

Wilhelm Wundt hat dieses logische Verfahren der wissenschaftlichen Methodik „Kolligation“ genannt und versteht darunter die Umkehrung der isolierenden Abstraktion, nämlich eine verbindende Begriffsbildung (Determination).

Die Beckmannschen Methoden zur Molargewichtsbestimmung haben diesen methodischen Abschluß für Tausende von Stoffen ermöglicht.

Das Wirken Ernst Beckmanns auf dem der Physik und der Chemie gemeinsamen Boden der klassischen physikalischen Chemie hat wesentlich mit dazu beigetragen, diesen Boden für die praktische Forschung fruchtbar zu machen. Die Methoden der Molargewichtsbestimmung in Lösungen werden ihre Bedeutung für den weiteren Fortschritt wissenschaftlicher Erkenntnis nicht verlieren. Die oben gelegentlich erwähnten Probleme der Valenzbetätigung und der Koordination stehen heute im Vordergrund des Interesses. Wie die Feststellung des Molargewichtes von Verbindungen oft erst zur Erkenntnis der Normalvalenz eines Elementes geführt hat, z. B. beim Beryllium, so ist das Molargewicht der letzte entscheidende Faktor für die Bestätigung anomaler Valenzen, wie beim dreiwertigen Kohlenstoff und beim zweiwertigen Stickstoff, oder beim vierwertigen Sauerstoff.

So führen uns schließlich auch die Molargewichtsbestimmungen ähnlich wie die Beckmannsche Umlagerung zu den neuesten Problemen von grundlegender Bedeutung. Der Jubilar kann mit Freude und Stolz auf sein Lebenswerk zurückblicken. Es ist mit den Grundpfeilern unserer Wissenschaft so fest verankert, es hat der Forschung so wichtige Hilfsmittel geschenkt, daß es noch lange fruchtbbringend weiterwirken wird.

## Über den Einfluß des Lichts auf Textilfasern.

Von P. WAENTIG.

Mitteilung aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden

Vor einiger Zeit habe ich eine Untersuchung veröffentlicht, in der ich Versuche über die Lichtempfindlichkeit von Textilfasern mitteilte<sup>1)</sup>. Solche Versuche sind in systematischer Weise bisher noch in verhältnismäßig geringem Umfang durchgeführt worden, haben aber zweifellos praktische Bedeutung, weil der Gebrauchswert der Textilfasern in vielen Fällen nicht unwe sentlich von ihrer Lichtbeständigkeit abhängt, ferner haben sie aber auch nicht geringes theoretisches Interesse, weil es vielleicht gelingen könnte, auch durch photochemische Umsetzungen einen Weg zur Klärung des Konstitutionsproblems der Cellulosefaser anzubahnen.

Die Textilfasern zerfallen bekanntlich, vom chemischen Standpunkt aus betrachtet, in zwei große Hauptgruppen, nämlich diejenigen Fasern, deren Grundsubstanz Eiweißkörper bilden und diejenigen, die aus Cellulose bestehen. In der genannten Arbeit habe ich mich in erster Linie mit der ersten Gruppe beschäftigt. Hier lagen schon einige Versuche vor, so von E. Ristenpart<sup>2)</sup> an beschwerter Seide, von Kerteß<sup>3)</sup> an Wollstoffen. Beide Autoren haben eine beträchtlich zerstörende Lichtwirkung an den genannten Textilfabrikaten festgestellt. Ich habe mich, um einfachere, klar zu übersehende Verhältnisse zu schaffen, der Untersuchung der Textilfaserelemente zugewandt, wozu der von Kraiss und Colditz<sup>4)</sup> konstruierte Einzelfaserprüfapparat gute Möglichkeit bot, und habe zunächst nur mit einer künstlichen Lichtquelle von konstanter und reproduzierbarer Lichtstärke, nämlich einer Quarzquecksilberlampe, gearbeitet, um gut vergleichbare Versuche machen zu können. Die einzelnen Textilfasern wurden zu diesem Zwecke auf einer weißen Unterlage ausgespannt und eine bestimmte Zeit (bis 24 Stunden) der Bestrahlung einer Quarzquecksilberlampe von 1500 H.K. im Abstand von 25–30 cm ausgesetzt. Es wurde dann der Einfluß der Belichtung auf Dehnbarkeit und Festigkeit der Wollhaare und der Rohseide durch Vergleich der Reißbelastung und Bruchdehnung bei unbelichtetem und belichtetem Haar bestimmt. Das Ergebnis der schon so recht zeitraubenden Versuche war dadurch getrübt, daß die Wollhaare derselben Gattung sich recht verschieden verhalten, so daß eine viel größere Anzahl von Einzelversuchen erforderlich gewesen wäre, um sichere Angaben über den prozentualen Dehnbarkeits- und Festigkeitsverlust machen zu können. Immerhin ergab ein Vergleich die bemerkenswerte Tatsache, daß fettarme, gewaschene Wolle etwas lichtempfindlicher ist als fettreiche Rohwolle, und daß Wolle im ganzen bedeutend weniger lichtempfindlich ist als unbeschwertete Rohseide und die aus Cellulose bestehenden Textilfasern, z. B. Baumwolle, Leinen und gewisse Kunstseiden, wenigstens

soweit die Wirkung einer an ultravioletten Strahlen sehr reichen künstlichen Lichtquelle in Frage kommt.

Was zunächst die aus Eiweißkörpern bestehenden Textilfasern anlangt, so ergab sich, daß die Wirkung der Lichtquelle auf die Seidenfäden sich auf die kurzwelligen, das Glas nicht durchdringenden ultravioletten Strahlen beschränkt, denn schon durch ein Bedecken der Seidenfäden mit einer Glasplatte konnte die sonst sehr erhebliche Lichtwirkung praktisch aufgehoben werden. Ob die geringfügige Lichtwirkung auf die Wollhaare auch nur den ultravioletten Strahlen zuzuschreiben sei, diese Frage zu beantworten, hätte wesentlich längere Belichtungsduern notwendig gemacht. Ob insbesondere die mit der künstlichen Lichtquelle an den Textileinzelfasern festgestellte Lichtempfindlichkeit sich auch bei Bestrahlung mit natürlichem Licht wiederfinden würde, blieb die Frage. Um sie zu klären, sind eine Reihe neuer Versuche gemacht worden, über die im nachstehenden berichtet werden soll.

Im Laufe des vorigen Sommers wurden von fünf verschiedenen Wollarten Muster in der beschriebenen Weise lange Zeit der Einwirkung des Tageslichtes ausgesetzt, so daß sie möglichst viel direktes Sonnenlicht erhielten. Leider waren die Versuche durch die vorjährigen, ungünstigen Witterungsverhältnisse beeinträchtigt, die Belichtungszeit betrug ungefähr 3 Monate. Geprüft wurden: 1. eine deutsche B-Wolle, 2. eine Puntas-Arenas-Wolle, 3. Buenos-Aires-Wolle, 4. eine sogenannte Gerberwolle und 5. eine Lammwolle. Die ersten drei Arten wurden sowohl in Form von Rohwolle als in fabrik-gewaschenem Zustand untersucht; sämtliche Muster stammten aus einem und derselben Wollwäscherei. Außerdem wurden Proben dieser Wollen wiederum 24 Stunden im Abstand von etwa 25 cm der Einwirkung des Quecksilberlichts in der beschriebenen Weise ausgesetzt. Da jetzt eine sehr große Zahl von Einzelmessungen (für jede Probe etwa 80 Einzelmessungen) ausgeführt wurde, so liegen noch nicht sämtliche Ergebnisse, sondern nur die der Puntas-Arenas-Wolle und der Buenos-Aires-Wolle vor; sie sind im folgenden zusammengestellt.

Zahlentafel 1.

Herkunft	Vorbehandlung	Unbelichtet		Künstl. belichtet Quarzquecksilberl.		Natürliches Licht (Sonne)	
		Reißbelastung g	Dehnbarkeit %	Reißbelastung g	Dehnung %	Reißbelastung g	Dehnung %
Puntas-Arenas	Schweißwolle fabrikgew.	9,4	40	9,0	39	10,8	39
	Wolle	9,5	41	9,1	38	10,0	38
Buenos Aires	Schweißwolle fabrikgew.	12,0	45	11,7	42	11,0	45
	Wolle	11,9	46	10,2	41	11,1	43

Danach bestätigt sich, was zunächst den Einfluß der künstlichen Belichtung anlangt, der frühere Befund, daß nämlich bei den angewandten Versuchbedingungen mit Sicherheit eine Änderung der Reißfestigkeit und Dehnbarkeit kaum festzustellen ist. Was den Einfluß der natürlichen Belichtung anlangt, so ist auch hier eine erhebliche Schwächung der Faser oder eine beträchtliche Abnahme der Dehnbarkeit nicht festzustellen. Am empfindlichsten erwies sich die deutsche B-Wolle. Die Vermutung, daß die Lammwolle besonders lichtempfindlich sein würde, bestätigte sich nicht. Zusammengehalten mit den von Kerteß bei sehr langdauernder Belichtung an Gewebeproben festgestellten Änderungen und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die ungünstigen Witterungsverhältnisse keine sehr intensive Sonnenbestrahlung ermöglicht hatten und daß gegebenenfalls bei Vergleich anderer physikalischer und chemischer Eigenschaften der Wolle vorhandene Schädigungen deutlicher zur Beobachtung hätten gelangen können, muß demnach angenommen werden, daß die durch das Licht am intakten Wollhaar vor sich gehende Veränderung ein verhältnismäßig langsam verlaufender und daher nur bei langdauernder, intensiver Belichtung sich kenntlich machender Vorgang ist. Kerteß hat an mit künstlichem Licht belichteter Wolle auch eine chemische Veränderung nachgewiesen, indem er zeigte, daß die belichtete Wolle an ein alkalisches Bad mehr Eiweiß abgibt als unbelichtete, was er mit Hilfe der Intensität der Biuretreaktion nachwies. Es wäre daraus zu schließen, daß das Licht die Keratinsubstanz des Wollhaars in Alkali leichtlösliche Peptonkörper spaltet. Diese Spaltung der Eiweißmoleküle oder Molekularaggregate könnte danach als Ursache für die Festigkeitsabnahme angesehen werden.

Ein Fingerzeig für die Ursache der Dehnbarkeitsabnahme könnte darin zu suchen sein, daß, wie sich herausgestellt hat, die sogenannte Allwörden sche Reaktion bei belichteter Wolle nicht mehr ein-

<sup>1)</sup> Textile Forschung 3 [1921], Nr. 1, S. 15.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1909, Nr. 1, S. 18.

<sup>3)</sup> Textile Forschung 1 [1919], Nr. 3.

<sup>4)</sup> Vgl. Textile Forschung 3 [1921], Nr. 2, S. 86.

tritt. Diese Reaktion hängt aller Wahrscheinlichkeit nach zusammen mit dem Gehalt der Wolle an einem halbfüssigen Körper, der zwischen den Schuppen des Wollhaars eingelagert ist. Dieser Stoff wird bekanntlich durch stärkere Alkalien aus der Wolle entfernt, weshalb mit diesen behandelte Wolle die Reaktion nicht mehr zeigt. Obgleich nun Naumann<sup>6)</sup> vor einiger Zeit mitgeteilt hat, daß Wolle, die die Fähigkeit zur Allwördenschen Reaktion eingebüßt hatte, nicht ohne weiteres einen Rückgang der Dehnbarkeit und der ebenfalls mit den plastischen Eigenschaften der Wolle zusammenhängenden Walkfähigkeit zeigte, so ist doch die Vermutung berechtigt, daß die Anwesenheit der halbfüssigen Substanz in der Wolle, von Naumann „Elastikum“ genannt, mit diesen textiltechnisch so wichtigen und für die Wolle charakteristischen Eigenschaften in Zusammenhang steht, zumal Naumann selbst seine Ergebnisse als vorläufige und erneuter Prüfung bedürftig bezeichnete. Da auch die Schweißwolle den Verlust der Allwördenschen Reaktion zeigt, so ist jedenfalls zu vermuten, daß das refaktäre Verhalten der Wollhaarspitzen gegen die Chlorreaktion darauf zurückzuführen ist, daß die Spitzen der Wollhaare auf dem Vließ des Schafes naturgemäß dem Licht viel stärker ausgesetzt sind und auf diese Weise die Fähigkeit, mit Chlorwasser zu reagieren, einbüßen.

Andersartig wie die Wolle verhalten sich die aus Cellulose bestehenden Textilfasern. Schon Turner und Vignon<sup>6)</sup> haben festgestellt, daß die Leinenfaser gegen kurzwellige, ultraviolette Strahlen sehr empfindlich ist, daß jedoch schon das Abschirmen mit einer Glasplatte genügt, um die Lichtwirkung aufzuheben. Ob langwellige Strahlen, insbesondere das die Dunstatmosphäre durchdringende Sonnenlicht, nun überhaupt noch eine beachtenswerte, schädliche Wirkung ausüben, muß noch durch besondere Versuche festgestellt werden. Die Erfahrungen der Rasenbleiche sprechen im großen und ganzen dagegen, ebenso wie die Erfahrung (vgl. die Zählentafel II), daß schon die Belichtung durch das sogenannte Uviolglas hindurch, das bekanntlich noch eine gute Durchlässigkeit für kurzwelliges Licht zeigt, die Lichtwirkung so gut wie aufhebt, wobei allerdings hervorzuheben ist, daß eine besondere Kontrolle der von Schott & Gen in Jena bezogenen Uviolglasgefäße bisher unterblieben ist. In der erwähnten Abhandlung ist von mir gezeigt worden, daß auch die anderen Cellulosetextilfasern, Kunstseide und Baumwolle, diese Lichtempfindlichkeit aufweisen. Auch in dieser Richtung sind ergänzende Versuche gemacht worden, über die im folgenden noch kurz zu berichten ist. Die diesbezüglichen Versuche sind in Zählentafel II zusammengestellt.

Zählentafel 2.

Material	Reißbelastung in g					
	Unbelichtet	etwa 24 St. mit Quecksilberlicht belichtet				
		direkt	durch Glas	d. Uviolgl.	d. drch Quarz	
Ägyptische Baumwolle (Mako 1a)	un-gebleicht	7,2	3,0	7,5	7,3	4,0
	gebleicht	6,0	2,2	—	—	—
Amerikanische Baumwolle (Fully good middling)	un-gebleicht	6,8	2,0	—	—	—
	gebleicht	6,3	1,6	—	—	—
Kotonisierter Flachs	gebleicht	16,5	7,3	15,3	15,5	8,0
Kunstseide:						
a) Nitroseide (10,2 D)		13,4	12,5	12,2	—	—
b) Viscose (6,6 D)		9,7	8,5	9,1	—	8,5
c) Kupferseide (5,0 D)		9,8	9,1	9,8	—	—
d) Acetatseide (2,9 D)		4,4	2,2	4,2	—	—

Was den Vergleich der verschiedenen Cellulosefasern anlangt, so scheint das Baumwollhaar ganz besonders ultraviolet empfindlich zu sein, und zwar sowohl das ägyptische wie das amerikanische in ungebleichtem und gebleichtem Zustand, wenn auch vielleicht in letzterem Zustand in etwas erhöhtem Maße. Die Vermutung, daß mercerisierte Baumwolle, weil sie chemisch gewissen Kunstseidearten nähersteht, sich widerstandsfähiger erweisen würde, bestätigte sich nicht. Die Kunstseiden sind entgegen der früher ausgesprochenen Vermutung allem Anschein nach nicht durchweg so lichtempfindlich wie die Baumwolle. Turner vermutet, daß es sich bei dem Angriff der Faser um eine photochemische Oxydation unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs handle, weil er fand, daß an der im luftleeren Raum belichteten Faser die Lichtwirkung ausblieb. Nach meinen Versuchen erscheint diese An-

nahme unwahrscheinlich, denn es konnte festgestellt werden, daß die Schwächung der Cellulosefasern, und zwar sowohl der Baumwolle wie der Leinenfaser, wie der lichtempfindlichen Kunstseiden auch erfolgt, wenn man die Belichtung in einem Gefäß aus durchsichtigem Quarzglas mit planparallelen Wänden vornimmt, das während der Belichtung mit einem indifferenten Gas, Stickstoff oder Wasserstoff, durchspült wird. Man könnte hiergegen einwenden, daß die in der Faser eingeschlossene Luft vielleicht ausreiche, die vermeintliche photochemische Oxydation herbeizuführen. Jedoch ist es mir vorerst nicht gelungen, mit Hilfe der bekannten Reaktionen auf Oxycellulose in der morschen, belichteten Faser diesen Stoff nachzuweisen. Daß für die an der freien Atmosphäre belichteten Faser auch die Wirkung des durch die Lampe gebildeten Ozons nicht wesentlich in Frage kommt, geht daraus hervor, daß, wenn man die ultravioletten Strahlen von der Faser durch eine in einiger Entfernung aufgestellte Glasplatte abschirmt, die Schwächung der Faser bei Baumwolle und Leinen praktisch ausbleibt, obgleich die gebildete ozonhaltige Luft zur Faser ungehinderten Zutritt hat.

Die Kunstseiden verhalten sich, wie schon früher angedeutet, gegen die Belichtung mit Quarzquecksilberlicht verschieden. Viscoseide, Nitroseide und auch Kupferseide erwiesen sich als wenig empfindlich, dagegen zeigte Acetatseide entsprechend den früheren Feststellungen eine erhebliche Empfindlichkeit, die wohl der der Leinenfaser mindestens gleichkommen dürfte. Daß die Acetatseide sich abweichend verhält, ist nicht verwunderlich, da sie ja aus einer anderen Verbindung besteht als die anderen Kunstseiden. Aber abgesehen von der chemischen Konstitution und eventuellen Resten von Verunreinigungen könnte übrigens auch schon die größere Feinheit des Fadens auf die relative Festigkeitsabnahme der Seide einen großen Einfluß haben, weil bei feineren Fäden eine vergleichsweise größere relative Tiefenwirkung des Lichts anzunehmen ist. Wesentlich für die größere Empfindlichkeit der Acetatseide kann jedoch der Feinheitsgrad nicht sein, denn ein anderes Muster Acetatseide von 7,5 DMMUR zeigte eine fast ebenso große Schädigung wie die feine Probe, nämlich eine Abnahme der Reißfestigkeit von 13,2 g auf 7,4 g und der Dehnung von rund 35% auf 5%.

Es ist wiederholt zu betonen, daß als Kriterium für das Auftreten einer Lichtwirkung bei diesen Versuchen nur die Abnahme der Reißfestigkeit und der Dehnung herangezogen wurde. Dies geschah, um die Versuche so einfach wie möglich zu gestalten, obgleich für die praktische Auswertung der Lichtempfindlichkeit vielleicht andere physikalische und chemische Veränderungen viel wichtiger sind. Hier fehlt es aber noch an einfachen exakten Vergleichsmethoden<sup>7)</sup>. Vorbehaltlich der Ergebnisse solcher genauen Untersuchungen wird man vorläufig geneigt sein, die durch Licht verursachte Festigkeitsabnahme bei der Cellulosefaser auf Zerfallsorgänge der Molekularaggregate zurückzuführen, deren Feststellung und Untersuchung auch an anderen Cellulosefasern, besonders an den Zellstoffen von praktischer und theoretischer Bedeutung wäre.

## Über die Anwendbarkeit der Kryoskopie in der Pharmazie und Nahrungsmittelchemie.

Von P. W. DANCKWORT.

Aus dem chemischen Institut der tierärztlichen Hochschule Hannover.

Bei der Untersuchung von Drogen in der Pharmazie und von Nahrungsmitteln in der Lebensmittelchemie ist man zum größten Teil auf „konventionelle“ Methoden angewiesen, die bei ein und demselben Produkt annähernd konstante Werte geben, bei denen man aber nicht angeben kann, durch welche chemischen Stoffe diese Werte bedingt werden. So pflegt man Auszüge aus Drogen z. B. durch das spezifische Gewicht oder durch Extraktbestimmungen zu beurteilen. Durch beide Methoden erfährt man, ob eine Droge mehr oder weniger lösliche Bestandteile an Wasser abgibt, und es läßt sich beispielsweise feststellen, ob vielleicht die Droge schon vorher zum Teil oder vollständig mit Wasser extrahiert war. Über die Natur der extrahierten Bestandteile, die aus Kolloiden und salzartigen Verbindungen bestehen werden, geben aber diese Bestimmungen wenig Aufschluß.

Auf dem internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Rom 1906 hatte nun E. Beckmann als erster darauf hingewiesen, daß man die Kryoskopie zur Beurteilung von Drogen und Nahrungsmitteln heranziehen könne. Die Gefrierpunktniedrigung ändert sich zwar ebenfalls wie das spezifische Gewicht proportional der Menge extrahierter Stoffe. Dabei wirken aber die Stoffe kolloiden

<sup>5)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 30, 305 [1917].

<sup>6)</sup> Journ. Soc. Dyers and Col. 1920. S. 165. Compt rend. 170 S. 1322 1920] Centralbl. 1920 Nr. 5 IV. S. 195.

<sup>7)</sup> vgl. S. v. Kapff, Textilber. 1923 Nr. 4 S. 181. A. Kerteß, dasselbst 1923 Nr. 6 S. 29. R. O. Herzog, Die Naturwissenschaften 1921 Nr. 10 S. 511