

Gebirge abgeteuft werden dürfte, aus welchem nicht regelmäßig Proben nach dieser Richtung hin untersucht werden.

Im Zusammenhange mit diesen radioaktiven Erscheinungen steht die Untersuchung der durchdringenden Strahlung über dem Erdboden, welche größtenteils ihre Existenz den in den obersten Erdschichten enthaltenen radioaktiven Substanzen verdankt. Auch ihre Verteilung innerhalb gewisser Gebiete ermöglicht es in vielen Fällen, Schlüsse auf die Konstitution des Untergrundes zu ziehen. Indessen kann hier auf Einzelheiten der Untersuchungsmethoden leider nicht weiter eingegangen werden.

Zum Schluß sei noch auf eine Art von Untersuchungen hingewiesen, welche sich bis jetzt zu dem Range einer Wissenschaft noch nicht erhoben hat, welcher aber doch neben sehr vielen Unterstellungen ein wahrer Kern in noch völlig verschleierter Form zugrunde liegen muß. Wir meinen die Verwendung von Wünschelruten und ähnlichen, d. h. physiologischen Methoden zu Aufschlüssen über die Konstitution des Untergrundes. Daß sich gewisse Stellen des Untergrundes von anderen durch ihren besonderen Einfluß auf das menschliche Nervensystem unterscheiden, dürfte allgemein anerkannt sein. Dagegen stößt die Deutung der auf diesem Wege erhaltenen Resultate noch auf große Schwierigkeiten und Meinungsverschiedenheiten. Jedenfalls aber scheint das Verfahren der Wünschelrute dazu geeignet, zunächst einmal die Gebiete, in denen überhaupt besondere geologische Objekte zu erwarten sind, von gänzlich ungestörten, in welchen sich also auch Nachforschungen anderer Art nicht lohnen würden, zu unterscheiden. Welcher Art nun die in den ausgezeichneten Gebieten vorhandenen geologischen Objekte sind, wie ihre genaue Lage und Ausdehnung sich gestaltet, dies festzustellen, ist dann Sache der rein wissenschaftlichen physikalischen Aufschlußmethoden, welche zwar gegenüber Wünschelrutenaufnahmen eine wesentlich größere Zeit erfordern, aber durch die bereits vollzogene geeignete Einschränkung des Gebietes, über welchem sie anzuwenden sind, nunmehr allen anderen Methoden gegenüber konkurrenzfähig werden, und dafür gänzlich unanfechtbare, vollkommen zuverlässige und jederzeit von jedermann nachprüfbare Resultate ergeben.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß die auf vorstehende wissenschaftliche Weisen angestellten Erforschungen zwar schon durch die vermittelten Kenntnisse an und für sich sehr wertvoll sein können, in den meisten Fällen aber doch nur als Grundlagen für Arbeitsausführungen dienen sollen, welche die Gewinnung der Erdschätze, die Verhütung von Gefahren oder auch andere nützliche Bauausführungen des Bergbaues, des Wasserbaues und dergleichen zum Endzweck haben, denn alle jene Erkenntnisse bleiben ohne wirtschaftlichen Wert, wenn sie nicht auch in geeigneter Weise für die Praxis nutzbar gemacht werden. Aus diesem Grunde haben sich die „Physikalischen Werkstätten, G. m. b. H., Göttingen“ nach einem ihre theoretischen Ergebnisse durch die Praxis ergänzenden Beistande umgesehen und diesen in der „August Wolfschholz Preßzementbau Akt.-Ges., Berlin W. 9“, gefunden, welche auf den hier in Betracht kommenden Gebieten des Bergbaues, des Tiefbaues und des Wasserbaues über große und vielseitige praktische Erfahrungen verfügt und sich außerdem durch die Einführung einer ganzen Reihe neuartiger und besonderer, zum Teil patentierter Arbeitsverfahren einen Namen gemacht hat. Durch das Zusammenarbeiten beider Firmen wird die wissenschaftliche Theorie, die praktische Erfahrung und die Erfindertätigkeit möglichst günstig vereinigt, so daß dadurch die besten Garantien geschaffen sind, auch die schwierigsten Aufgaben der vorliegenden Gebiete mit Sorgfalt, Sachkenntnis und Energie ihrer erfolgreichen Lösung entgegenzuführen.

[A. 164.]

Über Zellstoffschleime, ein Beitrag zur Kenntnis der Beizsalzspaltung durch Cellulose.

Von Prof. Dr. CARL G. SCHWALBE-Eberswalde.

(Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung zu Würzburg.)

(Eingeg. 2./9. 1919.)

In den letzten Jahren sind einige Abhandlungen von Böchtern¹⁾, von Kraus²⁾, von Pomeranz³⁾, Blumer⁴⁾ u. a. über Tonerdebeizen auf Baumwolle erschienen. Kraus z. B. hat eine Hydrolyse

¹⁾ Böchtern, Färber-Zeitung 1915, 306.

²⁾ Kraus, Färber-Zeitung 1916, 241.

³⁾ Pomeranz, Färber-Zeitung 1916, 22.

⁴⁾ Blumer, Färber-Zeitung 1916, 262.

des basischen Aluminiumsulfats angenommen, will aber von einer Spaltung unter Adsorption der Base durch die Faser nichts wissen. Nun befindet sich aber in der Faser beim Trocknen eine verhältnismäßig sehr konzentrierte Lösung, so daß weitgehende Hydrolyse der Aluminiumsulfatlösung nicht gerade wahrscheinlich ist. Über Beizen mit Aluminiumsalzen hat auch Haller⁵⁾ gearbeitet und überraschende Unterschiede im Verhalten der verschiedenen rohen und gereinigten Baumwollsorten gefunden. Er führt diese Unterschiede auf die Verunreinigungen, die Fremdstoffe der rohen oder halbgereinigten Baumwollqualitäten zurück. Heermann⁶⁾ hat sich auch zu diesen Versuchen geäußert und auf Unvollkommenheiten der Versuchsanordnung aufmerksam gemacht. Aus seinen und den erwidernden Ausführungen von Haller ergibt es sich, wie heikel und schwierig solche Versuche sind, weil eine Fülle verschiedenartiger Faktoren berücksichtigt werden muß; ferner welch außerordentliche Arbeitslast sie bedingen, wenn nicht nur ein Beizsalz, sondern auch andere färberisch interessante Beizen, Eisen, Chrom, Zinn, Blei, Kupfer Bearbeitung finden sollen.

Bei einer Untersuchung über Holzzellstoffschleime, die ich mit Herrn Dr. Becker⁷⁾ durchführte, und deren erster Teil bereits in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ erschienen ist, wurde nun eine Reihe von Beobachtungen an Spinnfasern gemacht, die mir auch für weitere Beizversuche auf dem Textilgebiet von Interesse erscheinen und bei solchen verwertet werden sollten.

In der Papierindustrie finden zur Herstellung von „Pergamentersatzpapieren“ oder sogenannten „Pergamypapieren“ gewisse Sorten von Holzzellstoffen, die sogenannten „Mitscherlich-Zellstoffe“, Verwendung. Durch einen energischen Mahlprozeß im „Holländer“ lassen sich diese Zellstoffe verhältnismäßig leicht und rasch zu einem schleimreichen Faserbrei vermahlen, aus dem man beispielsweise die glasigen Butterbrotpapiere herstellt. Bei der Untersuchung solcher Zellstoffe hat sich nun ergeben, daß sie fast durchweg mit hohen Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung ausgestattet sind. Es wurde ferner gefunden, daß man bei der Verwandlung von Zellstoffen in Hydro- oder Oxyzellulosen Stoffe erhält, die bei mechanischer Bearbeitung weit rascher Schleim ergeben, als es die erwähnten Pergamypellstoffe tun. Diese Oxydations- und Reduktionsprodukte weisen, wie bekannt, ebenfalls ein sehr hohes Reduktionsvermögen auf. Mahlt man endlich Zellstoffe mit sehr niedrigem Reduktionsvermögen zu Schleim, etwa Nitrierbaumwolle, so vergeht bis zur Schleimbildung sehr lange Zeit. Der schließlich aber doch entstehende Schleim hat ein höheres Reduktionsvermögen, als es das Ausgangsmaterial besaß. Tritt also Schleimbildung auf, so ist auch wahrscheinlich Reduktionsvermögen vorhanden. Man darf daher schließen, daß die Schleimbildung an das Entstehen oder Vorhandensein von Hydro- und Oxyzellulosen geknüpft ist.

Diese Hydro- und Oxyzellulosen haben gegenüber der Cellulose als einzige wirkliche charakteristische Eigenschaft das erhebliche Reduktionsvermögen. Nach Hauser und Herzfeld⁸⁾ und auch nach den schon etwas älteren Andeutungen von Harrison⁹⁾ kann man die Hydro- und Oxyzellulosen als Abbauprodukte der Cellulose, als Cellulosedextrine auffassen. Diese Dextrine durchziehen sozusagen auf Rissen und Sprüngen verteilt die im übrigen unverändert gebliebene Zellstoffmasse. Diese Dextrine können, wie Hauser nachwies, durch lange energische Kochung mit Wasser oder Auskochen des Reduktionsvermögens beraubt werden. Versucht man, derartig ausgekochte oder ausgedämpfte Hydrozellulosen zu Schleim zu vermahlen, so braucht man fast wieder die gleiche Zeit, wie zur Schleimherstellung aus einer hydro- oder oxyzellulosefreien Cellulose, ein Beweis für die oben geäußerte Ansicht, daß die Schleimbildung an die Gegenwart von Oxy- und Hydrozellulosen geknüpft ist.

Diese Cellulosenschleime zeigen typische Kolloideigenschaften. Läßt man sie langsam an der Luft eintrocknen, so erhält man hornartige, äußerst zähe Massen, die im wasserdampfgesättigten Raum wieder sehr stark anquellen, weit mehr als gewöhnliche Cellulosen. Hat man aber den Schleim scharf getrocknet, oder unterwirft die horngige Masse scharfer Trocknung, so geht das Wasserabnahmevermögen stark noch unter den Normalwert für gewöhnliche Cellulose zurück; aus dem reversiblen Kolloid ist ein irreversibles geworden.

⁵⁾ Haller, Chem.-Ztg. 42, 597 [1918].

⁶⁾ Heermann, Chem.-Ztg. 43, 195 [1919].

⁷⁾ Schwalbe und Becker, Angew. Chem. 32 265 [1919].

⁸⁾ Hauser und Herzfeld, Chem.-Ztg. 39, 689 [1915].

⁹⁾ Harrison, Journ. Soc. Dyers and Colourists 1912, 1238.

Diese Schleime dürfen nicht verwechselt werden mit den Quellprodukten, die man aus Cellulosen durch starke Säuren oder starke Basen oder hochkonzentrierte Salzlösungen erhalten kann. Diese unterscheiden sich scharf von den eben genannten Materialien durch ihr Verhalten gegen Chlorzinkjodlösung oder Jodjodkaliumlösung. Nur die letztgenannten tierzerisierten Produkte geben die bekannte blaue Färbung, welche beim Auswaschen dem Wasser stundenlang widersteht, während die erstgenannten, wenn sie überhaupt einen blauen Fleck entstehen lassen, schon bei geringfügiger Wäsche diese Färbung verlieren.

Wie Kolloide verhalten sich diese Zellstoffschleime aber auch noch in anderer Hinsicht, nämlich hinsichtlich des Adsorptionsvermögens für Metallsalze. Von Aluminiumsulfat wird beispielsweise vom Schleim weit mehr Aluminiumhydrat aufgenommen, als von der noch nicht zu Schleim vermahlenen Hydrocellulose, von dieser wieder mehr als von dem Ausgangsmaterial, der Cellulose. Bei dieser Fixierung von Aluminiumhydrat bleibt die Säure im Bade zurück. Man muß also davon wohl von einer regulären Spaltung sprechen. Man kann also sagen, Bildung von Hydro- und Oxycellulosen begünstigen die Adsorption von Aluminiumhydrat aus Aluminiumsulfatlösung. Stärker noch wird das Adsorptionsvermögen, wenn die Hydro- oder Oxycellulosen in den Schleimzustand übergeführt werden, was durch mechanische Bearbeitung, durch Druck, geschehen kann.

Die Aufnahme von Aluminiumhydroxyd aus Aluminiumsulfatlösungen durch Zellstoff habe ich schon früher mit Robsahm¹⁰) nachgewiesen. Bei der Nachprüfung dieser Behauptung sind zum Teil bestätigende, zum Teil auch widersprechende Ergebnisse erzielt worden. Es liegt dies offenbar daran, daß einige der verwendeten Zellstoffe Hydro- oder Oxycellulosen oder Zellstoffschleime enthalten haben; andere von den genannten Stoffen nahezu frei waren. Man hat auch wohl behauptet, daß die Aufnahme von Aluminiumhydroxyd nur durch den Kalkgehalt der Faser bedingt sei; dieser Einwand ist aber nicht stichhaltig, denn es wird weit mehr Aluminiumhydroxyd festgehalten als der Kalkmenge, die etwa in der Faser vorhanden ist, entspricht.

Das Speicherungsvermögen der Hydrocellulosen für Metallsalze scheint neuestens übrigens schon industriell auf dem Gasglühlichtgebiete ausgenutzt zu werden. Es schützt ein deutsches Patent¹¹) die teilweise Überführung von Glühstrumpfmaterial in Hydrocellulose. Diese Hydrocellulosebildung soll den Baumwollglühstrümpfen die guten Eigenschaften der Ramie- und Kunstseiden-glühstrümpfe verleihen.

Nach dem Gesagten begünstigen drei Faktoren die Neutralsalzspaltung: Hydrolyse, Oxydation und Veränderung der Teilchengröße, etwa durch mechanische Bearbeitung. Wenn nun also die Hydrolyse oder Oxydation die Aufnahme von Metallbasen fördert, so erklärt es sich vielleicht, warum man mit Aluminiumsulfoacetat vollere Färbungen bekommt¹²) als bei der Benutzung der mineral-säurefreien Aluminiumacetate. Das Sulfoacetat erleidet eben eine Spaltung in Aluminiumhydrat, Essigsäure und freie Schwefelsäure; letztere hydrolysiert die Faser zu Hydrocellulose, deren Gegenwart weitere Aluminiumspeicherung zur Folge hat. Infolge der stärkeren Speicherung der Beize wird natürlich die Färbung voller ausfallen müssen.

Nun muß freilich berücksichtigt werden, daß die Aufnahme von Aluminiumhydrat durch Zellstoffschleim aus wässriger verhältnismäßig dünner Aluminiumsulfat-Lösung (1% und darunter) beobachtet wurde, die Adsorption von Aluminiumhydroxyd aus der Beizlösung in der Färberei teilweise, vielleicht sogar größtenteils erst durch den Trockenprozeß in der feuchten Hänge oder der Trockenkammer bewirkt wird. Die Beizlösung besitzt also während eines erheblichen Teiles der Trockenoperation jedenfalls eine weit höhere Konzentration, als bei den erwähnten Adsorptionsversuchen mit Zellstoffschleimen.

Es fragt sich nun, ob auch bei Gegenwart von nur geringen Mengen Wasser bei mäßigen Temperaturen eine Spaltung von Beizsalzen möglich ist? Auch diese Frage kann bejaht werden. Vor langen Jahren habe ich mit Metzger¹³) das Verhalten von Pa-

¹⁰) Schwalbe und Robsahm, Wochensbl. f. Papierfabr. **43**, 1454 [1912].

¹¹) D. R. P. 312 577 Kl. 47 v. 27.2. 1918 der deutschen Gasglühlichtges. A.-G.

¹²) Knecht, Rawson, Loewenthal, Handbuch der Färberei. Berlin 1900. S. 426.

¹³) Schwalbe und Metzger, Papier-Ztg. **37**, 1066—1067 [1912].

pieren studiert, die mit kleinen Mengen (0,25%) Magnesiumchlorid oder mit Aluminiumsulfat imprägniert waren. Bei der 16stündigen Aufbewahrung im feuchtwarmen Raum bei 90° trat eine Spaltung ein, denn die Papiere hatten nach der Erwärmung erheblich — um 15—18% — an Festigkeit verloren, was man doch wohl nur durch eine Spaltung und Säurewirkung erklären kann. Beiläufig mahnt diese Beobachtung auch zur Vorsicht bei der Appretur, bei welcher das viel verwendete Magnesiumchlorid leicht Schaden anrichten kann.

Bei solchen Spaltungen scheint von größter Bedeutung ein bestimmter Feuchtigkeitsgehalt der warmen Luft. Ich habe einmal ein Verfahren zur Hydrocellulosedarstellung ausgearbeitet unter Verwendung kleinsten Salz- oder Schwefelsäuremengen zum Zwecke der Herstellung der sogenannten Luftspitzen. Deren Muster war mit Seide auf Baumwollgrund gestickt, und es sollte dieser Baumwollgrund durch Säure brüchig, pulverisierbar gemacht, von dem Spitzennuster getrennt werden. Damals stellte sich heraus, daß man bei einer bestimmten Säurekonzentration nur bei einer ganz bestimmten Luftfeuchtigkeit die beste Zermürbung des Baumwollgrundes erhielt. Eine völlige Sättigung der Luft mit Wasserdampf war ebenso schädlich, wie eine zu scharfe Trocknung. Es werden also die Faserschwächungen, die man bei der Beize mit Beizsalzen oder beispielsweise auch im Anilinschwarzprozeß nach dem Oxydationsverfahren erhält, ganz davon abhängen, ob man unglücklicherweise eine der Zermürbung günstige Luftfeuchtigkeit gehabt hat. Man sollte daher der Messung der Luftfeuchtigkeit bei derartigen Arbeitsverfahren noch mehr Beachtung schenken, als es bisher schon geschehen ist. Seheut man sich vor der übrigens gar nicht so argen Unzuverlässigkeit der Haarhygrometer, so bietet die rasche Arbeit mit dem leicht zu handhabenden Asmannischen Aspirationspsychrometer einen vollgültigen Ersatz.

Die Beschränkung in der Menge des Wasserdampfes ist wahrscheinlich nicht nur für das Verhängen, sondern auch für das Dämpfen, diesen typischen Quellungsvorgang bedeutungsvoll. Beim Dämpfen von Pflanzenfasern braucht durchaus nicht immer gesättigter Wasserdampf von Vorteil zu sein. Sehr leicht möglich ist es, daß man bei einer Beschränkung der Wasserdampfmenge bessere Quellungen bekommt. Ich habe wenigstens beim Arbeiten mit gequollenem Holz beobachtet, daß die Durchtränkbarkeit derartigen Materials für gewisse Gase am günstigsten ist, wenn man die Feuchtung nicht mit Wasser, sondern mit heißer Luft vornimmt, welche mit Wasserdampf nur teilweise gesättigt ist. Die Quellung geht so weit rascher und leichter vor sich, als selbst beim Einlegen in Wasser. Möglicherweise erhält man auch beim Verhängen und beim Dämpfen von Drucken weit bessere Quellungen und damit bessere Oxydationen oder Fixierungen bei richtiger Einregulierung des Feuchtigkeitsgehaltes, des Verhältnisses zwischen Luft und Wasserdampf.

Die bekannte Tatsache der Speicherung von Metallsalzen und Farbstoffen durch Oxy- oder Hydrocellulosen gewinnt eine neue Bedeutung, wenn man sich klar macht, wie leicht unter Umständen solche Oxydationen oder Hydrolysen vor sich gehen. Bei dem oben erwähnten Mahlen von Baumwolle im Holländer steigt die Temperatur höchstens auf 30—40° und doch genügt diese Temperatur, um eine erhebliche Erhöhung des Reduktionsvermögens hervorzurufen. Es muß dahingestellt bleiben, ob diese Erhöhung auf Hydrolyse durch das Wasser oder auf Oxydation durch Luftsauerstoff zurückzuführen ist; letzteres ist wohl wahrscheinlicher. Mit der Bildung von Oxycellulose könnte man wohl die bekannte Erscheinung erklären, daß lockere Haufen frisch gefärbter, ungespülter Faser sattere Färbungen annehmen, als sie die Faser ohne solehe Lagerung erhält¹⁴). Bei Annahme einer Oxydation wird auch der deutliche Gewichtsverlust erklärlich, der sich beim Ausfärben von Baumwollgeweben zeigt; es bildet sich Oxycellulose, die durch das Kochen mit Wasser teilweise in Lösung geht und somit zum Gewichtsverlust Anlaß geben muß¹⁵).

Beim Dämpfen von Drucken mit basischen Farben kommt nicht nur die mögliche Bildung einer Farbstoff fixierenden Hydrocellulose, aus dem Chlorhydrat stammend, in Betracht, sondern auch die Oxydation durch den Luftsauerstoff, der sich im Dampf befindet.

Wenn also Hydro- und Oxycellulosen die Aufnahme von Beizsalzen und Farbstoffen begünstigen, sollte man deren Bildung absichtlich herbeiführen. Dem steht aber entgegen die befürchtete Faserschwächung besonders bei der Bildung von Hydrocellulose.

¹⁴) Knecht, Rawson, Loewenthal, Handbuch der Färberei. Berlin 1900. S. 15.

¹⁵) Knecht, Rawson, Loewenthal, a. a. O. 82. S. 1214.

Zwar soll es, wie Zänker¹⁶⁾ angegeben hat, Säurekonzentrationen geben, bei denen eine Faserschwächung nicht, im Gegenteil eine Erhöhung der Festigkeit eintritt; es ist aber nicht bekannt, ob auch das Beiz- oder das Färbevermögen derartig behandelter Fasern ein gesteigertes ist. Etwas günstiger liegt wohl die Sachlage bei der oberflächlichen Bildung von Oxyzellulosen, bei welchen die Faserschwächung nicht so hervorzutreten scheint.

Wünschenswert wäre es, wenn man die vielfach in Rohfasern vorhandenen, sozusagen natürlichen Hydro- oder Oxyzellulosen, die Cellulosedextrine oder Hemicellulosen färberisch oder doch wenigstens beizfärberisch nutzbarer als bisher machen könnte, dadurch, daß man sie in Schleim verwandelt in die für Beizen- und Farbstoffe aufnahmefähige Modifikation, was durch Druck, z. B. durch Pressung, geschehen könnte. Vielleicht sind die günstigen Ergebnisse der Jiggerfärberie oder derjenigen auf der Paddingmaschine darauf zurückzuführen, daß beim oftmaligen Abpressen des Gewebes kleine Mengen von Oxyzellulosen, die vorgebildet waren oder sich im Färbevorgang bilden, durch die Pressung zwischen den Preßwalzen in die schleimige Modifikation übergehen. In ähnlicher Weise könnten vielleicht manche Verfahren der Appretur gedeutet werden, bei welchen durch starken Druck die Faseroberfläche mechanischer Bearbeitung unterzogen wird, was schleimbildend wirken könnte. Wie empfindlich Pflanzenfasern gegen starken Druck sind, weiß jeder Mikroskopiker, der mit dem Mikrotom arbeitet. Ein stumpfes Mikrotommesser schafft zahlreiche Druckstellen, die beim Ausfärben der Präparate deutlich als satter gefärbte Linien sichtbar werden.

Die Gegenwart von Hydro- oder Oxyzellulosen ist auch von Einfluß auf die Benetzbarkeit der Pflanzenfasern. Es ist eine bekannte Tatsache, daß metallgebeizte Ware schwer benetzbar ist. Man wird das auf die Metalloxyde oder Metallhydroxyde zurückführen können, die durch Trocknung in eine irreversible, nicht mehr quellbare Modifikation übergegangen sind. Aber auch ungebeizte, getrocknete Hydro- und Oxyzellulosen netzen sich schwer, und auch nicht gebeizte, ungefärbte oder gefärbte, scharf gebügelte oder geplättete Baumwollwaren zeigen schwierige Benetzbarkeit, ein Abperlen von Wassertropfen, was auf Ausdörrung schleimiger Hydro- und Oxyzellulosen zurückgeführt werden könnte. Durch Oxydation mit Bichromat, allerdings unter Mitverwendung von Kupferoxydiammoniak, erhält man wasserdichte Gewebe¹⁷⁾; vielleicht sind auch hier ausgedörrte Schleime der angedeuteten Art die Ursache.

Eine zielbewußte Nutzbarmachung schleimiger Hydro- und Oxyzellulosen, etwa durch Hydrolyse oder Oxydation in der Faser selbst, erscheint schwierig in Rücksicht auf die leicht eintretende Faserschwächung. Man könnte aber die Faser mit dem Schleim klotzen, ihn als einen Teil eines Apprets auf die Faser bringen. Falls es sich um weißen Appret handelt, würden Hydrozelluloseschleime den Oxyzelluloseschleimen vorzuziehen sein, da sie nicht so wie die Oxyzellulosen zur Vergilbung neigen. Muster solcher Apprets mag ich Ihnen noch nicht vorlegen; sie sind noch zu ungleichmäßig und unvollkommen, da es mir an den nötigen Maschinen eines Textillaboratoriums fehlt. Ich besitze zwar eine sehr schöne Apparatur für Zellstoff- und Holzchemie, es fehlen mir aber, wie gesagt, Sonderapparate für Textilchemie gänzlich. Empfindlich beeinträchtigt wird auch die Durchführung solcher Versuche durch die ewigen Gassperrstunden. Vielleicht geben aber meine Ausführungen die Anregung zur Weiterführung und zum Ausbau der mitgeteilten Beobachtungen im Bereich der Textilchemie, so daß vielleicht die gefürchteten Hydro- und Oxyzellulosen sich noch einmal als brauchbare Helfer bei der Ausrüstung von Baumwollgeweben erweisen.

[A. 145.]

Die Messung des Glanzes photographischer Papiere.

Von Dr. KARL KIESER, Beuel a. Rh.

(Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung zu Würzburg.)

(Eingeg. 13/8. 1919.)

Die Oberflächeneigenschaften der photographischen Papiere sind abhängig von der größeren Struktur der Papieroberfläche selbst und außerdem von der feineren Struktur der Oberfläche der darauf gebrachten Emulsion. Die für die gröbere Struktur gebrauchten

¹⁶⁾ Zänker und Schröbel, Färber-Zeitung 1913, 280.

¹⁷⁾ Pomeranz, Färber-Zeitung 1916, 98.

Bezeichnungen sind zwar auch ziemlich willkürlich gewählt, aber sie benennen doch mehr ausgeprägte Eigenschaften, an denen wesentliche Änderungen auch ohne eigentliche Messung leicht erkannt werden können. Bei der feineren Struktur der Oberfläche der Emulsion — dem Glanz oder der Mattigkeit — sind verhältnismäßig kleine Änderungen von großem Einfluß auf den Bildcharakter. Sie lassen sich aber durch die üblichen Bezeichnungen nicht genügend genau charakterisieren. Die Benennungsreihe: tiefmatt, matt, halbmatt, mattglanz, glänzend und hochglänzend ist an sich unzureichend, und die Benennungen werden auch zu willkürlich angewendet, um alle Mißlichkeiten bei der Herstellung, dem Verkauf und dem Verbrauch photographischer Papiere zu verhindern. Gerade unsere heutige Zeit erfordert aber klare und strenge Definitionen, um die Arbeit zu erleichtern und zu verbilligen. Der kurzen Handelsbezeichnung muß die einwandfreie Messung zur Seite stehen; wenn auch nicht für den Verkauf im Kleinen, so doch für die Herstellung und den Großvertrieb.

Eine völlig matte Oberfläche, welche von einseitig einfallendem Licht beleuchtet wird, zerstreut dieses völlig diffus und erscheint deshalb in allen Lagen gegen das Auge gleich hell. Natürliche Gegenstände und auch unsere photographischen Papiere weisen solche absolut matte Oberflächen nicht auf. Unter besonderen Vorsichtsmaßregeln hergestellte Gipsoberflächen und noch vollkommener, mit dem Rauch brennenden Magnesiums beräucherte Mattglasoberflächen kommen dem idealen Matt und gleichzeitig auch dem idealen Weiß ziemlich nahe, und sie werden deshalb in der Photometrie als Vergleichsflächen benutzt. Auch mit Mattblancfixe gestrichene, rauhe photographische Rohpapiere sind oft fast ideal matt. Je weiter sich die Oberfläche eines Körpers von dem idealen Matt entfernt, um so mehr wird schräg einfallendes Licht einseitig reflektiert, und die Oberfläche erscheint unter dem Reflexionswinkel am hellsten. Man müßte deshalb den Glanz photographischer Papiere am besten dadurch messen können, daß man das Reflexionsvermögen ihrer Oberflächen mißt. Eine solche Messung erfordert jedoch große photometrische Mittel, und schon sehr leichte Färbung der zu messenden Fläche erschwert die Messung erheblich. Man könnte auch eine Restmessung ausführen, indem man nicht die Menge des reflektierten Lichtes mißt, sondern das restierende, diffus zerstreute Licht, also die Mattigkeit. In Ostwalds physikalischer Farbenlehre ist ein sehr einfaches und sinnreiches Halbschattenphotometer angegeben, das die Ostwaldsche Forderung der Beobachtung bei einem Lichteinfall von 45° und einem Beobachtungswinkel von 0° , also senkrecht zur beleuchteten Fläche erfüllt, und das — nebenbei bemerkt — für photographische Zwecke, z. B. für die Schwärzungsmessung vortrefflich zu gebrauchen ist. Aber für die Mattigkeitsmessung photographischer Papiere kommt es nicht in Frage. Auch bei stark glänzenden Papieren ist der Anteil an nicht diffus zerstreutem Licht im Verhältnis zu dem von dem weißen Grunde diffus zerstreuten zu klein, um genaue Messungen zu geben. Die Papiere sind nur in den seltensten Fällen rein weiß, und wenn man sie nach der Ostwaldschen Methode, welche ja zur Bestimmung unbunter Farben dient, mit einer reinweißen und ideal matten Fläche vergleicht, so ist die Lichtschwächung durch den Anteil an unbunter Farbe größer als durch die Reflexion in einseitiger Richtung. Recht gut weiß erscheinende photographische Papiere enthalten oft bis zu 15% und mehr Schwarz!

Herr Prof. Schau, den ich um seinen freundlichen Rat anging, schlug vor, das Reflexionsvermögen photographisch zu bestimmen. Man nimmt die zu messende Fläche unter verschiedenem Beobachtungswinkel auf und mißt die Schwärzung, welche man bei gleichen Belichtungszeiten erhalten hat. Man muß dazu die Schwarzschildsche Konstante des Aufnahmmaterials kennen oder vorher bestimmen, was das Verfahren etwas kompliziert macht. Es hat sich auch eine sehr einfache, direkte Methode finden lassen, welche alle billigen Anforderungen an Genauigkeit, Einfachheit, Schnelligkeit und Reproduzierbarkeit erfüllt.

Es ist ja schon mehr als 100 Jahre bekannt, daß alles von nicht metallischen Oberflächen reflektierte Licht geradlinig polarisiert ist. Diese Polarisation ist immer nur eine teilweise; je vollkommener matt eine Oberfläche ist, um so geringere Anteile des reflektierten Lichtes sind polarisiert, je glänzender sie ist, um so vollkommener ist die Polarisation¹⁸⁾. Man hat also nur zu bestimmen, welcher

¹⁸⁾ Man hat übrigens zeigen können, daß auch bei der Reflexion von sehr vollkommen poliertem, schwarzem Glase die geradlinige Polarisation nicht ganz vollkommen ist, sondern daß immer geringe Anteile von elliptisch polarisiertem Licht beigemengt sind.