

ständige mit dem Finger fühlt) gibt sich durch folgendes noch viel deutlicher zu erkennen: Bei der Gelatine sind die obere und untere Linie b_1 und b_2 der Kurve B wirkliche Horizontalen, scharf setzt die Horizontale ein, scharf setzt sie ab: vollkommene Elastizität. Ganz anders beim Knochenleim: hier verlaufen b_1 und b_2 unter einem Winkel, d. h. während der Belastung sinkt die Platte nach, bei Entfernung der Belastung hebt sich das eingedrückte Niveau des Leims erst nach und nach, erreicht aber nicht seine ursprüngliche Höhe.

Diese Kurven sind so charakteristisch, daß man bei einiger Übung vom bloßen Anschauen auf die Qualität des Leimes und seine Gallertfestigkeit schließen kann.

Diese Kurven bieten nun die Möglichkeit, auch zahlenmäßig die Güte eines Leimes festzustellen; sie ergibt sich aus zwei Daten: 1. Tiefe des Einsinkens bei gleicher Belastung; 2. Winkel von b_1 und b_2 gegen die Horizontale, den man direkt als tang. auf dem Millimeterpapier ablesen kann. Bei Gelatine ist er = 0, bei Leimen = 0,1, 0,15, 0,2 usw., indem man als Horizontale 10 mm wählt. Je größer tang. ist, desto schlechter der Leim.

Um ein Bild von den großen Unterschieden zu geben, seien hier einige Daten nur beispielsweise angeführt:

Tiefe des Einsink. (10 f.) in mm.	Belastung	50 g	75 g	100 g
Probe VIII bei 30% Knochenleim A		7,5 g	12 g	17 g
" XII " 30% " B		9,5 g	13 g	17,5 g
" IXb " 30% Lederleim A		3,5 g	5 g	6,5 g
" Xb " 30% " B		3 g	4 g	6,5 g
" XIIIb " 10% Gelatine A		17,5 g	23,5 g	30,5 g
" XIVb " 10% " B		14,5 g	20,5 g	25 g
" XVc " 10% " C		12 g	18 g	20,5 g

Die Gelatinen und die Leime lassen sich natürlich nicht vergleichen, da erstere 10%, letztere hier 30% sind; aber die zahlenmäßigen Unterschiede untereinander (man vergleiche z. B. die Knochen- und die Lederleime) sind in die Augen springend.

Wir glauben nun mit keinem zu großen Fehler aus den Kurven eines Leims angenähert den Gehalt desselben an Glutin ablesen zu können (dabei sind wir uns vollkommen klar, daß zur schlüssigen Beweisführung noch ergänzende Untersuchungen erforderlich wären). Dazu vergleichen wir nicht die Tiefe des Einsinkens bei gleicher Belastung, sondern die erforderliche Belastung, um gleiches Einsinken von 1 mm (auf dem Millimeterpapier 10 mm) zu erzielen. Zunächst werteten wir unsere beste Gelatine aus, indem wir die entsprechenden Bestimmungen mit 7,5-, 10-, 15%iger Gelatine vornahmen, und diese als Kurve aufzeichneten (vgl. Fig. 3). Die Vergleichsgelatine nahmen wir als 100%ig an.

Bezeichnung des Leimes bzw. der Gelatine	Trockengehalt der Gallerte	Belastung in g bei 1 mm Eindruck	Gehalt an Glutin in 100 g Ware
Leime I	25 %	22	24
" II	25 %	39	38
" III	25 %	59	50
" IV	25 %	83	61
Gelatine V	10 %	29	85
" VI	10 %	39	95
" VII	7,5 %	23	100
" VII	10 %	42	100
" VII	15 %	82	100

Das ist begreiflicherweise nur als ein Versuch anzusehen. Zur vollen Auswertung müßte eine viel größere Anzahl von Vergleichspunkten der Kurve gemessen werden. Es scheint mir aber doch aus diesen Daten klar ersichtlich zu sein, daß hier ein Weg vorliegt, wirklich zuverlässige Daten über die Gallertfestigkeit zu gewinnen,

und daß diese Daten alles Zahlenmäßige enthalten, was der Leimprüfer bisher gefühlsmäßig erfaßte; vor allem aber, daß diese Prüfungsmethode viel mehr leistet als alle bisherigen zur Bestimmung der Gallertfestigkeit herangezogenen Methoden.

Bei diesen Untersuchungen wurde ich in wirksamster Weise von meinem damaligen Assistenten Dr. F. Hebler unterstützt, dem ich hier meinen Dank ausspreche. [A. 107.]

Zur Theorie photographischer Vorgänge.

Auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker Rostock-Warnemünde in der Fachgruppe für Photochemie und Photographie vorgetragen von

Dr. LÜPPO-CRAMER, Schweinfurt.

(Eingeg. 19./6. 1924.)

Gelegentlich der letzten Hauptversammlung in Jena wurde ich von mehreren Herren aufgefordert, einige meiner besonders charakteristischen und teilweise sehr seltenen Präparate vorzuführen, welche die komplizierten photographischen Vorgänge illustrieren.

Bekanntlich hängen die meisten Vorgänge in der photographischen Chemie von der Teilchengröße, sowohl des Halogensilbers als auch des Silbers ab. Man sieht in dem Projektionsbilde die Farbenskala des kolloiden Silbers, in der die Farben von Gelb über Orange und Rot nach Blau gehen, und zwar mit zunehmender Teilchengröße. Man kann diese Farben auf verschiedene Weise erhalten, z. B. durch Auslösung einer Silberreduktion bei Gegenwart von Gelatine als Schutzkolloid mit variierter Keimzahl oder durch Verstärkung der kleinsten gelben Teilchen durch naszierendes Silber. Auch grünes Silber kann man willkürlich herstellen, doch lassen sich diese grünen Schichten nicht ohne Farbenänderung eintrocknen. Feuchtet man aber diese Platte an, so geht die in trockenem Zustande schmutzige undefinierbare Mischfarbe in ein reines Grün über.

Auch das schwarze Silber der Negative ist aus kleinen Teilchen aufgebaut; es läßt sich durch bloßes Kochen mit Wasser zu einem gelbbraunen Sol von kolloider Teilchengröße peptisieren. Umgekehrt kann man außer durch Verstärkung mit naszierendem Silber auch aus dem roten durch photochemische Zersetzung einer Chlorsilbergelatineschicht entstandenen Silber mehr oder weniger schwarzes Silber herstellen. Eine sogenannte Aristoschicht auf Glas wurde an der Stelle des dunklen inneren Kreises einige Stunden lang auf eine Schale mit Wasser zum Quellen gelegt und alsdann mit der Schale zusammenliegend von der Rückseite im Sonnenlichte belichtet. Die trockenen Stellen laufen hierbei rein rot an, während in dem Schalenkreise, in dem das naszierende Silber oder dessen gelöste Salze die Gelegenheit zum Wandern hatten, eine Reifung zu den größeren schwarzbraunen Teilchen stattfand.

Auch durch bloße Belichtung einer Bromsilberplatte kann man unter gewissen Bedingungen die Farben des Silbers erzeugen. Eine feinkörnige Bromsilbergelatineplatte, die mit Silbernitrat imprägniert war, wurde unter der Sensitometerskala sehr lange im Sonnenlichte bestrahlt. Nach der Belichtung erscheint das Bild zunächst in undefinierbarer dunkler Tönung auf allen Feldern gleichmäßig. Fixiert man aber, so treten die Farben von Gelb über Rot nach Blau hervor. Das Gelb ist hier allerdings nicht sehr rein, weil die Platte trocken ist; in nassen Zustände sind die am wenigsten belichteten Felder rein gelb. Es ist ja bekannt, daß die Farben des kolloiden Silbers ebenso wie die des Goldes sich beim Auftrocknen ändern.

Interessante Präparate ergibt auch die sogenannte Zerstäubung des Jodsilbers im Lichte. Führt man einen Silberspiegel auf Glas durch Joddampf in Jodsilber über, so erhält man ein außerordentlich feinkörniges Jodsilber, dessen Teilchen mikroskopisch noch nicht sichtbar sind. Belichtet man nun eine derartige Schicht unter einem Negativ, so geht das ursprünglich klar durchsichtige gelbliche Jodsilber in ein in der Durchsicht blaues über und die Schicht wird ganz trübe. Das Interessanteste ist aber, daß man dieses an den belichteten Stellen entstandene Jodsilber durch ein rein mechanisches Mittel, nämlich durch bloßes Abreiben entfernen und so ein scharfes Bild erhalten kann, dessen Substanz auch Jodsilber ist, das aber aus ziemlich großen Einzelteilchen besteht. Es ist dabei zu beachten, daß bei dieser Reaktion ein kleiner Jodüberschuß auf der Platte nötig ist, da es sich hier offenbar um eine intermediäre Lösung von Jodsilber in Jod handelt, wodurch erst wieder die Wanderung ermöglicht wird.

Das Jodsilber halten wir für gewöhnlich für fast unlöslich in Ammoniak. Es zeigt aber in sehr fein verteilter Form auch die von der gewöhnlichen photographischen Reifung des Bromsilbers her bekannte Reifung in Ammoniak noch sehr ausgeprägt: kolloides Jodsilber in Gelatine über Ammoniakdampf gereift. Die ursprünglich klar durchsichtige Schicht ist ganz undurchsichtig geworden.

Bromsilbergelatine läßt sich auch durch Ammoniak im gewissen Sinne „entwickeln“, was noch wenig bekannt ist. Natürlich kann Ammoniak keine reduzierende Wirkung ausüben, und es handelt sich bei der Bildsubstanz daher auch nicht um Silber, sondern ganz wie in den vorhergehenden Fällen um eine Vergrößerung der Teilchen des Bromsilbers selbst nach Maßgabe der vorhergegangenen Belichtung unter intermediärer Lösung des Bromsilbers in Ammoniak. Ich selbst habe diese Reaktion durch bloße Dispersitätsänderungen des Bromsilbers im Lichte und damit verbundene Löslichkeitsdifferenzen erklärt. Sheppard und Trivelli machen die katalytische Mitwirkung des Silbers, das bei der Belichtung entstand, für den variierten Reifungsprozeß verantwortlich. Die Analogie zu den vorher geschilderten Reifungen des Jodsilbers im überschüssigen Jod scheint mir eher für meine Ansicht zu sprechen. Man kann bei der Ammoniakreifung auch das zuerst entstandene latente Bild weitgehend zerstören, ohne daß die Reifungsmöglichkeit aufhört.

Reifungserscheinungen zeigt auch das Quecksilberjodid: Das in Gelatine erzeugte gelbe Jodid geht in Gegenwart von Wasser im Lichte in das gröbere rote über. Im trockenen Zustande erfolgt diese Umwandlung nicht, da in diesem Falle wiederum keine Möglichkeit zur Wanderung vorübergehend gelösten Materials vorhanden ist.

Photochlorid und Photobromid sind rot oder blau gefärbte Körper, die man synthetisch durch gemeinsame Koagulation der Hydrosol von Halogensilber und Silber durch Elektrolyte, aber auch auf mannigfache andere Weise erhält. Das photographische Verhalten dieser Photohaloide, besonders ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel führten zur Theorie des latenten Bildes als Adsorptionsverbindungen von Halogensilber und Silber, die heute so gut wie allgemein anerkannt ist.

Photobromid und besonders schön Photojodid bleichen im Lichte zu fast weißem Halogensilber aus.

Jodsilbergelatine zeigt auch sehr schön das schon 1840 von E. Becquerel an der Daguerreotypplatte entdeckte, aber lange ziemlich vergessene Phänomen: Belichtet man eine Jodsilberplatte unter einer Skala so lange vor, daß eben einige Zahlen schwach sichtbar wer-

den (im vorliegenden Falle war eine Reihe der Felder des Jones-Testers zu erkennen) und legt die Platte alsdann (ohne Skala!) unter einer Gelbscheibe oder auch einer Rotscheibe ins Tageslicht, so erscheint das ganze ursprünglich unsichtbare Bild bis 25° ohne Anwendung irgendwelcher chemischer Agenzien. Hier hat die erste Belichtung kolloides Silber erzeugt, das wie ein optischer Sensibilisator für Gelb und Rot wirkt.

Während das eigentliche Becquerelsche Phänomen bei den gewöhnlichen photographischen Negativschichten nicht auftritt, wird das latente Bild der Röntgen- und Radiumstrahlen ohne weiteres durch Tageslicht zum Vorschein gebracht. Ich habe dieses Phänomen so erklärt, daß der Röntgenstrahl bei seiner außerordentlich kleinen Wellenlänge im Bromsilberkorn relativ zahlreiche kleine Reduktionszentren erzeugt, die die darauf folgende Bestrahlung mit gewöhnlichem Lichte beschleunigen; die rote Farbe des Photobromides und seine geringere Resistenz gegen Oxydationsmittel sprechen für diese Annahme.

Bekanntlich kann man das latente Lichtbild auch zuerst fixieren und dann (physikalisch) entwickeln. Die gleiche Entwicklungsmöglichkeit zeigen auch die latenten Bilder der Röntgen- und Radiumstrahlen.

(NB. Alle obenerwähnten Vorgänge wurden durch Demonstrationsmaterial erläutert.)

[A. 151.]

Zur Geschichte der Einführung der Portlandzementfabrikation in Deutschland.

Von Dr. KARL BLEIBTREU, Bonn.

(Eingeg. 3./6. 1924.)

In dem Aufsatz im Jahrgang 37, Nr. 19 der Z. ang. Ch. „Ein hundred Jahre Portlandzement“, von Dr. phil. Dr.-Ing. E. h. K. Goslich, sind diesem um die Erforschung der Geschichte des Portlandzements wohlverdienten Autor bezüglich der Einführung der Portlandzementfabrikation in Deutschland durch meinen Vater Dr. H. Bleibtreu einige Irrtümer unterlaufen, die ich nachstehend berichtigen möchte, zumal dieselben unzutreffenden Angaben auch schon in einem früheren Artikel dieser Zeitschrift, Jahrgang 18, Heft 30, S. 1169: „Das 50jährige Jubelfest der Deutschen Portlandzementindustrie“ veröffentlicht worden sind. Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, daß ich einen auf eigenhändigen Aufzeichnungen und dem Briefwechsel meines Vaters, sowie auf seinen mündlichen Erzählungen beruhende Darstellung der Einführung der Portlandzementfabrikation in Deutschland beim Rheinisch-Westfälischen Wirtschaftsarchiv in Köln hinterlegt habe.

Es trifft zunächst nicht zu, daß das Interesse H. Bleibtreus schon zu der Zeit auf den Portlandzement hingelenkt worden sei, als er im Royal College of Chemistry in London als Assistent tätig war. Die Berufung A. W. Hoffmanns zur Gründung des Royal College nach London fällt in das Jahr 1845, und Bleibtreu, der ihn als Assistent dahin begleitete und ihm bei der Einrichtung des Laboratoriums sowie bei der Erteilung des praktischen Unterrichts behilflich war, mußte schon im Jahre 1846 (nicht also 1852) London verlassen, da Geschäftsverhältnisse ihn nach dem von seinem Vater begründeten Alaanwerk auf der Hardt zurückriefen, dessen technische Leitung ihm vom Jahre 1846—1852 oblag.

Die Aufmerksamkeit H. Bleibtreus wurde zuerst auf den Portlandzement hingelenkt nicht durch den Dom-