

amorphe Kohlenstoff mit Kohlensäure reagiert, und da die relative Menge dieses an der Grenzfläche liegenden amorphen Kohlenstoffs durch Adsorptionsmessung festgelegt werden kann, so ist die Messung der Gesamtoberflächengröße überflüssig.

Neben der spezifischen Größe der Grenzfläche ist in den bisherigen Arbeiten noch angegeben, daß die Grenzflächengestaltung einen Einfluß haben soll; bzw. der Einfluß dieses Faktors wird bestritten.

Zur Klärung der Widersprüche muß auf die „Struktur“ des Kokes kurz eingegangen werden. Das geschieht am besten an Hand einer Arbeit von Greenwood und Cobb<sup>23)</sup>.

Danach besteht die Grenzfläche „Koks-Gas“ aus zwei Arten von räumlichen Gebilden, einmal den Zellen, jenen großen, makroskopischen Blasen, und weiterhin den sehr feinen Poren, welche die Zellwände durchsetzen und mikroskopisch klein sind. Herbst<sup>24)</sup> hat in einer nach teilweiseem Abschluß dieser Arbeit erschienenen Veröffentlichung diese Poren bei den Adsorptionskohlen „Ultraporen“ genannt. Was die Messung der bisher als „Porosität“ bezeichneten Größe anbetrifft, so haben Bunte und Fitz (l. c.) bereits auf einen Irrtum hingewiesen, der bisher bei der Messung dieser sogenannten Porosität begangen worden ist: Die Messung, die zur Bestimmung der Porosität vorgenommen wird, ist die Feststellung des Porenvolumens über den Weg der Bestimmung von wirklicher und scheinbarer Dichte; dabei ist keine Rücksicht genommen auf die Dicke der Wände, durch welche die Poren hindurchgehen, und auf die Verschiedenheit der Porenquerschnitte.

Eine bessere Methode zur Bestimmung der relativen Durchschnittsgröße der Poren haben Bardenheuer und Thanheiser (l. c.) angegeben; sie bestimmen die sogenannte „Gasdurchlässigkeit“ in einem Kokszyylinder:

dadurch, daß sie die Druckänderung messen, die beim Durchgang von Gas vor und hinter dem gasdicht ummantelten Kokszyylinder beobachtet werden kann; man erhält dadurch ein Hilfsmaß für die Ultraporen, in dem sich allerdings mehrere Größen, und zwar die in der Raumeinheit von Koks enthaltene Zahl, sowie Form und Querschnitt der Poren auswirken. Diese Methode gibt aber trotzdem genügende Unterschiede, und deshalb wurde sie in abgeänderter Form benutzt, und zwar, wie unten noch genauer dargelegt wird, als Adsorptionsgeschwindigkeit zur Feststellung der relativen Grenzflächengestaltung.

<sup>23)</sup> Greenwood u. Cobb, Journ. Soc. Chem. Ind. 41. 181 [1922].

<sup>24)</sup> Herbst, Kolloidchem. Beih. 1925, S. 1.

Wie oben gesagt, gibt die Gasdurchlässigkeit eine Maßzahl, in der sich Zahl, Form und Querschnitt der in der Raumeinheit von Koks enthaltenen Poren gleichzeitig auswirken, durch die aber die einzelnen Größen (Zahl oder Form oder Querschnitt) nicht ermittelt werden können. Die Aufgabe, diese Größen entweder konstant zu halten oder die Änderungen einer einzelnen Größe zu erfassen, z. B. Porenquerschnitt, ließ sich nun so lösen, daß diese Eigenschaft zur Abhängigen von den Herstellungsbedingungen der Koke in Reihen bei stetiger Änderung der Garungstemperatur, bei konstanter Verkokungsgeschwindigkeit gemacht wurde.

Dieser Gedanke ist so in die Tat umgesetzt, daß das Verkokungsmaterial bei gleichem Temperaturanstieg (100 °/10 Min.) verkocht wurde und die Herstellungsbedingungen nur so variiert wurden, daß ein Koksreihenglied bei 600 °, die nächsten bei je 100 ° höherer Garungsendtemperatur hergestellt wurden, so daß jeder Koks das nächsthöhere Glied einer Entwicklungsreihe vom vorhergehenden ist. Je höher mit der Temperatur gegangen wurde, desto kürzer wurde die Ausstehzeit gewählt, um eventuelle Graphitbildung zu vermeiden; das ist so durchgeführt, daß die gesamte Verkokungsdauer stets nur 2½ Stunden betragen hat.

Die vom Koks adsorbierten Mengen an Adsorptiv sind dann ein relatives Maß für die Menge der bei einer bestimmten, bei allen Versuchen gleichzuhaltenden Korngröße, direkt oder indirekt erreichbaren aktiven Kohlenstoffmoleküle. Die Oberflächengestaltung spielt dabei insofern eine Rolle, als Verschiedenheiten durch die dadurch bedingte Diffusion, verbunden mit längerer Adsorptionszeit, mehr oder weniger stark in Erscheinung treten; so sind z. B., wenn große Grenzflächenteile leicht zugänglich sind, die affinen Kohlenstoffteilchen in verhältnismäßig kurzer Zeit erreichbar, d. h. die Adsorptionszeit ist kurz, oder mit anderen Worten: die Adsorptionsmenge gibt die relative Menge des an der Grenzfläche liegenden amorphen Kohlenstoffes an; die Adsorptionsgeschwindigkeit ist ein Maß für die Oberflächengestaltung, und zwar hauptsächlich für die Ultraporosität. Die Adsorptionsgeschwindigkeit entspricht der oben besprochenen Gasdurchlässigkeit. [A. 322.]

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

## Beiträge zur Oxydation der organischen Farbstoffe und der Cellulose unter Einwirkung des Lichtes.

Von Prof. Dr. W. SCHARWIN und Dipl.-Ing. A. PAKSCHWER.

Laboratorium für Farbstoffe der Technischen Hochschule zu Moskau.

(Eingeg. 18. Dezember 1926.)

Schon vor Beginn des Krieges wurden von einem von uns (Scharwin) unter Mitarbeit von P. Markoff Experimente angestellt zur Untersuchung der Änderungen an organischen Farbstoffen, welche unter Einwirkung von Licht in verschiedenen Gasen, und zwar in Sauerstoff, Stickoxyd, Stickoxydul, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff auftreten. Ausfärbungen auf Baumwolle oder Papier (lufttrocken oder bei 105° getrocknet) wurden in Glasröhren gebracht, die letzteren mit dem betreffenden Gas (trocken oder befeuchtet) gefüllt, zugeschmolzen und dem Sonnenlichte oder dem Lichte einer Quecksilberquarzlampe ausgesetzt, wobei desgleichen Muster unter denselben Verhältnissen in der Dunkelheit zur Kontrolle aufbewahrt wurden. Das Ausbleichen wurde stets in Sauerstoff und in sauerstoffhaltigen Gasen beobachtet, wobei die Geschwindigkeit

des Ausbleichens ungefähr in dem Verhältnis abnahm, in welchem die Gase oben genannt sind. In trockenem Stickstoff entfärbten sich die Muster überhaupt nicht. Dasselbe war meistens der Fall auch in Wasserstoff, obwohl in Einzelfällen dort sehr starke Änderungen beobachtet wurden; so z. B. entfärbte sich das Berlinerblau in Wasserstoff beinahe vollständig, das Anilinschwarz erhielt einen grünlichen Ton, einige Küpenfarbstoffe wurden heller, das gelbe Chinondiakridon vertiefte seine Farbe wesentlich, in ein violettblaues Tetrahydroprodukt übergehend, usw. Doch die unter Einwirkung des Lichtes in dieser Weise in Wasserstoff geänderten Ausfärbungen erhielten gewöhnlich unter Einwirkung von oxydierenden Mitteln oder sogar, nur der feuchten Luft ausgesetzt, wieder ihre ursprüngliche Farbe zurück: so kehrte bei dem im Wasserstoff ent-

färbten Berlinerblau die blaue Farbe schon nach einem Tagesaufenthalt in der Luft zurück, ziemlich schnell wurde auch die gelbe ursprüngliche Farbe des Chinondiakridons wiederhergestellt. In dieser Weise stellt die Änderung der in Wasserstoff-Atmosphäre dem Licht ausgesetzten Farbstoffe einen Reduktionsprozeß dar, wogegen in Sauerstoff und sauerstoffhaltigen Gasen wie auch in der Luft die Farbstoffe sich unter Oxydation entfärben. Der letztere Prozeß ist, wie bekannt, irreversibel; der Farbstoff kann unter Einwirkung der Sonnenstrahlen gänzlich verbleichen und nicht wieder hergestellt werden.

Als wir über die Endprodukte dieser Oxydation unter Einwirkung des Lichtes nachdachten, kamen wir zu der Ansicht, daß es Kohlensäure und Wasser sein könnten. Zur Prüfung dieser Annahme wurden einige Röhren mit Ausfärbungen in Atmosphären von Sauerstoff, Stickoxyd und Stickoxydul der Sonnenbestrahlung ausgesetzt, bis beinahe völlige Entfärbung eintrat, wonach der Gasinhalt der Röhren auf Kohlensäure geprüft wurde. In allen Fällen war das Resultat positiv.

Über diese, durch den Krieg unterbrochene Arbeit (Ing. P. Markoff ging ins Feld) wurden seinerzeit einige Vorträge gehalten, es wurde jedoch nichts veröffentlicht, da die Experimente nur einen qualitativen Charakter hatten und nur mit Ausfärbungen auf Cellulose ausgeführt wurden. Erst im Frühling d. J. gelang es, mit anderem Mitarbeiter, die Untersuchung fortzusetzen, und zwar in bedeutend größerem Maßstabe. Für jedes Muster wurden ungefähr 10 g Stoff verwendet, außer Cellulose wurden auch andere Substrate, darunter auch anorganische, wie z. B. kleine Scherben von porösen Tontellern, hinzugezogen. Das Auftragen des Farbstoffes geschah entweder durch Tränkung des betreffenden Substrats in wässriger Lösung des Farbstoffes oder auch durch die bei dem betreffenden Farbstoffe üblichen Verfahren. Von den Farbstoffen wurden bisher folgende untersucht: Methylenblau, Diaminreinblau, Kristallviolett, Kongorot, Eosin. Die Quantität des aufgetragenen Farbstoffes wurde mittels der  $\text{TiCl}_3$ -Methode durch die Differenz des Farbstoffgehaltes der Anfangslösung und des Färbekades nach dem Ausfärben gefunden und lag in unseren Experimenten in den Grenzen zwischen 0,0497 g und 0,4524 g. Jedes Muster wurde in eine besondere Glasröhre gebracht, welche mit trockenem und reinem Sauerstoff gefüllt, verschmolzen und der Sonnenbestrahlung während vier Monaten (vom 1. Juni bis zum 1. Oktober) ausgesetzt wurde. Im ganzen wurden 15 Röhren ausgestellt, darunter enthielten zwei nichtgefärbtes Baumwollgewebe, eines ganz rein, das andere mit Tannin vorgebeizt.

Nach Ende der Bestrahlung wurde der Gasinhalt der Röhren auf folgende Weise auf Kohlensäure geprüft. Ein Ende der Röhren wurde mit einem gewöhnlichen Gasreinigungsapparat, welcher bei der organischen Elementaranalyse gebraucht wird, verbunden, das andere Ende mit einer Chlorcalciumröhre (nach gewöhnlichen Methoden mit Kohlensäure und Sauerstoff vorbereitet) und einem gewogenen Kaliapparat, welcher jedoch mit klarer Lösung von Bariumhydroxyd gefüllt wurde (28,4 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  im Liter); alsdann wurde während zweier Stunden durch den ganzen Apparat Luft hindurchgelassen. Ein Vorversuch mit einer der Sonnenbestrahlung nicht ausgesetzten Röhre zeigte, daß bei diesen Verhältnissen im Barytapparat keine Trübung beobachtet wird, obwohl seine Empfindlichkeit so groß ist, daß eine beinahe unwägbare Menge Kohlensäure sich durch deutlich sichtbare Trübung bemerkbar macht.

Bei dieser Untersuchung des Gasinhaltes der Röhren, welche die Muster enthielten, wurde festgestellt, daß alle Farbmuster, ob sie auf Baumwoll- oder Tonsubstrat ausgeführt wurden, einen völlig deutlichen Niederschlag in Bariumhydroxydlösung ergaben und dem Barytapparat eine bestimmte Gewichtserhöhung erteilten. In dieser Weise wurden die am Anfang dieser Abhandlung ausgeführten Experimente bestätigt: die Kohlensäure stellt wirklich das Endprodukt des Ausbleichens von organischen Farbstoffen in Sauerstoff dar.

Gleichzeitig aber fiel es uns auf, daß die Ausfärbungen auf Baumwollsubstrat eine bedeutend größere Gewichtserhöhung des Barytapparates zeigten als diejenigen, die auf Ton gemacht wurden, auch in dem Fall, wenn die Quantität des aufgetragenen Farbstoffes ungefähr dieselbe war. In letzterem Falle konnte die Gewichtserhöhung in Milligramm (0,0021 g, 0,0019 g) ausgedrückt werden, wogegen bei Ausfärbungen auf Baumwollsubstrat die Gewichtserhöhung in Abhängigkeit vom Entfärbungsgrade von 0,0029 g bis 0,1526 g betrug, wobei in sechs Experimenten die Größe in Zentigramm ausgedrückt wurde und in zwei Fällen über ein Dezigramm betrug. Die Tatsache wurde klar, als wir die Röhren mit dem ungefärbten Baumwollgewebe öffneten. Der Gasinhalt dieser Röhren zeigte auch die Gegenwart von Kohlensäure. So z. B. ergab eine Röhre, welche 10,3717 g bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes reines Baumwollgewebe enthielt, nach viermonatiger Bestrahlung 0,0427 g Kohlensäure im Barytapparat, wobei der Stoff selbst 0,0437 g an Gewicht verlor<sup>1)</sup>. So wurde es klar, daß bei den Verhältnissen des Experiments die Cellulose selbst oxydiert und daß als gasförmiges Produkt ihrer Lichtoxydation ebenfalls Kohlensäure entsteht.

Danach wurden noch Experimente mit 7,055 g reinen Baumwollgewebes und mit 4,545 g Filtrierpapier angestellt, welche in zwei zugeschmolzenen Röhren in Sauerstoffatmosphäre dem Licht einer Quecksilberquarzlampe (7,5 Amp. und 120 Volt) ausgesetzt wurden<sup>2)</sup>. Nach einer Belichtungsdauer von dreißig Stunden mit einer Entfernung von der Lichtquelle von 40 cm wurden die Röhren geöffnet, wobei folgende Mengen Kohlensäure festgestellt wurden: für das Baumwollgewebe 0,0092 g, für das Filtrierpapier 0,0055 g.

In dieser Weise kann man das Entstehen von Kohlensäure aus Cellulose bei Bestrahlung der letzteren in Sauerstoffatmosphäre als festgestellt annehmen, und die Kohlensäure, die wir in den Experimenten des Ausbleichens von Baumwollausfärbungen beobachteten, hatte zweierlei Ursprung: ein Teil davon war das Resultat der Oxydation des Farbstoffkohlenstoffs, der andere, und wahrscheinlich größere, entstand bei der Oxydation der Cellulose. Was aber geschah mit dem Gewebe? Erstens verlor es in bedeutendem Grade seine mechanische Reißfestigkeit und eben der ungefärbte Stoff mehr als der gefärbte. Zweitens zeigten wie der ungefärbte Stoff so auch die genügend entfärbten Baumwollausfärbungen alle Reaktionen der Oxycellulose. Es ist interessant, festzustellen, welcher der beiden Prozesse — das

<sup>1)</sup> Das Trocknen des Gewebes bis zur Gewichtskonstanz bei 100° geschah vor und nach der Bestrahlung im Apparat von Prof. W. S. Schaposchnikow.

<sup>2)</sup> Die Quecksilberquarzlampe wurde uns im Staatlichen Röntgeninstitut zur Verfügung gestellt, und wir sprechen hiermit dem Direktor desselben, Prof. P. P. Lazareff, unseren Dank aus.

Entstehen der Oxycellulose oder der Kohlensäure aus Cellulose - dem anderen vorausgeht. Gewöhnlich faßt man bei dem Entstehen von Oxycellulose nur zwei Erscheinungen ins Auge: die Hydrolyse und die Oxydation mit Addierung von Sauerstoff. Wenn es auch in unserem Experimente der Oxydation der Cellulose unter der Einwirkung des Lichtes durch trockenen Sauerstoff richtig ist, so könnte man das Entstehen der Kohlensäure als Resultat des Zerfalls der zuerst entstandenen Oxycellulose ansehen. Es ist aber auch möglich, daß das Entstehen der Oxycellulose selbst (und nicht nur in unseren

Versuchen) das Resultat der Oxydation der Cellulose ist, welche auch mit Abspalten von Kohlenstoff in der Form von Kohlensäure vor sich geht.

Gleichzeitig mit der Cellulose wurden auch Röhren mit anderen Kohlenhydraten dem Lichte der Quarzlampe ausgesetzt. Nach einer Belichtungsdauer von dreißig Stunden wurden die Röhren geöffnet, welche 15,564 g Stärke und 22,002 g Zucker enthielten und auch eine Gewichtserhöhung des Barytapparates um 0,0019 g bzw. 0,0013 g zeigten.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

[A. 357.]

## Gibt es resinogene und resinophore Gruppen?

Von Dr. HANS WOLFF, Berlin.

(Eingeg. 7. Januar 1927.)

Herzog und Kreidl haben bei ihren ausgezeichneten Arbeiten über die Gewinnung kunstharzartiger Stoffe einen Begriff eingeführt, den der resinophoren Gruppe, also einer Gruppe, die für den Harzcharakter bestimmend ist. Eibner hat dann diesen Gedanken einmal als möglich vorausgesetzt -- eine logischere Benennung als resinogene Gruppe vorgeschlagen, da die Gruppen, die Herzog und Kreidl angeben, nicht in den Stoffen vorhanden sind, die bereits Harznatur aufweisen, sondern in den Verbindungen, aus denen die Harze erst gewonnen werden. Diese, also die Harze, enthalten dann resinophore Gruppen.

Durch meine Ausführungen soll weder der Bedeutung der Arbeiten von Herzog und Kreidl zu nahe getreten werden, noch auch der heuristische Wert des Begriffes „resinogene“ oder „resinophore“ Gruppe bestritten werden, aber es scheint vielleicht angebracht, zu untersuchen, ob es so etwas wie eine resinophore Gruppe überhaupt geben kann. Man kann zugeben, daß es gesprächsweise nützlich ist, einen Begriff zu bilden, von dem man annehmen darf, daß der Andere schon so ungefähr fühlt, was man meint, aber ein theoretisches Gebäude bedarf der genauen Definition der zu Grunde gelegten Begriffe.

Gibt es nun eine exakte Definition für den Begriff der resinophoren Gruppe? Gebildet wurde dieser Begriff als Analogon zur chromophoren Gruppe. Hier haben wir aber nicht eine bestimmte Eigenschaft, wie den der Farbe vor uns, sondern einen sehr unbestimmten Begriff „Harz“. Bisher ist noch jeder an der Definition dieses Begriffes gescheitert, der sich nicht auf die „eentlichen“ Harze, nämlich die Naturharze, beschränkte und bei diesen als „kennzeichnendes Merkmal“ chemische oder physikalische Eigenschaften nahm und nicht das wirklich Gemeinsame der Harze, ihre Entstehung als pflanzliche Stoffwechselprodukte, als Excrete. Genetische Momente und nicht Wesenseigenschaften sind das kennzeichnende Merkmal der Harze im eigentlichen Sinne, der Naturharze.

Sonst gibt es keine Möglichkeit der Definition. Chemisch nicht, denn die Harze umfassen die verschiedensten Arten von Verbindungen, wie Säuren, Ester, Alkohole, indifferente Stoffe (Resene) usw. Physikalisch nicht, denn auch hier finden wir die verschiedensten Eigenschaften: Wir haben Harze, die in den meisten Lösungsmitteln löslich sind, solche, die sich nur in wenigen Lösungsmitteln, und solche, die fast oder ganz unlöslich in den meisten Lösungsmitteln sind. Wir haben nahezu homogene Harze und sehr heterogene. Wir haben dauernd flüssige und weiche und feste Harze aller möglichen Härtegrade. Wir haben Harze, die bisher nur in ausschließlich amorpher Form bekannt sind, und solche, wie etwa gewisse Elemisorten, die zu einem recht

großen Teil aus kristallisierter Materie bestehen, solche die schmelzen und solche, die sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzen usw.

Bei den Kunstharzen liegen nun ganz ähnliche Verhältnisse vor, nur daß wir hier die Eigenschaft des Amorphseins als besonders wichtig, ja wohl ausschlaggebend betrachten. Oder würde man wohl eine kristallisierte Verbindung, die bei einer Kondensation in der Richtung der Herzog- und Kreidlschen Arbeiten entsteht, als Harz bezeichnen? Ich glaube, das wird niemand tun. Nun gibt es Harze, die man leicht in kristallisierten Zustand bringen kann und aus diesem wieder in den harzigen, z. B. Kolophonium, deren wesentlichen Bestandteil man als Abietinsäure leicht kristallisiert erhält, und die man, ohne Veränderung oder höchstens unwesentlicher Zersetzung wieder in harzige Form überführen kann.

Dieses Dilemma hat Eibner bereits erkannt und hat ihm Rechnung zu tragen versucht durch Einführung des Begriffes einer „pseudoresinophoren“ Gruppe. Damit ist aber zugestanden, daß es Stoffe gibt, die sowohl harzartig als nichtharzartig existieren, und daß die Harznatur nicht eine Wesenseigenschaft dieser Verbindungen ist.

Wir können die Harznatur eines Stoffes nicht definieren, weil wir nicht Positives, sondern Negatives unter der Bezeichnung Harz gefühlsmäßig zusammenfassen. Nicht Definition, sondern Mangel an Definierbarkeit drückt die Bezeichnung Harz aus, wenn wir von dem genetischen Standpunkt bei den Naturharzen absehen. Wir sagen ja auch, daß ein Stoff verharzt, wenn er aus einem wohl definierten in einen nicht recht definierbaren übergeht.

Wann nennen wir denn überhaupt einen Körper ein Harz? Wir können Glas in eine Form bringen oder Wasserglas, daß man es für ein Harz halten könnte, wäre es eben nicht anorganisch. Ein Harz ist also zunächst ein organischer Stoff. Das ist ein bißchen wenig zur Definition (die ich eben für unmöglich halte). Die Löslichkeit usw. kommt, wie wir sahen, nicht in Frage. Da man von einem entsprechenden Glas aber sagen würde, das sieht aus wie ein Harz, so kommen wir leicht dazu, daß es sich hier um äußere Erscheinungen handelt, und zwar werden wir von Harzen (bei Kunstprodukten) dann reden, wenn es sich um organische, nicht wesentlich wasserlösliche und amorphe Stoffe handelt. Es sei dahingestellt, ob alle Stoffe, die diese Eigenschaften aufweisen, nun auch von uns als Harz bezeichnet werden würden, aber diese drei Eigenschaften sind die Bedingungen, die immer erfüllt sein müssen, wenn wir von Harzen sprechen (hier eben nur von Kunstharzen).

Nun ist amorphe Gestalt (man verzeihe diesen Ausdruck) keine Eigenschaft, keine Wesenseigenschaft eines