

zur Kennzeichnung der Zusammensetzung von Heiwalzenmassen eignet, sondern auch für die Untersuchung von Dachpappen von Wert sein dürfte. Bekanntlich kommen zurzeit vielfach unbesandete Dachpappen in den Handel, welche als Imprgnierungsmasse nicht Steinkohlenteer, sondern Fettdestillationsrckstnde oder Mischungen dieser mit Erdlrckstnden enthalten. Das Fehlen von Steinkohlenteer erkennt man mit Sicherheit durch erschöpfendes Ausziehen der Pappe mit Benzol. Die so vom Bitumen befreite Pappe enthält nur bei vorheriger Gegenwart von Steinkohlenteer erhebliche Mengen fein verteilter kohliger Stoffe.

Das ausgezogene Bitumen zeigt bei Vorliegen von Fettpech dessen charakteristischen Geruch und bildet beim Erhitzen Acroleindmpfe, gibt außerdem eine beträchtliche Verseifungszahl. War neben Fettpech auch Erdlrckstand (oder Naturasphalt) zugegen, so tritt außerdem die Quecksilberbromidprobe positiv ein.

[A. 91.]

Vorschlag zu einer maßstäblichen Bemessung der Lichtwirkung auf Farbstoffe nach „Bleichstunden“.

Von Dr. P. KRAIS in Tübingen.

(Eingeg. 2.6. 1911.)

ber die Versuche, die gemacht worden sind, um leicht handliche, objektiv zuverlässige Meßinstrumente und Meßverfahren auszubilden, die zu einer Bestimmung der chemischen Wirksamkeit des Lichtes dienen können, findet man Zusammenstellungen bei J. Wiesner: „Der Lichtgenuß der Pflanzen“ (W. Engelmann, Leipzig, 1907), und in E. Rbels Arbeiten über das photochemische Klima verschiedener Gegenden (Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich, Jahrg. 53 [1908], 54 [1909], und 55 [1910]). Es handelt sich hierbei in erster Linie um periodische Einzelbestimmungen der jeweiligen chemischen Intensität des Lichtes.

ber die spezifische Einwirkung der verschiedenen Strahlenarten des Lichtes hat K. Gebhard Untersuchungen angestellt (Lehnes Färber-Ztg. 1911, 28).

Im Jahre 1894 hat ein englisches Komitee eine Skala von Färbungen aufgestellt, nach deren Echtheitsverschiedenheiten die Lichtechtheit in fünf Grade eingeteilt werden sollte (J. Soc. Chem. Ind. 1894, 803; 1896, 798), aber diese Skala hat sich nicht in der Praxis einführen können. Neuerdings wird in englischen Veröffentlichungen wieder auf sie zurückgegriffen (ebenda 1911, 6 u. 96).

Im Jahre 1900 ist die Industrielle Gesellschaft in Mülhausen i. Els. bemüht gewesen, eine maßstäbliche Bemessung der Lichtwirkung auf Farbstoffe auszuarbeiten (Bl. Juli bis August, S. 201ff.), ohne aber zu einem befriedigenden Resultat zu gelangen. Emil Bechtel hat dann im Jahre 1909 eine aktinometrische Methode vorgeschlagen (Rev. mat. col. 147, 73 [1909]; diese Z. 22, 1038), die auf der von Maluschk (Chem.-

Ztg. 1901, 411) beobachteten Zersetzung von Ferro- und Ferricyaniden in wässriger Lösung am Licht beruht. Diese Zersetzung läßt sich aber deshalb nicht als Maßstab für die Lichtwirkung benutzen, weil, wie Maluschk ganz klar ausspricht, die Menge des durch das Licht ausgeschiedenen Ferrihydroxyds in arithmetischer Reihe zunimmt, wenn die Konzentration der Lösung in arithmetischer Reihe abnimmt.

Neuerdings hat Paul Dosne (Rev. mat. col. 1910, 194) vorgeschlagen, die Lichtwirkung mittels des Aktinometers von Besson & Thurneysen zu bemessen. Dieser Apparat beruht auf der Messung des thers, der in einem evakuierten Glasgefäß bei Bestrahlung durch die Sonne verdunstet. Dosne beobachtet aber ganz richtig, daß auch bei zerstreutem Tageslicht eine Bleichwirkung auf die Farbstoffe stattfindet, dabei aber das Aktinometer nicht arbeitet. Er verlangt deshalb, man solle, wenn die Sonne nicht scheint, die Belichtungsproben zudecken. Daß ein solches Verfahren in der Praxis nicht durchführbar ist, selbst wenn der Apparat durch seine geistreiche Konstruktion noch so verlockend erscheint, bedarf wohl keiner weiteren Begründung.

Einen für die Praxis wertvollen Vorschlag hat Eduard Valenta gemacht (Chem.-Ztg. 1906, 901 und 1909, 1165), indem er für die Lichtechtheit von Buchdruckfarben den Alizarinrotlack als Typ aufstellte, seine Echtheit = 1000 setzte und die anderen Farben nach diesem Typ bema. Dieses Verfahren wird sich wohl vielfach eingebürgert haben und wird auch neuerdings von A. Eibner (Farbenzeitung 1911, 1815) als die für praktische Zwecke noch am besten geeignete Methode empfohlen. Immer aber haftet ihr der Mangel an, daß ein willkürlich gewählter Farbstoff als Typ aufgestellt wurde, und daß sie nicht von allgemeiner Anwendbarkeit ist.

Diese kurze Zusammenstellung, die auf Vollständigkeit keinen Anspruch machen will, zeigt zur Genüge, daß es uns heute noch an einem befriedigenden Maßstab für die Bemessung der Lichtwirkung auf Farbstoffe fehlt. Ein weiterer Beweis hierfür sind ja die nach Richtung und Prinzip so verschiedenen und oft ganz phantastischen Echtheitsbezeichnungen und -normierungen, wie sie in der Industrie der Farben (im weitesten Sinne) gang und gäbe sind.

Für genaue Bestimmungen der Tonabschwchung und Nuancenvernderung der Farben durch das Licht gibt es heute eine ganz respektable Anzahl von Tintometern, Colorimetern, Farbenanalytoren und Chromoskopen und wie die Apparate alle heißen. Obwohl auch hier Einheitlichkeit zu erstreben ist, wird diese Frage erst dann wichtig, wenn ein einheitlicher Maßstab für die Lichtwirkung gefunden und akzeptiert worden ist.

Erst dann kann die jetzige durch alle mit Farben arbeitenden Produzenten- wie Konsumentenkreise gehende Unsicherheit und Unklarheit ausgeschaltet werden.

Es ist selbstverständlich, daß ein solcher Maßstab in erster Linie zuverlässig und allgemein anwendbar, in zweiter Linie einfach in der Handhabung sein muß. Komplizierte Apparate, die man

fortwährend kontrollieren muß, und bei denen es immer wieder Reparaturen gibt, werden sich nicht einführen.

Es war daher während der letzten Monate mein Bestreben, einen möglichst einfachen und verständlichen Weg einzuschlagen, und dieser Weg besteht darin, die bleichende Kraft der Sonne auf einen rasch verbleichenden Farbstoff zum Maßstab zu wählen. Ich mache keinen Anspruch darauf, daß dies etwa ein neuer Gedanke sein soll, aber ich weiß, daß er bis jetzt nicht in einer Weise ausgebeutet worden ist, die zu einem allgemein angenommenen Maßstab geführt hat.

Um eine gleichmäßig gefärbte Schicht zu erzeugen, wähle ich einen rasch verbleichenden Farbstoff, der auf einem weißen Substrat niedergeschlagen ist, und trage diesen nach Art der Tapetenfarben auf Papier auf. Als Bleichmittel wähle ich die hochstehende Sonne bei klarem Himmel im Freien.

Die Anwendung des Maßstabes ist nun so einfach wie die von Reagenspapieren (auch diese müssen ja richtig zubereitet sein), er ist mit gleicher Zuverlässigkeit für zerstreutes Tageslicht, für künstliches Licht, für offenes Licht oder hinter Glas zu gebrauchen, sobald die „Bleichstunde“ festgestellt ist. —

Es ist bekannt, daß basische Farbstoffe, wie Methylviolett, Malachitgrün, Viktoriablau sich in der Kälte auf allerhand Erden niederschlagen lassen, und daß die so entstehenden Farben, so schön sie sind, äußerst lichtempfindlich sind, insbesondere, wenn weiße Erden als Substrat dienen.

Einige Vorversuche zeigten, daß von den vorgenannten drei Farbstoffen das Viktoriablau nach mehrstündiger Belichtung seinen Charakter als Blau noch am besten bewahrt hatte, während Malachitgrün und Methylviolett mehr nach Grau verschießen, wodurch die Abschätzung des Bleichgrades erschwert wird.

Es wurde also eine Farbe hergestellt, die sich für meinen Zweck bisher als geeignet erwiesen hat, und die zusammengesetzt ist, wie folgt:

200 g weißes Kaolin (Porzellanerde, China Clay) wurden mit 200 ccm Wasser angeteigt und hierzu 400 ccm einer Lösung von genau 1 g Viktoriablau R (A.-G. für Anilinfabrikation, Berlin) in 1000 ccm dest. Wasser gegeben. Nach gutem Durchrühren des Gemisches wurde dieses abgesaugt (das Filtrat ist ganz farblos), die Farbe bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln getrocknet, dann zerrieben. Von dem trockenen Farbstoff wurden 50 g mit 35 ccm Wasser angerührt und dann 45 ccm einer Lösung von 50 g Gummi arabicum in 250 ccm Wasser (die vorher durch ein feines Leintuch passiert war) zugegeben. Die nun fertige Streichfarbe wurde mit einem Pinsel auf holzfreies, ungeleimtes Papier (Nr. 465 der Papierfabrik Scheufelen in Oberlenningen-Teck) aufgetragen, mit einem sog. Vertreiberpinsel geglättet und an der Luft getrocknet. Die Farbe reicht für etwa 14 Bogen von 22/28 cm Größe, und die Bogen halten sich im Dunkeln und trocken aufbewahrt beliebig lange.

Die mit diesem „Belichtungspapier“ angestellten weiteren Versuche zeigten nun

1. daß man im Sonnenlicht von Stunde zu Stunde eine deutlich abgestufte Verbleichung er-

hält, und daß im Mai die Bleichwirkung pro Stunde in der Zeit von 10 Uhr morgens bis 4 Uhr nachmittags annähernd gleich war,

2. daß die Intervalle innerhalb der ersten sechs Belichtungsstunden deutlich zu unterscheiden sind, während sie dann undeutlich werden, weil fast kein Farbstoff mehr vorhanden ist,

3. daß die Verbleichung im offenen Sonnenlicht etwas, aber nicht viel stärker ist, als hinter 6 mm dickem Spiegelglas. Deutlich wird der Unterschied in der Verbleichung erst, wenn die Sonne in ziemlich schräger Richtung auf das Glas scheint, offenbar, weil dann ein Teil der Strahlen reflektiert wird,

4. daß die Bleichproben sich nicht etwa nach einiger Zeit der Aufbewahrung im Dunkeln wieder „erholen“, wie man das bei manchen Malachitgrünlacken beobachten kann, sondern daß die einmal eingetretene Verbleichung unverändert bleibt,

5. daß es, um ein einwandfreies Bild für die Vergleichung mit dem Maßstab zu bekommen, empfehlenswert ist, das Papier nicht länger als fünf Stunden der offenen Sonne auszusetzen.

Die Herstellung des Maßstabes.

Die Herstellung des Maßstabes gestaltet sich sehr einfach. Man benutzt klare Sonnenstunden, vorzugsweise zwischen 11 und 3 Uhr, und belichtet die eine Serie von Proben immer je eine Stunde, eine andere 1, 2, 3, 4 und 5 Stunden lang. Die erste Serie dient zur Kontrolle dafür, daß die Bleichwirkung in allen fünf Stunden relativ gleich war, die zweite Serie bildet den Maßstab.

Der Gebrauch des Maßstabes ist ebenso einfach. Man exponiert in der Belichtungsstation jeden Tag einen frischen Streifen des Blaupapieres, an sehr sonnigen Tagen muß man natürlich um die Mittagszeit nochmals wechseln, sammelt die Streifen, auf denen man Tag und Zeit oder Nummer vermerkt hat, und liest dann am Ende einer Belichtungsperiode die „Bleichstunden“ durch Vergleichung mit dem Maßstab ab, die man dann addiert, um die gesamte Bleichwirkung durch die Anzahl der Bleichstunden ausdrücken zu können.

Um die Belichtung für die Herstellung des Maßstabes möglichst gleichmäßig und intensiv zu gestalten, habe ich die Papierstreifen auf ein Brett gespannt und dieses auf das Objektiv eines größeren Fernrohres gebunden. Mit dem am Fernrohr befindlichen Sucher, dessen Okular geschwärzt war, wurde dann die Belichtungsfläche alle 5—10 Min. auf die Sonne eingestellt, so daß die Sonnenstrahlen immer fast genau senkrecht auf das Papier fielen.

Aus der folgenden Tabelle geht hervor, daß die Bemessung nach Sonnenstunden keinen genügend genauen Anhalt für die Belichtungswirkung gibt. Die Sonnenstunden wurden mit einem Autographen (Campbell-Stokes) gemessen.

Während in der Zeit vom 10.—18./5. auf 24,5 Sonnenstunden 31 „Bleichstunden“ kamen, zeigt die Zeit vom 19.—27. trotz der gemessenen 54 Sonnenstunden nur 35,5 Bleichstunden. Dies kommt daher, daß das zerstreute Tageslicht auch bleichend wirkt, und daß an den sehr sonnigen Tagen vom 21., 22., 26. und 27./5. die Sonne nur in den mittleren Tagesstunden die volle Bleichwirkung ausüben konnte, weil die Belichtungsproben, die

Mai 1911	Sonnenstunden	„Bleichstunden“	Papier-Nr.
10.	0	4	1
11.	2,5	5	2
12.	3	4	3
13.	7,5	3	4
14.	3	2,5	5
15.	3	5	6
16.	2	2,5	7
17.	3,5	4,5	8
18.	0	0,5	9
19.	0	3	10
20.	2	4,5	11
21.	11,5	4	12
22.	12	2	13
23.	4	4	14
24.	0	5	15
25.	0,5	3	16
26.	13	5	17
27.	11	5	18
	78,5	66,5	

sich in diesem Falle hinter einer 6 mm dicken Spiegelscheibe befanden, nach Süden gerichtet waren.

Der neue Maßstab nach Bleichstunden sollte sich leicht einführen lassen und würde wesentlich zu einer Vereinheitlichung auf diesem Gebiete beitragen. Ich bin gern bereit, an Kollegen einige Bogen des Blaupapieres abzugeben. Sollte mein Vorschlag Anklang finden, so wäre es ein Leichtes, etwa bei einer Tapetenfabrik einige Rollen Papier mit der Farbe streichen zu lassen, die dann als Vorrat für eine Reihe von Jahren und für viele Belichtungsstationen ein einheitliches Material bilden würden. Ich bin bereit, die hiermit verbundene Mühe und Verantwortung zu übernehmen und auch eine Anzahl von Maßstäben in gleichartiger Weise herzustellen, vorausgesetzt, daß etwa die Fachgruppe die Frage der Herstellungskosten und des etwaigen Verkaufspreises des Maßstabes regelt.

Einige Korrekturen wären für die allgemeine Benutzung des Maßstabes wohl noch zu berücksichtigen, abgesehen von Vorschlägen, die mir etwa noch von seiten der Kollegen zugehen. Vor allem würden die Bleichstunden für den Maßstab nicht schon um 10 Uhr morgens zu beginnen sein, denn die am 26./5. aufgenommene erste Bleichstunde ist etwas schwächer, als die späteren. Ferner würde man überhaupt in erster Linie die Stunden des höchsten Sonnenstandes im Hochsommer benutzen müssen.

Nachtrag vom 25. Juni 1911.

Inzwischen ist es mir gelungen, einen Maßstab über fünfeinhalb Stunden mit halbstündigen Intervallen bei ganz klarer Sonne in den Mittagsstunden herzustellen, der eine ganz regelmäßige Abstufung zeigt. Ich habe ein Exemplar dieses Maßstabes an den neugewählten Vorsitzenden unserer Fachgruppe und der Echtheitskommission, Herrn Geheimrat Dr. Lehne eingesandt.

Ein wesentlicher Vorzug, den meine Methode hat, scheint mir zu sein, daß sie infolge ihrer Einfachheit und leichten Anwendbarkeit ein weites Versuchsfeld eröffnet, weil keine Apparate und keine langwierigen analytischen Bestimmungen nötig sind, während Beobachtungsfehler so gut wie ausge-

schlossen erscheinen. Es können also z. B. mit geringer Mühe nachgeprüft werden:

1. die aktinische Wirkung verschiedener Lichtquellen und Lichtarten.

2. die Verschiedenheiten in der Bleichwirkung bei verschiedenen Feuchtigkeitsverhältnissen.

Gegenwärtig bin ich mit der für die Praxis sehr wichtigen Frage beschäftigt, wie die Bleichwirkung sich in den vier Himmelsrichtungen und im Zimmer, im Freien, an der Decke, am Fenster usw. differenziert.

Interessante Aufschlüsse verspreche ich mir auch von einer Untersuchung der reflektierenden Wirkung verschiedener, insbesondere weißer Körper, weil sie auf die immer noch nicht zu aller Befriedigung gelöste Frage der Deckwirkung der weißen Farben und Substrate Licht werfen könnte.

Auch für den Botaniker und Pflanzenphysiologen, für den Geographen und Klimatologen sollte meine Methode Interesse haben, denn wenn der „Maßstab“ einmal festgelegt ist, hat er seine Berechtigung so gut wie jeder andere, wie Thermometer und Barometer.

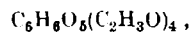
P. Kraus.

Geschichtliches über die Celluloseacetate.

Von H. Ost-Hannover.

(Eingeg. 11./5. 1911.)

In einem am 21./12. 1910 in Berlin gehaltenen Vortrage sagt Eichengrün u. a., er habe bereits 1901 als erster den Nachweis geführt, daß die chloroformlöslichen Celluloseacetate nicht Tetra-, sondern Triacetate seien, und dieser Befund sei von mir und meinen Schülern später bestätigt worden¹⁾. Da die Celluloseacetate inzwischen eine wichtige Erfindung geworden sind, so halte ich es für nötig, diese Angaben Eichengrüns durch einige geschichtliche Notizen zu berichtigen und zu ergänzen. Die Erfinder technisch brauchbarer Celluloseacetate sind Cross und Bevan, deren Darstellungsmethoden aus Cellulose (mercerisierter oder nicht mercerisierter) mittels Chloracetyl und Zink- oder Magnesiumacetat bei niedriger Temperatur, nach D. R. P. 85 329 (1894) und 86 363 (1895) sehr unbequem und unsicher waren. Einen wesentlichen Fortschritt brachte Lederer mit D. R. P. 118 538 (1899) und 120 713 (1900), welcher von den Hydrocellulosen Girards ausging und diese mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure bei niedriger Temperatur leicht und glatt acetylierte. Beide Erfinder haben aber ihre in Chloroform löslichen Acetate irrtümlich für Tetraacetat



bzw. für Gemenge von Tetra- und Triacetat gehalten, infolge ihrer irreführenden Verseifung der Acetate mit kochendem Alkali, wodurch Cellulose selbst etwas Säure bildet, die sie zusammen mit der Essigsäure titrierten.

Unter dem 2./8. 1901 meldeten die Farbfabriken Fr. Bayer & Co. das später erteilte

¹⁾ Diese Z. 24, 366 (1911).