

Neuere Beiträge zu Theorie und Praxis der Lederfärberei.

Fortschrittsbericht über die Entwicklung in den letzten 8 Jahren.

Von Dr.-Ing. GERHARD OTTO,

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ledertechnische Abteilung, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. 5. Februar 1936.)

Einleitung.

Seit dem Erscheinen der zweiten Auflage des *Lamb-Jablonskischen Buches* (1) ist keine Darstellung mehr gegeben worden, welche zusammenfassend über die Lederfärberei berichtet. Das genannte Werk konnte sich noch im wesentlichen auf eine Schilderung der praktischen Methoden beschränken. Die Vorstellungen über das Wesen der Vorgänge beim Färben von Leder blieben bis dahin allgemein recht unsicher und widersprachen einander zum Teil. Während die Textilfärberei in dieser Beziehung schon wesentlich weitergekommen war, hatten die besonders verwickelten und ungeklärten Verhältnisse beim Färben der mittels unterschiedlicher Stoffe und Arbeitsweisen gegerbten Hämte verschiedener Herkunft die gleichzeitige Entwicklung einer Theorie der Lederfärbung verhindert. Die Tatsache, daß Farbstoffe der verschiedensten Klassen, die sich gegenüber Textilfasern unterschiedlicher Art durchaus verschieden verhielten, zum Färben von Leder in gleicher Weise geeignet erscheinen, machte eine Anwendung der für die Textilfärberei gewonnenen Vorstellungen auf das Gebiet der Lederfärberei zunächst wenig aussichtsreich.

Gerade in den letzten Jahren ist indessen eine ganze Reihe von Arbeiten veröffentlicht worden, die sich mit der Aufklärung der Vorgänge bei der Lederfärberei befassen. Den Antrieb zu diesen Veröffentlichungen gab einerseits die Entwicklung der physikalischen Chemie, andererseits aber auch der Lederindustrie. War noch vor etwa zehn Jahren ebensoviel pflanzlich gegerbtes wie chromgärtiges Leder zum Färben gekommen, so sind heute etwa 80% aller zu färbenden Leder chromgar. Mit dieser Verschiebung der Verhältnisse war eine wesentliche Vereinfachung des Problems gegeben, insofern, als man sich zunächst auf die Wirkungsweise derjenigen Farbstoffe beschränken konnte, die zur Färbung von Chromleder in Frage kommen.

Basische Farbstoffe hatten besonders zum Färben pflanzlich gegerbten Leders gedient, ihre Verwendung ist heute stark zurückgegangen. Dagegen werden saure und substantiv Farbstoffe in immer steigendem Maße angewendet. Nicht allein die Ausbreitung der Chromierung, sondern auch die Entwicklung der Lederzurichtung ist Ursache dafür. Die Verwendung von pigmenthaltigen Lederdeckfarben, die zum großen Teil auf Collodiumbasis hergestellt waren, beschränkte die Grundierung der Leder mit basischen Farbstoffen, da diese, angelöst von den mit den Deckfarben auf das Leder gelangenden organischen Lösungsmitteln, die Zurichtung fleckig oder ungleichmäßig werden ließen. Die Verwendung von Lederdeckfarben führte weiter dazu, daß eine weitaus größere Zahl von Ledern bunt gefärbt wurde, die Menge des schwarz gefärbten Leders stark zurückging. Diese Entwicklung war dadurch gegeben, daß man bei der Zurichtung Ungleichmäßigenheiten der Färbung, die bei Schwarz nicht in Erscheinung treten, bei Bunttönen aber sehr stören, ausgleichen kann. Dank dieser Eigenschaft der Deckfarben wurden auch Leder, die infolge natürlicher Ungleichmäßigenheiten früher in geringere Sortimente verwiesen worden waren, nun in die hochwertigen Sortimente aufgenommen.

Hatten diese wertvollen Eigenschaften der Lederdeckfarben in den ersten Jahren ihrer Anwendung zu einer Vernachlässigung der Ledergrundfärbung geführt, so rief

umgekehrt die Erkenntnis der Nachteile einer allzu starken, den natürlichen Ledercharakter zerstörenden Abdeckung in den letzten Jahren wieder ein steigendes Interesse für die eigentliche Lederfärberei hervor. Der Lederverbraucher ist jetzt daran gewöhnt, höhere Ansprüche an die Gleichmäßigkeit der Lederfärbung zu stellen, und die Industrie möchte diesen Ansprüchen schon genügen können, ohne eine merkliche Abdeckung des Leders folgen lassen zu müssen. Bei dem Bestreben, eine möglichst gleichmäßige Färbung des Leders zu erzielen, erkannte die Lederindustrie in Verbindung mit der Farbenindustrie bald, daß die bisher fast ausnahmslos den Textilsortimenten entnommenen Lederfarbstoffe sich in den meisten Fällen zur Erzeugung gleichmäßiger Färbungen wenig eignen. Neben Schwarz spielt für die Lederfärberei die Herstellung brauner Farbtöne die Hauptrolle. Braune Textilfarbstoffe von den für die Lederfärberei zufordernden Eigenschaften bilden seltene Ausnahmen. Aus diesem Grunde beharrte man sich lange mit Mischungen aus Buntfarbstoffen. Bei der Färbung von Chromleder bringt jedoch die Verwendung derartiger Mischfarbstoffe, sofern diese nicht mit einer besonders eingehenden Kenntnis zusammengestellt sind, viele Nachteile mit sich.

Vor etwa 8—9 Jahren erschienen die ersten einheitlichen Spezialfarbstoffe für die Lederfärberei auf dem Markt. Die Farbstoffindustrie, in richtiger Erkenntnis der bestehenden Bedürfnisse, hatte sich dieses Sonderzweiges der Färberei angenommen und bringt seit dieser Zeit in immer wachsendem Umfang Spezialprodukte für die Lederfärberei in den Handel. Dabei treten neben den eigentlichen Farbstoffen neuerdings auch Färbereihilfsprodukte immer mehr in den Vordergrund. Die Weiterentwicklung der theoretischen Grundlagen hatte auch die Ausarbeitung derartiger Hilfsmittel gefördert. Die nachfolgende Zusammenstellung der einzelnen Veröffentlichungen soll sich daher auch zunächst mit der Entwicklung der Theorie der Lederfärbung befassen und anschließend mit den Fortschritten der Praxis.

I. Theorie der Lederfärbung.

Vor etwa 10 Jahren gingen die Ansichten über das Wesen der Lederfärbung mit sauer ziehenden, substantiven oder basischen Farbstoffen noch sehr auseinander. Der Vorstellung, die die Färbung als rein chemische Reaktion betrachtete, standen andere gegenüber, die ausschließlich physikalische oder zumindest kolloidchemische Vorgänge darin sehen wollten. Weitere Deutungen der Färbevorgänge versuchten eine Verbindung der chemischen und physikalischen Vorstellungen. War man bei sauer ziehenden und basischen Farbstoffen häufig geneigt, ein rein chemisches Geschehen anzunehmen, so glaubte man es bei der Färbung mit substantiven Farbstoffen ausschließlich mit Adsorptionserscheinungen zu tun zu haben. Eine weitere Erklärung bildete die Annahme fester Lösungen der Farbstoffe in der Lederfaser. Alle Deutungen wurden somit versucht, die bei der Theorie der Textilfärbung eine Rolle spielen.

Häufig ergaben sich die angedeuteten Vorstellungen aus der Beobachtung der technischen Prozesse, ohne daß systematische Versuche angestellt worden waren, die zur Klärung der Verhältnisse hätten beitragen können. Auch die Versuche von *H. Salt*, der 1928 eine Theorie des Leder-

färbens veröffentlichte (2), lehnen sich eng an die beim technischen Färben üblichen Arbeitsgänge an. *Salt* hatte beobachtet, daß pflanzlich gegerbte Leder eines sehr guten Aufbroschierens, das heißt einer gründlichen Durchfeuchtung, bedürfen, bei der in der Regel ein Teil des Gerbstoffes entfernt wird. Erst nach dieser Vorarbeit sind die Leder in der Lage, sauer ziehende Farbstoffe aufzunehmen. Aus der Tatsache, daß auch dann pflanzlich gegerbte Leder sich weniger satt färben als chromgare, schloß *Salt*, daß ein Austausch zwischen Gerbstoff-Ionen und Farbstoff-Ionen erfolge und der Bindungsmechanismus für beide gleich, und zwar chemischer Natur sei. Für letzteres sprach die dem Autor bekannte Tatsache, daß bei niedrigen p_H -Werten (z. B. 2,0) zwar sehr volle, aber ungleichmäßige oberflächliche Färbungen erhalten werden, bei höheren p_H -Werten (z. B. 6,0) dagegen gleichmäßige, tiefer gehende Färbungen. *Salt* wies auch darauf hin, daß pflanzlich gegerbte Leder sich mit sauren Farbstoffen im allgemeinen gleichmäßiger färben lassen als chromgare.

Salt konnte sich bei seiner chemischen Auffassung der Färbung von Leder auf Modellversuche stützen, die einige Zeit vorher von *Chapman, Greenberg* und *Schmidt* (3) vorgenommen worden waren. Diese Autoren titrierten gelöste Proteine (Gelatine) mit sechs verschiedenen Farbsäuren. Von jedem der Farbstoffe waren annähernd 0,104 Gramm-Äquivalente erforderlich, um 100 g Gelatine aus der Lösung zu fällen. Waren diese Versuche auch im homogenen System und an ungegerbter Eiweißsubstanz durchgeführt worden, so zeigten sie doch in eine Richtung, die, in späteren Arbeiten verfolgt, zu wertvollen Ergebnissen führen sollte.

Einen interessanten Versuch zur Lösung der Frage stellen die Untersuchungen von *Schindler* und *Klanfer* (4) dar. Diese Autoren studierten die Aufnahme einer Reihe von sauren bzw. substantiven und basischen Farbstoffen durch Chromleder, wobei die Restflossen colorimetriert wurden. Von sauren Farbstoffen wurden Orange II, Patentblau und Indulin grünlich (I. G.), von substantiven Diphenylbraun BBN (Geigy) herangezogen, aus der Reihe der basischen Farbstoffe Euchrysin 3RX, Coriphosphin BG konz., Bismarckbraun FR extra und Juchtenrot G (sämtlich I. G.).

Neben wertvollen Beobachtungen bezüglich der verschiedenen Affinität dieser Farbstoffe zu Chromleder (für basische Farbstoffe wurde nachsumachiertes Chromleder mit herangezogen) ist vor allem der Versuch der Autoren bemerkenswert, auf die beobachteten Vorgänge der Farbstoffaufnahme die Adsorptionsisotherme in Anwendung zu bringen. Dabei machten sie die Feststellung, daß die Beziehung

$$(A/m) = k \cdot \gamma^{1/n} \text{ und } \log (A/m) = \log k + 1/n \cdot \log \gamma$$

A = aufgenommener Farbstoff,

m = Menge des Leders und

γ = Konzentration des Farbstoffes in der Flüssigkeit nach der Einwirkung

in der Regel nur innerhalb enger Konzentrationsgrenzen gilt. Hatte die angeführte Exponentialbeziehung Gültigkeit, so mußten die Werte für A/m im logarithmischen Netz Gerade geben. Dieses Ergebnis wurde nur bei längerer Einwirkung des substantiven Farbstoffes erhalten. Bei den übrigen Farbstoffen zeigten sich auch bei längerer Einwirkung stets ein bis zwei Knickpunkte. Die Anfangsäste der Kurven (niedrige Konzentrationen) verlaufen in der Regel steiler als die folgenden. Bestimmend für die Steilheit ist die Größe $1/n$. Ist $1/n = 1,0$, so gilt das *Henry'sche Gesetz*, das Bestehen fester Lösungen kann angenommen werden. Dieser Fall lag bei dem untersuchten substantiven Farbstoff weitgehend vor. $1/n$ -Werte über 1,0 deuten auf chemische Reaktionen und wurden in der Regel für die Anfangsaufnahme der Farbstoffe festgestellt. Andererseits konnten die Autoren aber auch bei einem rein chemischen Vorgang, nämlich dem der Neutralisation von Chromleder mit Natriumbicarbonat im Bereich von 1—4% (bezogen

auf das Gewicht des Leders von einem bestimmten technischen Feuchtigkeitsgrad), die Gültigkeit der Exponentialbeziehung feststellen, wobei auffallenderweise $1/n$ wesentlich unter 1,0 lag.

Diese Ergebnisse konnten daher für keine Farbstoffklasse die Färbevorgänge als Adsorption beweisen, es konnte lediglich aus ihnen gefolgt werden, daß beim Färben mit substantiven Farbstoffen das Bestehen fester Lösungen nicht auszuschließen ist, im übrigen aber beim Färben chemische Vorgänge stets eine Rolle spielen. Daß das Ergebnis der umfangreichen Arbeiten nicht eindeutiger ausfiel, lag daran, daß einerseits bei den an die technischen Methoden sich anlehnnenden Versuchen die gleichzeitige Wirkung zu vieler Faktoren undurchsichtige Verhältnisse schuf und daß andererseits als Farbstoffe keine reinen chemischen Individuen, sondern technische Produkte, die in undefinierten Verhältnissen zueinander standen, verwendet worden waren.

Zwischen den einzelnen Farbstoffen wurden im Rahmen dieser Untersuchungen Unterschiede der Affinität zum Chromleder, und zwar durch Bestimmung der Halbwertszeiten, festgestellt. Orange II zeigte ziemlich geringe Affinität, Patentblau eine etwas höhere, Indulin grünlich eine besonders geringe Affinität. Bei diesem Farbstoff konnte jedoch ein Ansteigen der Affinität mit sinkendem p_H beobachtet werden, was von den Autoren als Folge einer Dispersitätsänderung gedeutet wird. Diphenylbraun BBN ergab eine besonders niedrige Halbwertzeit, zeigte also hohe Affinität und dabei die Eigenschaft, das Leder nur oberflächlich zu färben, während die genannten sauren Farbstoffe auch in das Lederinnere einfärbten. Die basischen Farbstoffe waren aus unvorbehandeltem Chromleder praktisch vollständig wieder auswaschbar, nur von Coriphosphin BG konz. wurde ein Teil des Farbstoffes auffallend stärker festgehalten. Um eine Fixierung des basischen Farbstoffes zu bewirken, ist eine Vorbehandlung des Chromleders mit Sumach notwendig, und zwar bedürfen die verschiedenen angewendeten Farbstoffe unterschiedlicher Sumachmengen, um ausgezogen zu werden; Euchrysin 3RX benötigt am wenigsten, Juchtenrot G am meisten Sumach.

Im folgenden seien nunmehr einige Arbeiten besprochen, die das Verhalten von Farbstoffen der ungegerbten Hautsubstanz gegenüber behandeln. In der 2. Auflage seines Buches (5), die im Jahre 1929 erschien, faßt *Wilson* die damaligen Kenntnisse über die Vorgänge beim Färben von Hautkollagen zusammen. Wie *Thomas* und *Kelly* (6) sowie *Gustavson* und *Foster* (7) gefunden hatten, verbinden sich saure Farbstoffe mit Kollagen in Lösungen von p_H unter 4,8, basische dagegen in Lösungen von p_H über 4,8. Die genannten Autoren betrachteten daher 4,8 als den isoelektrischen Punkt des Hautkollagens. Diese Feststellungen, die sehr für die chemische Auffassung des Färbevorganges sprechen, wurden nun durch Beobachtungen von *Wilson* ergänzt, nach denen sowohl bei der Färbung mit basischen als auch mit sauren Farbstoffen die Verbindungen nicht ganz stabil sind. So werden saure Farbstoffe aus ihrer Verbindung mit der Haut in alkalischeren Lösungen als p_H 4,8 leicht wieder in Lösung gebracht, basische in saureren Lösungen als p_H 4,8. Diese Vorgänge sind als Hydrolyse der entstandenen salzartigen Verbindungen aufzufassen.

1932 veröffentlichte *F. Hundeshagen* (8) eine Zusammenstellung derjenigen Erfahrungen, die beim Färben von pathologisch-histologischen Objekten und organotherapeutischen Präparaten, sogenannten „farbendiagnostischen“ Arbeiten, gemacht worden sind. Diese Beobachtungen bestätigen die Auffassung von *Wilson* und zeigen besonders klar das unterschiedliche Verhalten saurer und basischer Farbstoffe der amphoteren Eiweißsubstanz gegenüber. Demnach werden auch beim isoelektrischen Punkt gewisse Mengen der Farbstoffe aufgenommen; dabei soll es sich in

der Regel sogar um eine besonders feste Bindung handeln. Zwischen den verschiedenen Farbstoffen sollen außerordentlich große Unterschiede in der Fähigkeit, sich beim isoelektrischen Punkt mit Haut zu verbinden, bestehen, derart, daß manche Farbstoffe unbestreitbar den Vorrang in der Aufnahme erhalten und andere gleichzeitig vorhandene Farbstoffe am Aufziehen verhindern. Selbst bei Farbstoffen gleicher Klassenzugehörigkeit und ähnlicher Konstitution wurden solche Affinitätsunterschiede beobachtet. Obgleich diese Beobachtungen darauf hinweisen, daß bei den besprochenen färberischen Vorgängen physikalische Vorgänge mit im Spiel sind, findet Hundeshagen in den Erscheinungen, die man bei der Anwendung von Farbstofflösungen beobachtet, deren p_H -Werte von dem isoelektrischen Punkt der Eiweißkörper abweichen, einen so entschieden chemischen Sinn, daß er von der ausschlaggebenden Bedeutung des Chemismus der Färbungen überzeugt ist. Beachtenswerterweise hat dieser Autor bereits die Beobachtung gemacht, daß durch die Einwirkung von Gerbstoffen und anderen Körpern, die durch ihre Reaktion mit den Eiweißkörpern deren chemisch aktive Gruppen in Anspruch nehmen, die Fähigkeit der Ampholyte, basische bzw. saure Farbstoffe zu binden, außerordentlich verstärkt bzw. verringert werden kann.

Auch G. A. Bravo und F. Baldracco (9) haben eine Aufnahme von Farbstoffen durch Hautkollagen aus Lösungen mit p_H -Bereichen um den isoelektrischen Punkt der Hautsubstanz festgestellt. Sie ließen technische „direkte“ Farbstoffe im Überschuß auf Hautpulver verschiedener Herkunft einwirken und bestimmten colorimetrisch die Aufnahme aus den Restfritten. Unter direkten Farbstoffen verstehen die Autoren allgemein solche Farbstoffe, die auf unvorbehandelte Baumwolle ziehen. Es handelt sich dabei um Produkte von zum Teil sehr verschiedener Konstitution. Bravo und Baldracco deuten ihre Ergebnisse merkwürdigerweise im Sinne einer rein chemischen Reaktion, errechnen sogar aus den erhaltenen Farbstoffaufnahmen ein mittleres Verbindungsgewicht des Kollagens mit 739. Diese Zahl würde mit dem von Procter und Wilson angegebenen Wert (768) gut übereinstimmen. Bei eingehender Betrachtung der mitgeteilten Ergebnisse ist man jedoch geneigt, ihnen keine allzu große Beweiskraft zuzubilligen. Bravo und Baldracco haben ihre Versuche auch auf saure Farbstoffe ausgedehnt, die sie in Gegenwart von Essigsäure auf Hautpulver einwirken ließen (10). In diesem Falle errechnen sie ein durchschnittliches Verbindungsgewicht des Kollagens von 1104.

Aufbauend auf den Arbeiten von Chapman, Greenberg und Schmidt, Thomas und Kelly sowie Gustavson und Foster untersuchten C. C. Hsiao und E. O. Wilson (11) den Einfluß des p_H -Wertes auf die Bindungsfähigkeit von Hautpulver für saure und basische Farbstoffe. Als sauren Farbstoff wählten sie Metanilgelb, als basischen Methylenblau. Die Farbstoffaufnahme wurde durch Titration der Restfritten mit Titantrichlorid bestimmt. Die Farbstoffaufnahme erwies sich als sehr stark p_H -bedingt, für den basischen Farbstoff wurde ein Aufnahmemaximum bei $p_H = 9,5$, für den sauren bei $p_H = 2$ gefunden. Die Aufnahmekurven überschneiden sich im Bereich des isoelektrischen Punktes, derart, daß eine merkliche Aufnahme des sauren Farbstoffes bereits bei Ansäuern auf $p_H 5,8$ beginnt, während das Aufnahmevermögen für den basischen Farbstoff erst bei etwa $p_H 4,0$ praktisch verschwindet. In geringen Mengen wird auch im stark sauren Gebiet basischer, im stark alkalischen Gebiet saurer Farbstoff gebunden. Im Optimum der Aufnahme wurde die gleiche Anzahl von Äquivalenten des sauren, wie auch des basischen Farbstoffs aufgenommen, und zwar 0,0224 Gramm-Äquivalente pro 100 g Hautsubstanz. Chapman, Greenberg und Schmidt hatten, wie erwähnt, bei ihren Versuchen an Gelatine 0,104 Gramm-Äquivalente titriert. Die Abweichungen von diesem Wert führen Hsiao und Wilson auf den besonderen

Charakter des heterogenen Systems zurück, sie betrachten denigemäß den von ihnen gefundenen Wert als das maximale Bindevermögen der Hautsubstanz für färbende Säuren oder Basen der untersuchten Art.

C. Felzmann (12) konnte jedoch bei der Einwirkung einer Reihe von freien Farbsäuren saurer Farbstoffe, und zwar von Kristallorange GG, Pikrinsäure und einem Monoazofarbstoff aus Sulfanilsäure und Acetessigsäureanilid auf Hautpulver Übereinstimmung der Äquivalenzzahlen mit den von Chapman, Greenberg und Schmidt erhaltenen feststellen. Er bestimmte die Farbstoffaufnahme der Farbsäuren mittels potentiometrischer Titration und erklärt die abweichenden Ergebnisse von Hsiao und Wilson dadurch, daß die von diesen verwendeten Farbstoffe eine für derartige Versuche nicht ausreichende Löslichkeit in stark saurer bzw. alkalischer Flotte besitzen. Zur maximalen Absättigung der Haut mit derartigen Farbsäuren ist ein p_H -Wert in der Behandlungsflüssigkeit von etwa 1,3 notwendig. Die Feststellungen von Felzmann sind insofern von grundlegender Bedeutung, als sie den chemischen Charakter der Färbung mit sauren Farbstoffen außer Zweifel stellen. Das gleiche Bindevermögen, welches die Haut Farbsäuren gegenüber besitzt, wurde von ihm auch für Mineralsäuren, niedrigmolekulare, farblose, organische Sulfosäuren und höhermolekulare gerbende Sulfosäuren festgestellt. Im Zusammenhang mit der Feststellung dieser allgemeinen Gesetzmäßigkeit sind weitere Beobachtungen des gleichen Autors von Wert, die die Beständigkeit der entstehenden salzartigen Verbindungen zwischen Säureanion und kationisch reagierender Hautsubstanz betreffen. In Ergänzung der allgemeinen Angabe von Wilson, daß diese Verbindungen der Hydrolyse unterworfen sind, stellt Felzmann sehr starke Unterschiede bezüglich dieser Eigenschaft fest. Während die untersuchten gerbenden Sulfosäuren zu 85—90% irreversibel an die Haut gebunden waren, derart, daß sie durch erschöpfendes Waschen mit Wasser nicht in Lösung gebracht werden konnten, war die Verbindung der Haut mit einem freien Sulfonat von Ricinusöl nur zu einem Drittel nicht hydrolysierbar. Eine Vorbehandlung der Hautsubstanz mit derartig fest gebundenen Sulfosäuren wirkt als „Reserve“, d. h. bei einer nachfolgenden Einwirkung von Farbsäuren nimmt die Hautsubstanz nur noch Bruchteile des Säureäquivalents auf. Diese Feststellung steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen der Praxis, daß Leder, die unter Mitverwendung synthetischer Gerbstoffe hergestellt wurden, sich nur schwach mit sauren Farbstoffen anfärben lassen. Felzmann hat auch Versuche der beschriebenen Art an Hautpulver, das mit verschiedenen pflanzlichen Gerbstoffen gegerbt war, durchgeführt und konnte zeigen, daß die für ungegerbte Hautsubstanz festgestellte maximale Aufnahme von Mineralsäuren, färbenden und gerbenden Sulfosäuren, unverändert auch für Leder pflanzlicher Gerbung gilt, ungeachtet, welcher Art der gewählte Gerbstoff ist und in welchem Maße er von der Haut aufgenommen bzw. festgehalten wird.

Auf Grund der von Felzmann angegebenen Äquivalenzzahl läßt sich bei Annahme eines dem Durchschnitt der üblichen sauren Farbstoffe entsprechenden mittleren Molekulargewichtes von etwa 450 errechnen, mit welchem Prozentsatz seines Gewichtes an Farbstoff sich Chromleder im Höchstfall verbinden kann. Man kommt dabei auf etwa 30—40% Farbstoff für lufttrockenes Leder, bzw. 15—20% Farbstoff für feuchtes Chromleder, auf das die Praxis ihre Farbstoffangaben bezieht. Da dieser jedoch in der Regel keine chemisch reinen Farbstoffe zur Verfügung stehen, sondern mehr oder minder weitgehend abgeschwächte Produkte, so liegen die entsprechenden Zahlen im Falle der praktischen Färbung noch wesentlich höher.

Die Arbeiten von C. Felzmann wurden von G. Otto fortgesetzt (13), der neben dem bereits von Felzmann ver-

wendeten sauren Monoazofarbstoff aus Sulfanilsäure und Acetessigsäureanilid auch die freie Säure eines substantiven Farbstoffes: Diaminechtbraun GB (I. G.) zu seinen Untersuchungen heranzog und den Mechanismus der Reaktion dieser Farbsäuren mit Hautsubstanz eingehender studierte. Auch von dem substantiven Farbstoff nahm die Haut ungefähr die äquivalente Menge auf wie von dem sauren Farbstoff, ein Beweis dessen, daß auch derartige höhermolekulare Farbstoffe als Anionen der gleichen Gesetzmäßigkeit unterworfen sind, die die Aufnahme saurer Farbstoffe bestimmt. Die chemische Natur des Vorganges beim Färben von Leder mit substantiven Farbstoffen erscheint damit, wenigstens soweit die Reaktion auf der sauren Seite des isoelektrischen Punktes sich abspielt, nicht mehr zweifelhaft.

Im weiteren unterzog Otto die maximal mit Farbsäuren abgesättigte Hautsubstanz einem bis zur Dauer von 30 Tagen ausgedehnten Waschprozeß. Dabei zeigten die beiden Farbsäuren ein sehr unterschiedliches Verhalten. Während die Säure des verhältnismäßig sehr einfach aufgebauten sauren Farbstoffs sich langsam, aber stetig hydrolysierten ließ, — ein Vorgang, der auch nach 30tägigem Waschen sein Ende noch nicht gefunden hatte —, war von der freien Farbsäure des substantiven Farbstoffes nach 12tägigem Waschen nur 1% hydrolysiert, und dieser hydrolysierte Anteil wurde auch nach 30tägigem Waschen nicht größer. Für Diaminechtbraun war damit eine ähnlich innige Bindung an Hautsubstanz festgestellt wie sie von Felzmann für gerbende Sulfosäuren gefunden und von Otto für diese bestätigt worden war. Weiter zeigte Otto, daß durch diejenigen Kräfte, welche eine derart innige Bindung bewirken, eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts hervorgerufen wird, derart, daß von zwei Säuren, die in gleicher Konzentration auf die Hautsubstanz einwirken, von denen aber die eine zur Bildung schwer hydrolyzierender Verbindungen befähigt ist, diese bevorzugt aufgenommen wird. Es kann auch eine primär gebundene Säure aus ihrer Verbindung mit der Hautsubstanz durch die Einwirkung einer schwerer hydrolyzierbare Verbindungen bildenden zweiten Säure verdrängt werden.

Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten soll eine etwa zu gleicher Zeit erschienene Darstellung von A. Porai-Koschitz (14) Erwähnung finden, der aus Untersuchungen über das Färben von Wolle und Baumwolle mit Ammonsalzen sulfogruppenhaltiger substantiver Farbstoffe folgert, daß in bezug auf die tierischen Fasern nicht der Dispersitätsgrad des Farbstoffes eine Rolle spielt, sondern seine chemische Konstitution, und daß substantive Farbstoffe, soweit sie Salze von Sulfosäuren wie die sauren Farbstoffe darstellen, den letzteren auch in ihrem Verhalten gegen tierische Fasern analog sind.

Eine Reihe wertvoller Beiträge zur Aufklärung der Färbevorgänge haben E. Elöd und Mitarbeiter (15) geliefert, die den Mechanismus der Färbung tierischer Textilfasern studiert hatten und die erhaltenen Ergebnisse auf die Färbung der Hautfasern anwendeten. Es gelang ihnen auch über den Verlauf des Färbevorganges Aussagen zu machen, indem sie nicht nur den Grenzfall der maximalen Absättigung der Faser mit Farbstoff, sondern die Wechselwirkung zwischen Färbegut und Farbstoff auch bei den technisch in Frage kommenden Mengenverhältnissen untersuchten.

Schon Felzmann hatte dargetan, daß aus dem System Farbsalz + äquivalente Menge Mineralsäure + Hautsubstanz die Farbstoffbindung in gleicher Weise erfolgt wie bei der Reaktion zwischen Farbsäure und Hautsubstanz, ein Ergebnis, das spätere Arbeiten von C. R. Strutt (16), der die Aufnahme von Orange II durch ostindisches Ziegenleder verfolgte, bestätigen konnten, ohne wesentlich Neues auszusagen. Elöd stellte nun fest, daß aus dem System Farbsalz + Mineralsäure + Hautsubstanz letztere zuerst die Mineralsäure bindet, daß aber im weiteren Verlauf der

Reaktion das Anion der Mineralsäure ausgetauscht wird gegen das Anion der Farbsulfosäure. Es handelt sich hier um den gleichen Vorgang, den auch Otto, wie berichtet, beobachten konnte. Auf Grund ihrer Versuche kommen Elöd und Mitarbeiter weiter zu dem Ergebnis, daß für jeden p_{H} -Wert auf der sauren Seite des isoelektrischen Punktes für die Hautproteine eine ganz bestimmte Reaktionsfähigkeit gegeben ist, entsprechend der jeweiligen Aktivierung der basischen Gruppen. Erst bei $p_{\text{H}} 1,3$ sind alle basischen Gruppen der Hautsubstanz vollständig aktiviert. Elöd nimmt an, daß von sauren Farbstoffen bei einem bestimmten p_{H} -Wert nur soviel Farbstoff aufgenommen werden kann, wie einerseits dieser Aktivierung der basischen Gruppen entspricht und sich andererseits aus dem Verteilungsverhältnis

$$\lambda = \frac{\text{Farbsäureanionen im Proteingel}}{\text{Farbsäureanionen in der Lösung}} = \frac{C_1}{1 + \frac{C_1}{C_2 + C_3}}$$

nach dem Donnan-Gleichgewicht ergibt. C_1 ist dabei die Wasserstoffionenkonzentration im Proteingel, C_2 in der Lösung und C_3 die Konzentration der Farbsäureanionen bzw. zusätzlichen Anionen in der Flotte. Das Vorliegen derartiger Membrangleichgewichte ist für heterogene Systeme der gegebenen Art typisch, und die dabei auftretende ungleichmäßige Verteilung der diffusiblen Ionen erklärt die Schwierigkeiten, die sich der Aufklärung der Färbevorgänge entgegenstellten.

Beziiglich der Reaktion zwischen substantivem Farbstoff und Hautsubstanz ist Elöd der Ansicht, daß grundsätzlich die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten. Die beim technischen Färben von Leder beobachteten Unterschiede zwischen sauren und substantiven Farbstoffen erklärt er im wesentlichen durch die mit der höheren Teilchengröße substantiver Farbstoffe verknüpfte Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit einerseits und die geringe Löslichkeit dieser Farbstoffe im sauren Medium andererseits. Die weiteren Untersuchungen von Elöd beschäftigen sich mit der Einwirkung von sauren und substantiven Farbstoffen auf Chromleder. Wie die Versuche von Schindler und Klanfer gezeigt hatten, ergeben sich dabei besondere Schwierigkeiten, insofern als das Färbegut praktisch stets in einem instabilen Zustande vorliegt und während des Färbevorgangs Veränderungen erfährt, die ihrerseits wieder den Färbevorgang beeinflussen. Elöd begegnete diesen Schwierigkeiten, indem er sich eines mittels Elektrodialyse vollständig von hydrolyzierbarer und aus dem Chromkomplex abspaltbarer Säure befreiten Chromleders bediente. In diesem definierten Material lag das Chrom in einer dem Hydroxyd entsprechenden Form vor. Auch derartiges Chromleder zeigte mit fallenden p_{H} -Werten steigende Farbsäureaufnahme. Die jedem einzelnen p_{H} -Wert entsprechenden Farbstoffaufnahmen liegen jedoch höher als bei ungegerbter Hautsubstanz. Elöd konnte dartun, daß für den beim technischen Färben in Frage kommenden p_{H} -Bereich die Menge des aufgenommenen Farbstoffes etwa derjenigen entspricht, die sich aus der Farbstoffaufnahme durch das Kollagen einerseits und durch Chromhydroxyd (in Mengen, die dem Cr-Gehalt des verwendeten Leders entsprechen) andererseits additiv ergibt.

Die Untersuchungen wurden auch auf die Aufnahme von sauren und substantiven Farbstoffen durch Kollagen und elektrolytfreies Chromleder bei p_{H} -Werten oberhalb des isoelektrischen Punktes ausgedehnt. Die Farbstoffaufnahme entsprach in allen derartigen Fällen lediglich der Imprägnierungs- oder Sorptionswirkung und blieb dementsprechend gering. Dabei wurden beide Materialien vom Farbstoff vollständig durchdrungen. Dieses Verhalten erklärt die von der Praxis ausgenützte Möglichkeit, Chromleder mit substantiven Farbstoffen unter Zusatz von schwachen Alkalien durchzufärben.

Der Lederfärberei weiß, daß auf eine solche Behandlung eine Fixierung des Farbstoffes durch Säurenachsatz folgen

muß. *Elöd* fand bei einer Nachbehandlung des gefärbten Standardmaterials mit Lösungen von verschiedenem pH-Wert diese Erfahrungen der Praxis bestätigt.

Hatten die Untersuchungen von *Elöd* und Mitarbeitern zur grundsätzlichen Klärung der Verhältnisse wesentlich beigesteuert, so vermochten die dadurch gewonnenen Vorstellungen doch noch nicht alle von der Praxis beobachteten Erscheinungen zu deuten. Der Lederfärber kennt nicht nur färberische Unterschiede zwischen sauren und substantiven Farbstoffen, sondern auch solche innerhalb der Klasse der sauren und innerhalb der Klasse der substantiven Farbstoffe; z. B. gibt es saure Farbstoffe, die, schon in geringen Mengen angewendet, Leder vollständig durchfärbten, andere wieder, die nur eine äußere Zone des Lederquerschnitts färben. Als erster hat *R. H. Mariott* (17) diese Verhältnisse untersucht, indem er pflanzlich gegerbte Leder mit verschiedenen sauren Farbstoffen unter sorgfältiger Einhaltung bestimunter pH-Werte in Gegenwart von Puffersubstanzen behandelte. Er fand eine starke pH-Abhängigkeit des Durchfärbevermögens und zwar allgemein ansteigende Durchfärbung mit wachsenden pH-Werten. Die pH-Abhängigkeit des Durchfärbevermögens war indessen unterschiedlich stark für die untersuchten Farbstoffe. *Mariott* nahm an, daß saure Farbstoffe ein um so geringeres Durchfärbevermögen besitzen, je stärker ausgeprägt ihr Säurecharakter ist. Daß diese Annahme irrig ist, haben neuere Untersuchungen von *Otto* (18) gezeigt, der das Verhalten verschiedener saurer und substantiver Farbstoffe gegenüber Chromledern von unterschiedlichem Entsäuerungsgrad untersuchte. Bekanntlich geht in der Praxis der Lederfärberei dem eigentlichen Färben des Chromleders ein Entsäuerungsvorgang voraus, der den Zweck hat, die Gleichmäßigkeit der Färbung zu erhöhen, die Färbung mit manchen substantiven Farbstoffen oft erst zu ermöglichen. Daß dieser Arbeitsgang, der niemals eine völlige Entsäuerung des Leders schafft, wie sie beispielsweise durch Elektrodialyse erreicht wird, je nachdem, bis zu welchem Grade er durchgeführt wird und welche Farbstoffe verwendet werden, das Färbeergebnis sehr verschieden beeinflußt, ist dem Praktiker bekannt. *Otto* studierte diese Verhältnisse unter Anwendung reiner Farbstoffe, die in gleichmolaren Mengen auf Chromleder ausgefärbt wurden. Mit Hilfe eines geeigneten Indicators war die Säureverteilung im Querschnitt dieses Leders festgestellt worden. Die Versuche zeigten, daß das Durchfärbevermögen allgemein mit steigendem Entsäuerungsgrad zunimmt, dabei aber an Färbungen mit Orange GG, Baumwollscharlach extra, Orange II, Amidogelb E, Diaminechtbraun GB, Säureanthracenbraun RH extra und Direktiefschwarz E extra (sämtlich I. G.) eine in dieser Reihenfolge abnehmende Fähigkeit, Chromleder durchzufärben, festzustellen ist. Bei Betrachtung von Konstitution und Molekulargewicht findet man, daß das Durchfärbevermögen der Farbstoffe um so ausgeprägter wird, in je stärkerem Maße in seinem Molekül Gruppen von negativem Charakter, d. h. saure Gruppen, zur Geltung kommen. Es ist anzunehmen, daß zwischen der Durchfärbefähigkeit eines Farbstoffs und seiner Affinität zu dem zu färbenden Leder eine nahe Beziehung besteht, derart, daß, je geringer die Affinität eines Farbstoffs ist, desto größer seine Fähigkeit wird, das Leder zu durchdringen, da er in entsprechend geringerem Maße auf seinem Wege zur Ledermitte festgehalten wird. Fand sich daher eine Methode, die Affinität der Farbstoffe zum Leder zu ermitteln, so durfte man auch erwarten, damit seine wesentlichen färberischen Eigenschaften erfassen zu können. Eine derartige Affinitätsbestimmung mußte um so wertvoller sein, als das Durchfärbevermögen saurer und substantiver Farbstoffe für Chromleder häufig ein anderes ist als für pflanzlich gegerbte Leder. In einer vor kurzem erschienenen Veröffentlichung (19) beschreibt *Otto* eine Methode zur Be-

stimmung der Affinität von Farbstoffen zu Hautsubstanz bzw. Leder, die sich zwar nicht für alle Farbstoffe anwenden läßt, deren Anwendung auf eine Reihe saurer und substantiver Farbstoffe — es handelt sich dabei im wesentlichen um die vorstehend genannten — aber bereits zu interessanten Ergebnissen geführt hat. *Otto* läßt die Farbstoffe in Form der freien Säuren auf Hautsubstanz bzw. pflanzlich gegerbtes Leder einwirken, und zwar in einer Reihe von Ansätzen verschiedener Konzentration. Diejenige Konzentration, definiert durch den pH-Wert der Lösung, welche eben noch zur maximalen Absättigung des zu färbenden Materials mit Farbstoff führt, wurde ermittelt. Es zeigte sich dabei, daß die frühere Annahme, zur Erreichung vollständiger Absättigung von Hautsubstanz sei ein pH-Wert in der Farblösung von höchstens 1,3 notwendig, für viele, besonders höhermolekulare Farbstoffsäuren nicht zutrifft, diese werden auch noch bei höher liegenden pH-Werten (bis pH = 2) maximal gebunden. Je niedriger die pH-Grenzwerte liegen, d. h. in je höherer Konzentration die Farbsäure angewendet werden muß, um zur maximalen Absättigung von Hautsubstanz zu führen, desto größer ist das Durchfärbevermögen des Farbstoffs für Chromleder und desto weniger wird sein färberisches Verhalten durch den unterschiedlichen Entsäuerungsgrad des Leders beeinflußt. Bei pflanzlich gegerbten Ledern liegen die pH-Grenzwerte für einige der untersuchten Farbstoffe (Orange II, Amidogelb E, Diaminechtbraun GB) wesentlich niedriger als die an ungegerbter Haut festgestellten Zahlen. Diesen durch die pflanzliche Gerbung erniedrigten pH-Grenzwerten, die eine verringerte Affinität anzeigen, entspricht auch ein verändertes Verhalten der Farbstoffe, sie färben diese Leder stärker durch. Die Tatsache, daß andererseits Parallelität besteht zwischen dem pH-Grenzwert eines Farbstoffes, der an Hautsubstanz gemessen wird, und seinem färberischen Verhalten gegenüber Chromleder, deutet darauf hin, daß die Chromgerbung keine wesentliche Affinitätsverschiebung bewirkt.

Diese Feststellungen gestatten es, neue Aussagen über den Mechanismus der Vorgänge beim Färben von Leder mit sauren bzw. substantiven Farbstoffen zu machen.

Die Fähigkeit der Haut, bestimmte Farbsäuren auch noch bei über 1,3 liegenden pH-Werten maximal zu binden, wird durch die pflanzliche Gerbung verringert. Dabei bleibt die absolute Säurebindefähigkeit der Haut ungeschmälert, eine Beeinflussung der Hauptvalenzreaktion zwischen freien basischen Gruppen der Haut und freier Farbsäure ist demnach nicht anzunehmen. Es ist wahrscheinlich, daß die Bindung der pflanzlichen Gerbstoffe durch Restvalenzkräfte erfolgt, die von bestimmten Stellen der Haut ausgehen. Ebenso kann man damit rechnen, daß die feste, mehr oder minder irreversible Bindung, welche zwischen höhermolekularen färbenden oder gerbenden Sulfosäuren und Hautsubstanz zustande kommt, ebenfalls eine Wirkung derartiger Restvalenzkräfte ist. Diese verursachen dabei eine stärkere Verankerung zwischen Hautfaser- und Farbsäremolekül, als sie allein durch Hauptvalenzreaktion möglich ist. Ohne eine derartige Verankerung mag das Farbsäure-Anion verhältnismäßig leicht von einer aktiven, positiv geladenen Gruppe der Hautfaser zu einer benachbarten pendeln bzw. wandern. Wirksam werdende Restvalenzkräfte halten es dagegen an einer bestimmten Stelle fest. Die in Reaktion getretenen aktiver basischer Gruppen der Haut werden dabei in stabilerer Weise besetzt als ohne die gleichzeitige Wirkung der Restvalenzkräfte. Mit dieser stabilen Blockierung einiger aktiver basischer Gruppen der Hautsubstanz sind die elektrischen Ladungen, die an diesen Stellen bestanden, neutralisiert, das dort vordem bestehende positiv geladene Feld ist verschwunden. Damit ist aber auch benachbarten basischen Gruppen, deren Dissoziation vorher durch die Wirkung des elektrischen Feldes zurückgedrängt worden war, Gelegenheit gegeben, zu dissoziieren: die Haut

wird reaktionsfähiger, es kann erneut Farbstoff gebunden werden, bis schließlich alle basischen Gruppen besetzt sind.

Diese Vorstellungen erklären einerseits die verschiedene Affinität unterschiedlicher saurer bzw. substantiver Farbstoffe zu Hautsubstanz, andererseits auch die besonderen Verhältnisse beim Färben pflanzlich gegerbter Leder. Die pflanzliche Gerbung beansprucht bereits mehr oder weniger diejenigen Restvalenzkräfte, die eine Affinitätssteigerung zwischen Farbstoffen und ungegerbter Hautsubstanz herbeiführen. Bei der Chromgerbung werden derartige Restvalenzkräfte nicht oder nur in geringem Maße in Anspruch genommen. Das färberische Verhalten substantiver Farbstoffe wird bestimmt durch ihre in der Regel besonders ausgeprägte Fähigkeit, Restvalenzkräfte zu betätigen. Das geringere Diffusionsvermögen derartiger Farbstoffe spielt wohl eine untergeordnete Rolle, da manche von ihnen pflanzlich gegerbtes Leder leicht durchfärben. Zwischen sauren und substantiven Farbstoffen bestehen keine grundsätzlichen Unterschiede. Otto schlägt daher vor, die aus der Textilfärberei stammenden Bezeichnungen zur Klassifizierung von Lederfarbstoffen aufzugeben und zusammenfassend von anionisch aufziehenden Farbstoffen zu sprechen.

Mit diesen Vorstellungen hat die Theorie der Lederfärbung schon weitgehend die Feinheiten der Färbevorgänge erfaßt. Sie vermag eine befriedigende Erklärung der meisten in der Praxis der Lederfärberei zu beobachtenden Erscheinungen zu geben. Wie die folgende Zusammenstellung neuerer Beiträge zur Praxis der Lederfärberei zeigen wird, konnte die Theorie, selbst auf praktischer Erfahrung gewachsen, ihren Nährboden bereits wieder hier und da befruchten.

(Fortsetzung folgt.)

Schrifttum.

- (1) Lamb-Jablonski, Lederfärberei und Lederzurichtung. 2. Aufl. Berlin, Julius Springer, 1927. — (2) H. Salt, J. Soc. Dyers Colourists **44**, 134—135 [1928]. — (3) L. M. Chapman, D. M. Greenberg u. C. L. A. Schmidt, J. biol. Chemistry **72**, 707 [1927]. — (4) W. Schindler u. K. Klanfer, Kolloidchem. Beih. **31**, 101—148 [1930]. — (5) I. A. Wilson, The Chemistry of Leather Manufacture, New York, 2. Aufl. 1929, S. 881ff. — (6) A. W. Thomas u. M. D. Kelly, J. Amer. chem. Soc. **44**, 195 [1922]. — (7) K. H. Gustavson u. Foster, ebenda **48**, 489 [1926]. — (8) F. Hundeshagen, „Über Gesetzmäßigkeiten des Verhaltens organischer Farbstoffe gegenüber Proteinen, Proteinen, Albuminoiden und Nucleinsubstanzen“. Collegium **1932**, 854. — (9) G. A. Bravo u. F. Baldracco, Cuir techn. **24**, 427—440 sowie Collegium **1932**, 338. — (10) Dieselben, Boll. R. Staz. spermi. Ind. Pelli Materie concianti **10**, 143—154 [1932] sowie Collegium **1933**, 772. — (11) C. C. Hsiao u. E. O. Wilson, J. Amer. Leather Chemists Ass. **27**, 500 [1932]. — (12) C. Felzmann, „Beitrag zur Aufklärung einiger Vorgänge bei der Lederherstellung“, Collegium **1933**, 373. — (13) G. Otto, „Über die verschiedenartige Einwirkung von Säure auf die tierische Haut . . .“, ebenda **1933**, 586. — (14) A. Porai-Koschitz, „Zur Theorie der Färbeprozesse“, J. prakt. Chem. **137**, 179—215 [1933]. — (15) E. Elöd u. A. Köhlein, „Zur Theorie der Lederfärberei I“, Collegium **1933**, 754; E. Elöd u. H. Hänsel, „Zur Theorie der Lederfärberei II“, ebenda **1933**, 763. Siehe auch Egon Elöd, „On the theory of the Dyeing process. The influence of acid-dyes on animal fibres“, Trans. Faraday Soc. **29**, 327 [1933]. — (16) C. R. Strutt, J. int. Soc. Leather Trades Chemists **18**, 203 [1934]. — (17) R. H. Mariott, ebenda **18**, 92 [1934]. — (18) G. Otto, „Über den Einfluß des Entsäuerungsgrades von Chromleder auf dessen färberisches Verhalten“, Collegium **1934**, 597. — (19) G. Otto, „Zur Theorie der Lederfärberei“, ebenda **1935**, 371.

[A. 19.]

Der Einfluß der Temperaturkorrektur auf die Heizwertberechnung fester und flüssiger Brennstoffe.

Von Dr. H. H. MÜLLER-NEUGLÜCK.

Laboratorium des Vereins zur Überwachung der Kraftwirtschaft der Ruhrzechen zu Essen.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Königsberg am 5. Juli 1935.

(Eing. 4. Dezember 1935.)

Bei der Berechnung des Heizwertes fester und flüssiger Brennstoffe aus der Temperaturerhöhung des Calorimeters muß dessen Wärmeaustausch mit der Umgebung berücksichtigt werden. Dieser Tatsache wird in der bekannten Formel zur Berechnung des oberen Heizwertes

$$H_o = \frac{Ww \cdot (t_m + c \cdot t_0) - \Sigma_b}{G}$$

Rechnung getragen, indem hierin neben dem Wasservwert Ww des Calorimeters, der Anfangs- t_0 und Endtemperatur t_m des Hauptversuches, der Einwaage G sowie der Summe der Berichtigungen Σ_b für Schwefelsäure- und Salpetersäurebildung ein Korrekturfaktor c für den Temperaturausgleich eingesetzt ist. Für die Berechnung dieses Faktors c stehen verschiedene graphische und rechnerische Methoden zur Verfügung. Hiervon sind außer dem graphischen Verfahren von Gramberg¹⁾, dem rechnerisch-graphischen Verfahren des Materialprüfungsamtes in Berlin²⁾ und den Berechnungen nach Roth³⁾ besonders die Formel von Regnault-Pfaundler⁴⁾ oder die daraus abgeleitete vereinfachte Formel von Langbein⁵⁾ zu erwähnen. Gerade die beiden letzten haben bei der technischen Heizwertbestimmung eine weite Verbreitung gefunden und sind auch in das Normblatt DIN DVM 3716 über die Bestimmung des oberen und unteren Heizwertes fester und flüssiger Brennstoffe aufgenommen worden.

¹⁾ A. Gramberg, Technische Messungen, 4. Aufl., Berlin 1920, S. 446. ²⁾ Strache u. Lant, Kohlenchemie, Leipzig 1924, S. 484.

³⁾ W. A. Roth, Thermochemie, Sammlung Göschen, Berlin und Leipzig 1932, S. 26 u. 30. ⁴⁾ Pogg. Ann. **129**, 102 [1866].

⁵⁾ J. prakt. Chem. **39**, 518 [1889].

Bei einer kritischen Nachprüfung haben nun kürzlich Schultes und Nübel⁶⁾ auf Grund mathematischer Überlegungen nachgewiesen, daß die Formel von Regnault-Pfaundler ihrer ganzen Anlage nach hinreichend genaue Werte geben muß, die Formel von Langbein dagegen für wissenschaftliche und technische Brennstoffuntersuchungen abzulehnen ist; denn die ihr zugrunde liegenden Voraussetzungen und Vereinfachungen müssen je nach dem Temperaturverlauf der Heizwertbestimmung zu mehr oder weniger falschen Ergebnissen führen. Da nun aber die Formel von Regnault-Pfaundler für Serienanalysen in ihrer Handhabung zu umständlich ist, haben die Autoren für technische Brennstoffuntersuchungen eine neue einfache Gleichung mit derselben Genauigkeit entwickelt. Für wissenschaftliche Arbeiten empfehlen sie schließlich ebenfalls eine neue genauere Formel zur Berechnung der Temperaturkorrektur.

Diese Ergebnisse bedurften in Anbetracht ihrer Bedeutung für die Genauigkeit der Brennstoffuntersuchungen einer experimentellen Bestätigung. Deshalb habe ich vergleichende Heizwertbestimmungen durchgeführt, bei deren rechnerischer Auswertung die Temperaturkorrektur gleichzeitig nach den Angaben von Roth, Regnault-Pfaundler, Langbein und Schultes-Nübel ermittelt wurde. Die unseren Berechnungen zugrunde liegende Formulierung der Gleichungen ist in Tabelle 1 enthalten, außer der Formel nach Langbein, die in folgender Schreibweise angewendet wurde:

$$c = -m \cdot \delta_n + \frac{\delta_n - \delta_v}{2}$$

⁶⁾ Wärme **58**, 15 [1935]; Brennstoff-Chem. **15**, 466 [1934].