

katalytische Wirkung von Siccativen zurückzuführen ist, nicht näher untersucht. Mit Rücksicht auf derartige Möglichkeiten erscheint es aber bei U-Belichtung zweckmäßig, an Stelle eines Ölaufstrichs tunlichst einen solchen mit überschüssigem Dextrin zu setzen.

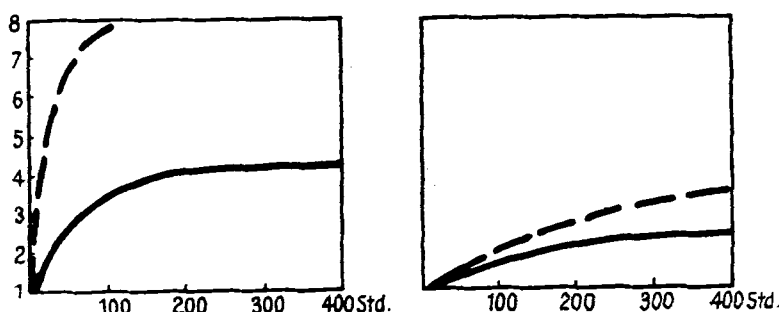
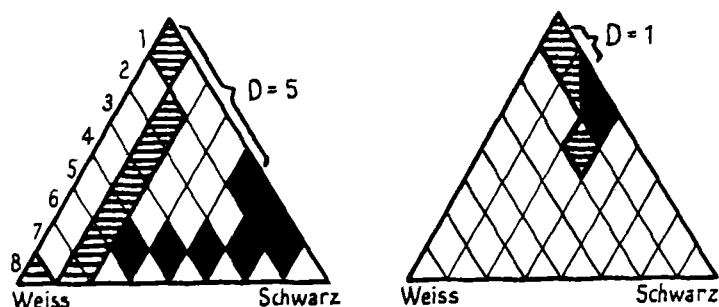


Fig. 7. Lichtechtheitsverlauf von Deck- und Lasurfarbe in Leim- und Ölaufstrich.

links: Viridinlack, rechts: Heliorot RMT extra.
— bzw. vollschwarz: Ölaufstrich.
--- bzw. schraffiert: Leimaufstrich.

Es wäre falsch, wenn man die oben gemachten Ausführungen über die Lichtechtheitsbeeinflussung durch Bindemittel auch auf das Nachdunkeln deckender Mineralfarben übertragen wollte. Hier handelt es sich, zum mindesten beim Chromgelb, um chemische Veränderungen, die vom Bindemittel völlig unabhängig sind. Das Nachdunkeln des Chromgelbs erreicht in ziemlich kurzer Zeit sein Maximum. Und dieses ist für jedes Bindemittel dasselbe, ob nun das Licht nur oberflächlich oder in die Tiefe zu wirken vermag. Da aber Bindemittel mit hohem Brechungsvermögen im Aufstrich tiefer und voller wirken, erscheint nicht nur die unbelichtete, sondern auch die nachgedunkelte Farbe voller, und so mag es kommen, daß der Maler von der besseren Lichtechtheit des Chromgelbs in Leim zu reden gewohnt ist; im U-Licht dunkeln Chromgelb und Zinnober weit weniger nach als in der Sonne.

Mit diesen vorläufigen Ausführungen soll es sein Bewenden haben. Kurz zusammengefaßt ergibt sich aus ihnen folgendes:

Die Quecksilberdampflampenbelichtung mit dem Farbprüfer System Hanau ist als ein besonders in sonnenarmer Zeit willkommenes Hilfsmittel für gewerbliche und technische Belichtung von Körperfarben zu betrachten, sofern die angeführten Vorsichtsmaßregeln beachtet werden und von quantitativen Rückschlüssen auf das Verhalten in der Sonne abgesehen wird. Das dürfte freilich nur selten der Fall sein, und damit schränkt sich das Anwendungsgebiet dieser Belichtungsweise von selbst ganz bedeutend ein. Doch läßt sich wenigstens aus einer kurzdauernden Parallelsonnenbelichtung zusammen mit einer bis zu Ende durchgeführten U-Belichtung mit einiger Wahrscheinlichkeit auf das Verhalten in der Sonne schließen. Für wissenschaftliche und Normzwecke aber hat die U-Belichtung nur Vergleichswert.

Um sowohl für Wissenschaft als Technik die bisher fehlenden Grundlagen zur Beurteilung der Körperfarblichtechtheit zu schaffen, erscheint es geboten, exakte Belichtungen aller wichtigen Körperfarben durchzuführen, deren Resultat, etwa in der vorgeschlagenen Weise, unter Berücksichtigung des zeitlichen und optischen Verlaufs, der Wirkung der Bindemittel und der wichtigsten Decksubstrate graphisch darzustellen und solche Normaltafeln an geeigneter Stelle zu veröffentlichen. Auf Grund derartiger Tafeln könnte dann eine Einteilung in Lichtechtheitsklassen vorgenommen werden. Ohne eine solche Vorarbeit aber erscheint mir alle Diskussion über Lichtechtheitsnormierung zwecklos. [A. 148.]

Über die Einwirkung von Ammoniak auf Baumwollcellulose.

Mitteilung aus der Abteilung für Textilchemie des Chem.-technischen Institutes der Technischen Hochschule Karlsruhe. Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie

von G. BERNARDY.

(Eingeg. 24./7. 1925)

Während die Einwirkung der sogenannten „fixen“ Alkalien, insbesondere von Natronlauge und Kalilauge, sowie des Lithium-, Rubidium- und Cäsiumhydroxyds auf Cellulose schon seit langer Zeit viele Forscher beschäftigt hat und gerade auch in neuerer Zeit Gegenstand vielseitiger Bearbeitung geworden ist, ist die Einwirkung von Ammoniak, des sogenannten „flüchtigen“ Alkalis, auf die Cellulosefaser bisher kaum studiert worden.

Schützenberger¹⁾ und Thénard²⁾ erhielten bei der Einwirkung von wässrigem und konzentriertem Ammoniak auf Zucker, Stärke, Dextrin und Cellulose bei 100–200° unter Luftabschluß braune Körper, die je nach der Dauer des Versuchs mehr oder weniger große Mengen von Stickstoff gebunden hatten. Ähnliche Versuche machte auch Vignon³⁾, der zwischen 60 und 200° konzentriertes Ammoniak bzw. Chlorcalcium-Ammoniak auf Baumwollcellulose einwirken ließ. Die so behandelte Baumwollcellulose soll 1–3% Stickstoff chemisch gebunden enthalten, und zwar, wie Vignon annimmt, in Form von Aminogruppen. Vignon will also auf diese Weise eine Aminocellulose erhalten haben, die mit Säurefarbstoffen echte chemische Verbindungen bilden soll. Knecht⁴⁾ und Zacharias⁵⁾ konnten diese Befunde Vignons nicht bestätigen. J. König und F. Hühn⁶⁾ stellten fest, daß Ammoniak die Cellulose selbst in stärkerer Lösung kaum angreift, daß es aber von der Cellulose reichlich adsorbiert wird, die dadurch basische Eigenschaften annimmt. Auch Mansier⁷⁾, de Koninck⁸⁾ und Bowman⁹⁾ beobachteten das starke Adsorptionsvermögen der Cellulose für Ammoniak. Bowman gibt an, daß bei gewöhnlichem Atmosphärendruck und 0° die Cellulose das 115fache ihres Volumens an Ammoniakgas festhält.

¹⁾ Bull. de la Soc. chim. de Paris 1861, S. 16.

²⁾ Bull. de la Soc. chim. de Paris 1861, S. 33.

³⁾ Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse 62, 563 [1892]; C. r. 112, 487 [1892]; Schwalbe, Chemie der Cellulose 1911, S. 53; Georgievicz, Technologie der Gespinnstfasern, 4. Aufl., 1924, S. 6.

⁴⁾ Färberztg. 1896, S. 355.

⁵⁾ Z. f. Farben- u. Textilind. 1903, S. 263 ff.

⁶⁾ Z. f. Farbenind. 1911, S. 344 ff.

⁷⁾ Journ. Pharm. chim. 16, 60 [1901]; C. 1902 II, 768.

⁸⁾ Z. ang. Ch. 22, 1688 [1909].

⁹⁾ Bowman, The Structure of the cotton fibre, London 1908, S. 201.

Unter Zugrundelegung der modernen Anschauungen über den chemischen Aufbau der Cellulose und über die Einwirkung von Alkalien auf Cellulose wurde nun mit Hilfe der neueren analytischen Methoden untersucht, ob und wie Ammoniak auf die Cellulose einwirkt.

Additionsverbindungen vom Typus Cellulose-NH₄OH oder Cellulose-(NH₄OH)_x, analog den von V i e w e g¹⁰⁾ und K a r r e r¹¹⁾ und anderen Forschern angenommenen Additionsverbindungen mit Natronlauge, sind nicht möglich. Diese Verbindungen wären nur in wässrigem Ammoniak zu erhalten, da nur in diesem neben NH₄- und OH-Ionen undissoziierte NH₄OH-Moleküle vorhanden sind, jedoch in einer so geringen Konzentration, daß eine Verbindung mit Cellulose nicht zu erwarten ist. Eine Verschiebung des in der Ammoniaklösung bestehenden Gleichgewichts zwischen Ammoniakgas (gelöst), Ammonium- und Hydroxylionen, undissoziiertem Ammoniumhydroxyd, Wasser zugunsten des undissoziierten Ammoniumhydroxyds durch die Anwesenheit der Cellulose ist undenkbar. Überdies ist in allen Fällen ein so gewaltiger Überschuß an hydrolysierend wirkendem Wasser zugegen, daß eine Additionsverbindung sich überhaupt nicht bilden kann.

Additionsverbindungen vom Typus Cellulose-NH₃ oder Cellulose-(NH₃)_x sind in wässrigem Ammoniak ebenfalls nicht existenzfähig. Ob trockenes, gasförmiges Ammoniak eine derartige Verbindung bildet, wurde nicht untersucht, doch dürfte auch unter diesen Bedingungen die Isolierung einer solchen Verbindung unmöglich sein.

Auch eine Adsorption von Ammoniak durch Cellulose tritt in wässrigem Ammoniak nicht ein, wie das bei orientierenden Versuchen aus dem stets konstant bleibenden Titer verschiedener Ammoniaklösungen bei 0° und 20°, in denen absolut trockene Cellulose längere Zeit geschüttelt worden war, deutlich hervorging. Eine Adsorption von Ammoniak aus wässriger Lösung ist schon deswegen ausgeschlossen, weil Wasser bei 0° und 760 mm Druck das 1155fache seines Volumens, die Cellulose dagegen nur das 115fache ihres Volumens an Ammoniakgas aufnehmen kann und eine Verteilung des Ammoniakgases in wässriger Lösung zugunsten der Cellulose nicht eintritt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei alkoholischem Ammoniak.

Die Existenz eines Ammoniumalkoholats der Cellulose in wässriger Lösung ist gleichfalls unmöglich, da die so aus schwacher Säure (Cellulose) und schwacher Base (NH₄OH) gebildete Verbindung bei Anwesenheit auch nur geringer Mengen Wasser sofort und vollkommen hydrolytisch gespalten würde, also überhaupt nicht zu fassen wäre.

Die von V i g n o n angenommene Substitution einer Hydroxylgruppe der Cellulose durch eine Aminogruppe, also die Bildung einer Aminocellulose, ist nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch nach den von V i g n o n benutzten Methoden undurchführbar. Wenn eine derartige Substitution bei Hexosen¹²⁾, die doch im Verhältnis zu Cellulose ein viel kleineres Molekül besitzen, nur auf Umwegen zu erreichen ist, so kann bei dem so stabilen und großen Cellulosemolekül von der Einführung einer Aminogruppe auf direktem Wege erst recht keine Rede sein. In keinem Falle konnten bei den unter vielen Variationen durchgeführten Versuchen auch nur annähernd die Vignonschen Stickstoffwerte durch

Einwirkung von wässrigem Ammoniak sowie Chlorcalciumammoniak auf Cellulose erhalten werden.

Mit diesem Befunde war auch bewiesen, daß Ammoniak auch nicht als Iminogruppe in das Cellulosemolekül eintreten kann. Dies hätte ja nur an Stelle einer Aldehyd- oder Carbonylgruppe erfolgen können, die aber ohne Sprengung des Cellulosemoleküls nicht frei verfügbar ist.

Damit wäre also eine Hydrolyse der Cellulose verbunden gewesen. Eine solche war, wie festgestellt wurde, in keinem Falle eingetreten. Nicht nur die aus den Versuchen erhaltenen Cellulosen, sondern auch die gewonnenen hellen bis dunkelbraunen Lösungen zeigten nach vollständiger Beseitigung des Ammoniaks keine reduzierenden Eigenschaften, z. B. gegenüber Fehlingscher Lösung, wie sie hydrolysierte Cellulose aufweisen müßte.

Eine Oxydation der Cellulose durch Ammoniak war, da jeglicher Sauerstoff ausgeschaltet worden war, ebenso wenig eingetreten. Eine durch Oxydation angegriffene Cellulose oder die daraus erhaltenen gelösten Stoffe müßten jedenfalls Fehlingsche Lösung reduzieren, was aber, wie eben betont, nicht der Fall war.

Die Einwirkung von wässrigem (22%igem) Ammoniak auf gereinigte Cellulose bestand lediglich, ähnlich der Wirkung anderer Alkalien, nur viel weniger intensiv, in einem Herauslösen alkalilöslicher Cellulosen; bei höherer Temperatur und höherem Druck bildeten sich außerdem huminartige, schwarze, amorphe, hygroskopische Körper. Die Cellulose selbst verlor mit steigender Temperatur (von etwa 120° an) und steigendem Druck sowie langer Versuchsdauer immer mehr ihre weiße Farbe; sie wurde schließlich tiefbraun. Gleichzeitig wurde sie in ihrem inneren Verbands so stark gelockert, daß sie schließlich ganz mürbe wurde und zu einem braunen Pulver zerfiel (bei 200°, 40 Atm. 48 Stunden). Die Faser zeigte unter dem Mikroskop in jedem Stadium trotzdem das typische, äußerlich vollkommen intakte Bild der unangegriffenen Cellulose. Furfurolgehalt, Kupferzahl, Quellungsgrad (Hydrolisierzahl) und Fettgehalt änderten sich nicht; der Stickstoffgehalt stieg erst bei hohen Temperaturen (von 160° an) infolge Anreicherung von braunen, stickstoffhaltigen gelösten Substanzen in der immer mehr zerfallenden Faser nur ganz unwesentlich, und zwar im allgemeinen nur in der zweiten Dezimalen hinter dem Komma, und nur bei 48 stündiger Behandlung bei 200° in der ersten Dezimale. Die bei den Versuchen entstehenden braunen bis schwarzen Lösungsprodukte erwiesen sich dagegen als stark stickstoffhaltig; der Stickstoffgehalt stieg mit der Temperatur und dem Druck bis zu 20%. Von 160° an nahm der Stickstoffgehalt nicht mehr zu, was darauf schließen läßt, daß von dieser Temperatur an aufwärts der Zerfall der Cellulose gleichartig verlaufen muß und nur durch Temperatur, Druck und Versuchsdauer beschleunigt wird. Die gelösten braunen Substanzen reduzierten Fehlingsche Lösung auch nach der Hydrolyse mit Schwefelsäure nicht, gaben mit salzsaurem Phloroglucin keine Rotfärbung und ließen sich nicht mit Alkohol, Alkohol und Salzsäure, konzentrierter Salzsäure fällen. Nur aus bei sehr hoher Temperatur (180 und 200°) erhaltenen tiefbraunen Lösungen wurden minimale Mengen bräunlicher Substanz niedergeschlagen, ähnlich wie bei den durch Natronlauge bei viel tieferen Temperaturen erhaltenen Lösungen. Die Menge der gelösten Stoffe stieg mit der Temperatur, dem Druck und der Versuchsdauer. Bei 140–160° nahm die Steigerung besonders stark zu, also bei Temperaturen, bei denen auch beim Erhitzen trockener Cellulose Zerfall eintritt.

¹⁰⁾ B. 40, 3876 [1907]; Z. ang. Ch. 37, 1008 [1924].

¹¹⁾ Cellulosechemie II, S. 125 [1921].

¹²⁾ Freudenberg u. Doser, B. 58, 294 [1925]; Freudenberg u. Wolf, ebenda, S. 300 ff.

Ähnlich der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf gereinigte Cellulose verlief auch die Einwirkung auf vorher mit Natronlauge gequollene Cellulose. Nur wurden hierbei bei 100° und besonders bei 140° die Kupfer-, Cellulose- und Hydrolysierzahlen erniedrigt, was die bekannte Tatsache bestätigt, daß heiße Alkalien eher entquellend als quellend wirken. Der Stickstoffgehalt der erhaltenen Cellulose war nur ganz unwesentlich in der zweiten Dezimalen erhöht.

Ebenso hatte auch die Einwirkung von Chlorcalciumammoniak auf gereinigte und gequollene Cellulose keine Erhöhung des Stickstoffgehaltes der Cellulose zur Folge, wie sie Vignon gefunden haben will. Lediglich reicherten sich Aschenbestandteile in der Faser an. Färbversuche mit Säurefarbstoffen auf mit Chlorcalciumammoniak beladenen Fasern ergaben wirklich tiefere Farbtöne als auf unbehandelten Fasern. Es hatten sich aber dabei die Calciumsalze dieser Farbstoffe in der Faser gebildet, die Vignon sicherlich ebenfalls erhalten hat. Nur führte Vignon diese Erscheinung auf chemische Bindung zwischen seinen angenommenen Aminogruppen in der Cellulose und dem Farbstoffmolekül zurück. Der hohe Stickstoffgehalt der Vignonschen Cellulose kann nur auf eine Beladung mit Ammoniumchlorid zurückgeführt werden, das beim schnellen Waschen der mit Ammoniak oder Chlorcalciumammoniak behandelten Cellulose in verdünnter Salzsäure entstanden war.

Die reinigende Wirkung von konzentriertem (22%igem) Ammoniak auf Rohbaumwollcellulose erwies sich als geringer als die Wirkung von 1%iger Natronlauge bei 100°. Ammoniak vermochte nur einen Teil des Baumwollfettes und Wachses zu lösen. Nur $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ der von 1%iger Natronlauge gelösten alkalilöslichen Cellulose wurde von 22%igem Ammoniak bei 100° gelöst. Dagegen sank der Stickstoffgehalt der Cellulose bei einer Behandlung mit Ammoniak bei 100° (0,05%) fast auf den mit Natronlauge erreichten Wert (0,02—0,03%). Die sinkenden Kupfer-, Cellulose- und Hydrolysierzahlen sind nur auf das Verschwinden anderer als celluloseartiger Substanzen, insbesondere Fett und Wachs, zurückzuführen.

Es zeigte sich nämlich, daß bei der Einwirkung von 22%igem Ammoniak auf fett- und wachsfreie Rohbaumwollcellulose bei 100° diese Zahlen in keiner Weise geändert wurden. Der Stickstoffwert war auch hier wieder auf 0,05% gesunken, und ebenfalls wurde der Furfurolwert erniedrigt. Daraus ließ sich folgern, daß die in der Rohbaumwollcellulose enthaltene alkalilösliche Cellulose die Kupfer-, Cellulose- und Hydrolysierzahlen nicht erhöht, daß sie selbst die gleichen Konstanten wie die unlösliche Cellulose haben muß: aber daß sie bei der Destillation mit Salzsäure mehr Furfurol liefert als unlösliche Cellulose, was auch schon Heuser¹³⁾ gefunden hat.

Während mit konzentriertem Ammoniak (22%ig) unter keiner Bedingung — auch bei niederen Temperaturen nicht — eine Quellung der Cellulose eintrat, war eine erhebliche bleibende Quellung der Cellulose in flüssigem Ammoniak bei —33 bis —35° festzustellen. Dabei fand, im Gegensatz zur Quellung mit starker Natronlauge, kein Abbau der Cellulose statt, wie ein Vergleich der den chemischen Angriffsgrad wiedergebenden korrigierten Kupferzahlen (Kupferzahl minus Cellulosezahl) ohne weiteres erkennen läßt. Die korrigierte Kupferzahl der mit starker Natronlauge gequollenen Cellulose betrug 0,635 gegenüber dem niedrigen Wert von 0,166 für die mit

flüssigem Ammoniak gequollene Cellulose, der sich vollkommen auf der Höhe der bei den gereinigten Cellulosen gefundenen Werte (0,1—0,25) hält und wohl nichts anderes als die Differenz zwischen heiß und kalt von der Faser adsorbierter Fehlingscher Lösung darstellen wird. Der durch die korrigierte Hydrolysierzahl ausgedrückte Quellungsgrad der mit flüssigem Ammoniak behandelten Cellulose zeigte den Wert 4,464 gegenüber 5,168 für mit Natronlauge gequollene Cellulose und durchschnittlich 2,68—2,71 für gereinigte, ungequollene Cellulose. Der Stickstoffgehalt war praktisch nicht erhöht worden. Worauf diese Quellungserscheinung zurückgeführt werden kann, ist schwer zu erklären. Ob die Quellung an eine Additionsverbindung zwischen Cellulose und Ammoniak geknüpft ist, wie man das bei der Quellung mit Natronlauge und anderen Alkalihydroxyden annimmt, muß dahingestellt bleiben. Es wäre auch möglich, daß bei dem außerordentlich starken Adsorptionsvermögen der Cellulose gegenüber trockenem Ammoniak und besonders bei der tiefen Temperatur des flüssigen Ammoniaks die Faser nur unter Aufblähen diese großen Ammoniakmengen aufnehmen kann, daß also unter Volumenvergrößerung das Ammoniak in der Faser gleichsam gelöst wird und auch nach dem Auswaschen des Ammoniaks diese Volumenvergrößerung bleibt. — Mit diesen Befunden wird nun nicht nur die Theorie von der chemischen Unversehrtheit der mit starker Natronlauge gequollenen Cellulose angegriffen, gegen die ja auch die bei den röntgenspektrographischen Arbeiten von Katz¹⁴⁾ gefundenen Gittervergrößerungen schon sprechen, sondern es wird andererseits auch die von Heuser¹⁵⁾ vertretene Ansicht in Frage gestellt, daß die Quellung eine Ionenreaktion sei. Hier wurde jedenfalls eine Quellung ohne Ionenreaktion erhalten.

Die Bestimmung der Hydrolysierzahlen wurde durch eine kleine Verbesserung an dem Kupferzahlbestimmungsapparat von Schwalbe insofern einwandfreier gestaltet, als damit eine ohne Zeitverlust bei laufendem Rührwerk vorzunehmende genaue Neutralisation der zur Hydrolyse der Cellulose erforderlichen Schwefelsäure erreicht wurde. Durch diese Verbesserung wurde andererseits auch die mit der Handhabung des Apparats verbundene Bruchgefahr stark vermindert. —

Die vorliegende Untersuchung wurde unter Leitung von Geh. Rat Prof. Dr. A. Liehne ausgeführt.

[A. 170.]

Die Chemiestudierenden und ihr Studium.

Von ALFRED STOCK, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 28./11. 1925.)

Vor einigen Monaten fand in Berlin die 7. Hauptversammlung des Verbandes der Chemikergesellschaften an den deutschen Hochschulen statt. Der Verband, eine Fachgruppe der deutschen Studentenschaft, umfaßt gegen 4500 Mitglieder. Soweit die Verhandlungen allgemeinere Dinge und nicht innere Verbandsangelegenheiten betrafen, habe ich mit einigen anderen Vertretern der Dozentenschaft und mit dem Generalsekretär unseres Vereins daran teilgenommen. Wir hörten ausführliche Referate über „Ziele des chemischen Hochschulstudiums“ und „der Chemiker im Berufsleben“ und über „Studium des Chemikers an Universität und Technischer Hochschule“.

¹⁴⁾ Katz, Z. Elektroch. 1925, S. 105; Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 3, 371 [1924].

¹⁵⁾ Heuser, Cellulosechemie VI (1925), S. 19 ff.

¹³⁾ Heuser, Cellulosechemie V (1925), S. 51.