

nur eine teilweise Substitution des Sauerstoffs im Borsäureanhydridmolekül angenommen werden, was überdies durch den Mangel einer wesentlichen Polysulfidreaktion bei blauen Ultramarinen gestützt wird. — Aus diesem Grunde dürfte in blauen Triboratschmelzen als färbendes Prinzip die Verbindung $(\text{SO}_2\text{B}_2 \cdot \text{O}_3\text{B}_2 \cdot \text{O}_3\text{B}_2 \cdot \text{O})\text{Na}_2$ angenommen werden. —

Beim Glühen von Borultramarin in Wasserstoff wird es zunächst lichter gefärbt, leichter und etwas reicher an Natrium; die Resorbierung des endständigen substituierten Borsäureanhydridmoleküls wäre hierdurch annehmbar. Damit in Einklang zu bringen sind auch die beim Glühen im Wasserstoffgase auftretenden weißen Sublimate, die im Wasser schwerer löslich sind, in welchem dann Borsäure und Schwefel deutlich nachweisbar sind. Auch das beim Glühen des blauen Ultramarins im Wasserstoff auftretende H_2O könnte zum Teil aus den im Ultramarin enthaltenen Oxyden des Schwefels, teils aus der endständigen substituierten Anhydridgruppe stammen.

Da auch Tetraborate blaue Ultramarine liefern, so wäre analog der früheren Annahme auch eine färbende Verbindung



anzunehmen. Der Umstand, daß bei blauen Borultramarinen zum Unterschiede von Tonerdekieselultramarinen eine wesentliche Polysulfidreaktion fehlt, läßt bei weiterschreitender Sulfidierung die Monosubstitution des Sauerstoffs im nächstfolgenden Borsäuremolekül als wahrscheinlich annehmen, auf Grund welcher schwefelreichere Borultramarine mit tief dunkelblauer Farbe die gefärbte Verbindung $(\text{SO}_2\text{B}_2 \cdot \text{SO}_2\text{B}_2 \cdot \text{O}_3\text{B}_2 \cdot \text{O}_3\text{B}_2 \cdot \text{O})\text{Na}_2$ enthielten.

Damit wäre auch die Erscheinung erklärt, daß schwefelreichere Tetraborate längere Zeit ihre Blaufärbung beim Glühen im Wasserstoffstrome erhalten, wiewohl die oben erwähnten weißen Sublimate bereits auftraten. Das endständige Molekül dürfte schon zersetzt worden sein, während das darauffolgende die Färbung noch aufrecht hält. Nach bestimmter Zeit erfolgt aber die Resorbierung des nächststehenden Moleküls und mit ihm die Zerstörung des Farbstoffes.

Ein Celluloseperoxyd¹⁾.

Von C. F. CROSS und E. I. BEVAN in London.

Im Auftrage der Verfasser vorgetragen

VON DR. WALTER VIEWEG.

Bei unserer Beschäftigung in der Textilbleichindustrie begegneten wir in drei verschiedenen Fällen Geweben, welche die Reaktionen des „aktiven Sauerstoffes“ zeigten. In zwei Fällen handelte es sich um einen beträchtlichen Schaden, der beim Bleichen von Leinendamast eingetreten war. Die zum Weben verwendeten Garne waren „gecremt“ worden (creamed), wie der Fachausdruck lautet,

wenn man Garne dadurch weiß macht, daß sie in alkalischer Lösung gekocht und mit gewöhnlicher Bleichpulverlösung gebleicht werden.

Ein solcher Bleichvorgang unterscheidet sich naturgemäß von der eigentlichen Cellulosebleiche, da die gemischten Cellulosen, d. h. die Celluloseverbindungen, welche die Flachsfaser in ihrem natürlichen Zustand ausmachen, noch nicht aufgeschlossen und nur weiß geworden sind.

In diesen beiden Fällen wurde festgestellt, daß die Quelle der oxydierenden aktiven Gruppen der zum Bleichen benutzte Chlorkalk war, wovon Reste in Form von Cl_2O oder HClO im Stoff geblieben waren. In der Ware hatte man das Bleichmittel nur ausgewaschen und nicht mit Antichlor behandelt. Diese wirksamen Gruppen waren mit der Faser viele Wochen lang verbunden geblieben, aber ihre schädliche Wirkung machte sich nicht eher bemerkbar, als bis das Tuch den Bleichvorgang durchlaufen hatte, wobei es einen fortschreitenden Verlust seiner Festigkeit erfuhr.

Vom theoretischen Standpunkt aus betrachtet, legten wir der Angelegenheit wenig Wert bei, zumal da dieses Ergebnis eher von sorgloser Behandlung herzukommen schien als von einer besonderen chemischen Beschaffenheit des Faserstoffes.

Neuerdings kam uns wiederum ein Fall vor, bei dem Ähnliches beobachtet wurde, jedoch lag ein wesentlicher Unterschied vor. Es handelte sich um ein Baumwollgewebe, welches vollständig gebleicht war, d. h. bis zur reinen Cellulose. Dieses Gewebe wurde zu einem besonderen Zweck gebraucht, bei dem es der Hitze ausgesetzt war. Dabei zerfaserte es schnell und zerfiel.

Proben davon, die unter vollständig normalen Bedingungen gebleicht worden waren, schickte man uns zu. Wir fanden folgendes:

1. a) Die Anwesenheit von „aktivem Sauerstoff“, der aus Jodkalium Jod in Freiheit setzte; und
b) saure Reaktion.
2. Beide Erscheinungen wurden durch längeres Waschen mit destilliertem Wasser nicht beeinträchtigt.
3. Beim Waschen mit gewöhnlichem, hartem Wasser, das 16 Teile Calciumcarbonat auf 100 000 Teile Wasser enthielt, wurde die Säure neutralisiert, aber die Wirkung des aktiven Sauerstoffes blieb bestehen.

Um diese Erscheinungen messen zu können, wurden vergleichende Versuche mit normalgebleichtem, baumwollenem Stoffe angestellt; man behandelte also die Baumwolle mit einer gleichen Gewichtsmenge an Lösungen von Hypochlorit mit verschiedenem Chlorgehalt. Aus der Menge des in Freiheit gesetzten Jods wurde festgestellt, daß das Verhältnis des aktiven Sauerstoffes zum Gewebe dem einer Lösung von 0,02—0,03% Calciumhypochlorit entsprach. Die gefundene Säure war 0,02—0,03% Schwefelsäure gleichwertig.

Bei weiteren Prüfungen des Gewebes wurde gefunden, daß der aktive Sauerstoff verschwand

1. beim Kochen des Fabrikates mit Wasser;
2. beim Erhitzen in einem Dampftrockenschrank; die Leinwand wurde dabei allmählich brüchig und mißfarbig;

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker am 22. November 1906.

3. beim Behandeln mit schwefligsaurem Natrium in der Kälte und
4. beim Behandeln mit schwefliger Säure in der Kälte.

Durch Entfernen des aktiven Sauerstoffes wurden die normalen Eigenschaften einer gebleichten Baumwolle wiederhergestellt.

Unter gewöhnlichen Lagerbedingungen blieb der aktive Sauerstoff viele Wochen nach Fertigstellung der Ware erhalten. Es muß bemerkt werden, daß der Bleicherei besonders gutes Wasser in beliebiger Menge zur Verfügung stand.

Die hier mitgeteilten Erscheinungen gelten in erster Linie als Beobachtungen empirischer Art. Aber nach den begleitenden Nebenumständen sind wir zu der Bemerkung berechtigt, daß sie die Fähigkeit des Zellstoffes zeigen, aktiven Sauerstoff aufzunehmen und unter bestimmten Umständen freizugeben. Die naheliegende Erklärung der Erscheinung, daß sie durch Zufall herbeigeführt wurde, der von unsauberer oder sorgloser Arbeit herrührt, muß als grundlos bezeichnet werden.

Die weitere Untersuchung dieses Vorganges, zum Zweck, die unmittelbar wirksamen Ursachen herauszufinden, wurde aufgeschoben.

Die Praktiker sind natürlich viel mehr geneigt, derartige Unregelmäßigkeiten abzustellen, was offenbar mit sehr einfachen Mitteln zu erreichen ist, als sich daran zu beteiligen, durch wissenschaftliche Forschung eine neue Eigenschaft der Cellulose herauszufinden. Uns scheint es nach diesen Erfahrungen festzustehen, daß Zellstoff bei normaler industrieller Behandlung unter gewissen Umständen Sauerstoff in Form eines Peroxydes aufzunehmen vermag, und daß diese Verbindung eine bemerkenswerte Beständigkeit hat.

Bei Beurteilung der Eigenschaften einer gebleichten Cellulose muß in den Gang der Untersuchung künftighin wohl eine Prüfung nach der möglichen Anwesenheit von aktivem Sauerstoff eingeschaltet werden.

Durch diese vorläufige Mitteilung hoffen wir, die Aufmerksamkeit der Fachgenossen zu erregen und aus der Praxis eine Bestätigung dieser seltenen Erfahrung zur Veröffentlichung zu erhalten, die zur Erweiterung der Kenntnisse über Cellulose beitragen wird.

Herstellung säurebeständiger nitrierter Filtertücher.

Von den Farbenfabriken
vorm. FRIEDR. BAYER & Co., Elberfeld.

(Eingeg. d. 11./3. 1907.)

Neuerdings lenkte Herr **Erb an** in der Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen **1**, 437 (1906), die Aufmerksamkeit auf säurefeste Tücher, welche man durch Behandlung gereinigter baumwollener Gewebe zuerst mit Salpetersäure, dann mit Schwefelsäure herstellen könne. Herr **Claesen** bezweifelt nun (diese Z. **20**, 318 [1907]), daß man Gewebe in dieser Weise völlig gleichmäßig durchnitrieren könne, und nimmt an, daß nur durch Verweben vorher nitrierter, dann in Fäden ausgezogener und versponnener Cellulose

Gewebe erhalten würden, die gänzlich nitriert und genügend säurebeständig seien.

Die direkte Nitrierung baumwollener Gewebe geht auf das **Hering**sche Patent Nr. 72 969 vom 15./11. 1892 zurück, nach welchem das Tuch zuerst in starke Salpetersäure, dann in konz. Schwefelsäure getaucht werden muß. Dieses Patent ist von den größeren deutschen Farbenfabriken erworben worden, und in der Weiterentwicklung des Verfahrens, dessen wesentlicher Punkt die vorherige Benetzung und Anätzung der Faser mit Salpetersäure war, haben sich verschiedene Modifikationen ergeben, nach welchen man völlig durchnitrierte, zugkräftige und säurebeständige Filtertücher erhalten kann.

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld z. B. nitrieren nach diesem Verfahren, dessen Einzelheiten und Apparaturen allerdings mehrjährige Ausarbeitung verlangten, baumwollene Stücke beliebiger Größe völlig durch, und zwar so hoch, daß der Stickstoffgehalt der Faser durchgängig 12,4—12,9% je nach Stärke und Dichtigkeit des Fadens und Gewebes beträgt; Cellulosehexanitrat sollte 14,15, Pentanitrat 12,76% haben.

Ein Körper, dessen Zerreißfestigkeit im Gewebe auf 100 mm Breite über 150 kg beträgt, zeigt nach der Nitrierung noch eine Festigkeit von mehr als 150 kg, ist also in keiner Weise geschwächt. Gegen konz. Säuren und ebenso gegen Chlorlösungen ist dieses nitrierte Filtertuch, dessen Entflammungspunkt bei 170° liegt, recht beständig und zwar bis zu Temperaturen von 50°.

Gewebe aus nitrierter, darnach in Fäden versponnener Cellulose sind bisher wenig in den Handel gekommen; ein solches Muster zeigte aber geringeren Stickstoffgehalt, nämlich nur 10,9%, und geringere Zugfestigkeit; es riß bei 85—95 kg Belastung. Außerdem ward es von konz. Schwefelsäure leicht gelöst und war auch gegen Chlor wenig widerstandsfähig; für gewöhnliche Filterzwecke hatte es noch den Nachteil, zu porös zu sein.

Hiernach ist es der heutigen Technik nicht nur möglich, völlig durchnitrierte Tücher direkt aus Baumwolltuch herzustellen, sondern diese Gewebe sind sogar den aus versponnener Nitrocellulose nachträglich gewebten Tüchern bedeutend überlegen, sowohl in Nitrierungsgrad und Festigkeit, wie in der Einfachheit und Billigkeit der Herstellung und besonders in ihrer Brauchbarkeit als Filtertücher für chemische Zwecke.

„Der Erfinder, ein Lehrer der Nation“.

Von Patentanwalt **GEORG NEUMANN**, Berlin.

(Eingeg. d. 24./1. 1907.)

Seinem eben erschienenen Buche: „Das deutsche Patentrecht, ein Handbuch für Praxis und Studium“, setzt Geh. Reg.-Rat, Direktor im Kaiserlichen Patentamt zu Berlin, Dr. **F. Damm e**, den Leitsatz an die Spitze: „Der Erfinder ist der Lehrer der Nation“.

Eine darauf folgende Schilderung der Entwicklung des Patentwesens besagt (s. S. 8), daß