

Tabelle 3.

50 g Kohlenhydrat, 1000 g Wasser, 60 % Na_2CO_3 ; 170°.

Zeit in h	Glucose CO_2		Rohrzucker CO_2	
	Gesamt	durch Zersetzg.	Gesamt	durch Zersetzg.
1/2	0,192	0,0044	0,0692	0,0052
1	0,252	0,0498	0,138	0,0080
2	0,286	0,0620	0,182	0,0076
4	0,286	0,0678	0,254	0,0238

Rohrzucker in der gleichen Zeit erst etwa die Hälfte reagiert hat. Die Aufspaltung des Moleküls erfordert also eine gewisse Zeit. Die durch Zersetzung gebildete Kohlensäure entsteht augenscheinlich nicht unmittelbar bei der primären Reaktion des Zuckers, sondern erst aus den zunächst gebildeten Reaktionsprodukten. Denn bei der Glucose ist die nach 1/2 h gebildete Menge noch sehr klein, trotzdem die übergetriebene CO_2 bereits 2/3 des Endwertes beträgt. Dasselbe gilt für Rohrzucker, bei dem die Zersetzungskohlensäure erst gegen Ende der Kochung in größeren Mengen auftritt, wenn die primären Reaktionsprodukte sich angereichert haben.

Die weiteren Vergleichsversuche wurden bei 170° mit verschiedenen Mengen Soda durchgeführt (Tab. 4).

Bei dieser Temperatur verhalten sich die Monosaccharide annähernd gleich. Unter den Disacchariden zersetzt sich die Cellobiose am raschesten, der Rohrzucker am langsamsten, wobei bei dem letzteren die Reaktion von der Sodamenge fast unabhängig ist. Methylglucosid reagiert überhaupt nicht. Seine bekannte Beständigkeit ist also noch bei verhältnismäßig hohen Temperaturen vorhanden. Auffällig verschieden ist das Verhalten der Polysaccharide. Das aus Fructose entstehende Inulin wird teilweise aufgespalten, ohne daß es die Kohlensäurezahl des Grundzuckers erreicht. Völlig beständig sind dagegen Stärke, das zum Teil aus Araban bestehende Gummiarabicum sowie Xylan. In allen diesen Fällen ist die alkalempfindliche Gruppe des Grundzuckers also außerordentlich fest gebunden. Derartige Kohlenhydrate werden also ohne erheblichen Alkaliverbrauch in Lösung gehen. Dagegen zeigt das auf saurem Wege erhaltene Abbauprodukt der Stärke, das Dextrin, bereits eine große Reaktionsfähigkeit.

Tabelle 4.

50 g Kohlenhydrat, 1000 g Wasser; 4 h bei 170°.

% Na_2CO_3	60		80		100	
	CO_2		CO_2		CO_2	
Material	Ge- samt	durch Zers.	Ge- samt	durch Zers.	Ge- samt	durch Zers.
Glucose	0,286	0,0678	0,306	0,0540	0,307	0,0546
Fructose	0,276	0,0600	0,318	0,0504	0,312	0,0360
Xylose	0,220	0,0340	0,303	0,0348	0,327	0,0552
Maltose	0,241	0,0285	0,301	0,0390	0,290	0,0226
Milchzucker	0,267	0,0310				
Cellobiose	0,305	0,0490				
Rohrzucker	0,254	0,0238	0,253	0,0168	0,260	0,0220
Inulin	0,118	0,0				
Stärke	0,012	0,0				
α -Methylglucosid	0,018	0,0			0,020	0,0
Dextrin	0,189	0,0212				
Gummi arabicum	0,062	0,0				
Xylan	0,00	(in einem kleinen Autoklaven mit 2 g bestimmt)				

Bei den einfachen Zuckern nimmt die Kohlensäurezahl mit steigender Carbonatmenge zu. Rechnet man bei der Glucose die durch Zersetzung gebildete Kohlensäure ab — sie beträgt etwa 1 CO_2 auf 4 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ —, so wird maximal 1 CO_2 auf 1 Glucose übergetrieben. Die Glucose verhält sich also so, als ob sie in zwei Milchsäuremoleküle aufgespalten würde. Das ist nun sicher nicht der Fall. Zunächst ist es uns nicht gelungen, aus den bei 170° entstehenden Reaktionsprodukten Milchsäure zu isolieren, ferner scheiden sich beim Ansäuern harzige Produkte ab, denen also kleinere Spaltprodukte gegenüberstehen müssen. Tatsächlich werden auch bei der Wasserdampfdestillation leicht flüchtige Säuren übergetrieben. Daraus ergibt sich die Unmöglichkeit, Säuregruppen des alkalischen Ausgangsmaterials durch alkalische Verseifung festzustellen. Die starke Bildung von Säuren macht es aber verständlich, daß bei den Zellstoffkochungen große Alkalimengen verbraucht werden, und die Verschiedenheit in den einzelnen Fällen läßt wieder Rückschlüsse auf die gelösten Kohlenhydrate bzw. auf die Art des Lösungsvorgangs zu.

Über die Anwendung dieser Erfahrungen werden wir in der nächsten Zeit berichten. [A. 130.]

Vergleichung der gegenwärtig im Gebrauch befindlichen Lichtechtheitstypen für gefärbte Textilien.

Von Prof. Dr. P. KRAIS, Dresden.

(Eingeg. 14. September 1935.)

Die Echtheitskommissionen in Deutschland¹⁾, England²⁾ und den Vereinigten Staaten von Amerika³⁾ haben für die Bestimmung der Lichtechtheit von Färbungen Standardtypen herausgegeben. In meiner Eigenschaft als Vorsitzender des Arbeitsausschusses der deutschen Echtheitskommission, die der Textilfachgruppe des Vereins deutscher Chemiker angegliedert ist, war es seit mehreren Jahren mein Bestreben, womöglich eine Gleichrichtung zu erzielen. Die Beanspruchungen in der Fabrikation und im Gebrauch sind aber in den 3 Ländern zu verschieden, um eine solche Gleichrichtung für alle Echtheitseigenschaften von Färbungen erhoffen zu können, obwohl eine solche sowohl

vom Standpunkt des Farbstoffherstellers wie des Färbers und des Verbrauchers nur wünschenswert wäre. Indessen schien es möglich, wenigstens auf dem Gebiet der Lichtechtheit zu einer gewissen Übereinstimmung zu gelangen, nachdem gepflegte Vorverhandlungen mit den ausländischen Ausschüssen uns über deren Wünsche unterrichtet hatten. Diese gingen in erster Linie dahin, daß die Typen alle auf einem Textilmaterial gefärbt sein sollten, und zwar am besten auf Wolle, und daß sie dann für alle gefärbten Textilien gelten sollten. Zweitens sollten nicht verschiedene Farben (rot, gelb, blau) genommen werden, sondern alle Typen sollten in einer Farbe hergestellt werden.

Diesen Wünschen ist die deutsche E.K. gerecht geworden, indem sie die von der I. G. Farbenindustrie A.-G. vorgeschlagenen 8 blauen Lichtechtheitstypen auf Wolle annahm. Über die sehr mühevollen Ausarbeitung dieser Typen hat die I. G. eine ausführliche Veröffentlichung gemacht⁴⁾.

⁴⁾ Melliands Textilber. 3, 539 [1932].¹⁾ „Verfahren, Normen und Typen für die Prüfung der Echtheitseigenschaften von Färbungen“, Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin W 35. 6. Ausgabe 1932. (Die 7. Ausgabe ist in Vorbereitung.)²⁾ Report of the Society of Dyers and Colourists on the work of its Fastness Committee. Published by the Society, 30—32 Piccadilly, Bradford, 1934.³⁾ 1933 Year Book of the American Association of Textile Chemists and Colorists, S. 116.

Es handelt sich bei den 3 Typenreihen um folgende Färbungen, wobei die in Klammer hinter den Farbstoffnamen gegebenen Zahlen sich auf die Nummern in der 7. Auflage der Farbstofftabellen von *G. Schultz*, Leipzig, 1931, beziehen:

Deutsche Typen:

- I. 0,6% Brillantwollblau FFR extra.
- II. 0,6% Wollblau N extra (825).
- III. 1,0% Brillantindocyanin 6B.
- IV. 1,5% Wollehtblau GL (974).
- V. 1,0% Cyananthrol RX⁹⁾.
- VI. 2,5% Alizarindirektblau AGG.
- VII. 2,5% Indigosol AZG (1332), dekatiert.
- VIII. 3,0% Indigosolblau AGG, dekatiert.

Englische Typen:

Rot.

- I. ⁶⁾.
- II. 0,5% Acid Magenta IIS (I.C.I.) (524).
- III. 0,5% Polar Red 3B conc. (Geigy).
- IV. 1,0% Cloth Fast Red (Ciba).
- V. 1,0% Alizarine Rubinole GW (I. G.).
- VI. 1,0% Kiton Fast Red 4BL (Ciba).
- VII. 1,2% Alizarine Orange A 425 Powder auf Zinkbeize (I. C. I.) (779).
- VIII. 1,75% Durindone Red B 400 Powder (I. C. I.) (912).

Blau.

- I. —.
- II. 0,5% Lissamine Violet 6BNS (I. C. I.) (548).
- III. 0,6% Brillant Indocyanine 6B (I. G.).
- IV. 1,1% Polar Blue G conc. (Geigy).
- V. 0,5% Solvay Blue RS (I. G. I.) (859).
- VI. 2,0% Alizarine Light Blue 4GL (Sandoz).
- VII. 4,0% Caledon Blue GCP 300 Powder (I. C. I.) (842).
- VIII. 3,0% Indigosol Blue AGG (Durand & Huguenin).

Amerikanische Typen:

- I. 2,0% Indigotine conc. (Du Pont) (877).
- II. 1,2% Scarlet 2R conc. (Gen. Dyest.) (82).
- III. 2,0% Amaranth extra conc. (Geigy) (881).
- IV. 1,8% Sorbine Red X (Gen. Dyest.) (343).
- V. 2,5% Diamine Fast Red FC (Gen. Dyest.) (343).
- VI. 6,0% Indigosol O (Carbic) (874).

Alle englischen und amerikanischen Typen sind ebenfalls auf Wolle gefärbt. Die amerikanischen Typen I, II, III, IV und V entsprechen fast genau den alten Wolltypen I, II, III, IV und VI der deutschen E.K., wie sie noch in der 5. Ausgabe des Berichts von 1931 angegeben sind.

Ich hatte mir nun die Aufgabe gestellt, diese Typen einer vergleichenden Belichtung an Hand des von mir früher⁷⁾ vorgeschlagenen Blaupapiermaßstabes nach „Bleichstunden“ auszusetzen. Dieses Verfahren ist ja inzwischen vielfach von Fachkollegen benützt worden und hat sich gut bewährt für solche Arbeiten, die einen vergleichenden Charakter haben oder wenn es sich darum handelt, gleich große Bleichwirkungen zu verschiedenen Jahreszeiten zu wiederholen. Der Maßstab ist kein absoluter, sondern ein örtlicher, der meinte also auf die Sonne in Dresden eingestellt. Die Belichtungen wurden nach den Vorschriften der E.K. hinter Glas in einem Winkel von 45° angestellt, wobei aber durch waagerechte Drehung des Kastens in der Richtung des Sonnenstandes eine erhöhte Einwirkung erzielt wurde. Die Belichtungen wurden fortgesetzt „bis ein deutlicher Angriff des zu prüfenden Musters erkennbar“

wurde, wie es in der 6. Ausgabe der E.K. heißt. Dieser Angriff wurde dann als gegeben betrachtet, wenn an der Grenzlinie zwischen belichteter und unbelichteter Fläche ein deutlicher Unterschied bemerkbar wurde.

Die Arbeit wurde verbunden mit einer Untersuchung über die Wirkung des neuen Lichtechtheitsprüfers, den Dr. *J. F. H. Custers*⁸⁾ im Forschungslaboratorium der N. V. Philips Gloeilampenfabrieken in Eindhoven, Holland, konstruiert hat. Ich hatte Gelegenheit, mich von den guten Eigenschaften des Apparats, von seiner von der ersten bis zur letzten Stunde der Brenndauer der Lampe gleichmäßigen Bleichwirkung und von der Tatsache zu überzeugen, daß die Kühlung des unter einer Bestrahlung von etwa 18facher Sonnenstärke stehenden Prüflings dessen Überhitzung bei nicht zu langer Belichtungsdauer wirksam verhindert. Mehr hierüber weiter unten.

Zunächst seien in nachstehender Tabelle 1 die „Bleichstunden“ angegeben, die ich bei den verschiedenen Typfärbungen bis zu deutlicher Veränderung der Färbungen festgestellt habe.

Tabelle 1.

Sonnenstundenzahl, nach welcher eine deutliche Veränderung der Färbungen bemerkbar ist.

Typ	Deutsch	Englisch		Amerikanisch
		rot	blau	
I	1	—	—	6,0
II	3,5	3,5	3,5	41,5
III	6,0	6,0	6,0	50,0
IV	18,5	18,5	18,5	57,0
V	41,5	41,5	41,5	107,0
VI	50,0	69,5	69,5	180
VII	100,0	95,0	100,0	
VIII	138,5	132,0	138,5	

Es geht hieraus deutlich hervor, 1. daß die englischen roten und blauen Typen nahezu parallel laufen, 2. daß die deutschen Typen I bis V, VII und VIII mit den englischen übereinstimmen, was ich als ein besonders erfreuliches Ergebnis betrachte. Denn schließlich ist es weniger wichtig, daß alle Typen mit gleichen Farbstoffen gefärbt werden, als daß sie in ihrer Echtheit übereinstimmen, 3. nur der deutsche Typ VI fällt heraus, er ist unechter als die englischen und steht nicht so gut in der Mitte zwischen V und VII wie die englischen. Ich möchte aber kein endgültiges Urteil nach diesem einzigen Versuch aussprechen, sondern werde diesen Punkt noch durch weitere Belichtungen nachprüfen. Es erscheint beachtenswert, daß der englische Typ mit Alizarinlichtblau 4GL gefärbt ist, also wohl einem besonders lichtechten Säurefarbstoff, der deutsche mit Alizarindirektblau AGG, für den aber auch in dem Ratgeber für Wolle der I. G. von 1932 die Lichtechtheit VII in Anspruch genommen ist; 4. man wird also sagen können, daß die Typen etwa in der Reihe 1—3,5—6—20—40—70—100—140 Bleichstunden geordnet sind, was durchaus den Anforderungen der Praxis entsprechen dürfte; 5. dagegen sind die amerikanischen Typen ganz anders und meiner Ansicht nach nicht so günstig eingestellt, es ist ein großer Sprung zwischen I und II, dann fast kein Unterschied zwischen II, III und IV, wieder ein Sprung zwischen IV und V, und bei dem Typ VI, einem tiefen Blauschwarz, habe ich bei den bisher gemessenen 180 Bleichstunden überhaupt noch keine deutliche Veränderung wahrnehmen können. Es ist nicht undenkbar, daß hier eine „Schwelle“ im Weg ist, die zwar von dem amerikanischen, nicht aber von dem Dresdner Sonnenschein überwunden wird. — Über das Verschießen von Färbungen bei Bestrahlung von verschiedener Intensität

⁵⁾ In der 6. Ausg. der „Verfahren usw.“ sind 1,3% genannt, dies ist neuerdings geändert worden, um die Abstufungen zu verbessern.

⁶⁾ Ein Typ I wurde, als zu unecht, nicht aufgestellt.

⁷⁾ Diese Ztschr. 24, 1129, 1302, 1809 [1911].

⁸⁾ Chem. Fabrik 8, 103 [1935].

hat kürzlich der Vorsitzende der amerikanischen E.K., Wm. D. Appel⁹⁾, eine Veröffentlichung gemacht, wonach z. B. die Zeit, die bei Intensität 1 nötig ist, um einen bestimmten Grad des Verschleißen zu erreichen, bei Intensität 0,1 zwischen der 10fachen, also normalen, und nur der 2fachen schwanken kann, je nach der Art des angewandten Farbstoffs. Etwas ganz Ähnliches könnte man bei Intensitäten für möglich halten, die höher sind als das normale Sonnenlicht, und vielleicht wird sich so auch noch die Unstimmigkeit erklären, die ich beim deutschen Typ VI gefunden habe, weil ich nur im vollen Sonnenlicht belichtete.

Damit komme ich zu den Versuchen mit der neuen Lampe von J. F. H. Custers, der die Freundlichkeit hatte, zunächst mein Blaupapier zu belichten und dann die Typen der drei Kommissionen. Es ergab sich, daß seine Lampe nach dem Blaupapiermaßstab die 18fache Stärke des Dresdner Sonnenlichts hat. Die Messungen der Typen, soweit sie durchgeführt werden konnten, ergaben bis zur deutlichen Veränderung folgende Zeiten, denen ich gleich das 18fache, also die „Bleichstunden“ an die Seite stelle. (Tabelle 2.)

Vergleicht man diese Zahlen mit denen der Tabelle 1, so findet man, daß die deutschen Typen I—IV recht genau auf beiden Tabellen übereinstimmen. Für die rasche Prüfung von Färbungen bis zu „1 St. Custers“ bzw. 18 „Bleichstunden“ ist die neue Lampe demnach wohl zu gebrauchen. Dann geht es aber auseinander. Dies hat seinen Grund darin, daß bei den deutschen Typen V und VI nicht ein Ausbleichen der Färbung eintritt, wie bei der Sonnenbelichtung, sondern eine Verbräunung, die wahrscheinlich den Farbstoff vor weiterer Zersetzung schützt.

⁹⁾ Amer. Dyestuff Reporter 24, 306 [1935].

Über Messungen mit der Glaselektrode.

Von Reg.-Rat Dr. E. PFEIL, Berlin-Dahlem.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Landwirtschaftschemie auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Ch.
in Königsberg am 5. Juli 1935.

(Eingeg. 5. August 1935.)

Die jetzt für die Reaktionsbestimmung in Böden vorzugsweise gebräuchliche Messung mit der Chinhydronelektrode ist bekanntlich in ihrer Anwendbarkeit u. a. dadurch beschränkt, daß bei Anwesenheit oxydierender oder reduzierender Substanzen in dem zu messenden Substrat die Hydrochinon- bzw. Chinonkomponente des Chinhydrons mit diesen reagieren und daß dadurch eine Potentialverschiebung eintreten kann. Bei Vorhandensein von oxydierenden Stoffen wird so ein positiveres und bei Vorhandensein von reduzierenden Stoffen ein negativeres Potential gemessen, als dem Potential der Chinhydronelektrode entspricht. Hierdurch wird eine Ansäuerung bzw. Alkalisierung vorgetäuscht, deren Grenzen einerseits bei der Bildung der Chin-Chinhydronelektrode mit einem um 52 mV positiveren (um p_H 0,90 saureren) oder der Hydro-Chinhydronelektrode mit einem um 86,7 mV negativeren (um p_H 1,50 alkalischeren) Potential gegeben sind.

Dieser durch die Veränderung der Chinhydronzusammensetzung bewirkte Fehler läßt sich nach einem Vorschlag von Trofimow (1) ermitteln durch eine doppelte Messung des Bodens: einmal in verpufferter und einmal in nicht verpufferter Suspension. Nicht erkennbar ist aber hierbei die Veränderung, welche die Bodenreaktion durch die Reaktionsprodukte erleidet, die bei der Oxydation oder Reduktion des Bodens mit Chinhydronelektrode gebildet werden (1) (2). Diese läßt sich bei Reduktion des Bodens auch mit der Wasserstoffelektrode nicht messen, da bei der damit verbundenen Chinonbildung eine Vergiftung der Elektrode eintritt (2), die eine Messung mit der Wasserstoffelektrode ausschließt.

Eine Möglichkeit, um die unter dem Einfluß der Veränderung der Chinhydronelektrode eintretende

Tabelle 2.
Die Ermittlungen mit der neuen Lampe von Custers.

Typ	Deutsch		Englisch				Amerikanisch	
	Zeit min	Bl.-St. rund	Zeit min	Bl.-St. rund	Zeit min	Bl.-St. rund	Zeit min	Bl.-St. rund
I	3	1	—	—	—	—	60	18
II	12	3,5	6	1,5	6	1,5	120	36
III	18	5,5	18	5,5	18	5,5	180	54
IV	60	18	45	13,3	120	36	240	72
V	180	54	180	54	180	54	480	144
VI	300	90	270	81	180	54		
VII			60	18!	300			

Ganz ähnliche Erscheinungen treten bei den blauen englischen Standards auf, und bei den roten fällt VII ganz heraus; auch hier besteht die Veränderung in einem Dunklerwerden. Die amerikanischen Typen erscheinen gut abgestuft, besser als bei der Sonnenbelichtung, sind aber auch hier relativ viel echter als unsere und die englischen.

Ein Umstand, der das an sich schon sehr heikle Arbeiten auf diesem Gebiet noch erschwert, ist der, daß manche Färbungen, die gleich nach der Belichtung eine deutliche Veränderung zeigen, sich nach einiger Zeit wieder erholen, so daß man kaum noch einen Unterschied sieht. Dies scheint besonders im Rot vorzukommen (z. B. bei den englischen roten Typen V—VII), so daß auch aus diesem Grund blaue Typen vorzuziehen sind. Jedenfalls muß aber auch dieser Umstand in Zukunft noch mehr im Auge behalten werden als bisher. Ich werde ihn besonders auch bei der Nachprüfung des deutschen Typs VI berücksichtigen. [A. 127.]

scheinbare Ansäuerung oder Alkalisierung einer Bodensuspension und damit einhergehende tatsächliche Reaktionsverschiebungen gleichzeitig zu messen und gegeneinander abzugrenzen, bietet sich durch Messung mit der Glaselektrode¹⁾.

Bei den nachfolgend wiedergegebenen Messungen wurde mit Kompensationsschaltung unter Verwendung des Röhrenpotentiometers der Firma Leybold in Verbindung mit dem Trénel'schen Potentiometer gearbeitet. Die Glaselektroden wurden in Kugelform mit einem Durchmesser von 5—10 mm aus einem von der Firma Schott nach der von MacInnes angegebenen Zusammensetzung hergestellten Glase zum großen Teil selbst gefertigt; die Wandstärke ist rein mechanisch dadurch zu kennzeichnen, daß die Kugeln bei vorsichtigem Druck mit dem flachen Nagel elastisch nachgeben.

Bezugselektrode war eine gesättigte Kalomelektrode. Als Bezugsflüssigkeit diente eine $\frac{1}{10}$ Salzsäure mit einer Silberchloridelektrode. Der Silberdraht wurde bis zur Eintauchstelle paraffiniert, das Ansatzrohr oben mit einem Paraffinstopfen verschlossen und auch außen bis zur Ansatzstelle der Kugel mit Paraffin überzogen.

Die so hergestellten Elektroden wurden gegen Standardacetat geeicht und zeigten nach etwa 14tägigem Stehen in Toluolwasser zumeist eine befriedigende Konstanz. Zur Prüfung ihrer Brauchbarkeit wurden die verschiedenen Elektroden außerdem vergleichsweise gegen Pufferlösungen gemessen; die hierbei unter den einzelnen Elektroden und gegenüber dem theoretischen Wert der Puffer auftretenden Abweichungen bewegten sich zwischen 0,01 und 0,04 p_H , eine Genauigkeit, die für die hier ausgeführten Messungen voll ausreichte. Rechnerisch wurde deshalb die Abweichung, die sich daraus ergibt, daß für

¹⁾ Zur Orientierung über die Theorie und Methodik der Glaselektrodenmessung sei auf Haugaard (3), Kordatzki (4) und die dort zusammengestellte Literatur verwiesen.