

schichte jüngerer Zeitabschnitte zu pflegen²⁾). — Nur ein Name wird immer wieder erwähnt: Berthollet. Die Auseinandersetzung mit diesem großen Anreger durchzieht fast das ganze Werk Berthelots. Die Eigentümlichkeit der Esterbildungsreaktion wird an der Abweichung von Berthollets Anschauungen zuerst klargemacht. Aus den Diskussionen über das „Prinzip der maximalen Arbeit“, wo als einziger eigentlicher Vorgänger wieder Berthollet genannt ist, kann man die Parallele ableiten: So wie bei Berthollet die physikalische Entfernung eines Reaktionsteilnehmers (als Gas oder unlöslicher Niederschlag) den Ablauf der chemischen Umwandlungen bedingen soll, so bestimmt nach Berthelot die Entfernung der Wärme aus dem System das chemische Geschehen.

Wenn in dem gegebenen engen Rahmen auf so viele interessante Einzelheiten, originelle Versuchsanordnungen und Diskussionen ihrer Ergebnisse nicht eingegangen werden kann, so muß doch jenes allgemeinsten Gesetz, das er gefunden zu haben meinte, noch etwas näher betrachtet werden. Schon zu Beginn seiner thermochemischen Untersuchungen waren ihm die grundlegenden Prinzipien klar geworden: „Das sind diejenigen, die ich heute die drei Prinzipien der Thermochemie nenne, besonders das dritte, welches das eigentlich neueste war: ich meine das Prinzip der maximalen Arbeit“³⁾. Er formuliert es folgendermaßen: „Jede ohne Einwirkung einer fremden Energie vollzogene chemische Veränderung strebt nach der Herstellung des Körpers oder Systems von Körpern, welche

²⁾ Allerdings hat Berthelot auch eine ausführliche Studie über Lavoisier geschrieben.

³⁾ „Essai de Mécanique Chimique“, Paris 1879, I, Vorrede.

am meisten Wärme frei macht“⁴⁾). Dabei berücksichtigt er sehr wohl den energetischen Einfluß der Zustandsänderungen. Freilich muß er auch dann noch eine besondere „chemische Wärme“ annehmen. In seiner letzten ausführlichen Darstellung⁵⁾ sucht er sie dadurch zu isolieren und gedanklich zu beherrschen, daß er von der Betrachtung kondensierter Systeme am absoluten Nullpunkt ausgeht. Dort sind die Stoffe von aller „Wärme“ befreit und sie können im Verhalten gegeneinander eben nur die „chemische“ Wärme betätigen. Das war im Jahre 1897. In der vier Jahre vorher erschienenen ersten Auflage seiner „Theoretischen Chemie“⁶⁾ hatte Walther Nernst schon darauf hingewiesen, daß für $T = 0$ Berthelots Satz stimmen und daß dem Prinzip der maximalen Arbeit ein Naturgesetz versteckt zugrunde liegen müsse, „dessen weitere Klarstellung höchste Wichtigkeit besitzt“. Aus dieser weiteren Klarstellung gewann Nernst seinen dritten Hauptsatz.

So sieht man zugleich, daß jener große Irrtum eines großen Mannes würdig war: eines Mannes, der daneben doch auch die Begriffe exotherme und endotherme Reaktion eingeführt hat, der wenigstens subjektiv das Gesetz von der Unabhängigkeit der Reaktionswärme vom Wege zwischen Anfangs- und Endstadium neu auffand (nachdem es von anderer Seite schon entdeckt war), der durch viele Hunderte von thermochemischen Messungen seine neue experimentelle und gedankliche Methodik belegte, der durch diese und viele andre Arbeiten auf die zeitgenössische Chemie und weiter grundlegend und anregend einwirkte. [A. 113.]

⁴⁾ „Essai de Mécanique Chimique“ II, 421.

⁵⁾ „Thermochimie“, Paris 1897, I, 10. ⁶⁾ S. 537 ff.

Untersuchungen über das Zustandekommen von Färbungen.

Von KURT BRASS.

Chemisches Laboratorium des Deutschen Forschungsinstituts für Textilindustrie, Stuttgart-Reutlingen.

2. Mitteilung: Die Aufnahme einfacher aromatischer Stoffe durch Cellulose.

(Nach Versuchen von E. Steinheilb.)

(Eingeg. 18. April 1927.)

Die Arbeit knüpft an die 1. Mitteilung¹⁾ an, wonach das Zustandekommen der echten Färbungen auf Baumwolle der Küpensfarbstoffe der Indanthrenklasse bedingt ist durch die Bildung einer stabilen Zwischenstufe Cellulose-Küpensäure. Welcher Art diese Vereinigung aber sei, ist noch unaufgeklärt.

Man konnte an Molekülverbindungen denken, doch sind diese in der Mehrzahl recht unbeständig, wogegen die Systeme Cellulose-Küpensäuren sehr beständig sind. Auch liegen noch keine Beweise für stöchiometrische Gesetzmäßigkeiten bei dem Zustandekommen der Färbungen von Küpensfarbstoffen vor. Die Frage endlich, ob die Leukoverbindungen von der Cellulose nach dem Gesetz der Adsorption aufgenommen, d. h. also ihre Moleküle an der Oberfläche der Cellulosekristallite verdichtet werden, oder ob es sich hierbei um feste Lösungen handelt (Henry'sches Gesetz), kann nur auf Grund von systematischen Untersuchungen der sich einstellenden Gleichgewichte

entschieden werden²⁾. Gegen die Annahme der Adsorption spricht zunächst wiederum die große Stabilität der Leukofärbungen, die der Einwirkung heißer Seifenlösung und heißen Alkohols widerstehen (wobei im einzelnen generelle Unterschiede auftreten können). Echte Adsorption aber müßte reversibel sein und somit müßte es z. B. gelingen, die Küpensäure aus der Cellulosefaser wieder herauszuwaschen. Ähnliche Argumente lassen sich gegen die Auffassung des Vorgangs als Lösung anführen.

Der irreversible Verlauf der Aufnahme der Küpensäuren durch die Cellulosefaser könnte gedeutet werden nach den Erfahrungen der Kolloidchemie³⁾ aus denen hervorgeht, daß die irreversible Aufnahme eines gelösten Kolloids (hier die Küpensäure) durch ein Gel (hier die Cellulose) eine ganz allgemeine Erscheinung ist. Danach würde die Küpensäure von der Cellulosefaser mit Hilfe molekularer Anziehungskräfte irreversibel adsorbiert werden und diese irreversible Aggregation dadurch gefördert sein, daß Faser und Leukoverbindung eutgegengesetzte elektrische Ladung tragen. Diese Auffassung nähert sich bereits der chemischen Auffassung des Färbevorgangs, welche die Bildung unlöslicher Verbin-

¹⁾ K. Brass, Ztschr. angew. Chem. 38, 853 [1925]. Die Wichtigkeit des Fragenkomplexes hat eine Überprüfung des experimentellen Materials der 1. Mitt. als zweckmäßig erscheinen lassen. Die Wiederholung der Versuche erbrachte zwar die Bestätigung der wesentlichsten früheren Ergebnisse, sie zeigte aber weiter, daß bei dem Versuch der Einwirkung von Sauerstoff (S. 854 und 857) manche Fehlerquelle unterschätzt wurde. Dies wird gelegentlich berichtigt werden.

²⁾ Solche Untersuchungen sind im Gange.

³⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie 329, Leipzig [1920].

dungen aus Farbstoff (hier Kupensäure) und Faser, also zwischen Kupensäure und Cellulose eintretende chemische Reaktion, annimmt. Zahlreiche Erscheinungen⁴⁾ sprechen dafür, und zwar handelt es sich in all diesen Fällen um gewichtige Unterschiede zwischen den Eigenschaften der Färbungen und der dazu verwendeten Farbstoffe. So sehr man aber hierin Bestätigungen der chemischen Auffassung erblicken kann, so schwer fällt es, an eine chemische Reaktion zwischen dem Kohlenhydrat und der Kupensäure zu glauben. Hat aber eine solche tatsächlich stattgefunden, so wird man sich ohne Bedenken vorstellen können, daß der Gesamtorgang primär entweder von einer Lösung oder von einer Adsorption eingeleitet wird, worauf die nunmehr in nächste Nähe (der Oberflächen) der Cellulosekristalle gelangte Kupensäure sich mit der Cellulose chemisch bindet. Zieht man übrigens die Anschauung von F. Haber⁵⁾ über das Wesen der Adsorption in Betracht, so fällt der physikalische Vorgang der reinen Adsorption zusammen mit der chemischen Reaktion.

Da nun die Kupensäuren phenolischen Charakter besitzen, so konnte man hoffen, zur Aufklärung aller dieser Fragen dadurch beizutragen, daß man das Verhalten der Cellulose zu einfach gebauten Phenolen untersuchte. Der Anreiz dazu war um so größer, weil viele andere Farbstoffe und die Gerbstoffe gleichfalls phenolischen Charakter besitzen und weil bisher nur das den substantiven Azofarbstoffen verwandte Benzidin (und seine Abkömmlinge) in seinem Verhalten gegenüber der Cellulose untersucht worden ist⁶⁾.

Phenol selbst ist als Ausgangspunkt genommen worden. Es gelangten dann weiter Brenzatechin, Hydrochinon und Pyrogallol, sowie Toluhydrochinon zur Untersuchung. (Hydrochinon ist auch in seinem Verhalten zu Acetylcellulose geprüft worden.) Ebenso schien es von Interesse auch etwaige Beziehungen zwischen den entsprechenden Chinonen (Benzochinon, Toluchinon) und der Cellulose zu erforschen. Schließlich wurden auch Salicylsäure und Pikrinsäure in den Kreis der Untersuchungen aufgenommen.

Arbeitsmethodik.

Da die Versuche möglichst unter denjenigen Bedingungen stehen sollten, welche den Verhältnissen des praktischen Färbens annähernd entsprechen, so mußte in wässriger Lösung gearbeitet werden. Die Verwendung des Wassers als Lösungsmittels bringt allerdings den Nachteil mit sich, daß sie die Auswahl der in Betracht kommenden Phenole bedeutend einschränkt. Der Grad der Wasserlöslichkeit dieser Phenole ist aber ein vollkommen hinreichender für die zu besprechenden Versuche. Ihrer Löslichkeit nach lassen sich die angewandten Phenole in die Reihe Pyrogallol, Brenzatechin, Phenol, Hydrochinon, Toluhydrochinon, Pikrinsäure, Salicylsäure einteilen, worin Pyrogallol am leichtesten (44 T. in 100 T. Wasser), Salicylsäure am schwersten (0,2 T. in 100 T. Wasser) löslich sind. Viel geringer ist die Wasserlöslichkeit der Phenole der Naphthalin⁷⁾- und noch geringer jene der Phenole der Anthracenreihe. Obzw. gerade in diesen letzteren Modelle für die Leukoverbindungen sehr wichtiger Anthrachinonkupenfarbstoffe

⁴⁾ Lit. siehe in der 1. Mitt.

⁵⁾ Ztschr. Elektrochem. 20, 521 [1914].

⁶⁾ R. Möhlau, Ber. Dtsch. chem. Ges. 19, 2014 [1886]; J. Just, Chem.-Ztg. 1897, 139; L. Vignon, Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 1, 221 [1897]; A. G. Green u. R. Levy, ebenda 1, 378 [1897], 2, 28 [1898]; H. Rheinboldt, Ztschr. angew. Chem. 39, 563 [1926].

⁷⁾ Der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen a. Rh., die mir verschiedene Dioxy-naphthaline in entgegenkommender Weise überlassen hat, möchte ich hier den allerbesten Dank aussprechen.

vorliegen, so müßten sie wegen ihrer Wasserunlöslichkeit von der Untersuchung ausscheiden⁸⁾.

Möglicherweise wird in späteren Versuchen die Frage der Wasserlöslichkeit nicht mehr hinderlich sein, wenn es gelingen sollte, das Aceton als Lösungsmittel zu verwenden. Nach noch nicht beendigten Versuchen scheint nämlich Aceton weder von Baumwollcellulose noch von Viscose aufgenommen zu werden⁹⁾, und ein solches Verhalten ist natürlich Hauptbedingung für die Möglichkeit seiner Anwendung. Fraglich bliebe dann nur, inwieweit Versuche in Acetonlösung Rückschlüsse erlauben auf die in wässriger Lösung sich abspielenden Vorgänge.

Eine gewisse Einschränkung des Versuchsgebietes ist ferner dadurch gegeben, daß mehrwertige Phenole in wässriger Lösung meistens unbeständig sind. Immerhin konnte festgestellt werden, daß bei Einhaltung entsprechender Vorsichtsmaßregeln eine 0,6%ige wässrige Hydrochinonlösung (5,4 Millimol in 100 ccm) innerhalb 96 Stunden ihren Titer kaum ändert. Pyrogallol hält sich dagegen auch unter Beobachtung der peinlichsten Sorgfalt nicht gut, aber durch Zusatz eines Tropfens Säure wird die Haltbarkeit in genügender Weise verbessert.

Endlich ist bei der Auswahl der Phenole noch ein wichtiger Faktor in Betracht zu ziehen, der ihre analytische Bestimmung betrifft, denn hier fehlt es vielfach noch an stets zuverlässig arbeitenden Methoden. Die Bestimmungen von Phenolen, wie z. B. Brenzatechin und Pyrogallol, sind selbst innerhalb derselben Konzentrationen gewissen Schwankungen unterworfen.

Die Cellulose kam sowohl in Form von nativer Baumwollcellulose als auch in Form von umgefällter Cellulose zur Anwendung. Die angewandten Cellulosen¹⁰⁾ sind im nachfolgenden durch Aschegehalt und Kupferzahl¹¹⁾ charakterisiert.

	Aschegehalt	Kupferzahl
Gereinigte Baumwolle . .	0,04	0,08
Reine Baumwollcellulose . .	0,06	0,11
Merc. gebl. Baumwolle . .	0,13	0,45
Viscose	0,03	0,67
Kupferseide	0,03	0,32

Die Ausführung der Versuche im einzelnen findet man am Schluß. Dem Charakter der Reihenversuche entsprechend, wurde das betreffende Phenol in wässriger Lösung in verschiedenen Konzentrationen der Cellulose dargeboten. Man arbeitete in Konzentrationen von 0,5 bis über 8 Millimol in 100 ccm, was etwa 0,05 bis 0,95%igen Lösungen entspricht, ein Konzentrationsgebiet, welches durch den Grad der Wasserlöslichkeit der betreffenden Phenole, Phenolabkömmlinge und Chinone vorgezeichnet war. Es wurde durchweg bei Raumtemperatur gearbeitet, nachdem der geringe Einfluß einer Temperaturerhöhung auf 50° im Thermostaten zutage getreten war¹²⁾. Die Versuchsdauer betrug aus praktischen Gründen 24 Stunden; jedoch stellten sich die Gleichgewichte meistens schon nach 6 Stunden ein.

Wie schon erwähnt, mußte auf die Empfindlichkeit mehrwertiger Phenole in wässriger Lösung Rücksicht genommen werden. Um nun diese Fehlerquelle nach Möglichkeit auszuschalten, wurden neben jedem der zahlreichen Versuche mit Cellulose ein blinder Versuch oder Kontrollversuch ohne Cellulose, aber sonst unter genau denselben Bedingungen angesetzt, wodurch man in der Lage

⁸⁾ Über die ultramikroskopische Prüfung der wässrigen Lösungen der angewandten Phenole und Chinone und über ihre Oberflächenspannung siehe E. Steinhilber, Diss. Techn. Hochschule Stuttgart 1927.

⁹⁾ Von Blutkohle wird bekanntlich Aceton in Wasser adsorbiert. L. Michaelis u. P. Ronan, Biochem. Ztschr. 15, 196 [1908].

¹⁰⁾ Nähere Angaben über das angewandte Cellulosematerial und seine Reinigung siehe E. Steinhilber, Diss. loc. cit.

¹¹⁾ Bestimmung der Kupferzahl und des Aschegehaltes der verschiedenen Cellulosearten s. T. Dokkum, Leipz. Mon. 1925, 212 und C. G. Schwalbe, Chemie der Cellulose, Berlin 1911.

¹²⁾ Näheres in E. Steinhilber, Diss. loc. cit.

war, auch die geringfügigste Änderung des Titers der betreffenden Phenollösung innerhalb der Versuchsdauer berücksichtigen zu können. Man arbeitete bei den schwach oder kaum dissocierten Phenolen (Phenol und mehrwertige Phenole) durchweg in neutraler Lösung, wenn auch diese Bedingung nicht ganz den Verhältnissen des praktischen Färbens entspricht, das ja bei den Kupenfarbstoffen in stark alkalischer Lösung vor sich geht¹³⁾. Pyrogallol allerdings ist so empfindlich, daß in diesem Falle in schwachsaurer Lösung gearbeitet wurde, nachdem entsprechende Versuche mit Hydrochinon¹⁴⁾ ergeben hatten, daß die Anwesenheit von Wasserstoffionen auf den Verlauf seiner Aufnahme durch Cellulose von keinem nennenswerten Einfluß ist. Unter Anwendung bestimmter analytischer Methoden erfolgte jeweils die Ermittlung des Titers der betreffenden Lösung vor dem Einbringen der Cellulosefaser und am Ende des Versuchs. Die Zahl der so durchgeführten Titrationen war natürlich eine sehr beträchtliche, denn infolge der Unzuverlässigkeit mancher der angewandten Bestimmungsmethoden mußten die für die Ermittlung eines Kurvenpunktes nötigen Bestimmungen doppelt, aber auch dreifach ausgeführt werden.

Die Reversibilität aller Vorgänge wurde in üblicher Art¹⁵⁾ auf folgende Weise bewiesen: 5 g Viscose wurden in 100 ccm einer 0,2%igen wässrigen Lösung von Hydrochinon eingelegt und nach Einstellung des Gleichgewichts nach 24 Stunden der Titer der Hydrochinonlösung bestimmt: 10 ccm Hydrochinonlösung verbrauchten 5,8 ccm n/10 Jodlösung, was einer Aufnahme von 0,016 g Hydrochinon entspricht. Sodann wurden wieder 5 g Viscose in 50 ccm einer 0,4%igen Hydrochinonlösung eingelegt, nach 24 Stunden weitere 50 ccm Wasser zugesetzt und auch hier jetzt der Gehalt der Hydrochinonlösung festgestellt. Wieder verbrauchten 10 ccm Hydrochinonlösung 5,8 ccm n/10 Jodlösung, d. h., daß die im zweiten Fall aufgenommene Hydrochinonmenge die gleiche ist, wie im ersten Fall, nämlich 0,016 g.

Zur Darstellung der Ergebnisse dienen eine Reihe von Kurvenbildern. Aus dem reichen Zahlenmaterial, welches den Kurven zugrunde liegt, sind hier nur die zu den Viscosekurven gehörigen analytischen Daten in Tabellen zusammengestellt, alles übrige findet man in der schon erwähnten Dissertationarbeit.

In den Tabellen bedeutet:

- c die Anfangskonzentration in Millimol in 100 ccm;
- c-x die Gleichgewichts- oder Endkonzentration nach stattgefunder Aufnahme in Millimol in 100 ccm;
- x die von 5 g Cellulose aufgenommene Phenolmenge in Millimol;
- c₁ den Gehalt von 100 g Cellulose an Phenol in Millimol nach eingetretemem Gleichgewicht;
- Q den Teilungskoeffizienten, d. h., den Quotienten aus c₁ und c-x.

Aufnahme von Phenol, Brenzatechin und Pyrogallol durch Cellulose.

Phenol in wässriger Lösung wird sowohl von reiner Baumwolle als auch von Viscose aufgenommen. Die Adsorption des Phenols durch Blutkohle ist schon früher Gegenstand von Untersuchungen gewesen¹⁶⁾.

Betrachtet man Tabelle und Kurve (1) für Phenol-Viscose, so erkennt man, daß es sich um keine Adsorptionsvorgänge handelt, sondern um Lösungen. Die Aufnahmekurven lassen sich nicht durch die Adsorptionsgleichungen $x = k(c - x)^n$ wiedergeben.

¹³⁾ Versuche mit Phenolen in alkalischer Lösung in indifferenter Gasatmosphäre sind in Vorbereitung.

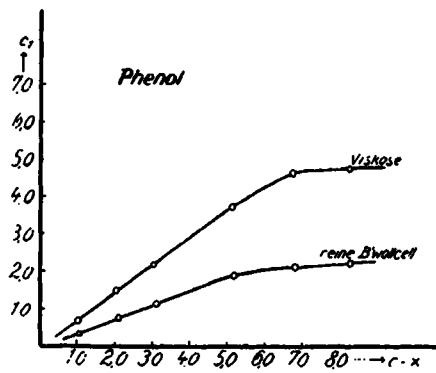
¹⁴⁾ Näheres in E. Steinheil, Diss. loc. cit.

¹⁵⁾ Z. B. W. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloid-Chemie III (Leipzig 1925), oder H. Freundlich, Ztschr. physikal. Chem. 57, 388 [1907].

¹⁶⁾ H. R. Kruy u. C. F. van Duin, Kolloidchem. Beih. 5, 269 [1914]; Kolloid-Ztschr. 17, 123 [1915]; B. Gustafson, Ztschr. Elektrochem. 21, 459 [1915].

1. Phenol-Viscose.

c	x	c-x	c ₁	Q = c ₁ : (c-x) Mittel = 0,69
1,06	0,034	1,026	0,68	0,66
2,12	0,0734	2,0466	1,468	0,71
3,18	0,106	3,074	2,12	0,68
5,31	0,191	5,119	3,82	0,74
6,91	0,234	6,676	4,08	0,70
8,48	0,234	8,246	4,08	0,57



Kurve 1.

Innerhalb des Konzentrationsintervales 1 bis 5 Millimol in 100 ccm sehen wir in beiden Fällen einen gradlinigen Verlauf der Kurve, d. h., daß dort unabhängig von der Konzentration stets die gleiche prozentuale Menge des gelösten Phenols aufgenommen wird. Dies bestätigt auch der Teilungskoeffizient, der in diesen Konzentrationen eine gute Konstanz aufweist. Aus Lösungen, die mehr wie 7 Millimol in 100 ccm enthalten, nimmt aber die Cellulose nicht weiter steigende, sondern nunmehr konstant bleibende Mengen von Phenol auf, die Aufnahmekurve verläuft parallel zur Abszisse und mit einem Gehalt von etwa 2 Millimol auf 100 g (0,2% Phenol der angewandten Cellulosemenge) ist die reine Baumwollecellulose, mit einem Gehalt von 4,7 Millimol auf 100 g (0,44%) ist die Viscose unter den angewandten Versuchsbedingungen mit Phenol gesättigt. („Sättigungswert“).

Vergleicht man die von Cellulose gelösten Phenolmengen mit den an Blutkohle adsorbierten, so ergibt sich, daß die Blutkohle etwa 270 mal mehr Phenol aufzunehmen vermag, als die Viscose von ihm auflöst. Die Mengen in Millimol auf 1 g Adsorbens (Kohle bzw. Viscose) betragen bei einer Endkonzentration c-x = 0,01 Mol i. L.

$$\begin{array}{ll} \text{für Blutkohle} & 1,86^{17)} \\ \text{für Viscose} & 0,0068. \end{array}$$

Die bedeutend stärkere Aufnahme von Phenol durch Viscose als wie durch Baumwollecellulose, die schon die Kurven deutlich erkennen lassen, kommt auch in den Teilungskoeffizienten zum Ausdruck: Soweit die Gleichgewichte dem Henry'schen Gesetz folgen, betragen die Teilungskoeffizienten durchschnittlich 0,34 bzw. 0,69, Viscose vermag also etwa doppelt soviel Phenol zu lösen wie Baumwolle.

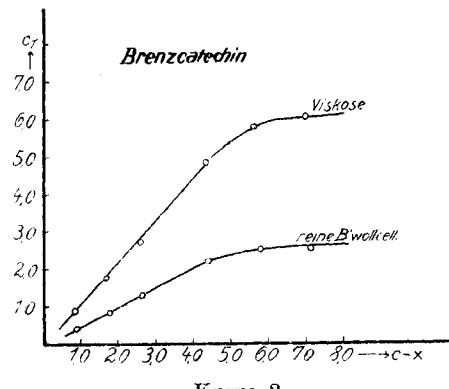
Brenzatechin und Pyrogallol werden wohl in derselben Art aber in größerer Menge von der Cellulose aufgenommen werden. Dies ist dargestellt in den Tabellen 2 und 3 und in den Kurven 2 und 3.

¹⁷⁾ Kapillarchemie loc. cit. S. 267.

2. Brenzcatechin-Viscose.

c	x	c-x	c ₁	$Q = c_1 : (c-x)$ Mittel = 1,06
0,91	0,0445	0,8655	0,890	1,03
1,82	0,091	1,729	1,82	1,05
2,73	0,136	2,594	2,72	1,05
4,55	0,245	4,305	4,90	1,14
5,91	0,290	5,620	5,80	1,03
7,28	0,300	6,980	6,00	0,86

Der gradlinige Verlauf der Aufnahmekurve umfaßt für die beiden mehrwertigen Phenole das Konzentrationsgebiet von 1 bis 6 Millimol in 100 ccm; von da an ver-



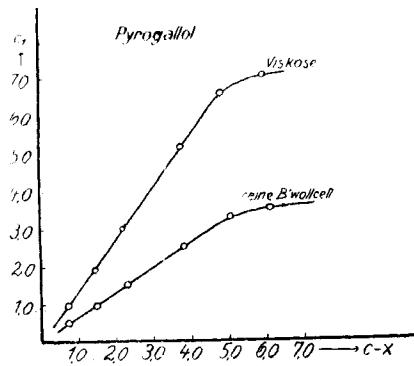
Kurve 2.

läuft die Kurve auch hier parallel zur Abszisse. Mit einem Gehalt von 2,5 Millimol in 100 g (0,28%) ist die reine Baumwollcellulose, mit rund 6 Millimol in 100 g (0,66%) ist die Viscose an Brenzcatechin gesättigt und

3. Pyrogallol-Viscose.

c	x	c-x	c ₁	$Q = c_1 : (c-x)$ Mittel = 1,35
0,79	0,050	0,740	1,00	1,35
1,58	0,095	1,485	1,90	1,28
2,37	0,150	2,220	3,00	1,35
3,95	0,261	3,689	5,22	1,41
5,16	0,333	4,827	6,66	1,38
6,32	0,350	5,970	7,00	1,17

die Teilungskoeffizienten betragen 0,45 bzw. 1,06. Damit ist eine Steigerung der Aufnahme von Brenzcatechin gegenüber Phenol festgestellt. Eine aber-

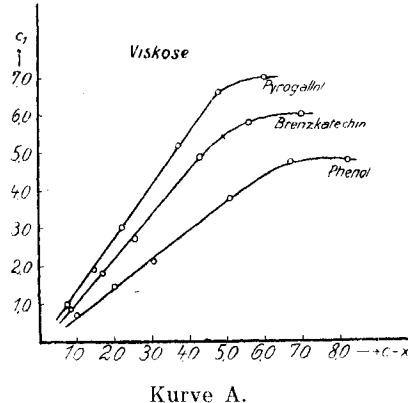


Kurve 3.

malige Steigerung ergeben die Zahlen für Pyrogallol, welches bis zu 3,5 Millimol (0,4%) von reiner Baumwollcellulose und bis zu 7 Millimol (0,8%) von Viscose

aufgenommen wird, während die Teilungskoeffizienten 0,64 und 1,35 betragen.

Die gesteigerte Aufnahme der drei Stoffe Phenol, Brenzcatechin und Pyrogallol durch die Cellulose, die für umgefällte Cellulose (Viscose) in dem Kurvenbild A vergleichsweise dar-



Kurve A.

gestellt wurde, kommt am besten zum Ausdruck, wenn man wieder die bei einer Endkonzentration von 0,01 Mol i. L. von der Viscose aufgenommenen Mengen in Millimol pro g Viscose berechnet. Sie betragen für:

Phenol	0,0068
Brenzcatechin (bzw. Hydrochinon)	0,0110
Pyrogallol	0,0135

Die Steigerung scheint in der Anhäufung von Hydroxylgruppen im Benzolkern begründet zu sein. Bemerkenswert ist, daß diese Steigerung der Aufnahme durch Cellulose parallel läuft mit der Steigerung der Löslichkeit der drei Phenole in Wasser: das Pyrogallol, das von den drei Phenolen in Wasser am leichtesten löslich ist, wird aus Wasser von Cellulose am stärksten aufgenommen. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei der Adsorption insofern, als Stoffe, die in einem Lösungsmittel leicht löslich sind, in ihm von den Adsorbentien nur wenig adsorbiert werden.

Daß alle drei Phenole von Viscose ungefähr doppelt so stark aufgenommen werden als von nativer Cellulose würde nicht wundernehmen, wenn es sich um Adsorptionsvorgänge handelte, bei denen die Oberflächenbeschaffenheit der Adsorbentien eine so große Rolle spielt. So aber muß man allerdings schließen, daß auch das Lösevermögen der Cellulose gesteigert wird durch die Änderung ihres micellaren Baues und die Aufhebung der parallelen Orientierung ihrer Krystallite, wie wir sie in umgefällter Cellulose annehmen.

Im Hinblick auf die Vorgänge, die sich bei dem sogenannten Beizen der Baumwolle abspielen und die in einer Behandlung der Baumwolle in den wäßrigen Lösungen von Gerbstoffen (Tannin usw.) bestehen, erweckt die Aufnahme von dem den Gerbstoffen so nahe verwandten Pyrogallol durch Baumwollcellulose ein gewisses Interesse. In dieser Richtung hin auch die den Gerbstoffen noch näher verwandte Gallussäure zu prüfen, war zwar beabsichtigt, scheiterte aber bisher an den Schwierigkeiten, die sich der analytischen Bestimmung dieser Säure in den Weg stellen.

Aufnahme von Hydrochinon und Toluhydrochinon durch Cellulose.

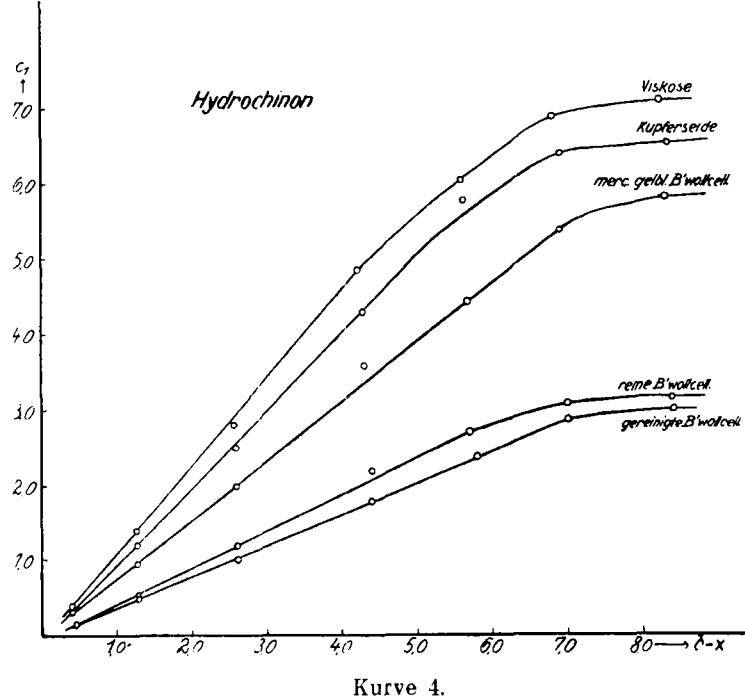
Das Verhalten von Hydrochinon wurde besonders eingehend und unter Heranziehung aller oben genannten Arten von nativer wie von umgefällter Cellulose geprüft. Liegt doch im Hydrochinon ein den Leukoverbindungen von Kupenfarbstoffen besonders nahestehendes Modell vor.

Die das Hydrochinon betreffenden Versuche sind aus der Tabelle 4 und dem Kurvenbild 4 zu ersehen. Es deuten die Kurven sowie das Zahlenmaterial der Tabelle auf eine Art der Aufnahme des Hydrochinons, welche sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht der Aufnahme von Phenol, Brenzcatechin und Pyrogallol durch Cellulose¹⁸⁾ gleich ist. Wir haben auch hier wieder Auflösungsvorgänge vor uns. Die Teilungskoeffizienten sind zwar gewissen Schwankungen unterworfen, die sicherlich in den Empfindlichkeiten der analytischen Methoden begründet sind, im Großen und Ganzen aber kann man von einer befriedigenden Konstanz der Teilungskoeffizienten sprechen.

4. Hydrochinon-Viscose.

c	x	c-x	c ₁	$Q = c_1 : (c-x)$ Mittel = 1,02
0,45	0,0182	0,4318	0,364	0,84
1,35	0,071	1,279	1,42	1,10
2,70	0,142	2,558	2,84	1,10
4,50	0,245	4,255	4,90	1,15
5,90	0,303	5,597	6,06	1,08
7,20	0,345	6,855	6,90	1,00
8,60	0,355	8,245	7,10	0,86

Das untersuchte Konzentrationsintervall umfaßt 0,5 bis 8,6 Millimol in 100 ccm (0,05 bis 0,95%ige Hydrochinonlösungen). Die Verflachung der Kurven beginnt etwa in demselben Konzentrationsgebiet wie bei den oben



untersuchten Phenolen, nämlich von etwa 7 Millimol in 100 ccm ab. Aus wäßrigen Lösungen von stärkerer als dieser Hydrochinonkonzentration wird also nicht mehr Hydrochinon aufgenommen, und zwar findet man, daß gereinigte Baumwolle mit 3 Millimol (0,32%

¹⁸⁾ Aus absolut ätherischer Lösung wird Hydrochinon von der Cellulose nicht aufgenommen, erst auf Zusatz einer kleinen Menge von Wasser tritt Aufnahme des Hydrochinons ein. Vgl. hierzu K. H. Meyer, C. Schuster u. W. Bülow, Textilberichte 6, 738 [1925], welche feststellten, daß Acetatseide Nitranilin aus seiner Lösung in Tetralin nicht aufnimmt, und daß die Aufnahme erst bei Wasserzusatz eintritt.

Hydrochinon der angewandten Cellulosemenge), Viscose dagegen mit 7,1 Millimol (0,76%) Hydrochinon pro 100 g gesättigt ist, während reine Baumwollcellulose (3,1 Millimol = 0,34%), mercerisierte gebleichte Baumwolle (5,8 Millimol = 0,61%) und Kupferseide (6,48 Millimol = 0,70%) zwischen diesen Grenzen liegende Sättigungswerte ergaben. Dieses stetige Anwachsen der aufgenommenen Hydrochinonmenge bei Anwendung der fünf genannten Cellulosearten, wie es auch das Kurvenbild 4 sehr anschaulich zeigt, kommt in den Werten der mittleren Teilungskoeffizienten natürlich ebenfalls zum Ausdruck; diese betragen 0,39; 0,43; 0,76; 0,92 und 1,02.

Beim Vergleich von Hydrochinon mit Brenzcatechin¹⁹⁾ stellt man in dem gleichen Konzentrationsgebiet fest, daß beide Diphenole gleich aufgenommen werden. Bei Anwendung von reiner Baumwollcellulose betragen die mittleren Teilungskoeffizienten für Brenzcatechin 0,45 und für Hydrochinon 0,43 und in höheren Konzentrationen ist die reine Baumwollcellulose mit 2,5 Millimol = 0,28% Brenzcatechin, bzw. mit 3,1 Millimol = 0,34% Hydrochinon gesättigt. Bei Anwendung von Viscose ergibt sich ebenfalls die Gleichheit der Aufnahme: die mittleren Teilungskoeffizienten betragen dort für Brenzcatechin 1,06, für Hydrochinon 1,02 und die Sättigungswerte in höheren Konzentrationen sind 6 Millimol = 0,66% Brenzcatechin und 7,1 Millimol = 0,76% Hydrochinon.

Ob die Einführung von Methylgruppen einen Einfluß auf die Aufnahme des entstehenden substituierten Hydrochinons durch Cellulose ausübe, konnte mit Toluhydrochinon geprüft werden. Es ist hierbei an einen ähnlichen positiven Einfluß gedacht, wie er sich nach H. Freundlich²⁰⁾ in der Adsorption der Fettsäuren aus wäßriger Lösung durch Tierkohle bei steigendem Molekulargewicht kundgibt und als Bestätigung der Traubé'schen Regel aufzufassen ist. Die Versuchsergebnisse findet man in der Tabelle 6.

6. Toluhydrochinon-Viscose.

c	x	c-x	c ₁	$Q = c_1 : (c-x)$ Mittel = 0,98
0,403	0,0178	0,3852	0,356	0,92
1,209	0,0564	1,1526	1,128	0,97
2,418	0,109	2,309	2,180	0,95
4,03	0,193	3,837	3,86	1,00
5,24	0,266	4,974	5,320	1,07
6,45	0,275	6,175	5,50	0,89

Von einer gesteigerten Aufnahme des Toluhydrochinons kann keine Rede sein. Bei reiner Baumwollcellulose beträgt der mittlere Teilungskoeffizient 0,44 (Hydrochinon 0,43), bei Viscose beträgt er 0,98 (Hydrochinon 1,02). Auch die Sättigungswerte sind für das Toluhydrochinon nicht viel verschieden von den für das Hydrochinon geltenden Werten. Wiederum scheint es also, als ob nur die Hydroxylgruppen dieser Phenole Einfluß auf ihre Lösbarkeit durch Cellulose ausüben würden.

Deshalb ist auch der Gedanke naheliegend, diesen Einfluß der Hydroxylgruppen einer weiteren Prüfung zu unterziehen und zu untersuchen, ob die Acylverbindungen bzw. Phenoläther gleichfalls von Cellulose aufgenommen würden. Leider mußte von diesen Versuchen Abstand genommen werden, da so-

¹⁹⁾ Resorcin konnte mangels einer brauchbaren Bestimmungsmethode nicht einbezogen werden.

²⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. 57, 385 [1907]; 73, 385 [1910].

wohl Mono- und Diacetyl-Hydrochinon, als auch der Mono- und der Diäthyläther des Hydrochinons in Wasser nicht genügend gut löslich sind²¹⁾ und weil auch die analytische Bestimmung dieser Hydrochinonabkömmlinge auf erhebliche Schwierigkeiten stößt.

Aufnahme von Hydrochinon durch Acetylcellulose.

Da die Cellulose selbst auch Hydroxylgruppen enthält, so schien es von Interesse, auch deren etwaigen Einfluß kennen zu lernen. Zu diesem Zweck wurde die Aufnahme von Hydrochinon durch Acetatseide studiert. K. H. Meyer, C. Schuster und W. Bülow²²⁾ haben gezeigt, daß die Acetatseide o-Nitroanilin aufzulösen vermag. Dieses Verhalten wurde mit ihrer Esternatur in Zusammenhang gebracht und fand eine weitere Bestätigung dadurch, daß die Salpetersäureester der Cellulose ebenfalls im Stande sind, o-Nitroanilin und auch Benzamid aufzulösen. Demnach war zu erwarten, daß die Acetatseide auch Hydrochinon aufnehmen würde. Diese Erwartung hat sich bestätigt: Acetatseide vermag Hydrochinon aufzulösen. Bei diesem Vorgang handelt es sich aber nicht um eine Auflösung im Sinne des Henry-

ester der Cellulose beobachtet worden und hat dort ihre Erklärung in der bekannten Tatsache gefunden, daß Benzamid im Wasser teilweise assoziiert ist. Eine solche Erklärung kann aber für das Hydrochinon nicht herangezogen werden, weil seine Molekulargröße in der hier verwendeten hochstkonzentrierten Lösung (10 Millimol in 100 ccm) die einfach ist^{22a)}.

Verhalten von Chinonen zur Cellulose.

Zu einem beachtenswerten Ergebnis gelangte man bei der Untersuchung des Verhaltens von Benzochinon und von Toluchinon gegenüber Cellulose. Von den beiden Chinonen ist festgestellt worden, daß sie von Cellulose nicht aufgenommen werden²³⁾. Die Versuche wurden in genau der gleichen Weise ausgeführt, wie alle anderen. Das Konzentrationsgebiet (4–4,5 Millimol in 100 ccm) war durch die Schwerlöslichkeit der beiden Chinone gegeben. Wir stehen also vor der merkwürdigen Erscheinung, daß Cellulose eine Reihe von Hydroxylabkömmlingen des Benzols wie ein flüssiges organisches Lösungsmittel aufzunehmen vermag, daß diese Aufnahme eine um so stärkere wird, je mehr Hydroxylgruppen vorhanden sind, daß in den Kern eingeführte Alkyle an dieser Lösbarkeit der Phenole in Cellulose nichts ändern, daß jedoch diese Eigenschaft mit einem Schlag vernichtet wird, wenn wir diese Hydroxylverbindungen zu Chinonen oxydieren. Deshalb muß in verstärktem Maße die Annahme als berechtigt erscheinen, daß die Löslichkeit in Cellulose begünstigt wird durch die Anwesenheit der Hydroxylgruppen, aber auch durch einen ganz bestimmten („benzoiden“) Aufbau des Moleküls. Damit ist behauptet, daß die chemische Konstitution eines Stoffes maßgebend ist dafür, ob er aus seiner wäßrigen Lösung von Cellulose aufgenommen wird oder nicht. Ob dieser Satz allgemein Gültigkeit hat, läßt sich noch nicht mit Bestimmtheit sagen, da vielleicht die Zahl der bisher ausgeführten Versuche noch nicht hinreicht, um diesen allgemeinen Schluß zu ziehen²⁴⁾.

Anhang: Adsorption von Pikrinsäure und Salicylsäure an Cellulose²⁵⁾.

Pikrinsäure war schon mehrfach der Gegenstand der Untersuchung von Adsorptionserscheinungen. In diesen Untersuchungen kam jedoch nur einmal die Baumwollcellulose als Adsorbens zur Anwendung, und zwar in einer Untersuchung von C. G. Schmidt²⁶⁾, der Pikrinsäure aus ihrer wäßrigen Lösung von chemisch reiner Cellulose aufnehmen ließ. Die Verteilung der Pikrinsäure ergab hierbei keinen konstanten Teilungskoeffizienten. Das angeführte Zahlenmaterial erlaubt leider nicht, die Schmidt'schen Ergebnisse mit den in dieser Arbeit ermittelten Ergebnissen zu vergleichen. Zwar hat G. v. Georgievics²⁷⁾ die Wahl der Pikrinsäure zum Färben der Cellulose als nicht glücklich bezeichnet, weil sie so gut wie gar keine Affinität zur Cellulose hätte. Jedoch wird man dem nicht beipflichten können, weil es sich um Modellversuche handelt. Überdies besitzt die Pikrinsäure tatsächlich eine „Affinität“ zur Cellulose, wie Tabelle und Kurven zeigen. Die

^{22a)} Molekulargewichtsbestimmungen von Hydrochinon in wäßriger Lösung haben dies ergeben.

²³⁾ Acetylcellulose vermag sowohl Benzochinon als auch Toluchinon zu lösen.

²⁴⁾ Beachte die jüngst erschienene Arbeit von A. Frumkin, A. Donde u. R. Kulwarskaia, Ztschr. physikal. Chem. 123, 321 [1926].

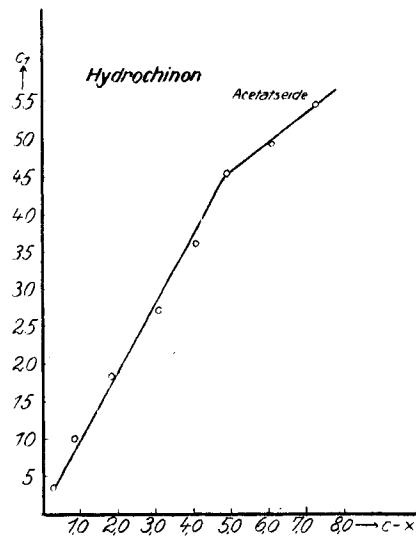
²⁵⁾ Über die ultramikroskopische Prüfung der wäßrigen Lösungen der Pikrinsäure und der Salicylsäure siehe E. Steinheil, Diss. loc. cit.

²⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. 15, 60 [1894].

²⁷⁾ Monatsh. Chem. 15, 715 [1894].

7. Hydrochinon-Acetatseide.				
c	x	c-x	c ₁	Q = c ₁ : (c - x)
0,45	0,181	0,269	3,62	13,4
1,35	0,50	0,850	10,0	11,7
2,70	0,91	1,79	18,20	10,1
4,50	1,36	3,14	27,20	8,9
5,90	1,81	4,09	36,20	8,8
7,20	2,27	4,93	45,40	9,2
8,60	2,45	6,15	49,00	7,9
10,0	2,72	7,28	54,40	7,4

schen Gesetzes. Das beweisen Tabelle 7 und Kurve 7. Man sieht, daß die Kurve zwar einen geradlinigen Verlauf nimmt wie er für eine normale Lösungsverteilung charakteristisch ist, daß aber der Teilungskoeffi-



Kurve 7.

zient Q nicht konstant ist, sondern mit zunehmender Konzentration kontinuierlich fällt (abgesehen von geringfügigen Abweichungen). Dieselbe Erscheinung ist bei der Aufnahme von Benzamid durch den Salpetersäure-

²¹⁾ Beilstein, 4. Aufl., 6. Band.

²²⁾ Textilberichte 6, 737 [1925] und 7, 29 u. 605 [1926]; siehe auch Naturwiss. 15, 129 [1927].

von der Cellulose aufgenommene Menge der Pikrinsäure ist gering; Blutkohle nimmt unter denselben Verhältnissen etwa 36mal mehr auf.

Ferner haben J. R. Appleyard u. J. Walker²⁸⁾ die Pikrinsäure aus ihrer wässrigen Lösung von natürlicher Seide aufnehmen lassen, alle übrigen Versuche aber, in denen Pikrinsäure eine Rolle als Adsorptiv spielt, bedienen sich der Blutkohle als Adsorbens; Lösungsmittel sind Wasser, Alkohol und Benzol. Hierher gehören die umfangreiche Arbeit von H. Freundlich²⁹⁾ über die Adsorption in Lösungen und eine Arbeit von B. Gustafson³⁰⁾. Endlich sei noch hingewiesen auf die interessanten Versuche von W. A. Patrick³¹⁾, in denen ein selteneres Adsorbens, nämlich Quecksilber, verwendet wird. Die oben zitierten Untersuchungen beziehen sich auch auf solche Fälle, in denen die Salicylsäure als Adsorptiv und Blutkohle bzw. Quecksilber als Adsorbens verwendet werden.

Entsprechend dem Verhalten von Salicylsäure und Pikrinsäure in allen den angeführten Untersuchungen ist nun hier festgestellt worden, daß auch native und umgefallte Cellulose diese beiden Phenolabkömmlinge aus wässriger Lösung adsorbiert. Für die Aufnahme gilt die Adsorptionsgleichung: $x = k(c-x)^n$.

8. Pikrinsäure - Viscose.

c	x	c-x	c ₁	log x	log c-x	beob.	ber.
0,436	0,122	0,314	2,44	1,08	1,49	0,122	0,123
0,872	0,166	0,706	3,32	1,22	1,84	0,166	0,161
1,308	0,200	1,108	4,00	1,30	2,04	0,200	0,187
2,180	0,218	1,962	4,36	1,33	2,29	0,218	0,226
2,83	0,227	2,603	4,54	1,35	2,41	0,226	0,248
3,488	0,218	3,270	4,36	1,33	2,51	0,218	0,267

$$\log k \approx 0,60 \quad n \approx 0,33$$

9. Salicylsäure - Viscose.

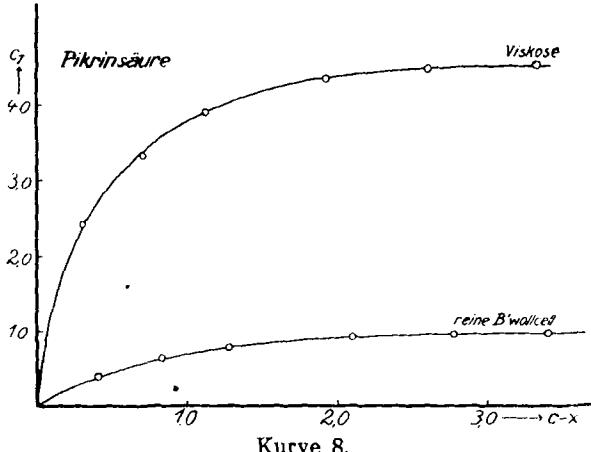
c	x	c-x	c ₁	log x	log c-x	beob.	ber.
0,362	0,101	0,261	2,02	1,0	1,41	0,101	0,100
0,724	0,160	0,564	3,20	1,20	1,75	0,160	0,153
1,086	0,188	0,898	3,76	1,27	1,95	0,188	0,195
1,448	0,200	1,248	4,00	1,30	2,09	0,200	0,230

$$\log k \approx 0,25 \quad n \approx 0,535$$

Wenn man die Kurvenbilder 8 und 9 betrachtet, so sieht man weiterhin, daß unter den gleichen Bedingungen aus Lösungen gleicher molarer Konzentration (jedenfalls bis zu einer Konzentration von 2 Millimol in 100 ccm) eine vollkommen gleich geartete Adsorption von Salicylsäure und Pikrinsäure durch Viscose erfolgt: die beiden Adsorptionskurven fallen in diesem Konzentrationsgebiet zusammen. Für die Pikrinsäure wurde die Adsorption bis zu einer Konzentration von 3,5 Millimol in 100 ccm verfolgt, für die Salicylsäure mußte infolge ihrer geringeren Löslichkeit in Wasser auf eine so weite Verfolgung des Verlaufes verzichtet werden.

Wie groß bei Adsorptionsvorgängen die Rolle der Oberflächenbeschaffenheit der adsorbierenden Stoffe ist, zeigt sich schon recht deutlich aus der verschiedenen Lagerung der Kurven von Viscose

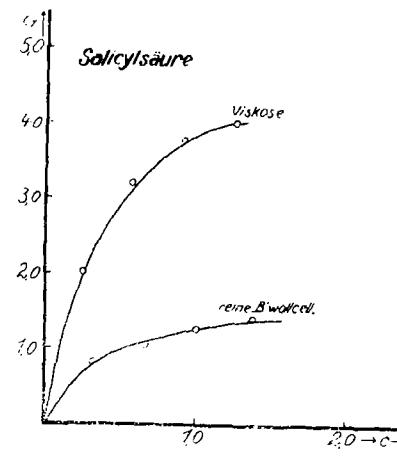
einerseits und von Baumwollellulose andererseits im Koordinatensystem. Aus dem Zahlenmaterial der dazugehörigen Tabellen findet man dann, daß Viscose von Salicylsäure das 2,5- bis 3fache und von Pikrinsäure das



Kurve 8.

4- bis 6fache jener Mengen aufnimmt, die unter den gleichen Bedingungen von reiner Baumwollellulose aufgenommen werden.

Die Mengen Salicylsäure und Pikrinsäure, welche die Cellulose aufnimmt, sind klein, wenn man sie vergleicht mit denjenigen Mengen, welche von Blut-



Kurve 9.

kohle adsorbiert werden. Letztere betragen bei einer Endkonzentration ≈ 0,01 Mol i. L. in Millimol auf 1 g Adsorbens (Kohle bzw. Viscose),

bei Salicylsäure 3,04³²⁾ für Kohle, 0,0375 für Viscose;
bei Pikrinsäure 1,31³²⁾ für Kohle, 0,039 für Viscose;

dennach nimmt Blutkohle etwa 80mal mehr Salicylsäure und etwa 33mal mehr Pikrinsäure auf als Viscose. Für die Verhältnisse aber, für die die Versuche mit Salicylsäure und Pikrinsäure als Modellversuche angesehen werden, nämlich für die beim Färben und Beizeen der Cellulosefaser sich abspielenden Vorgänge, sind die ermittelten Werte durchaus nicht als gering anzusehen. Denn die oben für Viscose angegebenen Zahlen bedeuten in der in der Technologie der Textilveredlung üblichen Ausdrucksweise, daß die Viscose 0,517% ihres Eigengewichts an Salicylsäure bzw. 0,893% an Pikrinsäure aufgenommen hat. Die aufgenommenen Maximalmengen, welche in diesen Adsorptionsversuchen noch festgestellt wurden, betragen für Salicylsäure 0,552% und für Pikrinsäure 0,998%. Diese Zahlen sind von der in der Technik üblichen Größenordnung.

²⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 69, 1334 [1896].

²⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 57, 385 [1907].

³⁰⁾ Ztschr. Elektrochem. 21, 459 [1915].

³¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 86, 545 [1914].

³²⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie 267, Leipzig 1922.

Beschreibung der Versuche^{33).}

Sämtliche Versuche wurden ausgeführt in braunen Stöpselflaschen von 250 ccm Inhalt. Vor dem Gebrauch wurden die Flaschen gründlich mit konzentrierter Schwefelsäure, destilliertem Wasser, Äther und Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Alsdann wurden je 5 g der lufttrocken gewogenen Cellulosefaser und 100 ccm der entsprechenden Lösung in die Flaschen gegeben. Zur Herstellung der Lösungen wurde reinstes ausgekochtes destilliertes Wasser verwendet. Der Gehalt der Lösungen wurde vor Beginn der Versuchsreihe bestimmt.

Da bei den Anfangsversuchen, bei denen man weiße Glasflaschen geringerer Qualität benutzte, die Beobachtung gemacht wurde, daß unter Umständen eine Veränderung der Lösung eintrat, und um auch sonstige durch äußere Verhältnisse bedingte Veränderungen der Lösungen feststellen zu können, wurden Kontroll-Lösungen benutzt. Von einer Lösung von bestimmtem Gehalt wurden 100 ccm in die Flasche gefüllt, in der sich die Cellulosefaser befand und 100 ccm in eine leere Flasche. Beide Flaschen blieben nebeneinander stehen. Die Flasche mit der Cellulose wurde von Zeit zu Zeit vorsichtig umgeschüttelt. Ferner hat man darauf zu achten, daß das in den Flaschen verdunstende Wasser, das sich an den Wandungen niederschlägt, während der Dauer der Versuche und vor Entnahme des zur Titration bestimmten aliquoten Teils der Lösung sorgfältig heruntergespült wird. Nach 24 Stunden wird aus beiden Flaschen die gleiche Menge herauspipettiert und der Titer der Lösungen bestimmt.

Zu den Versuchen mit Benzochinon und Toluchinon ist zu bemerken, daß diese beiden Chinone in Wasser schwer löslich sind. Da aber andererseits die bei den früheren Versuchen gegebenen Konzentrationen beibehalten werden sollten, so war es nötig, die größtmögliche Menge Chinon in Lösung zu bringen. Dies wurde dadurch erreicht, daß die Lösung in Gegenwart eines Überschusses an Chinon einige Zeit auf 40 bis 50° erwärmt wurde. Nach dem Erkalten filtrierte man das ungelöste und zum Teil wieder auskristallisierte Chinon ab. Darauf wurde der Gehalt der Lösung bestimmt.

Bei Einhaltung der oben beschriebenen Bedingungen ist ein sicheres und zuverlässiges Arbeiten mit den bei den Versuchen angewandten empfindlichen Substanzen gewährleistet. Es sei auch noch darauf hingewiesen, daß bei allen hier zur Anwendung gekommenen analytischen Methoden ein rasches und peinlichst genaues Arbeiten erforderlich ist.

³³⁾ Die analytischen Bestimmungen erfolgten nach folgenden Methoden: Phenol nach W. J. Koppeschaar, Ztschr. analyt. Chem. 15, 242 [1876], bzw. R. Weinland, Praktikum für Maßanalyse, 1911. — Brenzcatechin und Pyrogallol nach W. M. Gardner u. H. H. Hodgson, Journ. chem. Soc. London 95, 1824 [1909]. — Hydrochinon und Toluhydrochinon nach E. Orlow, Chem. Ztbl. 1907 I, 1194. — Benzochinon und Toluchinon nach J. Rzymowsky, Chem. Ztbl. 1925 II, 2221. — Salicylsäure und Pikrinsäure wurden mit n/10-Natronlauge (Phenolphthalein) titriert.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Phenol, Brenzcatechin, Hydrochinon, Toluhydrochinon und Pyrogallol werden aus ihren wäßrigen Lösungen sowohl von nativer als auch von umgefällter Cellulose aufgenommen. Bei dieser Aufnahme handelt es sich um Lösungsgleichgewichte mit konstantem Teilungskoeffizienten (Henry'sches Gesetz).

2. Mit Vermehrung der Zahl der Hydroxylgruppen (Phenol, Brenzcatechin, Pyrogallol) steigt kontinuierlich die gelöste Phenolmenge. Dagegen ist die Stellung der Hydroxylgruppen (Brenzcatechin, Hydrochinon) oder die Einführung einer Methylgruppe (Hydrochinon, Toluhydrochinon) ohne Einfluß auf die gelöste Menge.

3. Benzochinon und Toluchinon werden aus ihren wäßrigen Lösungen von Cellulose nicht aufgenommen.

4. Aus der Feststellung, daß phenolische aromatische Verbindungen von Cellulose gelöst werden, und daß diese Lösbarkeit an den phenolischen Charakter gebunden ist, können Schlüsse gezogen werden auf manche Färbevorgänge (Küpen-, Schwefel- und Beizenfarbstoffe) sowie auf die Vorgänge bei dem sog. Beizen pflanzlicher Faserstoffe.

5. Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit der Cellulose auf die aufgenommene Menge der Phenole ist darin zu erblicken, daß in der Reihe

gereinigte Baumwolle,
reine Baumwollcellulose,
mercerisierte gebleichte Baumwolle
Kupferseide,
Viscose

kontinuierlich steigende Teilungskoeffizienten gefunden worden sind.

6. Salicylsäure und Pikrinsäure werden aus ihren wäßrigen Lösungen von Cellulose nach dem bekannten Adsorptionsgesetz $x = k(c-x)^n$ aufgenommen. Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit auf die adsorbierte Menge ist der gleiche wie bei den Lösungen der Phenole durch Cellulose: Steigende Mengen der zwei Säuren adsorbiert die Reihe Baumwolle → Viscose.

7. Hydrochinon aus wäßriger Lösung wird von Acetylcellulose (Acetatseide), deren Lösevermögen schon von Kurt H. Meyer festgestellt ist, gleichfalls gelöst; der Teilungskoeffizient fällt aber mit steigender Konzentration, trotzdem Hydrochinonlösungen der verwendeten Konzentrationen das Hydrochinon monomolekular gelöst enthalten.

[A. 54.]

Photographische Helllicht-Entwicklung.

Von Dr. LÜPPO-CRAMER, Schweinfurt.

(Eingeg. 30. August 1927.)

Die Notwendigkeit, die photographischen Platten und Films bei dunkelrotem Lichte zu entwickeln, war von jeher die Ursache vieler Klagen und Mißerfolge in der Praxis. Mit der Erhöhung der Allgemeinempfindlichkeit und der Einführung der farbenempfindlichen Platten steigerte sich diese Unannehmlichkeit, und als gar erst die Farbenphotographie mit ihren auch für das Rot empfindlichen Schichten Bedeutung erlangte, da konnte man bei der Entwicklung überhaupt nichts mehr sehen. Man war bei der Negativkontrolle fast ganz auf fragwürdige Hilfsmittel, wie den sogenannten Entwicklungsfaktor oder eine bloße Hervorrufung nach Zeit angewiesen. Dies ist mit der Einführung der „Desensibilisierung“ des Bromsilbers durch

den Verfasser (1920) anders geworden. Ein Artikel über dieses Thema wurde schon 1922 (S. 69) in dieser Zeitschrift von mir veröffentlicht, doch folge ich gern der Aufforderung der Redaktion, über den gegenwärtigen Stand der Angelegenheit erneut zu berichten.

Um die praktische Bedeutung der „Plattennarkose“ von vornherein zu charakterisieren, möchte ich hier nur eine unparteiische Stimme anführen. Dr. A. von Hübl, der langjährige Leiter der photographischen Abteilung des Militärgeographischen Institutes in Wien, einer der angesehensten Forscher insbesondere auf dem Gebiete der Farbenphotographie, schreibt:¹⁾

¹⁾ A. von Hübl, Photogr. Korrespondenz 1925, 6.