

sich auch noch zwei weitere Assistenten am Unterricht, so daß zu Zeiten starken Besuches fünf Lehrkräfte tätig waren, die gemeinsam die Arbeiten der Praktikanten überwachten. Im Praktikantensaal war fast stets wenigstens einer der Lehrer anwesend; überdies konnten sich die Studierenden im Privatlaboratorium, das kein verschlossenes Heiligtum war, jederzeit Auskunft holen. Jede für den Praktikanten neue Arbeitsweise wurde praktisch vorgeführt und theoretisch erläutert. So wurde gleichzeitig gutes Handwerk aus der Rose-Finkener-Rammelsbergschen Schule überliefert und der Geist der neueren Forschung gepflegt. Eine Erleichterung für die Studierenden war es, daß sie eine für analytische Arbeiten vollständige Einrichtung des Arbeitsplatzes leihweise erhielten, und daß auch alle besonderen Geräte leihweise ausgegeben wurden, so daß der Praktikant am Ende des Kursus nur für den tatsächlichen Verbrauch einzustehen hatte.

Daß neben dem Unterricht die Forschung nicht vernachlässigt wurde, ergibt sich aus den veröffentlichten Experimentaluntersuchungen, deren Zahl etwa 250 beträgt; sie sind zum großen Teil aus Promotionsarbeiten entstanden, zum Teil aber von den obengenannten Herren selbst oder mit Hilfe von Privatassistenten durchgeführt worden. Auch hierbei herrschte starke Gemeinsamkeit; es gab weder Geheimnisse noch Eifersüchteleien. Jeder ging seinen eigenen Weg, nahm aber doch an den Arbeiten der anderen regen Anteil und freute sich an deren Erfolgen. Die forschende Tätigkeit der Dozenten und Assistenten bedingte auch eine ständige Bereicherung der Laboratoriumsausstattung, an der die Geschicklichkeit des in vielen Handwerken bewanderten Laboratoriumsverwalters A. Sacks wesentlichen Anteil hatte.

Während Friedheim sich hauptsächlich der Untersuchung der Heteropolysäuren widmete, hat Rosenheim neben diesem auch zahlreiche andere Gebiete behandelt, so insbesondere die Additionsverbindungen zwischen anorganischen und organischen Stoffen, die Verbindungen der niederen Wertigkeitsstufen von Mo und W, Phosphor- und Arsensäuren, Rhodanide u. a. mehr. R. J. Meyer beschäftigte sich einerseits mit den

Verbindungen des Thalliums, andererseits mit dem Scandium und den seltenen Erden. Koppel hat Chrom- und Vanadinverbindungen sowie Löslichkeitsgleichgewichte untersucht; F. Sommer pflegte die Chemie des Hydrazins und Hydroxylamins, und K. Lindner veröffentlichte Studien über die Verbindungen von Mo^{II} , W^{II} und Ta^{II} . Alle diese Arbeiten zeichnen sich durch besondere Zuverlässigkeit aus; sie bilden in ihrer Gesamtheit eine wesentliche Bereicherung der anorganischen Chemie.

Neben den Experimentaluntersuchungen darf die literarische Tätigkeit der Arbeitsgenossen im Wissenschaftlich-chemischen Laboratorium nicht vergessen werden. Friedheim ist Verfasser eines seinerzeit vortrefflichen Leitfadens der qualitativen und quantitativen Analyse; später hat er sich als Herausgeber der 7. Auflage des „Gmelin“ verdient gemacht. Im Abeggischen Handbuch hat Meyer Thallium, Seltene Erden und Uran, Koppel Chrom, Molybdän und Wolfram, Rosenheim die Heteropolysäuren geschrieben. Diese Nebenbeschäftigung hat dazu geführt, daß jetzt R. J. Meyer Redakteur des Gmelinschen, I. Koppel Herausgeber des Abeggischen Handbuches der anorganischen Chemie sind.

Begründung und Fortführung des Wissenschaftlich-chemischen Laboratoriums waren nur dadurch möglich, daß seine Leiter ihre Arbeit ohne jeden Entgelt leisteten, und daß überdies Rosenheim einen nichtunerheblichen Teil seines väterlichen Erbes diesem Unternehmen zur Verfügung stellte. Auch heute noch erfordert das Institut Zuschüsse aus den privaten Mitteln des Inhabers. Opferwilligkeit, Begabung und Neigung vereinten sich hier in seltener Weise zum Besten der Wissenschaft.

Die anorganische Chemie verfügt jetzt über eine ausreichende Zahl von Lehr- und Forschungslaboratorien; sie hat sich durch wissenschaftliche und technische Erfolge die ihr gebührende Stellung wieder erobert. Einen gewissen Anteil an dieser Entwicklung wird man auch den Männern des Wissenschaftlich-chemischen Laboratoriums Berlin N zubilligen müssen.

J. Koppel, Berlin [A. 164.]

Über katalytische Faserangriffe.

Von Prof. Dr. HUGO KAUFFMANN, Reutlingen-Stuttgart.

(Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie bei der Hauptversammlung des V. d. Ch. in Wien am 29. Mai 1931.)

(Eingeg. 10. Juni 1931.)

Die katalytischen Vorgänge, mit denen es die Textilindustrie zu tun hat, sind nur in wenigen Fällen nützlicher Art. Zumeist sind sie unerwartete und unerwünschte Nebenerscheinungen, die sich als Faserschädigung auswirken und die daher einer möglichst umfangreichen Aufklärung sowohl ihrer Ursachen als auch ihres Wesens bedürfen. Katalytische Schädigungen äußern sich vor allem in Faserschwächung und werden hauptsächlich durch Licht oder durch Schwermetalle hervorgerufen.

Katalytische Wirkungen des Lichts treten bei gefärbten Gespiustfasern auf, und es war im Jahr 1924 hier in Wien, daß Haller auf die Faserschwächung aufmerksam machte¹⁾, die mit gewissen Farbstoffen angefärbte Baumwolle beim Belichten erfahren kann. In der anschließenden Diskussion sprach ich damals diese Erscheinung als eine Sensibilisierung der Baumwolle an und konnte dann auf der Tagung der Chemikerkoloristen in Heidelberg

1928 positive Tatsachen mitteilen²⁾. Die gemeinsam mit Steiert ausgeführten Versuche hatten ergeben, daß man tatsächlich die Baumwolle ähnlich einer photographischen Platte sensibilisieren und sich dazu Verbindungen des Urans bedienen kann. Durchtränkt man ein Baumwollgewebe mit Uranylacetat oder Uranylnitrat und behandelt es hernach mit Natronlauge, so ist es so lichtempfindlich geworden, daß es durch Sonnenstrahlen in wenigen Stunden stark geschädigt wird. Die Schädigung tritt auch hinter Glas auf, und damit ist erwiesen, daß der photochemische Wirkungsbereich, der bei reiner Baumwolle ziemlich tief im Ultraviolett liegt, durch das in der Faser niedergeschlagene Natriumuranat nach längeren Wellen und bis ins sichtbare Gebiet verschoben wird. Bei den vorgezeigten Proben sind nach dem Belichten alle Uranverbindungen durch Behandeln mit Salzsäure und mit angesäuerter Bleichlauge aus dem Gewebe

²⁾ Melliands Textilber. 9, 576 [1928]. Das Jahr darauf, ebenda 10, 867 [1929], haben auch Scholefield und Goodyear solche Vorgänge als Sensibilisierung aufgefaßt.

¹⁾ Melliands Textilber. 5, 541 [1924].

herausgewaschen und die geschädigten Stellen, die sich zunächst als unsichtbares latentes Bild verhalten, mit ammoniakalischer alkalischer Silberlösung entwickelt worden. Ähnlich wie bei diesen Modellversuchen mit Uransalzen dürften die Verhältnisse bei der Sensibilisierung der Baumwolle durch Farbstoffe liegen.

Bei den katalytischen Faserangriffen, die von Schwermetallen verursacht und insbesondere für die Bleicherei von Wichtigkeit sind, stoßen wir vor allem auf die Frage nach dem Verhalten des verbreitetsten Werkstoffes, des Eisens. Gemeinsam mit mehreren Mitarbeitern habe ich sowohl für die Chlor- als auch für die Sauerstoffbleiche die Wirkungsweise dieses Metalls und seiner Verbindungen studiert und die gewonnenen Gesichtspunkte auch auf andere Elemente zu übertragen versucht. Dabei wurde erkannt, daß man als Grenzfälle zwei Haupttypen von Katalysatoren zu unterscheiden hat. Die eine Art wirkt nur auf das Bleichbad, die andere hauptsächlich auf das Bleichgut, das dann bis zur Zerstörung geschädigt werden kann.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß man in zugerichtete Abschnitte eines Baumwollgewebes die auf katalytische Wirksamkeit zu prüfenden Substanzen entweder mechanisch einrieb oder auf chemischem Wege niederschlug. Für qualitative Versuche wurde Trikot bevorzugt, da in diesem schon bei schwachem Zerren viel leichter an den angegriffenen Stellen Löcher einreißen als in Geweben, also die auftretenden Schädigungen sich rascher und einfacher kundgeben. Die so vorbereiteten Abschnitte wurden unter wechselnden Arbeitsbedingungen der Einwirkung der Bleichbäder ausgesetzt und, falls es der Versuchszweck erforderte, wiederholt mit neuen Bädern gleicher oder anderer Zusammensetzung behandelt. Die Versuche mit Peroxyden wurden mit Mitteln der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt und der Elektrochemischen Werke München, diejenigen mit Chlorbleichlaugen mit Mitteln der I. G. Farbenindustrie, Bitterfeld, ausgeführt, und ich benütze die Gelegenheit, für diese freundliche Unterstützung den besten Dank auszusprechen.

Ob Eisen in metallischem Zustand katalytisch wirkt, ist zweifelhaft. Wo es Schädigungen hervorrief, war in der Regel im Verein mit dem Faserangriff rotbraunes Hydroxyd entstanden, und vermutlich war dieses der verantwortliche Urheber. Wie sich das Eisen in verbundenem Zustand verhält, wurde gemeinsam mit Leiber eingehend bei der Peroxydbleiche verfolgt. Die Bäder wurden mit Wasserstoffperoxyd und Wasserglas mit oder ohne Zusatz von Magnesia angesetzt, auf einen Gehalt von 0,8 bis 0,9 g aktiven Sauerstoff im Liter eingestellt und bei Temperaturen von etwa 90° in langer Flotte zur Einwirkung auf die Baumwolle gebracht. Als Eisenverbindungen dienten gewöhnliche und komplexe Ferro- und Ferrisalze. Sofern die Eisenverbindung sich nicht von ihrer Grundlage ablöste, ging sie in der heißen alkalischen Peroxydflotte rasch in Ferrihydroxyd über, und damit war der Faserangriff gegeben. Ferrihydroxyd selbst erwies sich, wie es auch hergestellt war, stets als sehr aktiv. Rost wirkte wechselnd. Hiernach konnte man annehmen, daß bei den Schädigungen durch Eisen und seine Verbindungen das Ferrihydroxyd der wahre Katalysator ist.

In Übereinstimmung hiermit verliert Ferrihydroxyd durch Glühen mit dem Übergang in Eisenoxyd seine Aktivität. Sie kann aber durch eine Behandlung mit Schwefelammonium oder mit Hydrosulfit wieder hervor-

gerufen werden, wie überhaupt die Wirksamkeit sogar auch von metallischem Eisen durch diese Behandlung angefacht werden kann, da Schwefeleisen entsteht. Die schwarze Farbe von in der Faser erzeugtem Schwefeleisen schlägt beim Eingehen in das Peroxydbad sofort nach Rotbraun um, und nun hat man wieder die Wirkung des Ferrihydroxyds.

Angesichts gewisser Analogien, die zwischen unterchloriger Säure und Wasserstoffperoxyd bestehen, ist es auffällig, daß bei Verwendung von Chlorbleichlauge das Ferrihydroxyd eine vergleichbare Aktivität nicht mehr entfaltet. Schon vor Jahren hat mein damaliger Mitarbeiter Seck reaktionskinetisch festgestellt, daß die Schädigungen, welche Baumwolle beim längeren Einlegen in Bleichlauge erfährt, sich gleich gestaltet, ob Ferrihydroxyd in der Faser vorhanden ist oder nicht. Der merkwürdige Gegensatz, daß die Substanz in der einen Flottenart hochaktiv und in der anderen inaktiv ist, ließ mir Zweifel aufsteigen, ob tatsächlich das Ferrihydroxyd der wahre faserschädigende Katalysator ist. Wohl sind die Arbeitsbedingungen für die beiden Flottenarten verschieden, diese Unterschiede allein reichen aber, wie sich aus weiteren Versuchen mit anderen Mitarbeitern ergibt, noch nicht zur Erklärung des Gegensatzes aus.

Die Versuche, bei denen man absichtlich von den Verhältnissen der Praxis weitgehend abwich und sich nur von theoretischen Gesichtspunkten leiten ließ, haben erwiesen, daß der Alkaligehalt die ausschlaggebende Rolle spielt. Er fördert in der Hitze den katalytischen Faserangriff in sehr hohem Grade, und zwar gleichmäßig bei beiden Flottenarten. Bei einem Gehalt von 24 g Ätznatron im Liter und bei Temperaturen von etwa 90° greifen sowohl die Peroxydflotte als auch die Bleichlauge schon in wenigen Minuten die Baumwolle an den Stellen, wo sie Ferrihydroxyd enthält, bis zum Morschwerden an. Mit sinkendem Alkaligehalt geht der Angriff stark zurück, und dies legt die Vermutung nahe, daß von dem Alkali eine besondere Wirkung ausgehe.

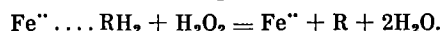
Diese Wirkung ist nachweisbar und besteht in der Reduktion zur Ferrostufe. Kocht man Baumwolle, in der man Ferrihydroxyd niedergeschlagen hat, mit Natronlauge und säuert hernach an, so entsteht mit Ferricyankalium ein Niederschlag von Turnbells Blau. Die Reaktion tritt mit Rohbaumwolle und mit chemisch geschädigter Baumwolle leicht ein und kann als neue Methode zur Prüfung auf Oxycellulose dienen. Sie fällt um so schwächer aus, je reiner die Baumwolle ist.

Der Nachweis, daß das Alkali eine Reduktion auslöst, ermöglicht eine neue und ganz anders gestaltete Auffassung über das Wesen des katalytischen Faserangriffs. Der wahre Katalysator ist nicht das Ferrihydroxyd, sondern das Eisen in der Ferroform. Reduktionsmittel sind in erster Linie die natürlichen Begleitstoffe der Baumwolle, aber auch die Cellulose selbst kann hierfür in Betracht kommen. Auch wenn nur spurenweise Cellulose durch das Alkali gelöst und nur spurenweise Ferrihydroxyd reduziert wird, nimmt der Faserangriff große Ausmaße an, denn durch die katalytische Wirkung der Spur Ferroform entsteht Oxycellulose, welche kräftiges Reduktionsvermögen besitzt und weitere Mengen Ferrihydroxyd reduziert, so daß der katalytische Umsatz wächst. Die Ferroform ist in keinem Fall in größeren Mengen vorhanden, denn eine bemerkbare Änderung der Farbe des Ferrihydroxyds tritt nicht ein. Offenbar wird sie durch die Oxydationskraft des Bades schnellstens wieder zur

Ferriform, so daß sie den katalytischen Effekt nur für eine sehr kurze Verweilzeit ausüben kann. Sie muß also ein hochwirksamer Katalysator sein.

Dies wurde mit Hilfe von Schwefeleisen, in welchem ja eine Ferroform vorliegt, an Peroxydflotten näher untersucht. Wie es auch erzeugt war, stets zeigte das Schwefeleisen hochgradige Wirksamkeit, die aber nur von kurzer Dauer sein konnte, denn die Substanz ging momentan in Ferrihydroxyd über und büßte damit ihre Sonderart ein. Die Arbeitsweise wurde daher nunmehr dahin abgeändert, daß man die Baumwolle nach 2 min wieder aus dem Bad herausnahm, in ihr mit Schwefelammonium das Schwefeleisen zurückbildete, sie gründlich auswusch und sie aufs neue für die Dauer von 2 min ins Bad verbrachte. Die wiederholte Zwischenbehandlung bedeutete jedesmal einen Reaktionsstoß und wirkte sich, wie aus Vergleichsversuchen hervorging, tatsächlich als Erhöhung des Faserangriffes aus.

Durch die beschriebenen Untersuchungen scheint mir die Vorstellung, daß bei den Bleischäden durch Eisenverbindungen die Ferroform der wirksame Katalysator ist, so weit gesichert, daß man sie als grundlegende Arbeitshypothese betrachten kann. Sie stempelt die Ferroform zu einer Peroxydase und schafft damit den Anschluß an die Wieland'sche Theorie der Dehydrierung. Das Ferroeisen betätigt sich als eine Dehydrase³⁾, indem es in Kontakt mit der Cellulose diese zu einem Donator von Wasserstoff macht. Drückt man das Cellulosemolekül schematisch durch das Symbol RH_2 aus, so kommt man zur folgenden Formulierung:



Hiernach verläuft der Faserangriff in dem Sinne, daß als erster Vorgang aus dem Ferroeisen und der Cellulose irgendein Komplex mit aufgelockerten Wasserstoffbindungen entsteht. Als zweiter Vorgang findet der Übertritt von Wasserstoffatomen auf das Wasserstoffperoxyd statt, das somit als Akzeptor funktioniert und infolgedessen zu Wasser zerfällt. Die auftretende Oxy-cellulose erscheint einfach als dehydrierte Cellulose.

³⁾ H. Wieland u. W. Franke, *LIEBIGS ANN.* 475, 1 [1929]. A. Simon u. Th. Reetz, ebenda 485, 73 [1931].

Wie das Wasserstoffperoxyd, so vermag auch die unterchlorige Säure Akzeptorfunktionen auszuüben; sie zerspaltet sich dabei in Wasser und Salzsäure.

Vielfach hat man angenommen, daß die katalytischen Faserangriffe über ein hohes Oxyd des betreffenden Metalls verlaufen. Nach der dargelegten Theorie scheint dies mindestens für das Eisen nicht der Fall zu sein, nach unseren weiteren Untersuchungen auch nicht für das Mangan, das sich sowohl in Peroxydbädern als auch in Bleichlaugen dem Eisen sehr ähnlich verhält. Abweichend benehmen sich Kobalt und Kupfer, doch sind möglicherweise die Unterschiede nicht so schwerwiegend, daß man an eine grundsätzlich andere Deutung zu denken hätte.

Von anderen Metallen sei *Platin* erwähnt, dessen katalytische Wirkung unverkennbar von ganz anderer Art ist. Schlägt man auf Baumwolle, etwa mit Hilfe von Hydrazin, Platin in metallischem Zustand nieder, so tritt beim Eingehen in Peroxydflotten stürmische Zersetzung des Bades ein, ohne daß es zu einer Faserschädigung kommt. Der aktive Sauerstoff verpufft ein-druckslos ohne jede Bleichwirkung. Auch wenn durch nur teilweise Platinierung der Baumwolle die Bad-zersetzung verlangsamt wird, findet an den platinieren Stellen, obwohl sich an ihnen dauernd Sauerstoff entwickelt, kein katalytischer Faserangriff statt. Die Baumwolle, soweit sie nicht platinieren ist, wird nun wie sonst gebleicht. Erhöht man den Alkaligehalt, so bleibt das Bild im wesentlichen dasselbe.

Von den beiden zu Anfang genannten Haupttypen von Katalysatoren repräsentiert demnach das *Platin* den ersten. Es betätigt sich nur als *Katalase* und beschränkt seine Wirkung auf die Zerstörung des Bleichmittels. Der technisch wichtigste Vertreter des zweiten Haupttypus ist das Eisen, das in seiner *Ferrostufe* wie eine *Peroxydase* vor allem das Substrat, also das Bleichgut, anpackt. In seiner *Ferriform* wirkt das Eisen wahrscheinlich nur als *Katalase*.

Ebenso wie das Studium der Selbstzersetzung der Bleichflotten ist auch die Erforschung der katalytischen Faserangriffe berufen, uns wichtige und nützliche Beiträge zur Aufklärung der Bleichvorgänge zu verschaffen.

[A. 76.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Die colorimetrische Bestimmung von Kieselsäure insbesondere in Wasser.

VON OTTO LIEBKNECHT, LOTHAR GERB und ERICH BAUER,
Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium, Berlin N.

(Eingeg. 17. September 1931.)

Zur Bestimmung kleiner SiO_2 -Mengen wird an Stelle der umständlichen und ungenauen gravimetrischen Methode die von Winkler¹⁾ angegebene colorimetrische Methode angewendet, die auf der Gelbfärbung angesäuerter SiO_2 -Lösungen auf Zusatz von Ammoniummolybdat durch Bildung von Silicomolybdänsäure beruht. Als Vergleichslösung hat Winkler eine Kaliumchromatlösung bestimmten Gehaltes empfohlen, die aber von späteren Bearbeitern der Methode (Dienert und Wandenbulcke²⁾) durch eine Pikrinsäurelösung ersetzt worden ist. Das grünstichige Gelb von Pikrinsäurelösungen trifft die Färbung des Silicomolybdates bei

weitem besser als das rötliche Gelb von Chromatlösungen (s. a. den Bericht von Steffens³⁾). Jedoch hängt die Verwendung der einen oder anderen Lösung von der Farbenempfindlichkeit des Beschauers ab.

Eine Modifikation der Winkler'schen Methode wird von Isaacs⁴⁾ beschrieben, der die bei der Reduktion von sauren Silicomolybdatlösungen mit Natriumsulfid entstehende Blaufärbung mit der in gleicher Weise in titrierten Silicatlösungen erzeugten vergleicht. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung besonders kleiner Kieselsäuremengen, wie in tierischen und pflanzlichen Geweben und in wässrigen Bodenausgüssen.

¹⁾ L. W. Winkler, Über die Bestimmung der Kieselsäure in natürlichen Wässern, *Ztschr. angew. Chem.* 27, 511 [1914].

²⁾ Dienert u. Wandenbulcke, Sur le dosage de la silicate dans les eaux, *Compt. rend. Acad. Sciences* 176, 1478 [1923].

³⁾ W. Steffens, Über die Bestimmung der Kieselsäure in Wasser, *Chem.-Ztg.* 1930, 996.

⁴⁾ M. L. Isaacs, Sur la présence du silicium dans les tissus. Une micro-méthode de dosage du silicium, *Bull. Soc. Chim. biol.* 6, 157 [1924].