

gezeigt, daß Gelatineschichten, die mit den von Dr. E. König ausgewählten, chemisch reinen Höchster Farbstoffen angefärbt sind, eine verhältnismäßig sehr hohe Lichtbeständigkeit besitzen. Ohne daß sie eine bemerkenswerte Veränderung erleiden, kann man sie mehrere Stunden dem direkten Sonnenlichte aussetzen.

Gibt man aber diesen Schichten einen Zusatz von Glycerin, so wird dadurch die Lichtechtheit der betreffenden Farbstoffe so sehr herabgesetzt, daß man von lichtempfindlichen Schichten reden kann.

Besonders deutlich zeigt sich die Hübelsche Beobachtung bei Methylenblau, Phenosafranin und Scharlach. Krystallviolett und Rosebengale werden durch Glycerin nur mäßig, Patentblau, Echtröt und Tartrazin gar nicht „sensibilisiert“.

Durch Gießen mit Methylenblau angefarbter und mit Glycerin versetzter Gelatine (10 g Gelatine, 3 ccm Glycerin) erhält man nach Hübels Methylenblauschichten, die im direkten Sonnenlicht schon nach einer Stunde völlig farblos werden. Die gleiche Schicht ohne Glycerin zeigt nach obiger Zeit dagegen noch keinerlei Veränderung. Einschlägige Versuche haben ergeben, daß die Lichtempfindlichkeit des Farbstoffes ungefähr um das 500—1000fache erhöht wird.

Durch einen Zusatz von arsensauren Salzen läßt sich die Lichtempfindlichkeit des Methylenblaus noch weiter derart steigern, daß eine Belichtung (im Sonnenlichte) von wenigen Minuten ausreicht, um ein vollständiges Ausbleichen zu erzielen. Es genügt ein sehr geringer Glycerinzusatz, die Schicht fühlt sich nicht etwa kebrig und feucht, sondern ganz trocken an.

Hübels hat so farbige Kopien erzielt (auch auf Papier), die aber leider die Eigentümlichkeit besitzen, daß die im Lichte gebleichten Stellen bald wieder ihre ursprüngliche blaue Färbung annehmen. Bei der Aufbewahrung (im Dunkeln) verschwindet die Kopie (besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit) schon nach kurzer Zeit. Die Schicht wird wieder gleichmäßig blau. Sehr rasch soll die Rückbildung des Farbstoffes erfolgen, wenn man die Kopie mit Wasser befeuchtet.

Nach Hübels Erfahrungen wird durch Kupfersalze (die bekanntlich die Lichtechtheit fast aller Farbstoffe erhöhen) das Ausbleichen von glycerinhaltigen Farbstoffschichten fast gänzlich verhindert. Die sensibilisierende Wirkung des Glycerins geht ganz verloren, sobald man der Emulsion 1—2 g Kupfervitriol (auf 10 g Gelatine) zusetzt. Auch Nickel- und Kobaltsalze wirken einer sensibilisierenden Wirkung des Glycerins entgegen oder heben sie vollkommen auf.

Die Beobachtungen Hübels sind ein wertvoller Beitrag zur Lösung des Problems der Reaktion Farbstoff + Sensibilisator.

Ich möchte hier bemerken, daß ich zwar nicht arsensaure Salze, aber Arsentrioxid auf seine sensibilisierenden Eigenschaften geprüft habe. Ich habe damals notiert „scheint wirksam zu sein, noch weiter untersuchen“. Nun bestätigt Herr von Hübel als tatsächlich vorhanden, was ich noch zweifelhaft ließ, das ist mir sehr angenehm. Es wäre allerdings noch zu untersuchen, ob sich Arsentrioxid und arsensaure Salze nicht verschieden verhalten. Gelegentlich machte

ich die Mitteilung, daß u. a. die OH-Gruppe sich als in irgend einem Zusammenhang mit der Sensibilisationsfähigkeit stehend verdächtig gemacht habe. Auch diese Beobachtung wird durch die sensibilisierenden Eigenschaften des Glycerins bestätigt. Es wäre nun ganz interessant zu untersuchen, wie sich ähnliche Verbindungen verhalten, die noch mehr Hydroxylgruppen besitzen als das Glycerin.

Ich will hier einstweilen mitteilen, daß ich auf Grund meiner neuesten Versuche und Überlegungen immer mehr zu der Überzeugung komme, daß die „Sensibilisation“ in den meisten Fällen zurückzuführen ist auf die Fähigkeit gewisser Farbstoffe, mit bestimmten Körpern farblose Verbindungen, die mehr oder minder stabil sind, einzugehen. Die Bildung dieser Verbindungen wird in einer Anzahl von Fällen begünstigt durch die Gegenwart von Licht. Ich hoffe, sobald mir meine Lehrtätigkeit wieder mehr Zeit lassen wird, das entsprechende Beweismaterial beibringen zu können.

Braunschweig, im Juni 1909.

Die Bestimmung von Zink, Kupfer und Kobalt mit Hilfe von Ammoniak.

Von Dr. WILH. VAUBEL-Darmstadt.

(Eingeg. d. 10./7. 1909.)

Die Metalle Zink, Kupfer und Kobalt bieten bei ihrer quantitativen Bestimmung noch einige Schwierigkeiten, die zum Teil durch schlechtes Filtrieren, sowie durch die Umständlichkeit des Auswaschens speziell bei den Fällungen mit Natronlauge bedingt sind. Diese Verhältnisse sind die Veranlassung gewesen, zu untersuchen ob es nicht möglich sei, eine Methode auszuarbeiten, die ein schnelles und doch sicheres Arbeiten ermöglicht. Es hat sich gezeigt, daß dies in der Tat möglich ist, und daß sich hierzu die Fällungen mit Ammoniak besonders eignen. Die drei untersuchten Metalle haben die Eigenschaft, mit Ammoniak leicht lösliche Doppelverbindungen zu bilden. Doch läßt es sich erreichen, quantitative Fällungen hiermit herbeizuführen. Man verfährt hierzu in folgender Weise.

Die saure Lösung des Salzes wird zunächst mit Alkali oder Soda möglichst neutral gemacht unter Benutzung von Lackmuspapier. Alsdann gibt man bei Zinksalzen einen Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und hierauf Ammoniak bis zur eintretenden Rotfärbung. Man erhitzt sodann zum Kochen, bis eine vollständige Fällung erreicht ist, was nicht lange dauert, selbst wenn ein kleiner Überschuß von Ammoniak vorhanden ist. Dagegen ist ein großer Überschuß zu vermeiden, da andernfalls wohl durch längeres Erhitzen eine Ausscheidung zu erreichen ist, aber der Niederschlag in unangenehmer Weise fest am Glase haftet. Die vorherige Neutralisation der freien Säure mit Natronlauge ist aus dem Grunde notwendig, weil das Vorhandensein von Ammoniumsalzen die Fällung unvollständig macht oder ganz verhindert.

Bei Kobalt ist die Färbung des Phenolphthaleins schwieriger zu erkennen, doch geht es bei einiger Übung auch ohne die Anwendung eines Indikators. Auch hier schadet ein kleiner Überschuß von Ammoniak nicht.

Bei Kupfer kann man an Stelle der nicht beobachtbaren Phenolphthaleinfärbung so lange Ammoniak zugeben, bis gerade das tiefere Blau der gelösten Kupfer-Ammoniakverbindung eintritt. Durch Erhitzen wird dann auch diese zerstört, und das Kupfer scheidet sich in der Form des braunen Oxyds aus, das sehr leicht filtriert. Ähnlich verhält sich Kobalt.

Einen Überblick über die Menge des Zinks und vielleicht auch Kupfers und Kobalts, die in der Lösung vorhanden sind, kann man sich durch Anwendung einer Ammoniaklösung von bekanntem Gehalt verschaffen, indem der Verbrauch ungefähr der vorhandenen Menge von Metall entspricht. Dabei ist vorausgesetzt, daß eine genaue Neutralisation der vorher vorhandenen freien Säure mit Lauge stattgefunden hat. Neutralisiert man mit Ammoniak von vornherein, so ergeben sich die oben erwähnten Schwierigkeiten.

Besonders wichtig für das Gelingen der Sache sind also: Neutralisation der Säure mit Lauge und möglichst Vermeidung eines Überschusses von Ammoniak.

Nachstehend sind die Resultate mitgeteilt, die die bisherigen Versuche ergeben haben. Dabei wurde Kobalt ebenfalls als Sulfid bestimmt zu unserer eigenen Orientierung.

Ammoniak	Fällung mit Natronlauge oder Soda	Schwefelwasserstoff oder Schwefel- ammonium
Kupfer . 23,91	23,38	23,81
Kobalt . 25,38	25,37	25,38
Zink . 19,92	20,16	20,40

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Methode anscheinend brauchbar ist. Ich hoffe, daß andere Kollegen bei Benutzung derselben zu den gleichen Resultaten kommen werden. Wenigstens haben wir bis jetzt keine Schwierigkeiten gehabt bei genauer Einhaltung der Bedingungen.

Für Nickel und Mangan ist die Methode nach unseren Versuchen nicht geeignet.

Herrn J o c k e l, der mich bei der Ausführung der Analysen unterstützte, sage ich auch an dieser Stelle besten Dank.

Über die Nitration der Baumwolle.

Von OSCAR GUTTMANN-London.

(Eingeg. 19./7. 1909.)

In Heft 25 vom 18./6. d. J. hat Dr. C. P i e s t höchst interessante und wertvolle experimentelle Daten über Nitrocellulosen veröffentlicht, welche er aus verschiedenen stark gebleichten, sowie aus mercerisierten und erhitzten Baumwollen herstellte.

Ich habe mehrfach, und zuletzt in hier gehaltenen Vorträgen¹⁾ auf den großen Einfluß hingewiesen, welchen die Vorbehandlung der Baumwolle auf die daraus erzeugte Nitrocellulose ausübt. Seit etwa zwei Jahren habe ich Baumwollen gesammelt, welche von deutschen und englischen Vorbereitungsanstalten an Nitrocellulosefabriken verkauft wurden, und deren Geschichte von der Vorbereitung des Spinnereiabfalls bis zur fertig gepackten und zum Teil lange eingelagerten Nitrocellulose mir vollständig bekannt war.

Unter diesen Mustern befanden sich solche, welche durch Chlorkalk stark gebleicht waren, aber auch ungebleichte, und solche, welche durch Staub u. dgl. in hohem Grade verunreinigt waren.

Details der Versuche zu geben, muß ich mir versagen, sie bieten auch nach P i e s t s Veröffentlichung nur geringes Interesse. An den Mustern wurde mit F e h l i n g scher Lösung der Grad der Oxydation bestimmt, und die im normalen Fabriksbetriebe daraus hergestellte Nitrocellulose auf Stickstoffgehalt, Löslichkeit, Viscosität und chemische Beständigkeit nach verschiedenen Methoden untersucht.

Auf Grund dieser Untersuchungen kann ich die von Dr. P i e s t erhaltenen Ergebnisse bestätigen, nämlich, je stärker Baumwolle gebleicht ist, d. h. je mehr Oxycellulose sie enthält, desto schwieriger im Verhältnisse ist es, die daraus hergestellte Nitrocellulose beständig zu machen, und desto löslicher ist dieselbe in Ätheralkohol — ich kann noch hinzufügen, desto geringer ist ihre Viscosität.

Referate.

I. I. Allgemeines.

Marston Taylor Bogert. Die Rolle der Chemie in der Erhaltung unserer Naturschätze. (J. Am. chem. Soc. 31, 125—154 [1909].)

Diese zusammenfassende Arbeit gibt ein Bild von der Leistung der Chemie in denjenigen Gebieten menschlicher Tätigkeit, welche auf Erhaltung und Nutzbarmachung der Naturschätze gerichtet sind. Verf. behandelt Atmosphäre, Wasser (Regenfall, Reinheit, Schifffahrt und Transport, Bewässerung), Land (Nutzbarer Betrag, Boden, Ackerbau, Viehzucht, Wald, Bergbau im allgemeinen, Naturgas, Petroleum, Kohle, Eisen, andere Metalle).

Bucky. [R. 2571.]

Katzer. Radium und Erdwärme. (Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 57, 336—337 [1909].)

Es wird auf den Zusammenhang des Zerfalls radioaktiver Elemente und der dabei entstehenden Wärmemenge mit der Temperatur der Erde oder der Abkühlungshypothese hingewiesen. Berechnungen ergeben, daß bei gleichmäßiger Verteilung des Radiums in den oberen und tieferen Schichten der Lithosphäre eine weit größere Wärmemenge produziert würde, als durch Ausstrahlung in den Weltenraum verloren geht, die Erde müßte demnach beständig wärmer werden. Da dies den Er-

¹⁾ „20 Jahre Fortschritte in Explosivstoffen“, Berlin, Julius Springer, 1909, S. 35.