

chinon ableitenden, von Bohn dargestellten Farbstoffe der Indanthrengruppe konnten mit denselben Färbungen erzielt werden, welchen, außer vielleicht dem alten Türkischrot, was Echtheit anbelangt, nichts an die Seite gestellt werden konnte.

Vom wissenschaftlichen Standpunkt aus mußten besonders die Veränderungen der Färbungen am Licht interessieren, während ihre Beeinflussung durch die Wäsche zwar große praktische Bedeutung hatte, jedoch zwangsläufig durch die Wirkung des Alkalins gemeinsam mit den in der Seifenlösung vorhandenen kolloiden Fettsäuren erklärt werden konnte.

Zur Lichtechtheit von Färbungen — es sei daran erinnert, daß Chevreul schon vor langen Jahren in dieser Richtung Untersuchungen angestellt hatte — hat sich der Begründer der modernen Farblehre, Wilh. Ostwald⁶⁷⁾, geäußert. Ostwald nimmt an, daß die chemische Einwirkung des Lichtes von der Natur des beeinflußten Stoffes abhänge. Für die photochemische Wirkung gibt es einen endlichen Schwellenwert der Lichtstärke. Das Überschreiten der Schwelle ergibt eine messbare chemische Wirkung; der Stoff kann also eine überschwellige Belichtung beliebig lange aushalten, wenn ihm nach jeder kurzen Belichtung eine Erholungszeit gewährt wird. Diese Bedingung erfüllt der Wechsel von Tag und Nacht.

Verfasser⁶⁸⁾ hat den Einfluß des Lichtes auf Indigo-färbungen untersucht, und zwar von Färbungen, welche nach den verschiedenen Verküpfungsverfahren hergestellt waren. Die Unterschiede in der Lichtwirkung waren zwar schon mit bloßem Auge festzustellen, weit genauer aber mit den von Wilh. Ostwald geschaffenen Meßinstrumenten. Es stellte sich heraus, daß die Einwirkung des Lichtes in den untersuchten Fällen nicht denselben Einfluß ausübte, daß also die Art der Ablagerung des Pigmentes auf der Faser in bezug auf die Wirkung des Lichtes nicht gleichgültig war.

Von Gillet und Giot⁶⁹⁾ wird der Einfluß gewisser Gruppen im Farbstoffmolekül untersucht. Bei Säurefarbstoffen scheint die Anwesenheit von o- oder p-Diphenylgruppen schützend zu wirken, während scheinbar Nitrogruppen gegen die Wirkung des Lichtes nicht schützen.

Der Verfasser⁷⁰⁾ fand beim Belichten von Primulin-färbungen, daß der belichtete Teil der Probe sich nicht mehr diazotieren ließ, daß also die Amidogruppe als solche nicht mehr vorhanden war. Die Oxydation der Primulinfärbung mit Chlorkalklösung bewirkt ähnliche Veränderungen in ihrem Verhalten, so daß in diesem Falle eine oxydative Wirkung des Lichtes auf bestimmte Gruppen außer allem Zweifel zu stehen scheint.

⁶⁷⁾ Ztschr. ges. Textilind. 23, 94—95.

⁶⁸⁾ Textilberichte 3, 433—434.

⁶⁹⁾ Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 28, 98—105.

⁷⁰⁾ Textilberichte 5, 541—544.

Krähenbühl⁷¹⁾ hat Untersuchungen angestellt über die Beeinflussung der Echtheit der Färbungen am Licht und kommt zum Schlusse, daß man zu der gewünschten höheren Lichtechtheit gelangen könne durch rein chemischen Ausbau des Moleküls bis zu dessen denkbar besten räumlichen Abrundung und dadurch erhöhten Stabilisierung und dann weiter auf kolloidchemischem Wege, durch Einbettung des Farbstoffmoleküls in ein Schutzkolloid, welches die allzu große Beweglichkeit der oscillierenden Moleküle herabmindert.

Außerordentlich wertvolle Beiträge zur Kenntnis der Wirkung des Lichtes, speziell auf Wollfasern hinsichtlich deren Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe, hat v. Bergen⁷²⁾ geliefert. Die Wollspitzen, besonders die der Rückenhaare des Schafes, werden durch längere dauernde Belichtung infolge des Aufenthaltes der Tiere auf der Weide, vielfach noch unter der besonders starken Wirkung der Hochgebirgssonne, in ihrem chemischen Verhalten vollkommen verändert, so daß die belichteten Teile sich bei der Einwirkung von Säuren lösen. Je nach der Art des Farbstoffes färbt sich die belichtete Wollspitze heller, wie z. B. beim Eriochromazurol oder aber dunkler wie beim Eriochromacyanin R, als normale Wollhaare. Indigo und Diaminsfarben ergaben ebenfalls helle Spitzen.

In neuester Zeit sind von Schanwin und Paskew⁷³⁾ Untersuchungen in der gekennzeichneten Richtung unternommen worden. Sie fanden, daß die Kohlensäure das Endprodukt des Ausbleichens von Farbstoffen am Licht darstellt. Die Untersuchungen ergaben aber weiter, daß nicht allein der Farbstoff durch die Oxydation an der Kohlensäureerzeugung beteiligt ist, sondern auch das Substrat, die Cellulose. Oxycellulose und damit verminderte Reißfestigkeit war an dem Substrat festzustellen, eine Beobachtung, welche übrigens der Verfasser schon viel früher bei der Belichtung von Färbungen in basischen Farbstoffen, dann noch bei den Färbungen einiger Anthrachinonabkömmlinge, unter anderen dem Anthraflavon, gemacht hatte⁷⁴⁾.

Große Verdienste um die Echtheitsfrage hat sich der Verein deutscher Chemiker dadurch erworben, daß er eine Echtheitskommission einberief, welche für die verschiedenen Echtheiten Normen schaffte, begründet auf dem Verhalten von Färbungen mit bestimmten Farbstofftypen.

Die Färbungen wurden auf verschiedenem Material ausgeführt, so daß die Echtheiten von Färbungen auf den verschiedensten Substraten festgelegt werden konnten. Diese Normierung und Typisierung ist in verschiedenen Veröffentlichungen der Echtheitskommission niedergelegt⁷⁵⁾. [A. 144.]

⁷¹⁾ Textilberichte 6, 108.

⁷²⁾ Ebenda 4, 23 u. 77.

⁷³⁾ Ztschr. angew. Chem. 1927, 1006.

⁷⁴⁾ Textilberichte 1924, 541.

⁷⁵⁾ Verfahren, Normen u. Typen, 3. Ausg. Verlag Chemie, Leipzig.

Saure Seifen.

Von Dr. MAX HARTMANN und HANS KÄGI.

Wissenschaftliche Laboratorien der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

(Nach einem Vortrag in der Basler chemischen Gesellschaft.)

(Eingeg. 19. Dezember 1927.)

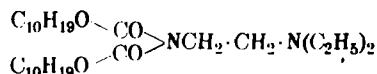
Der Titel unserer Mitteilung ist in bezug auf die Wortbildung nicht ganz genau und kann die Vorstellung erwecken, es handle sich um saure Salze von Fettsäuren, wie sie bei der Hydrolyse der Alkaliseifen entstehen und wie sie unlängst von McBain und Stewart⁷⁶⁾

⁷⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 1392.

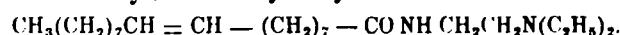
beschrieben worden sind. Diese Autoren haben sogar ein kristallisiertes Kaliumdioleat erhalten, das sie aus zwei Molekülen Ölsäure mit einem Molekül Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung gewonnen haben. Sie bezeichnen diesen Stoff als saure Seife, wiewohl er kaum technischer Verwendung fähig ist, da ja gerade beim

Waschen die Bildung dieses Produktes als störendes Moment auftritt und wahrscheinlich für die Wirkung der Seife als Verlust gelten kann. Die Produkte, von denen heute die Rede ist, verdanken ihre Bezeichnung dem Umstand, daß sie auch in stark saurer, selbst mineral-saurer Lösung Seifencharakter haben, während die gewöhnlichen Seifen, also Alkalosalze von Fettsäuren, nur in neutraler, bzw. alkalischer Lösung ihren Seifencharakter zeigen. Wir haben die Bezeichnung saure Seife von den Eigenschaften und der Anwendbarkeit abgeleitet und als praktische Bezeichnung beibehalten, obwohl sie nicht der Konstitution der Produkte entspricht. Nach der Konstitution müßte man besser sagen basische Seifen in Analogie zu den basischen Farbstoffen, die ja als Salze ebenfalls in saurer Lösung angewendet werden können.

Wir haben vor einiger Zeit eine Mitteilung²⁾ über eine neue Gruppe von basischen Urethanen gemacht, welche sich vom Äthylendiamin ableiten. In dieser Gruppe hatten die höheren Glieder, besonders diejenigen, die sich von hydroaromatischen Alkoholen ableiten, auffallende kolloidale Eigenschaften. So war das Diurethan des Menthol's



in Form seines Chlorhydrats ein ausgezeichnetes Emulgierungsmittel. Wir haben es seinerzeit Emulsamin genannt. Die höheren hydroaromatischen Alkohole sind jedoch für technische Zwecke zu teure Ausgangsmaterialien, und wir haben nach billigeren Verbindungen gesucht. Wir sind nun auf sehr einfache Weise zum Ziele gekommen, indem wir das dem Emulsamin zugrunde liegende symmetrisch disubstituierte Äthylendiamin mit höheren Fettsäuren in halbseitige Säureamide übergeführt haben. Wir wollen gleich den Typus mit den besten technischen Eigenschaften nennen. Es ist das Diäthylamino-äthyl-oleylamid von der Formel:



Man erhält diese Verbindung leicht durch Erhitzen von Ölsäure mit dem unsymmetrisch disubstituierten Diäthyläthylendiamin. Analoge Verbindungen erhält man aus beliebigen Fettsäuren oder aus ihren Chloriden oder ihren Estern mit Diaminen. Die neuen Seifenbasen sind in wasserfreiem Zustand ölig oder von salbiger Konsistenz oder kristallisiert, je nach den Eigenschaften der zugrundeliegenden Fettsäuren. Sie lassen sich im Hochvakuum destillieren.

Die Eigenschaften dieser Verbindungen gehen zum Teil ohne weiteres aus dem Formelbild hervor. Sie bilden mit den meisten anorganischen und organischen Säuren leichtlösliche neutrale Salze, die ausgesprochenen Seifencharakter haben. In wasserfreiem Zustand sind auch diese Salze dickölige Flüssigkeiten. Die wässrigen Lösungen schäumen außerordentlich stark, selbst in großer Verdünnung. Dieses Schäumen findet auch statt in stark saurer Lösung. Der Unterschied zwischen den gewöhnlichen Seifen und diesen sauren Seifen ist demnach klar: dort Ausscheiden der Fettsäure durch Säurezusatz und damit Aufhebung der Seifeneigenschaft, hier Entfaltung der Wirkung in neutralem und saurem Medium; Zusatz von Alkali hebt die Wirkung auf durch Ausfällung der Base. Zusatz von Säure stört die Wirkung nicht und kann sogar die Eigenschaften verstärken. Solche neutrale oder sogar saure Seifen sind nun natürlich vielseitiger technischer Anwendung fähig. Dem eben genannten basischen Derivat der Ölsäure

haben wir auch den Namen Sapamin gegeben, unter welcher Bezeichnung es als 10%ige wässrige Lösung in den Handel kommen wird.

Wir bezeichnen als Sapamin A das Acetat der Base, als Sapamin CH das Chlorhydrat, als Sapamin L das Lactat usw.

Das Bedürfnis für eine neutrale Seife, die nicht hydrolytisch Alkali abspaltet, ist alt, und schon oft ist versucht worden, eine wirklich neutrale Seife herzustellen, ohne daß bis heute das Problem gelöst worden wäre. Eine solche Seife würde sicher von vielen begrüßt werden, besonders auch von Chirurgen, Zahnärzten usw., die genötigt sind, sich sehr häufig die Hände zu waschen, und deren Haut durch das Alkali der Seife oft mazeriert wird. Auch für das Waschen feiner Gewebe wird eine solche Seife Bedeutung haben. Ob es aber gelingen wird, mit einem einzigen Produkt alle Anforderungen zu erfüllen, ist sehr fraglich. Es sei uns gestattet, einige Versuche zu beschreiben, die ein Bild über die Anwendungsmöglichkeiten und Eigenschaften der sauren Seife geben.

Zum Anföhren ist eine solche saure Seife ähnlich wie eine Alkaliseife, sie gibt vielleicht ein etwas weniger schlüpfriges Gefühl, da das freiwerdende Alkali fehlt, auf das die Schlüpfrigkeit und zum Teil auch die Waschwirkung mit zurückgeführt werden.

Die Schaumfähigkeit ist eine außerordentliche. Die Grenze liegt bei einer Verdünnung von 1 : 2 000 000. Diese starke Schaumwirkung erinnert an die Saponine. Sie übertrifft jedoch die meisten Glieder dieser Gruppe. Alkaliseifen schäumen in solcher Verdünnung längst nicht mehr, wohl deshalb, weil sie entweder total hydrolysiert, oder durch Kalk oder Kohlensäure zersetzt worden sind.

Der Charakter als basische Derivate der Fettsäuren läßt in der Wahl der sauren Komponente eine große Variationsmöglichkeit zu. Fast alle Salze sind wasserlöslich, nur Salze höhermolekularer Säuren, wie Gallensäuren, Gerbsäuren, sind unlöslich. Die wasserfreien Salze lösen sich nun nicht direkt in Wasser auf, sondern es bilden sich zuerst verschiedene stark hydratisierte Zwischenstufen, die ganz speziell physikalische Eigenschaften aufweisen. Zum Beispiel:

100%iges Sapaminacetat ist ölig;

50%iges Sapaminacetat bildet eine fettartige feste Masse;
10%iges Sapaminacetat dagegen ist dünnflüssiger als Wasser; oder

100%iges Sapaminsalicylat ist dickölig;

10%iges Sapaminsalicylat ist dünnflüssig;

1%iges Sapaminsalicylat hat die Konsistenz von frischem Hühnereiweiß.

Beim Auflösen der wasserfreien Salze in Wasser werden diese Hydratationsstufen nacheinander durchlaufen. Deshalb erfolgt die Lösung nicht momentan, sondern sie braucht einige Zeit. Man kann diese dickflüssigen Hydratationsstufen auch durch Aussalzen der verdünnten Lösungen erhalten.

Wenn z. B. eine 20%ige Sapaminchlorhydratlösung mit konzentrierter Kochsalzlösung versetzt wird, so steht das Ganze zu einer dicken Gallerte, oder eine ganz dünnflüssige 5%ige Sapaminchlorhydratlösung wird mit einer Kochsalzlösung vermischt, und dadurch bis zur Konsistenz von Hühnereiweiß verdickt. Eine solche klar verdickte, homogen erscheinende Sapaminlösung zeigt ein merkwürdiges optisches Verhalten. Wird sie bewegt, d. h. gerührt, oder ausgegossen, so trübt sie sich, um dann bei wiederhergestellter Ruhe vollkommen klar zu erscheinen. Diese Erscheinung läßt sich vielleicht so

²⁾ Schweiz. med. Wochenschr. 1924, Nr. 7.

erklären, daß das hydratisierte Chlorhydrat in Form von Kugeln in der Lösung suspendiert ist, die bei der Bewegung deformiert werden und dadurch die Lichtbrechung beeinflussen. Es ist zu bemerken, daß die Sapaminsalze in denjenigen Konzentrationen, welche bei der Anwendung in Frage kommen (also Verdünnungen von 1 : 1000 und mehr) nicht mehr ausgesalzen werden.

Wässrige Lösungen werden durch Zufügen von Alkalien trübe, die Seifenbase fällt aus, und die Schaumfähigkeit geht verloren.

Im Gegensatz zu den Alkaliseifen werden diese sauren Seifen auch durch Metallsalze in verdünnten Lösungen nicht gefällt, sie sind also kalkbeständig und lassen sich sogar mit Schwermetallsalzen beliebig kombinieren. Falls zwischen der Säure und einem Metallsalz Fällungen möglich sind, treten sie in kolloidaler Form auf, so z. B. gibt Silbernitrat mit dem Chlorhydrat der sauren Seife keinen Niederschlag, sondern es bildet sich kolloidales Chlorsilber, das auch durch Zusatz von Salpetersäure nicht ausgeflockt wird. Man kann mit Sapamin alle möglichen dispersen Systeme herstellen, z. B. kolloidales Gold, das man in der roten hochdispersen Form erhält.

Eine praktisch sehr wichtige Eigenschaft ist das Emulgierungsvermögen gegenüber Fetten und Ölen. Gießt man z. B. Klauenöl in Sapaminlösung, so erfolgt ohne zu rühren Emulgierung mit beispiellosem Leichtigkeit. Das Öl zerstäubt geradezu und preßt sich in das umgebende Dispergierungsmittel hinein. Verwendet man dabei ein Klauenöl, das nach einem früher beschriebenen Verfahren durch teilweises Halogenieren (D. R. P. 397 396) auf das gleiche spezifische Gewicht wie das der Sapaminlösung gebracht worden ist, so erhält man eine sehr lange haltbare Emulsion. Es ist uns kein Fall bekannt, in welchem zwischen zwei ineinander unlöslichen Flüssigkeiten die Zwischenflächenspannung so herabgesetzt wird wie hier. Es wurden Versuche ausgeführt, diese Oberflächenspannung zwischen Öl und Sapaminlösung zu messen. Aber keine der bekannten Meßmethoden gestattete, so kleine Kräfte zu messen. Nicht in allen Fällen wirkt saure Seife so eklatant wie in diesem, und man muß oft durch Variation der Säurekomponente das geeignete Präparat heraussuchen. Eine wertvolle Eigenschaft weisen einige wasserfreie saure Seifen auf. Organische Salze wie Sapaminacetat oder Sapaminsalicylat haben die Eigenschaft, sich in Kohlenwasserstoffen und Ölen aufzulösen, und man erhält so gebrauchsfertige Präparate, die mit Wasser sofort Emulsionen ergeben.

Mit dieser emulgierenden Eigenschaft steht im Zusammenhang auch die Anwendbarkeit als Waschmittel. Es muß aber zugegeben werden, daß als Reinigungsmittel für stark beschmutzte Textilien die gewöhnliche Alkaliseife eben doch unübertroffen ist. So haben z. B. Versuche in der Wollwäscherei, die wir in England in großem Maßstab durchgeführt haben, ergeben, daß die Waschwirkung zwar vorhanden ist, aber daß der Verbrauch an dem relativ teuren Produkt so groß ist, daß es gegen die billige Soda nicht aufkommen kann. Die Behandlung von Wolle mit sauren Waschmitteln wäre ja eine ideale zu nennen, da die saure Behandlung nach den chemischen Eigenschaften der Wolle der alkalischen Wäsche weitaus vorzuziehen ist im Interesse der Schonung der Faser.

Die Herabsetzung der Oberflächenspannung hat nun eine weitere wichtige Eigenschaft zur Folge, es ist dies die Netzwirkung auf Textilfasern. Wolle, Baumwolle, Haare usw. haben bekanntlich eine Schicht von natür-

lichem Fett und häufig auch von Schmutz und Öl, von den Bearbeitungsmaschinen herrührend, oder auch von Schlichte und Appretur, die absichtlich aufgebracht worden sind. Infolgedessen benetzt sich zum Beispiel Wolle sehr schwer, was für die weitere Behandlung wie Walke, Carbonisation, Färberei ein Nachteil ist, wegen des Zeitverlustes, aber auch wegen der Ungleichheit des Ausfalles der nachfolgenden Operationen.

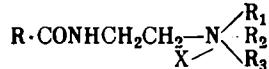
Wenn wir Wollsnitzel auf Wasser legen, so benetzen sie sich nicht und bleiben tagelang trocken auf dem Wasser liegen. Fügen wir dem Wasser etwas saure Seife zu, so erfolgt rasche Benetzung. Die Wolle saugt sich voll und sinkt unter. Das Netzvermögen ist in einer Konzentration von 1 : 50 000 noch deutlich vorhanden. Bei höheren Konzentrationen erfolgt die Durchdringung sehr rasch, bei großen Verdünnungen dauert es entsprechend länger. Man kann das Netzvermögen auch an zwei Proben Filz demonstrieren. Der besseren Sichtbarkeit halber nehme man mit Methylenblau gefärbtes Wasser. Auf dem einen Filzstück breitet sich das Wasser nicht aus; setzen wir jedoch saure Seife zu, so erfolgt sofort Durchdringung des Filzes, wie an der raschen Ausbreitung der gefärbten Flüssigkeit zu sehen ist. Diese Eigenschaft hat praktische Bedeutung erlangt in der Industrie der Wolle und der Filze, wo es sich um rasche, gründliche und gleichmäßige Benetzung und Durchdringung mit Flüssigkeiten handelt. So hat sich z. B. ein geringer Zusatz von Sapamin bei der Carbonisierung der Wolle sehr bewährt. Bei dieser Operation wird viergrädige Schwefelsäure verwendet, welche sehr oft das Gewebe nicht genügend gleichmäßig durchdringt. Beim nachherigen Erhitzen zum Zwecke der Zerstörung der Baumwolle treten die gefürchteten Carbonisierungsflecke auf, welche die Ware entwerten. Der Zusatz von Sapamin bewirkt, daß auch beschmutzte und fette Stellen benetzt werden. Ein Sapaminzusatz erlaubt auch, die Konzentration der Carbonisiersäure herabzusetzen. Dieses Durchdringungsvermögen des Sapamins gestattet zahlreiche Anwendungen auch deshalb, weil Sapamin mit metallischen Beizen nicht wie in Alkaliseifen Niederschläge bildet.

Da ein Produkt selten nur gute Eigenschaften hat, ist es notwendig, auch von den Fehlern zu reden. Eine Eigenschaft, die stören kann, ist, daß die saure Seife selbst eine gewisse Affinität zur Faser zu haben scheint. Verwendet man Sapamin in höheren Konzentrationen als Hilfsmittel zum Färben, so bemerkt man oft ein sehr rasches Aufziehen des Farbstoffes. Das wäre in manchen Fällen eine sehr erwünschte Eigenschaft, aber solche Färbungen haben manchmal den Nachteil, nicht reibecht zu sein, sie halten den üblichen Proben nicht stand. Es scheint, als ob die saure Seife und der Farbstoff zusammen eine Schicht auf der Faser bilden, statt in die Faser einzudringen. Zu extremen Fällen erfolgt ohne Sapamin kaum eine leichte Anfärbung, mit Sapamin tiefste Auffärbung, die aber stark abreibt.

In der zur Benetzung nötigen Konzentration spielt jedoch dieser Übelstand keine Rolle, so daß die saure Seife auch als Vorbehandlungsmittel und Hilfsmittel für die Färberei dienen kann.

Wir haben eingangs gesagt, daß die saure Seife durch Alkali ausgefällt und in ihrer Wirkung aufgehoben wird. Diese Eigenschaft kann nun auch zu den Fehlern gerechnet werden, denn es kommen Fälle vor, in welchen alkalische Weiterbehandlung eines Materials erfolgen muß. Auf einfache Weise ist es uns gelungen, diesen Fehler zu korrigieren, und wir haben Seifen erhalten, die sowohl in neutraler, als auch in alkalischer und saurer Lösung beständig sind. Wenn man nämlich

die Sapaminbase alkyliert, erhält man quaternäre Ammoniumbasen, die nun durch Alkali nicht mehr fällbar sind. Solche Substanzen haben den Typus:



worin R ein Fettsäureradikal bedeutet und R₁, R₂, R₃ beliebige Kohlenwasserstoffreste sein können, während X ein beliebiges Anion darstellt.

Die Alkylierung kann durch Erhitzen mit Chlor-methyl, Benzylchlorid und dergleichen erfolgen oder am einfachsten durch Anlagerung von Dimethylsulfat. Über praktische Erfahrungen mit diesen sowohl alkali- als auch säurebeständigen Sapaminammoniumbasen können wir noch keine Mitteilungen machen, die Sache ist noch zu neu.

Eine kurze Bemerkung sei noch über die pharmakologischen Eigenschaften der neuen Substanzen gestattet. Wir haben schon erwähnt, daß die saure Seife in ihren Eigenschaften an die Saponine erinnert. Diese Ähnlichkeit erstreckt sich auch auf die Giftigkeit. Es hat sich gezeigt, daß saure Seifen für Kleinlebewesen erheblich giftiger sind, als Alkaliseifen. Wie die Saponine haben sie eine große hämolytische Wirkung. Ferner sind sie ziemlich starke Antiseptika, wie Prof. D o e r r gefunden hat. Diese Eigenschaft ermöglicht vielleicht auch die Anwendung als Desinfektionsmittel in Verbindung mit Kresol oder andern phenolischen Substanzen, die von der sauren Seife außerordentlich leicht emulgiert und gelöst werden. Auch in der Dermatologie sind die sauren Seifen anwendbar. Infolge ihres Emulsionsvermögens geben sie ausgezeichnete Salbengrundlagen ab. Solche Salben haben den Vorteil, durch Wasser leicht abwaschbar zu sein.

Der technische Begriff der Seife ist somit durch unsere Untersuchungen erweitert worden, indem es uns

gelungen ist, seifenartige Substanzen zu synthetisieren, die sowohl in neutralem als auch in saurem und alkalischem Medium beständig sind. Schon früher hat van ja danach getrachtet, Seifen zu erhalten, die auch außerhalb des alkalischen Bereichs anwendbar seien. Die Erfindung des Türkischrotöls durch W u t h hat zum erstenmal eine Sulfosäure mit Seifeneigenschaften ergeben, die in schwach saurem Medium wirksam war. In neuerer Zeit sind eine Anzahl Sulfosäuren alkylierter Naphthaline gefunden worden, deren Eigenschaften ebenfalls teilweise an Seifen erinnern. Es würde den Rahmen unserer heutigen Mitteilung weit übersteigen, wenn man alle diese Produkte miteinander vergleichen wollte. Erinnert sei nur noch an eine Arbeit von K r a f f t, der schon vor 30 Jahren gefunden hat, daß Hexadecylamin-chlorhydrat $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ kolloidale Eigenschaften hat, indem es sich bei der Molekulargewichtsbestimmung abnorm verhält. Wie wir uns haben überzeugen können, ist dieses Chlorhydrat in Wasser recht schwer löslich, auch sind Substanzen von diesem Typus technisch kaum zugänglich. Erinnert sei ferner an eine Arbeit von K a r r e r, welcher den Stearinsäureester des Cholins dargestellt hat. Auch diese Substanz dürfte aller Voraussicht nach Seifencharakter haben. Wie wir gesehen haben, hat z. B. auch Stearinsäure-Diäthylamino-äthanolester-chlorhydrat Seifeneigenschaften, aber auch diese Verbindung ist in Wasser schwer löslich.

Wir dürfen somit hoffen, mit den sauren Seifen einen technischen Fortschritt erzielt zu haben. Zum Schluß sei uns gestattet, die Vermutung auszusprechen, daß saure Seifen, d. h. basische Derivate von Fettsäuren, z. B. Aminofettsäuren, auch in der Natur vorkommen. Die Möglichkeiten zum Aufbau von basischen Fettsäure-derivaten sind in den Organismen durchaus vorhanden, allerdings dürfte es bei den Eigenschaften dieser Produkte recht schwer sein, sie zu isolieren. [A. 150.]

Die Darstellung von Cellulosenitraten.

Von Prof. E. BERL und E. BERKENFELD.

Chemisch-technisches und elektrochem. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 26. November 1927.)

Im Hinblick auf die außerordentlich große technische Bedeutung der Celluloseniträte sind seit ihrer Entdeckung vor mehr als 80 Jahren eine große Zahl von Untersuchungen ausgeführt worden. Trotzdem erweist sich der Herstellungsprozeß von Celluloseniträten noch immer als erheblich empirisch. Die Ursache hierfür ist einmal abzuleiten von der verschiedenen Beschaffenheit der Ausgangscellulose, die entweder in Form von Linters oder von möglichst ligninarmem Zellstoff oder aber endlich in Form von cellulosehaltigen Abfällen angewendet wird. Dann aber erweist es sich auch, daß die bisherigen Literaturangaben insofern fehlerhaft sind, als sie die Abhängigkeit der Eigenschaften von erzeugten Celluloseniträten vom Ausgangssäuregemisch (Tauchsäure) angeben. Dies ist grundsätzlich falsch. Genügend Berührungszeit der Cellulose mit Mischsäure (das Gemisch von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser) vorausgesetzt, ergibt die resultierende Abfallmischsäure nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes die Eigenschaften des mit ihr im Gleichgewichte stehenden Celluloseproduktes. Das gleiche Tauchsäuregemisch kann erheblich großen Unterschied in den Eigenschaften des gebildeten Cellulosenitrates ergeben, wenn Feuchtigkeit durch Anwendung nicht trockener Cellulose oder Anziehen von Wasser aus der Luft durch das hygrokopische Säuregemisch dessen Zusammensetzung ändert. Es spielt

aber auch das Tauchverhältnis, das ist das Gewichtsverhältnis zwischen angewandter Cellulose und Mischsäure, eine große Rolle. Bei der Veresterung entsteht Wasser, und zwar verhältnismäßig um so mehr, je mehr Cellulose auf eine gleichbleibende Menge von Mischsäure eingetragen wird. Diese und andere Faktoren bedingen nun, daß die Zusammensetzung der Abfallsäuren die Eigenschaften des entstandenen Cellulosenitrates besonders im Hinblick auf seinen Stickstoffgehalt bestimmt. Der eine von uns hat in Gemeinschaft mit K l a y e (Z. f. d. gesamte Schieß- u. Sprengstoffwesen 2, 403, 1907) nachgewiesen, daß Celluloseniträte mit fast gleichem Stickstoffgehalt erhalten werden, gleichgültig ob man bei der Nitrierung von bereits nitrierter oder nicht nitrierter Cellulose ausgeht, wenn nach eingetretenem Gleichgewicht die Abfallsäuren in ihrer Zusammensetzung übereinstimmen¹⁾.

¹⁾ Anders verhält es sich bei den Viscositäten der gebildeten Celluloseniträte: die Viscositäten nehmen bei jeder Umnitrierung ab, gleichgültig ob es sich um eine Höhennitrierung oder um eine Denitrierung mit geeigneten Mischsäuren handelt. Das komplexe Cellulosemolekül kann nach der Esterreaktion beliebigen Stickstoffgehalt durch Bildung von ONO_2 -Gruppen erhalten. Die Viscositäten aber werden durch jeden Nitriervorgang herabgesetzt dadurch, daß das dem Nitrate zugrunde liegende komplexe Cellulosemolekül in kleinere Bruchstücke zerschlagen wird.