Tab. 4 und 5 angeführt. Bei der Jodanalyse wurde wiederholt der gleiche Fehlbetrag von 1,9% vom Gesamtjodgehalt, bzw. 4,5% vom Aktivjod festgestellt, ohne daß die Ursache hierfür ermittelt werden konnte. Als Jodat lag dieser Anteil nicht vor. Es kann sich nur um Jodoform handeln, das vermutlich aus dem Leucin des Wolleiwisses entstanden ist. Die quantitative Erfassung des Jodoforms gelang nicht, es war jedoch qualitativ durch Geruch und Schmelzpunkt (aber unscharf) identifiziert worden (17).

Analysenschema:

1. Zur Bestimmung des ursprünglich vorhandenen Gesamthalogens, Aktivhalogens und der Halogenwasserstoffsäure, wird ein aliquoter Teil von der in einem Meßkolben — etwa 200 oder 250 cm³ — befindlichen Halogenlösung (A) sofort in bicarbonatalkalische Natriumarsenitlösung (B) von bekanntem Gehalt an arseniger Säure gegeben.

2. Dann gelangt die gereinigte Wollprobe von bekanntem Trockengewicht in ein bestimmtes Volumen der Halogenlösung (A).

3. Nach Einwirkung der Halogene wird nach Umschütteln ein Teil dieser Lösung in eine bestimmte Menge der erwähnten bicarbonatalkalischen Natriumarsenitlösung gegeben und auf diese Weise das noch vorhandene freie Halogen, die gebildete Halogenwasserstoffsäure, sowie das Gesamthalogen ermittelt.

4. Zu dem Rest der Halogenlösung (A) mit der Wolle wird eine bekannte Menge Natriumarsenitlösung zugegeben, um das noch auf der Wolle vorhandene freie Halogen, die Halogenwasserstoffsäure und das Gesamthalogen zu bestimmen, wobei man den aus 3. ermittelten Gehalt der restlichen Halogenlösung (A) von den unter 4. erhaltenen Anteilen abzieht. Diese Analyse kann man nach 20 bis 24 h vornehmen, da sich bis dahin die Reaktionen mit dem bicarbonatalkalischen Natriumarsenit vollzogen haben.

5. Hiernach wird die Wolle mitsamt der ursprünglichen Halogenlösung (A) und der zugesetzten bicarbonatalkalischen Natriumarsenitlösung bis zur völligen Halogenfreiheit dialysiert; eventuell noch in ^m₁₂₈ Essigsäure nach der Methode von J. Loeb (18) mit Hilfe des isoelektrischen Punktes des Wolleiwisses. Das Dialysieren der Wolle mitsamt der Lösung empfiehlt sich insofern, als nach Zugabe der bicarbonatalkalischen Natriumarsenitlösung die bis dahin durch die Halogenwasserstoffsäuren zusammengehaltene Eiweißsubstanz der Wolle jetzt, je nach der Stärke der Einwirkung der Halogene, mehr oder weniger zerfällt und in Lösung geht. Eine 0,35 n-Natriumbicarbonatlösung aber greift eine normale Wolle nicht an, so daß hier der Verbrauch derselben ein genaues Maß des Umsatzes dieser Lösung mit den Halogenwasserstoffsäuren ergibt.

6. Die dialysierte Wolle mit der eiweißhaltigen Lösung wird zur Trockene eingedampft, mit halogenfreiem Kalk vermengt und in einem längeren, schwer schmelzbaren Reagenzglas mit einem Kalküberschuß geglüht. Die Gesamtmenge des geglühten Kalks wird hierauf wiederholt mit heißem Wasser ausgezogen (starker Phenolgeruch: Tyrosin) und das Filtrat unter Zusatz von Kaliumpermanganat eingeengt, bis die Lösung rot bleibt. Der Überschuß des Kaliumpermanganats wird mit arseniger Säure entfernt und filtriert. Die Oxydation muß vorgenommen werden zwecks Entfernung der Sulfide und Poly-

sulfide, da diese sonst die gravimetrische und potentiometrische Halogenbestimmung mit Silbersalzen unmöglich machen. Bei der Silberjodidbestimmung muß vorher mit Wasserstoffsuperoxyd statt mit Kaliumpermanganat oxydiert werden, da sich sonst Jodat bildet.

7. Das alkalische Filtrat, welches das im Wolleiwiss chemisch gebundene (substituierte) Halogen enthält, wird in einem Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt und in definierten Anteilen der potentiometrischen Halogenbestimmung unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 angeführt.

Zusammenfassung.

1. Bei der Einwirkung von trockenem Chlor, Brom und Jod — als Gase oder in wasserfreien inerten Lösungsmitteln — auf völlig trockene Wolle tritt nur eine geringfügige chemische Reaktion mit dem Wolleiwiss (Substitution) ein.

2. Halogene mit normalem Feuchtigkeitsgehalt werden von trockener Wolle nur langsam unter Halogenaminbildung adsorbiert. Außerdem erfolgt hierbei eine Substitution und eine geringfügige Oxydation des Wolleiwisses.

3. In wässriger Lösung tritt ein sehr rascher Verbrauch von Chlor und Brom seitens der Wolle ein, indem die Halogene über die unterhalogenigen Säuren und Halogenaminstufen hinweg eine durch Oxydation und Halogenaminzerfall bewirkte hydrolytische Aufspaltung des Wolleiwisses unter Bildung der entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren verursachen. Die hierbei entstehenden Peptone, Polypeptide bzw. reaktionsfähigen Aminogruppen gehen ihrerseits wieder sofort eine Chloramin- bzw. Bromaminbildung ein. Aus den Halogenaminen entstehen weiterhin Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure, die neue hydrolytische Aufspaltungen bewirken und nach denen eine erneute energische Oxydation sowie Halogenaminbildung einsetzen kann. Gleichzeitig dringt aktives Halogen in das Faserinnere, wo es ebenfalls unter der Mitwirkung des Wassers unter Bildung von Halogenwasserstoffsäuren oxydierend wirkt. Ferner erfolgt eine Substitution der Halogene im Tyrosin des Wolleiwisses. Die hierbei entstehenden Halogenwasserstoffsäuren rufen durch das Auftreten eines *Donnan*-schen Membrangleichgewichtes die als *v. Allwörden*sche Reaktion bekannten bläschenartigen Ausstülpungen auf den Faseroberflächen hervor.

Beim Jod verläuft die Oxydation an der Faseroberfläche ganz bedeutend langsamer als bei den anderen Halogenen, so daß Jod fast ausschließlich durch Adsorption aus der Lösung in das Faserinnere gelangt und dort langsam Jodwasserstoffsäure bildet.

4. Die im Tyrosin des Wolleiwisses substituierten Halogenmengen nehmen mit steigender Anfangskonzentration der Halogenlösungen im Verhältnis einfacher multipler Proportionen zu, und zwar maximal bis zu einem Wert, der sechsmal so groß ist wie der niedrigst gefundene Halogenanteil.

5. Das erhöhte Anfärbevermögen halogenierter Wolle beruht darauf, daß durch Zerstörung der äußeren, die Wollfasern umgebenden Schuppenschicht das Faserinnere, das sich leicht anfärbt, den Farbstoffen besser zugänglich wird.

6. Die durch die Oxydationswirkung der Halogene erfolgte Zerstörung (hydrolytischer Abbau) der Wolle wächst mit Zunahme der Halogenkonzentration und wird durch Reißfestigkeitsmessungen bestätigt.

Eine in diesem Sinne durchgeführte Untersuchung an Seide soll demnächst folgen. Herrn Prof. R. Haller, Basel,

sowie der Ges. f. chem. Industrie in Basel statte ich hiermit meinen ganzen Dank ab, dafür, daß ersterer die Anregung zu dieser Arbeit gab und letztere mir gestattete, ihre ausgezeichnete Bibliothek sowie ihre technischen Hilfsmittel für die vorliegende Untersuchung zu benutzen.

Literatur.

1. Knecht u. Milnes, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 11, 131 [1892]. Knecht u. Milnes, J. Soc. Dyers Colourists 1897, 21. Grandmougin, Moniteur scient. 1894, 66. Pearson, J. Soc. Dyers Colourists 1909, 81. Herbig, diese Ztschr. 32, 120 [1919]. R. Haller, Helv. chim. Acta 13, 625 [1930]. — 2. Bulard, Moniteur scient. 1894, 333. C. H. L. Schmidt, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. 36, 343. — 3. Cross, Bevan u. Briggs, J. Soc. chem. Ind. 27, 260 [1908]. — 4. R. Haller u. H. vom Hove, Helv. chim. Acta 15, 357 [1932]. — 5. K. v. Allwörden, diese Ztschr. 29, 77 [1916]. — 6. J. Loeb, Die Eiweißkörper, Berlin 1924,

S. 202. — 7. F. G. Donnan, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 17, 572 [1911]. J. Loeb, l. c., S. 145. — 8. Kraus u. Waentig, Text. Forsch. 1, 95 [1909]. — 9. A. Engeler, Über Verfahren zum Nachweis von Alkali- und Lichteinflüssen auf Wolle, Diss. Techn. Hochschule Zürich 1925, S. 32. — 10. J. Loeb, l. c., S. 158, 169 und 206. — 11. E. Elöd und E. Silva, Z. physik. Chem., Abt. A, 137, 124 [1928]; Melliands Textilber. 10, 471 [1929]; 12, 757 [1931]. E. Elöd und F. Böhme, ebenda 13, 365 [1932]. — 12. E. Elöd u. E. Silva, ebenda 10, 471 [1929]. — 13. S. R. u. E. R. Trotman, J. Soc. chem. Ind. 45, 111 [1926]. — 14. Cross, Bevan u. Briggs, ebenda 27, 260 [1908] (Cross reaction); Analyst 33, 198 [1908]. — 15. H. vom Hove, Autoreferat, Melliands Textilber. 14, 601 [1933]. — 16. H. Pauly, diese Ztschr. 23, 77 [1910]; 30, 125 [1917]. W. Sieber, Melliands Textilber. 9, 326 [1928]. — 17. C. H. L. Schmidt, l. c.; vgl. auch Knoll & Co.: D.R.P. 95 580 (1897), bzw. Chem. Ztbl. 1898, I, 812. — 18. J. Loeb, l. c., S. 39.

[A. 92.]

ZUSCHRIFTEN

Prof. Dr. W. Heisenberg, Leipzig:

Wandlungen der Grundlagen der exakten Naturwissenschaft in jüngster Zeit.

Die Erlaubnis zum Abdruck des obenerwähnten Vortrages auf S. 697 unserer Zeitschrift verdanken wir dem Entgegenkommen des Autors, der Geschäftsstelle der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und des Verlags Springer. Der Vortrag wurde zuerst im Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, den „Naturwissenschaften“, auf S. 669 herausgebracht.

Zur Phenolbestimmung in Wasser und Abwasser¹⁾.

Von Dr. A. Engelhardt, Frankfurt a. M.

Die bemerkenswerten Darlegungen dieses Aufsatzes lassen leider die Veröffentlichungen auf diesem Arbeitsgebiet in der Zeitschrift Brennstoff-Chemie unberücksichtigt, so die Darlegungen von E. Kres, Recklinghausen, „Über die Bestimmung von Phenolen (sauren Ölen) in Gas- und Schmelzwässern“²⁾. Die hier angegebene Untersuchungsmethode wird für die Kontrolle der Entphenolung von Gaswasser in großem Umfange angewandt und trägt den Erfordernissen der Praxis — Berücksichtigung der im Gaswasser enthaltenen Nichtphenolstoffe — weitestgehend Rechnung; insbesondere enthält sie bereits den von Meinck und Horn gegebenen, seit langem in die Mentalität aller mit der Betriebskontrolle von Entphenolungsanlagen betrauten Kokereichemiker übergegangenen Hinweis, daß diese „Phenolbestimmung“ in Gaswasser keine absoluten, sondern nur relative Werte angibt, und Kres spricht daher bereits von „Phenolwertfaktor“ und „Gaswasser-Phenolwert“. Dieser Begriff reicht für die Technik der Gaswasserentphenolung aus, da er jene Phenolmenge kennzeichnet, die mit dem in der Technik üblichen Verfahren bestenfalls aus dem Gaswasser gewonnen werden kann. Hierhin gehören natürlich nicht die Polyoxykohlenwasserstoffe, welche in den bei der Phenolgewinnung angewandten Waschölen bekanntlich praktisch unlöslich sind. Der Begriff „höhere Phenole“ im Aufsatz von M. und H. — Tab. 1 —, welcher sich auf Gasanfalls- bzw. Kokereigaswasserphenole bezieht³⁾, umschließt daher nur Spuren Dioxibenzole, im wesentlichen aber höhere Homologe des Phenols.

Darüber hinaus scheint mir die lediglich durch wenige, methodisch unzureichend gekennzeichnete Modellversuche belegte Kritik von M. und H. an der Benutzung einer Wasserdampfdestillation im Arbeitsgang der Phenolbestimmungsmethode wenig berechtigt. Es ist zu berücksichtigen, daß eine solche Wasserdampfdestillation im Rahmen der Analysenmethode nur auf vorbehandeltes — bei Kres mit Kupfersulfat — Gaswasser anzuwenden ist.

¹⁾ Vgl. F. Meinck u. M. Horn, diese Ztschr. 47, 625 [1934].

²⁾ Brennstoff-Chem. 11, 369 [1930].

³⁾ Diese Phenole sind nicht aus Abwasser gewonnen, sondern direkt aus dem Gaswasser vor der Ammoniakgewinnung, also bevor das Gaswasser Abwasser wird.

Die Phenole sind in das Gaswasser im wesentlichen durch Wasserdampfdestillation hineingelangt, was daraus hervorgeht, daß auch die Hydroxylverbindungen von geringerer Wasserdampflichkeit, wie sie in Tabelle 4 (M. und H.) bei einer Flüchtigkeitsprüfung erwähnt sind, bei der üblichen fraktionierten Gaskühlung in viel stärkerem Maße im Teer als im Gaswasser vorkommen. Für die spezielle Gaswasser-Aufbereitungstechnik — vielleicht nicht für die Abwasseruntersuchung — ist dieser Flüchtigkeitsversuch auch deshalb wenig beweiskräftig, weil er mit Konzentrationen von 25 g/l m³ (5 mg/200 cm³) Wasser ausgeführt worden ist, d. h. einer Konzentration, die nur 0,5 bis 2,5% des üblichen Gaswasser-Phenolwertes (1 bis 5 kg/l m³) darstellt und als Entphenolungseffekt bei dem heutigen Stand der Technik praktisch nie erreicht wird. Bei höheren Konzentrationen wird die Flüchtigkeit der Naphthole und Dioxibenzole — vielleicht außer Hydrochinon — mit Wasserdampf eine viel bessere sein, was sich bereits aus überschlägigen Tensionsüberlegungen ohne weiteres ergibt. Hierbei muß auch noch betont werden, daß bei der Phenolbestimmungsmethode die Wasserdampfdestillation aus saurem Medium ausgeführt wird, in dem die Tension der Hydroxylverbindungen höher ist als in neutralen oder sogar alkalischen Lösungen.

Die weitgehende Wasserdampflichkeit der bei der Entphenolung von Gaswasser in Waschölen absorbierten Phenole ergibt sich aus der Tatsache, daß z. B.⁴⁾ das mit Phenolen beladene Trikresylphosphat durch Wasserdampfdestillation regeneriert wird, d. h. seine Phenoltension wird praktisch auf Null gebracht.

Selbstverständlich behalten die Ausführungen von M. und H. in ihrer Beschränkung auf die Untersuchung von Wasser und Abwasser mit geringem Phenolgehalt ihren Wert. Ob allerdings die nicht oder weniger mit Wasserdampf flüchtigen Phenole für die Beurteilung der Reinheit von Brauchwasser und Abwasser die gleiche Rolle spielen wie die flüchtigen Phenole, muß nach eigenen Erfahrungen bezweifelt werden. M. E. werden im Wasser evtl. vorhandene Polyoxyverbindungen viel leichter biologisch abgebaut als die eigentlichen Phenole, da sie ein bedeutend höheres Reduktionspotential besitzen.

Für das Vorkommen von Polyoxyverbindungen in Wasser und Abwasser enthält der Aufsatz von M. und H. leider keine zahlenmäßigen Belege, da die ausgeführten Versuche sich ausschließlich auf künstlich hergestellte Lösungen von aromatischen Hydroxylverbindungen, nicht aber auf Wasserproben der Praxis beziehen.

Entgegnung.

Von Dr. F. Meinck und M. Horn.

Die Zuschrift geht offenbar an dem eigentlichen Sinn unserer Ausführungen vorbei: die Brauchbarkeit der einzelnen Bestimmungsverfahren für die Zwecke der Praxis ist nur in einem Falle: bei der Erörterung des Gibbsschen Verfahrens angezweifelt worden, und auch hier nur mit den nötigen Einschränkungen. (Daß das Verfahren von Kres mit gutem Erfolge bei der Betriebsüberwachung von Entphenolungsanlagen benutzt wird, war uns bekannt; nach diesem Verfahren wird auch in der Landesanstalt

⁴⁾ Schönburg, Brennstoff-Chem. 12, 69 [1931].