

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 44.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H.,  
Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Neuer Wall 60. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 83 (bei Ernst Keils Nachf. G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaudingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M. für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## INHALT:

Ernst König: Über die Lichtempfindlichkeit der Leukobasen organischer Farbstoffe und ihre Anwendung zur Herstellung photographischer Bilder 1633.

K. Friedrich: Über die Bestimmung von Silber im Zink und den Silbergehalt mehrerer Zinksorten des Handels 1636.

P. P. Fedotieff: Der Ammoniakosadoprozeß vom Standpunkte der Phasenlehre 1644.

G. Lunge: Zur Theorie des Bleikanümerprozesses 1659.

H. Ost: Die Isomaltose 1663.

H. Ihlder: Beiträge zur Chemie des Braunkohlenteers 1670.

Stöckert: Neue Strahlen in Harzen? 1671.

Max Liebig jun.: Über chemische und physikalische Eigenschaften einiger Bleifarben und der zu ihrer Darstellung verwendeten Rohstoffe nebst ihrer Analyse und Betriebskontrolle 1671.

## Sitzungsberichte:

Chemische Gesellschaft Rom 1677.

## Referate:

Agrikultur-Chemie 1679; — Photochemie 1680; — Apparate und Maschinen 1681; — Brennstoffe; feste und gasförmige 1684; — Explosivstoffe 1692; — Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie; — Zuckerindustrie; — Fette, Teerdestillation; organische Halbfabrikate und Präparate 1697.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau: Die technische Hochschule Danzig; — Marktbericht der mitteldeutschen Braunkohlenindustrie über das II. und III. Quartal 1904 1699; — Der Kampf um die Petroleumabsatzgebiete 1700; — Die Standard Oil Company 1701; — Neu-York; — Stockholm 1703; — Upsala 1704; — Christiania; — Wien; — Der Bund deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und Händler e. V. 1705; — Deutsch-schweizerischer Handelsvertrag und Schutz des geistigen Eigentums; — Handels-Notizen 1706; — Dividenden 1707; — Personal-Notizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 1708; — Patentlisten 1709.

## Verein deutscher Chemiker:

Der Bund deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und Händler E. V.; — Bezirksverein Neu-York; — Bezirksverein Rheinland; Dr. phil. Eberhard Herfeld † 1711; — Berichtigungen 1712.

## Über die Lichtempfindlichkeit der Leukobasen organischer Farb- stoffe und ihre Anwendung zur Her- stellung photographischer Bilder.

Von Dr. ERNST KÖNIG, Höchst a. M.<sup>1)</sup>

(Eingeg. d. 22.9. 1904.)

Während die Leukobasen mancher Klassen von organischen Farbstoffen, z. B. der Safranine, so oxydabel sind, daß sie sich im freien Zustande überhaupt nicht isolieren lassen, sind andere, wie das Leukomalachitgrün, bekanntlich leicht rein darstellbar und verhältnismäßig luftbeständig. Es wird schon manchem Chemiker aufgefallen sein, daß diese beständigsten Leukobasen sich bei längerem Aufbewahren dann besonders stark färben, wenn sie dem Licht ausgesetzt sind. Genaue Untersuchungen über die Lichtempfindlichkeit von Leukobasen hat jedoch nur Gros im Ostwaldschen Laboratorium ange stellt und besonders die Leukoverbindungen des Fluoresceins und seiner Substitutionsprodukte

untersucht. Er konstatierte, daß die (übrigens in ziemlich roher Weise hergestellten) Leuko verbindungen fast sämtlich mehr oder weniger lichtempfindlich sind, und maß den Sauerstoff, der von den wässrigen Lösungen der Leukobasen oder ihrer Salze absorbiert wurde.

Sonst scheint sich niemand eingehend mit derartigen Untersuchungen befaßt und daran gedacht zu haben, die Leukobasen zur Herstellung photographischer Bilder zu benutzen.

Ehe ich auf mein eigentliches Thema komme, muß ich zunächst mit einigen Worten ein rein photographisches Gebiet streifen. Das Prinzip der Dreifarbenphotographie darf ich wohl als bekannt voraussetzen: es werden von dem zu photographierenden Objekt drei Teilnegative hergestellt, von denen das eine beim Kopieren nur die blauen, das zweite nur die roten, das dritte nur die gelben Partien des Gegenstandes wiedergibt.

Die Herstellung solcher Negative ist verhältnismäßig einfach, und der Hauptgrund, weshalb die Dreifarbenphotographie, die für die graphischen Gewerbe bereits von größter Bedeutung ist, immer noch keinen Eingang

<sup>1)</sup> Vortrag gehalten in der Abteilung Chemie der 76. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Breslau am 21.9. 1904.

in die photographische Praxis gefunden hat, ist das Fehlen eines geeigneten Kopierverfahrens.

Ich will mich nicht mit der Aufzählung der verschiedenen Kopierverfahren aufhalten und nur kurz erwähnen, daß alle bisher geübten Methoden auf der Lichtempfindlichkeit der mit Bichromaten versetzten Gelatine beruhen; sei es nun, daß man auf bereits gefärbtes Pigmentpapier kopiert, oder daß man die erhaltenen, zunächst farblosen Gelatinebilder mit organischen Farbstoffen anfärbt. Die auf irgend eine Weise erzeugten drei einfarbigen Teilstücke werden zu einem Bilde vereinigt, welches dann alle Farbnuancen des Originals wiedergibt. Es unterliegt keinem Zweifel, daß man auf diese Weise sehr schöne Dreifarbenbilder erhalten kann, aber die Herstellung der Bilder ist so außerordentlich schwierig, daß nur wenige Auserwählte imstande sind, annehmbare farbige Papierbilder zu erzeugen. Nicht der kleinste Übelstand der alten Methode ist die Unmöglichkeit, das Fortschreiten des Kopierprozesses mit den Augen zu verfolgen.

Ein ideales Kopierverfahren für die Drei-farbenphotographie müßte offenbar ein solches sein, bei dem weder gefärbt, noch auf gefärbtes Papier kopiert wird, ein Verfahren, welches nur mit farblosen Schichten arbeitet, die sich bei der Belichtung je nach ihrer Präparation direkt gelb, rot oder blau färben.

Auf der Suche nach einem solchen Kopierverfahren beschäftigten wir uns mit photo-chemischen Laboratorium der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning zu Höchst a. M. eingehend mit den verschiedensten Leukobasen, mußten aber bald einsehen, daß die Leukobasen, für sich dem Lichte ausgesetzt, nicht imstande sind, genügend kräftige und brillante Bilder zu geben. Wir betteten dann die Leukobasen in eine Schicht Acetyl-hydrozellulose oder Gelatine ein — unsere Hoffnung, so kräftigere Bilder zu erhalten, erfüllte sich aber nicht.

Erst als wir Kollodium als Bildträger wählten, zeigte sich plötzlich ein ganz gewaltiger Fortschritt in der Lichtempfindlichkeit. Leukobasen, die für sich stundenlang dem Lichte ausgesetzt nur eine äußerst schwache Färbung gaben, wurden bei Gegenwart des Kollodiums bereits nach viel kürzerer Belichtung ziemlich kräftig oxydiert und gaben brauchbare Bilder.

Es war uns bald klar, daß das Kollodium hier nicht als bloßer Bildträger fungieren konnte. In der Tat zeigte sich bald, daß die Leukobasen am Licht auf Kosten der Salpetersäuregruppen der Nitrozellulose oxydiert wurden. Wir untersuchten dann eine

große Menge anderer Körper und fanden, daß ähnlich wie die Nitrozellulose sämtliche Salpetersäureester, besonders die der mehrwertigen Alkohole, reagieren. Die Salpetrigsäureester dagegen und die isomeren Nitrokörper der aliphatischen und aromatischen Reihe sind unwirksam, ebenso die anorganischen Nitrato. Die Nitrosamine zeigen ähnliche, wenn auch schwächere Wirkungen als die Salpetersäureester.

Interessant ist es, daß man die Lichtempfindlichkeit des Gemisches von Nitrozellulose und Leukobase durch Zusatz von Harnstoff oder Antipyrin ganz bedeutend herabsetzen kann. Diese Beobachtung scheint darauf hinzudeuten, daß in der Tat die Leukokörper durch Stickoxyde, die sich aus dem Kollodium abspalten, oxydiert werden.

Zusatz von Terpentin- oder Anisöl, die man als Sauerstoffüberträger ansieht, wirken nicht oder kaum merklich beschleunigend auf die Entstehung der Lichtbilder. Als wir aber einmal der Lösung der Leukokörper in Kollodium verschiedene organische Basen zusetzten, in der Absicht, eine bei manchen Leukokörpern auftretende geringe Luftoxydation zu verhindern, bemerkten wir zu unserem Erstaunen, daß die Chinolin und seine Homologen enthaltenden Schichten abermals in ihrer Lichtempfindlichkeit ganz außerordentlich gesteigert waren. Eine Erklärung für diese merkwürdige Erscheinung vermag ich nicht zu geben, es handelt sich offenbar um einen katalytischen Vorgang.

Die Nitrozellulose ist nun keineswegs die wirksamste der vorhin genannten Verbindungen; sie ist nur für die Herstellung der Bilder besonders geeignet, weil sie gleichzeitig die Schicht erzeugt, die die Bilder zu tragen bestimmt ist. Viel lichtempfindlicher noch sind die Mischungen der Leukobasen mit den Salpetersäureestern des Glycerins, der Glucose und des Mannits.

Tränkt man ein Stück Fließpapier mit der ätherischen Lösung, z. B. des Leuko-malachitgrüns oder des Leukoflavanilins, so färbt sich dasselbe bei kurzer Belichtung kaum merklich, setzt man der Lösung jedoch etwas Nitromannit zu, so wird das Papier am Licht sehr schnell und intensiv gefärbt.

Die Lichtempfindlichkeit der Mischungen von Leukobase und Nitrozellulose kann durch Zusatz von Nitromannit ganz außerordentlich gesteigert werden. Sie sehen hier zwei Bilder, von denen das eine sehr viel kräftiger ist als das andere. Die Belichtung betrug bei beiden 20 Sekunden im Sonnenlicht. Die lichtempfindliche Schicht bestand aus Nitrozellulose, o-Amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan und Chinolin; der Schicht

für das erste Bild wurde noch eine geringe Menge Nitromannit zugesetzt.

Ich möchte wiederholt darauf hinweisen, daß es ganz unmöglich ist, mit Leukobasen allein oder mit Leukobasen, die in indifferente Schichten eingebettet sind, auch nur annähernd brauchbare photographische Bilder zu erzeugen. Die Kopien fallen stets flau und kraftlos aus, die Oxydation der Leukobasen im Licht durch den Sauerstoff der Luft scheint bald ein Maximum zu erreichen, lange bevor die ganze Menge der Leukobase oxydiert ist.

Auch Körper, die keine eigentlichen Leukobasen im gewöhnlichen Sinne darstellen, werden bei Gegenwart der öfter genannten Salpetersäureester am Licht zu Farbstoffen oxydiert, so z. B. das p-Amidodiphenylamin. Diese Base wird bekanntlich in der Zeugdruckerei vielfach zur Herstellung von Oxydationsschwarz benutzt und gibt, mit Kolloidum oder ähnlichen Körpern gemischt auf Papier aufgetragen, am Licht sehr schnell intensiv gefärbte Bilder.

blaue Bilder lassen sich z. B. mit Hilfe des o-Chlortetraäthyldiamidotriphenylmethans, grüne mit Leukomalachitgrün, mit m-Nitro- oder m-Amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan erzeugen, rote mittels p-Leukanilin oder Leukorhodaminen, violette mit Hexamethylparaleukanilin, gelbe mit Leuko-fluorescein und Leukoflavanilin.

Die Fixierung der Bilder bereitete im Anfang sehr große Schwierigkeiten. Manche Leukobasen lassen sich allerdings durch Benzol, Toluol, Äther oder Chloroform aus der Kollodiumschicht herauslösen, doch sind solche Fixierungsmittel für die Praxis nicht brauchbar. Das nächstliegende Fixierungsmittel waren verdünnte Mineralsäuren, in denen sich fast sämtliche Leukobasen sehr leicht lösen. Trotzdem ließen sich die Bilder so nicht fixieren, denn die Leukobasen zeigen ebenso wie die Farbstoffe eine gewisse Verwandtschaft zur Nitrozellulose und werden mitunter sehr hartnäckig festgehalten. Besser gelang die Fixierung mit verdünnten organischen Säuren, und zwar erwies sich schließlich die Monochloressigsäure als bestes Fixierungsmittel für fast alle Leukobasen. Essigsäure, Di- und Trichloressigsäure sind nicht brauchbar.

Gros hat schon das Verhalten der Leukobasen gegen verschiedenfarbiges Licht untersucht und „in groben Zügen“, wie er selbst sagt, festgestellt, daß bei den meisten Leukobasen ein Maximum der Färbung bei der Bestrahlung mit komplementär gefärbtem Licht auftritt. Gros erhielt bei allen Leukobasen die schwächste Wirkung unter rotem

Glas, die stärkste unter „Rosa“. Wir belichteten die verschiedenen empfindlichen Schichten unter Farbfiltern, wie sie für das additive Verfahren der Dreifarbenphotographie verwendet werden; es zeigte sich dabei, daß die belichteten Streifen unter dem komplementär gefärbten Filter ein Maximum, unter dem gleichgefärbten ein Minimum von Intensität aufweisen. So werden Blau, Grün und Violett unter Rot und Gelb sehr stark, unter Blau kaum gefärbt, während Rot unter grünem und gelbem Filter sehr stark, unter blauem wenig und unter rotem garnicht gefärbt wird. Gelb schließlich wird unter Blau sehr stark, unter Gelb und Rot nicht gefärbt. Zur Orientierung ist auf dieser Tafel ein Streifen Zelloidinpapier mit aufgeklebt, der natürlich unter Blau die stärkste Schwärzung zeigt.

Die starke Wirkung des sogenannten „unaktivischen“ Rot auf die blauen und grünen, lichtempfindlichen Schichten ist sehr interessant und wahrscheinlich so zu erklären, daß der entstehende Farbstoff als optischer Sensibilisator fungiert.

Ostwald hat bereits darauf hingewiesen, daß die Wirkungen des Lichtes auf photographische Präparate keine eigentümlichen sind, daß vielmehr das Licht nur Wirkungen beschleunigt, die auch bei Ausschluß des Lichtes nach längerer Zeit von selbst eintreten. So werden bekanntlich photographische Platten und Kopierpapiere bei sehr langem Aufbewahren auch im Dunkeln zerstört; ganz besonders schnell die lichtempfindliche, mit Bichromat versetzte Gelatine. Mit unseren neuen lichtempfindlichen Schichten verhält es sich nun ganz ähnlich. Die Wirkung, die das Licht in wenigen Sekunden oder Minuten ausübt, tritt im Dunkeln nach Stunden, Tagen oder Wochen ein, und zwar sind die lichtempfindlichsten Schichten auch im Dunkeln am wenigsten haltbar, so daß sie immer erst kurz vor der Verwendung präpariert werden müssen. Ich will jedoch bemerken, daß auch bei sehr langem Aufbewahren im Dunkeln die Schichten sich niemals so tief färben, wie am Licht in kurzer Zeit.

Die Anwendung dieser Beobachtungen für die Dreifarbenphotographie gestaltet sich nun folgendermaßen:

Ein Blatt Papier wird mit dem Blau-kollodium übergossen und unter dem entsprechenden Teilnegativ dem Licht ausgesetzt. Erscheint das Blaubild genügend kräftig, so wird es in einer ca. 10%igen Lösung von Chloressigsäure fixiert, gewässert, mit einer dünnen gehärteten Gelatineschicht überzogen und getrocknet. Die Gelatine-

schicht dient dazu, die erste Kollodiumsschicht beim Auftragen der zweiten vor Auflösung zu schützen. Das trockene Blaubild wird dann mit Rotkollodium übergossen und das entsprechende Teilnegativ so aufgelegt, daß sich die Konturen des Negativs mit denen des Blaubildes genau decken. Man exponiert wieder dem Licht, fixiert, wäscht und erzeugt schließlich in ganz gleicher Weise das Gelbbild. Wegen der vollkommenen Durchsichtigkeit der äußerst feinen Häutchen und der Brillanz der verwendeten Farben erscheinen die Kopien sehr einheitlich, und kommen besonders die Mischfarben ausgezeichnet zur Geltung.

Die Menge der zur Verwendung kommenden Leukobasen ist infolge der enormen Ausgiebigkeit der Triphenylmethanfarbstoffe sehr gering, ein Bild von 200 qcm Oberfläche enthält nur etwa 2 mg Farbstoff.

Die Lichtechnik der Bilder ist natürlich keine absolute; wenn auch relativ echte Farbstoffe zur Herstellung der Teilbilder verwendet werden. Am unechtesten ist das Blau, das aber immerhin die sogenannten Eisenblaudrucke (Cyanotypien) an Lichtechnik übertrifft.

Erwägt man die Schwierigkeiten, die sich bisher dem Kopieren von Dreifarbennegativen entgegenstellten, so ist das neue als „Pinacchromie“ bezeichnete direkte Kopierverfahren der Höchster Farbwerke als außerordentlicher Fortschritt zu bezeichnen. Farbige Diapositive waren bekanntlich schon verhältnismäßig leicht herzustellen, die Dreifarbenphotographie konnte aber so lange nicht populär werden, als es nicht möglich war, in einfacher Weise Papierbilder zu erzeugen. Das, so glauben wir, leistet unser Kopierverfahren selbst für den ungeübten Amateur. Hoffentlich wird es dazu beitragen, das etwas erlahmende Interesse für die Photographie neu zu beleben.

## Über die Bestimmung von Silber im Zink und den Silbergehalt mehrerer Zinksorten des Handels.

Von K. FRIEDRICH.

(Mitteilung aus dem metallurgischen Laboratorium  
der kgl. Bergakademie Freiberg.)  
(Eingeg. d. 18.8. 1904.)

Der Silbergehalt des Handelszinks ist schon mehrmals Gegenstand der Untersuchung gewesen. In Tabelle 1 habe ich die hierbei erhaltenen Resultate unter Beifügung der Namen der Autoren zusammengestellt.

Diese Untersuchungen sind nun schon älteren Datums. Ferner ist die Zahl der

untersuchten Zinksorten immer noch eine verhältnismäßig geringe. Vor allem aber besitzen die Resultate nur einen beschränkten Wert. Denn von den genannten Autoren haben nur einige den von ihnen eingeschlagenen Weg angegeben, und auch diese haben sich nur mit einer kurzen Angabe des Verfahrens begnügt, ohne über seinen Genauigkeitsgrad nähere Mitteilungen zu machen. Dies gilt auch für Malaguti und Durocher. Bekanntlich haben ja diese Forscher über die Genauigkeit der von ihnen unter anderem auch zur Silberbestimmung im Zink angewandten trockenen Probe sehr schöne und sorgfältige Untersuchungen angestellt. Dieselben wurden nun wohl mit Blei und Silber, nicht aber zugleich auch mit Zink ausgeführt.

Dieser Mangel an neuerem, umfassenderem und auf seine Genauigkeit näher geprüftem Zahlenmaterial veranlaßte mich in eine Reihe von Untersuchungen einzutreten, welche die Feststellung des Silbergehaltes in verschiedenen Zinksorten des Handels nach erfolgter Ermittlung des Genauigkeitsgrades des hierzu gewählten Bestimmungsverfahrens zum Ziele hatten. Über diese Untersuchungen soll in den nachfolgenden Zeilen kurz berichtet werden.

### Wahl des Verfahrens.

Karsten<sup>1)</sup> löste 30 g Zink in Salpetersäure und versetzte die konzentrierte Auflösung mit einigen Tropfen Salzsäure.

Malaguti und Durocher<sup>2)</sup> oxydierten 30 g Zink und schmolzen das Oxyd mit reiner Glätte und schwarzem Fluß. Der hierbei fallende Bleikönig wurde dann sehr wahrscheinlich direkt auf der Kapelle abgetrieben.

Im Anschluß hieran sei das Verfahren erwähnt, welches Kerl<sup>3)</sup> empfiehlt, und welches man zur Ermittlung des Silbergehaltes verhältnismäßig silberreicher Zinklegierungen auf den Hütten zumeist anwenden dürfte. Hier nach wird das Zink mit der 16 fachen Bleimenge und 15—20 % Borax im Scherben bei sehr hoher Temperatur angesottern. Der fallende Bleikönig wird dann in der üblichen Weise auf einer Kapelle abgetrieben.

Pufahl<sup>4)</sup> endlich löste ungefähr 300 g Zink in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und untersuchte den hierbei verbleibenden Metall-

<sup>1)</sup> Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1842, 679.

<sup>2)</sup> „Über das Vorkommen und die Gewinnung des Silbers“, Deutsch von Carl Hartmann, S. 85.

<sup>3)</sup> Kerl, „Metallurgische Probierkunst“, 2. Aufl., 1882, 307.

<sup>4)</sup> Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1882, 63.