

Farbstoffen gut färben. So zogen schwach essigsäure Lösungen von Chrysoidin, Bismarck-Braun, Krystallviolett und Safranin bei 80° sehr viel besser auf als auf Cellulose-acetat-Fäden.

Beständigkeit gegen Verseifung: Mit Ausnahme des Äthyl-oxalsäure-esters, der schwach verseift wird, sind die Cellulose-oxalsäure-ester gegen kochendes Wasser und selbst gegenüber heißen 1–5-proz. Essigsäure-Lösungen beständig; durch heiße Soda- und Seifen-Lösungen wird aber eine schnelle Verseifung verursacht. Zunehmende Größe des Alkohol-Restes wirkt hinsichtlich Widerstandsfähigkeit gegen verseifende Agenzien und auch bezüglich Lager-Beständigkeit günstig. Diese letztere war bei den aus phosphor-freien Oxalester-chloriden im sauren Ester-Gemisch dargestellten Estern erheblich, nicht ganz so groß bei Anwendung des basischen Veresterungs-Gemisches.

Röntgenographische Untersuchungen (von W. Jancke).

Messung der Identitätsperiode in der Faserachse am Cellulose-oxalsäure-äthylester, der sich unter guter Erhaltung der Faserstruktur gewinnen ließ, ergab den Wert von 14.8 Å.-E.; dieser ist demnach von der an Cellulose und einer Reihe von Cellulose-Derivaten gemessenen Identitätsperiode von etwa 10.3 Å.-E. beträchtlich verschieden (vgl. das zwischen S. 1532 und 1533 eingefügte Röntgenogramm).

Nach Verseifung zeigten gedehnte Filme aus Cellulose-oxalsäure-isoamylester das Röntgen-Diagramm der mercerisierten Cellulose. Dagegen gab die durch Verseifung von Präparaten, die — im Gegensatz zum Isoamylester — während der Veresterung Faserstruktur bewahrt hatten, regenerierte Cellulose nur einen teilweisen Mercerisierungs-Effekt, ein Verhalten, das in Übereinstimmung steht mit Erfahrungen, wie sie an Nitro-cellulose und anderen Cellulose-Derivaten gewonnen wurden.

Wir möchten es nicht unterlassen, Hrn. Prof. R. O. Herzog für das uns bei Ausführung vorliegender Arbeit zuteil gewordene fördernde Interesse unseren Dank auszusprechen.

226. Friedrich L. Hahn: Ein neues Prinzip nephelometrischer Vergleichung.

(Eingegangen am 17. Februar 1930.)

Bei einer Untersuchung über Bariumsulfat-Fällungen sollte folgende Frage beantwortet werden: Die Fällungs-Äquivalenz sei das Volumen-Verhältnis einer Barium- und einer Sulfat-Lösung, in dem sie sich gerade so fällen, daß die überstehende Lösung äquimolar an Barium und an Sulfat ist. Ändert sich die Fällungs-Äquivalenz, und wie ändert sie sich mit veränderten Fällungs-Bedingungen?

Da eine solche Frage nur im Mittel zahlreicher Versuche eine einigermaßen sichere Antwort finden kann, waren außerordentlich viele gesättigte Bariumsulfat-Lösungen auf ihren Gehalt an Barium- und Sulfat-Ionen zu prüfen, und dies konnte zweckmäßig nur nephelometrisch geschehen. Eine einfache Überschlags-Rechnung zeigt, daß es in diesem Falle (und ähnlich

gelagerte Fälle gibt es vielfach, deshalb lohnt es sich, diesen hier zu erörtern) nicht auf höchste Genauigkeit der nephelometrischen Vergleichung ankam. Wenn nämlich auf ein Fällungsvolumen von 250 ccm nur 0.02 ccm 0.5-molare Lösung Überschuß an einem Reaktionspartner zugesetzt werden, so verhalten sich die Konzentrationen der Reaktionspartner im Filtrat nicht mehr wie 1:1, sondern bereits wie 1.5:1.

Einige Vorversuche zeigten indes, daß die einfache Vergleichung von Trübungen in Reagensgläsern nicht genügend genau war; die Beschaffung eines Nephelometers erschien unmöglich; da gelang es auf einfachste Weise, die erforderliche Meßgenauigkeit zu erreichen.

Man hat Trübungen bisher gemessen, entweder indem man die zu prüfenden Gegenstände in durchfallendem Licht betrachtete und die Schwächung des Lichtes maß, oder indem man sie seitlich beleuchtete und die Menge des abgelenkten Lichtes verglich. Nun ist das Auge gegen Quantitäts-Unterschiede bei weitem nicht so empfindlich, wie gegen Qualitäts-Unterschiede. Wenn es gelänge, die Helligkeits-Unterschiede in Farbton-Verschiedenheiten zu verwandeln, dann sollte sich eine merkwürdige Steigerung der Unterscheidbarkeit oder bei gleichbleibender Genauigkeit eine bedeutende Erleichterung der Prüfung erreichen lassen. Vereinigt man nun die beiden möglichen Arten der Beleuchtung derart, daß man die zu prüfenden Gegenstände durchfallend mit Licht von einer bestimmten Farbe und gleichzeitig seitlich mit andersfarbigem Licht, am besten komplementär zum ersten, beleuchtet, so ist dieses Ziel erreicht: Das Mischungs-Verhältnis der beiden Farben, also der Farbton des austretenden Lichtes, hängt vom Trübungsgrad der zu prüfenden Gegenstände ab.

Sorgt man dafür, daß durch Blenden das Seitenlicht und das durchfallende Licht in ihrer Stärke verändert werden können, und wählt man die Farbfilter passend, so läßt es sich stets erreichen, daß bei einem bestimmten Trübungsgrad das Gesichtsfeld fast farblos, neutral grau erscheint. Dies ist die empfindlichste Einstellung; etwas klarere Lösungen zeigen dann deutlich die Farbe des durchfallenden, etwas trübere die des seitlichen Lichtes.

Die Figur zeigt schematisch die Anordnung; zur Erleichterung der Beobachtung kann man die Gesichtsfelder der beiden nebeneinander liegenden Prüfrohren durch einen Prismen-Aufsatz zusammenziehen, so daß sie mit scharfer Grenzlinie unmittelbar aneinander stoßen¹⁾. Es kann ferner im Unterlicht ein Schieber mit leicht getrübbtem Mittelteil vorgesehen werden, der in der Nullstellung die unteren Enden beider Prüfrohren völlig frei läßt, beim Verschieben aber auf einer Seite das Unterlicht schwächt. Auf diese Weise kann bei etwas verschieden stark getrübbten Lösungen der Unterschied abgeglichen und nach der Stellung des Schiebers abgeschätzt werden.

Das Vergleichen getrübbter Lösungen mit dieser Anordnung ist ganz außerordentlich einfach. Zur Aufnahme dienen gewöhnliche Reagensgläser. Es kommt weder darauf an, daß diese im Durchmesser genau gleich sind, noch daß sie auf den Millimeter gleich hoch gefüllt sind; wie aus der Zeichnung ohne weiteres ersichtlich, kann ein Unterschied in der Füllungshöhe das Mischungs-Verhältnis zwischen Unter- und Seitenlicht nicht ändern, also auch den Farbton nicht; es ändert sich höchstens um einen geringen Bruchteil die Gesamtstärke des gemischten Lichtes, und das ist völlig ohne Be-

¹⁾ Einen handlichen Apparat wird die Firma F. u. M. Lautenschläger, Frankfurt a. M., in den Handel bringen; das Meßverfahren als solches ist durch Dtsch. Reichspat. 477640 geschützt.

deutung. Unterschiede von etwa 10% im Trübungsgrad können auch bei hellem Tageslicht mühelos erkannt werden; etwas empfindlicher noch ist das Auge, wenn bei schwacher Allgemeinbeleuchtung für die Beleuchtung des Apparates eine abgeschlossene Lichtquelle verwendet wird, aber bei den eingangs erwähnten Versuchen war dies z. B. nicht erforderlich. Ebenso wie Suspensionen können auch Kolloide, z. B. klar filtrierte Stärke-Lösung, mit dieser Anordnung verglichen werden.

Belegzahlen.

Durch Lösen von K_2SO_4 wurde eine 10^{-3} -molare SO_4^{--} -Lösung hergestellt; von dieser wurde ein Teil im Verhältnis 9 + 1 mit Wasser verdünnt, hiervon wieder ein Teil ebenso und so fort, insgesamt 10 Lösungen, deren letzte also 3.5×10^{-6} -molar war. Je 13 ccm von jeder Lösung wurden in Reagensgläsern mit 2 ccm 2-molarer $BaCl_2$ -Lösung versetzt, umgeschüttelt und nach wenigen Minuten verglichen; die Stufen waren alle deutlich zu unterscheiden.

Die Ur-Lösung wurde auf das 10-fache verdünnt und eine entsprechende Reihe hergestellt (10- bis 3.5×10^{-6} -molar). Hierbei kam es vor, daß einzelne Trübungen aus der Reihe herausfielen; dies lag aber nicht an der Trübungs-Messung, sondern an den Eigenschaften der Trübung selbst. Es schien stets eine Trübung besonders deutlich schwächer, als die nächst-stärkere, und dementsprechend kaum stärker oder sogar etwas schwächer als die der nächst-schwächeren Lösung. Grund offensichtlich: Zufällige Bildung von verhältnismäßig wenigen und größeren Krystallen. Bei Wiederholung der Fällung verschwindet die Unregelmäßigkeit an dieser Stelle.

Stärke. 1 g wurde angerührt in 100 ccm siedendes Wasser eingetragen und durch eine Glasfilternutsche feinsten Körnung filtriert. Die Lösung wurde 8 + 2 verdünnt und so fortschreitend 10 Stufen, deren letzte also 0.11-mal so stark war, wie die erste; alle Stufen waren deutlich zu unterscheiden.

Farbton-Nephelometer.

Das Rohr R enthält die zu prüfende Lösung (es liegen senkrecht zur Zeichenebene zwei Rohre hintereinander). Von einer gleichmäßig hellen Fläche L—L (Fenster, beleuchtete Mattglasscheibe) fällt das Seitenlicht durch das Filter F_s in das Rohr ein; das durchfallende Licht (Unterlicht) geht durch das Filter F_d und wird von dem Spiegel S von unten in das Rohr eingeworfen. Die Führungshülsen H₁ und H₂ und die Wände des Kastens K sind matt geschwärzt. Es sind verschiebbare Blenden vorgesehen (nicht gezeichnet!), durch die für beide Rohre gleichmäßig das Seiten- oder das Unterlicht geschwächt werden kann.

Beobachtet wird von A aus.

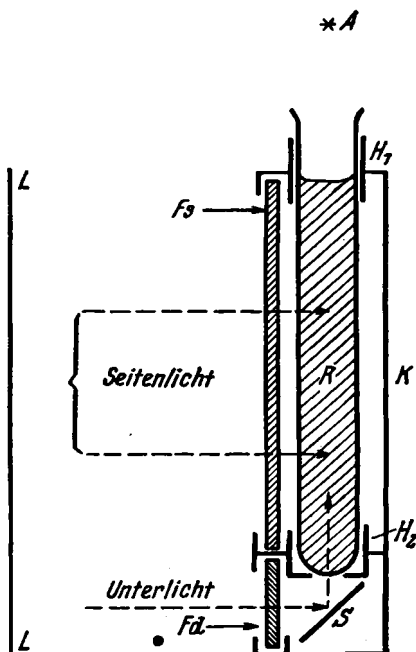


Fig. 1.

Frankfurt a. M., Chem. Institut d. Universität.