

salzlösungen unter Verwendung von Quecksilber als Kathode, das er über vertikale Eisenplatten rieseln läßt, deren homogene Benetzung mit Quecksilber dadurch erreicht wird, daß die Eisenplatten mit einer großen Zahl schmaler, eng aneinander liegender Rillen versehen sind, die infolge ihrer Kapillaritätswirkung der speziell beim Stromschluß durch Oberflächenkräfte auftretenden Tendenz des Quecksilbers, sich zusammen zu ziehen, erfolgreich entgegenwirken. Das Amalgam wird sekundär durch Wasser unter Bildung von Ätzalkalien zersetzt. — Auch Gilmour⁹²⁾ sucht Ätznatron auf dem Wege des Amalgams zu gewinnen, das er während der Elektrolyse in beständiger Zirkulation erhält.

Bleisuperoxyd sucht P. Ferchland⁹³⁾ neben metallischem Blei durch Elektrolyse einer Bleinitratlösung, bei gleichzeitiger Neutralisierung der auftretenden Salpetersäure durch Bleisalze, herzustellen; es sollen hierbei 5–10 mm starke, fest haftende Bleisuperoxydüberzüge erhalten werden; das an der Kathode gleichzeitig abgeschiedene Blei wird durch Erhitzen unter Luftzutritt oxidiert und geht wieder in den Prozeß zurück. Auch W. Hartmanns Patent⁹⁴⁾, betreffend die Herstellung von Bleihydroxyd und — indirekt — schwer löslicher Bleisalze auf elektrolytischem Wege aus metallischen Bleianoden, sei erwähnt, und sein Vorschlag, in diesem Falle Kupferoxydplatten als Kathoden zu verwenden, um als kathodische Stromarbeit Reduktion zu Metall, nicht aber Abscheidung von Blei zu erhalten, sei besonders vermerkt. H. Becker⁹⁵⁾ bringt eine Mitteilung über die Darstellung von Bleioxyd nach der Methode von Salom, die darin besteht, daß Bleiglanz elektrolytisch zu Bleischwamm reduziert und letzterer durch Erhitzen an der Luft in das Oxyd verwandelt wird. Man vergleiche diesbezüglich auch die Bemerkung in Habers schon mehrfach erwähntem Vortrage⁹⁶⁾.

Sulfide. Die Elektrolyse von Baryumsulfid mit und ohne Diaphragma wird von A. Brochet und G. Ranson⁹⁷⁾ eingehend studiert und kann, ihren Ergebnissen zufolge, zu einer einfachen Darstellungsweise für Baryt führen. Die Herstellung von Schwefelkohlenstoff im elektrischen Taylor-Ofen,

der in Penn-Jan N. Y. mit zufriedenstellendem Erfolge arbeitet, wird vom Erfinder⁹⁸⁾ selbst, sowie von F. C. Perkins⁹⁹⁾ erörtert. (Schluß folgt.)

Zur Prüfung der Stabilität von Nitrozellulose.

VON E. BERGMANN UND A. JUNK.

(Fortsetzung von S. 985.)

Anwendung der Methode.

Untersuchung fertiger Schieß- und Kollodiumwollen.

Die Methode ist in erster Linie für die Abnahmeuntersuchung von Schießwolle ausgearbeitet worden, d. h. für Prüfung des fertigen Fabrikates, wie dasselbe zur Herstellung des rauchschwachen Pulvers Verwendung findet. Um festzustellen, inwieweit die Ergebnisse der Einzelbestimmungen bei ein- und derselben Nitrozellulose untereinander übereinstimmen, sind eine Anzahl von Schieß- und Kollodiumwollen aus staatlichen und Privat-Pulverfabriken Deutschlands vergleichend untersucht worden. Die Resultate dieser Untersuchung sind in Tab. 1, zusammengestellt.

Die Übereinstimmung der Werte bei ein und derselben Probe ist eine relativ gute. Bei nicht genügend stabilen Nitrozellulosen werden häufig nicht so gut übereinstimmende Zahlen erhalten. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung in dem Umstande, daß bei der vorgeschrittenen Zersetzung der Schießwolle die in größerer Menge abgespaltenen Stickoxyde zersetzungsbeschleunigend wirken¹²⁾, was naturgemäß unter den obwaltenden Bedingungen nicht immer in genau der gleichen Weise vor sich geht. Für die Beurteilung der Nitrozellulose sind diese Differenzen ohne Belang, da durch die beträchtliche Stickoxydabspaltung bereits erwiesen ist, daß die Nitrozellulose den Anforderungen nicht entspricht. Größere Schwankungen in den Resultaten der Untersuchung ein und desselben Produktes können sogar als Beweis dafür dienen, daß es nicht den höchsten Anforderungen genügt (s. Tabelle 1).

Von den in der Tabelle 1 aufgeführten Nitrozellulosen müssen die Proben B₁, D₁ und E₁ als nicht genügend stabil bezeichnet werden, da 1 g nach zweistündigem Erhitzen

⁹¹⁾ D. R. P. Nr. 145 749.

⁹²⁾ D. R. P. Nr. 139 389.

⁹³⁾ D. R. P. Nr. 140 317.

⁹⁴⁾ D. R. P. Nr. 139 068.

⁹⁵⁾ L'ind. électrochim. 7, 1.

⁹⁶⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 381.

⁹⁷⁾ Compt. rend. d. Acad. des sciences 136. 1195; Bull. Soc. chim. 29, 568.

⁹⁸⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 679; The Electrochem. and Metallurg. 3, 200; L'ind. électrochim. 7, 25 (H. Becker).

⁹⁹⁾ Elektrochem. Z. 9, 238.

¹²⁾ Vgl. Mittasch, (l. c.), welcher den Vorgang der Zersetzung von Nitrozellulose als einen Fall von Autokatalyse bezeichnet.

**Vergleichende Untersuchung von Schießwollen und Kollodiumwollen
verschiedener Fabriken.**

Tabelle 1.

Be- zeich- nung der Wollen.	Ausgaben über Zusammensetzung.			Prüfung der Stabilität nach der Stickoxydabspaltungsmethode bei 132°.						Verpuffungs- temperatur.
	Stickstoff- gehalt.	Kalk- gehalt.	Löslichkeit in Äther- Alkohol.	Einzelwerte (ccm NO) nach				Mittelwerte nach		
				1 Std.	2 Std.	1 Std.	2 Std.			
I. Schießwollen.										
A 1	12,70%	0,47%	21,9%	0,9 0,9 1,0 0,9 0,9 0,9 1,0	2,5 2,7 2,6 2,8 2,4 2,5	0,9	2,6	180,0°—181,0°		
B 1	13,10%	—	7,2%	1,6 1,6 1,8 1,3 2,0 1,5 1,0 1,2 1,7	5,3 5,2 5,2 4,5 6,4 5,7 3,9	1,5	5,0	182,5°		
C 1	12,90%	0,62%	7,2%	0,7 0,7 0,8 0,7 0,6 0,7 0,7 0,7 0,8 0,8	1,7 1,7 1,6 1,7 1,5 1,8 1,6 1,7 1,9	0,7	1,7	181,0°		
D 1	12,60%	—	20,7%	12,3 11,4 11,4 11,5 12,1 12,1	Nicht ausgeführt, weil derartige schlechte Wollen oft explodieren.	11,8	—	174,0°—177,0°		
E 1	13,07%	0,50%	10,3%	3,8 2,8 2,9 2,9 2,7 3,0 2,8 2,2 2,1 2,2	4,9 3,8 3,8 3,4 3,6 3,4 3,2	2,6	3,7	183,0°—183,5°		
II. Kollodiumwollen.										
A 2	12,00%	0,40%	90,5%	0,8 0,8 0,8 0,9 1,0 0,9 1,4 1,6	2,2 2,4 2,5 1,8 2,3 3,0	1,0	2,4	182,5°		
B 2	11,90%	—	96,5%	0,6 0,6 0,6 0,6 1,1 0,9 0,7 1,2 1,0 0,5	1,1 1,2 1,5 1,7 1,6	0,8	1,4	182,5°		
C 2	12,00%	—	99,0%	0,8 0,7 0,8 0,7 0,9 0,8 0,9 0,9	1,8 1,6 1,7 2,0 1,5 2,0	0,8	1,8	182,0°—183,0°		
D 2 Nitro- cellulose mittlerer Löslichk.	12,40%	—	47,5%	0,4 0,7 0,8 0,7	1,4 1,5 2,0 1,8	0,7	1,7	184,0°—184,5°		
E 2	12,30%	0,24%	98,5%	0,8 0,8 0,8 0,8 0,8 0,8 0,8 0,6 0,9 0,5 0,7 0,9	1,5 1,6 1,5 1,6 1,5 1,6 1,7 1,4 2,1	0,8	1,6	182,0°—182,5°		

mehr als 2,5 ccm Stickoxyd abspaltet. A₁ und A₂ würden an der Grenze liegen.

Kontrolle des Fabrikationsganges.

Im vorigen Abschnitt ist bereits angeführt worden, daß an eine gute Schießwolle bei der Prüfung mittels der Stickoxydabspaltungsmethode die Anforderung gestellt wird, daß sie bei zweistündigem Erhitzen nicht mehr als 2,5 ccm Stickoxyd pro Gramm abspaltet. Es bedarf des Nachweises, daß eine solche Nitrozellulose durch weitere Reinigung keine wesentliche Verbesserung mehr erfährt, sich also nach Will im Grenzzustande befindet und das Minimum der Abspaltung zeigt.¹³⁾

¹³⁾ Mitteilungen der Centralstelle Neubabelsberg 3, 5 u. 8.

Zu diesem Zweck sind von Proben verschiedener Nitrozellulosen aus den einzelnen Fabrikationsstadien Untersuchungen ausgeführt worden, deren Ergebnisse über das Fortschreiten der Stabilität mit der Anzahl der Wäschen Aufschluß geben, vgl. Tabelle 2.

Aus der Zusammenstellung ist ersichtlich, daß bei gemahlenen Schießwollen, welche in ungeschnittenem Zustande bereits eine größere Anzahl von Wasserwäschen (bei Siedetemperatur) erhalten hatten, der höchste Stabilitätsgrad schon durch wenige heiße Holländerwäschen erreicht wird. Weitere heiße Wäschen erhöhen die Stabilität nicht mehr wesentlich. Dieses Resultat verdient auch insofern besondere Beachtung, als dadurch zahlenmäßig nachgewiesen worden ist, welchen außerordentlich günstigen Einfluß das auf

Untersuchung von Schieß- und Kollodiumwolle aus verschiedenen Stadien des Waschprozesses.

Tabelle 2.

Fabrikationsstadium	Kollodiumwolle ccm Stickoxyd nach		Schießwolle A. 1 Std. 2 Std. (Mittelwerte aus 4 Bestimmungen)		Fabrikationsstadium	Schießwolle B. ccm Stickoxyd nach 2 Std. (Mittelw. aus 4 Bestimmungen)	
	1 Std. (Mittelwerte aus 4 Bestimmungen)	2 Std. (Mittelwerte aus 4 Bestimmungen)	1 Std. (Mittelwerte aus 4 Bestimmungen)	2 Std. (Mittelwerte aus 4 Bestimmungen)		1 Std. (Mittelwerte aus 4 Bestimmungen)	2 Std. (Mittelwerte aus 4 Bestimmungen)
Halb fertig gemahlen	—	—	6,1	Verträgt kein zwei- stündiges Erhitzen	Vor dem Mahlen	—	Verträgt kein zwei- stündiges Erhitzen
Nach dem Mahlen	0,8	1,7	1,5	2,8	Nach dem Mahlen	2,6	
Nach der Sodawäsche, Soda ausgewaschen	0,8	1,7	1,1	2,8	Nach der zweiten heißen Holländerwäsche	2,2	
Nach fünf weiteren heißen Holländerwäschen	0,7	1,7	0,9	2,2	Nach der vierten heißen Holländerwäsche	2,2	
Nach zehn heißen Holländerwäschen	0,6	1,6	0,8	1,9	Nach der sechsten heißen Holländerwäsche	2,3	
Nach fünfzehn heißen Holländerwäschen	0,7	1,5	0,8	2,4	Nach der achten heißen Holländerwäsche	2,3	

Vorschlag von Abel eingeführte Mahlen der Nitrozellulose in dem Reinigungsprozeß hat.

Bei der untersuchten Kollodiumwolle wurde der höchste Grad der Beständigkeit noch früher (direkt nach dem Mahlen) erreicht, was mit der allgemein bekannten Tatsache übereinstimmt, daß Kollodiumwollen leichter stabil zu waschen sind als Schießwollen. Bemerkenswert ist außerdem, daß die Zahlen für die abgespaltenen Stickoxyde bei den Kollodiumwollen niedriger liegen als bei den Schießwollen.¹⁴⁾

Die Versuche zeigen danach, daß eine Schießwolle, welche nicht mehr als 2,5 ccm Stickoxyd (Kollodiumwolle 2 ccm) pro Gramm bei zweistündigem Erhitzen abspaltet, durch weitere heiße Wasserwäschen keine wesentliche Verbesserung mehr erfährt, also den höchsten Grad der Beständigkeit aufweist. Zahlreiche im Betriebe laufend ausgeführte Untersuchungen haben diese Versuchsergebnisse bestätigt. Auch durch andere Mittel (z. B. Extraktion mit Alkohol) wird eine wesentliche Verbesserung des durch heiße Wasserwäschen gereinigten Produkts nicht mehr erzielt.

Mit Hilfe der Methode ist somit festgestellt worden, welchen höchsten Grad von

Beständigkeit eine Schießwolle durch anhaltendes Kochen erreichen kann. Diesen Punkt genügend genau festzulegen, war bei den früher gebräuchlichen Methoden, den Testproben, nicht möglich; das hatte zur Folge, daß man sich über die zweckmäßigste Art der Fabrikation im Unklaren befand. Erst mit Hilfe der quantitativen Prüfungsmethode ist es möglich geworden, den Einfluß der bei der Fabrikation von Schießwolle in Frage kommenden maßgebenden Faktoren zu bestimmen und auf Grund der Untersuchungsergebnisse das Fabrikationsverfahren möglichst praktisch zu gestalten.

Einfluß von Zusätzen zur Schießwolle auf das Ergebnis der Stickoxydabspaltungsmethode.

Von besonderem Interesse war es, nachzuweisen, welchen Einfluß gewisse Zusätze zur Schießwolle (kohlenaurer Kalk, Soda, Sublimat usw.) auf die Resultate der Bestimmungen, d. h. die Zersetzungsgeschwindigkeit ausüben.

Bevor über das Ergebnis dieser Untersuchungen berichtet wird, sollen einige Angaben über Versuche gemacht werden, welche ausgeführt wurden zur Feststellung des Einflusses, welchen die Feuchtigkeit auf das Resultat der Untersuchung ausübt.

Wasser.

Bei diesen Versuchen, deren Ergebnisse in Tabelle 3 zusammengestellt sind, zeigte

¹⁴⁾ Diese Beobachtung steht im Einklange mit der Angabe Wills, daß mit verdünnten und mitschwefelsäureärmeren Nitriersäuren hergestellte Nitrozellulosen in gleichen Zeiten weniger Stickoxyde abspalten, als mit konzentrierten schwefelsäurereichereren Nitriersäuren bereitete.

Tabelle 3.

Einfluß eines verschiedenen hohen Feuchtigkeitsgehaltes der Nitrozellulose auf das Ergebnis der Stickoxydabspaltungsmethode.

Art der Nitrozellulose	Feuchtigkeitsgehalt ¹⁾	Stickoxydabspaltung in ccm nach 2 St.	Auftreten roter Dämpfe nach	Bemerkungen
Schießwolle A	0,31 %	$\left. \begin{smallmatrix} 2,3 \\ 2,3 \end{smallmatrix} \right\} 2,3$	1 St. 30 M.	¹⁾ Die Proben mit verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt wurden durch allmähliches Abtrocknen nasser Schießwolle erhalten.
	0,76 %	$\left. \begin{smallmatrix} 2,3 \\ 2,4 \end{smallmatrix} \right\} 2,4$	1 St. 30 M.	
	1,37 %	$\left. \begin{smallmatrix} 2,5 \\ 2,7 \end{smallmatrix} \right\} 2,6$	1 St. 30 M. schwächer	
	1,97 %	$\left. \begin{smallmatrix} 2,5 \\ 2,6 \end{smallmatrix} \right\} 2,6$	Nicht beobachtet	
	3,4 %	über 50	1 St. 30 M. ²⁾	
Schießwolle B	0,3 %	3,8	55 M.	²⁾ Die Dämpfe traten nicht allmählich, sondern plötzlich sehr stark auf.
	0,9 %	5,0	1 St.	
	1,6 %	5,9	1 St.	
	3,1 %	32,2	1 St. ²⁾	

sich, daß das aus der Schießwolle verdampfende Wasser sich größtenteils in dem oberen, kälteren Teile der Erhitzungsröhren kondensierte und bei einem Feuchtigkeits-

gehalt von etwa 3 % zur Bildung von Tropfen Veranlassung gab, welche zuweilen auf die erhitzte Schießwolle fielen und eine starke lokale Zersetzung derselben bewirkten. Bei weniger stabilen Wollen traten unter solchen Bedingungen wiederholt Explosionen auf.

Der Vorgang erklärt sich daraus, daß der auf die erhitzte Schießwolle auffallende Wassertropfen sofort verdampft und der gebildete gespannte Wasserdampf eine energische Zersetzung der auf 132° erhitzten Nitrozellulose unter solcher lokaler Wärmeentwicklung bewirkt, daß die Entwicklungstemperatur erreicht werden kann.

Unter diesen Bedingungen wirkt also Wasserdampf zersetzungsbeschleunigend. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, gut getrocknete Nitrozellulosen (mit nicht über 1 % Wasser) zur Untersuchung zu verwenden.

Soda.

Soda, welche bei der Herstellung von Schießwolle bei den Holländer-Wäschen vielfach Verwendung findet, wirkt in verschiedener Weise auf die Nitrozellulose bei höheren Temperaturen ein (vgl. Tabelle 4).

Einfluß eines Zusatzes von Soda zu Nitrozellulose auf das Ergebnis der Stickoxydabspaltungsmethode.

Tabelle 4.

Nr.	Art und Menge des Sodazusatzes	A. Schießwolle von genügender Stabilität		B. Schießwolle von nicht völlig genügender Stabilität		C. Schießwolle von schlechter Beschaffenheit	
		Stickoxyd in ccm nach		Stickoxyd in ccm nach		Stickoxyd in ccm nach	
		2 Std.	2 Std. (Mittel)	2 Std.	2 Std. (Mittel)	2 Std.	2 Std. (Mittel)
1	Ohne Zusatz	2,6 2,3 2,6 2,3	2,5	4,3 3,8 4,5 4,1	4,2	25,6 25,4 23,4 23,3	23,9
2	5% wasserfreie Soda der trockenen Schießwolle zugemischt	2,6 2,4 2,4 2,5	2,5	2,8 2,8 3,0 3,0	2,9	7,4 16,7 12,0 15,5 7,8 14,8 15,6 17,0	13,3
3	10% wasserfreie Soda der trockenen Schießwolle zugemischt	2,6 2,6 2,5 2,6	2,5	2,8 2,7 3,0 2,8	2,8	6,6 7,2 7,2 7,5	7,1
4	5% kristallisierte Soda mit 10% H ₂ O der trockenen Schießwolle zugemischt	2,6 2,4 2,6	2,5	2,8 2,8 2,8 3,1	2,9	6,8 6,8 3,0 7,2	7,0
5	10% kristallisierte Soda mit 10% HO ₂ der trockenen Schießwolle zugemischt	4,8 5,1 5,5 5,3	5,2	5,0 5,9 6,0	5,6	6,4 6,4 7,5 8,9	7,1
6	5% Soda in Wasser gelöst der Schießwolle zugemischt. Schießwolle getrocknet.	18,1 14,1 16,1	16,8	19,0 18,4 18,6 18,8	18,7	18,3 17,9 16,6 19,1	18,2

Bei einer schlechten Schießwolle, welche viel Stickoxyd beim Erhitzen abspaltet, wirkt ein Zusatz von Soda, sei es kalzinierte oder kristallisierte mit 10 % Kristallwasser, verzögernd auf die Zersetzung der Nitrozellulose ein. Die Soda bindet die beim Erhitzen in größerer Menge sich abspaltenden Stickstoffsäuren, wodurch deren zersetzungsbeschleunigende Wirkung aufgehoben wird.

Bei einer guten oder einer nahezu stabilen Schießwolle tritt die zersetzungsverzögernde Wirkung der Soda nicht oder wenig in die Erscheinung. Es wurde sogar eine geringe Beschleunigung der Zersetzung beobachtet, wenn diesen Schießwollen größere Mengen (10 %) kristallisierter Soda zugesetzt wurden. Es kann nur angenommen werden, daß in diesen Fällen die Soda bei Gegenwart von Wasser verseifend auf die Nitrozellulose gewirkt hat.¹⁵⁾

Wurde der Sodazusatz in der Weise gegeben, daß Nitrozellulosen mit wässriger Natriumkarbonatlösung übergossen und das Wasser bei mäßiger Wärme verdunstet wurde, so wurden erheblich höhere Zahlen erhalten (vgl. Tab. 4, Nr. 6 A u. B).

Kohlensaurer Kalk.

Der Einfluß des kohlensauren Kalks wurde in der Weise geprüft, daß zu einer guten Kollodium- und Schießwolle und einer nicht genügend stabilen Schießwolle im trockenen Zustande kohlensaurer Kalk mechanisch zugemischt und diese Proben im Vergleich mit den entsprechenden Nitrozellulosen ohne Kalk untersucht wurden. Es ergab sich, daß durch den Zusatz von kohlensaurem Kalk, wenigstens bei nicht genügend stabilen Schießwollen, die Menge der abgespaltenen Stickoxyde etwas herabgesetzt wird.

Kohlensaurer Kalk wirkt mithin nur wenig zersetzungsverzögernd.¹⁶⁾

Sublimat.

Durch Quecksilberchlorid wird das Ergebnis der Untersuchung gleichfalls nur wenig beeinflusst.

Alkohol.

Vor der Weiterverarbeitung von Schießwolle zu Pulver erfährt dieselbe häufig eine

Behandlung mit Alkohol. Soll z. B. die Schießwolle mit Äther-Alkohol gelatiniert und das Trocknen vermieden werden, so wird durch die nasse Schießwolle solange Alkohol hindurchgepreßt, bis das Wasser verdrängt worden ist. Bei Anwendung dieses Verfahrens zeigte sich, daß Nitrozellulosen, welche mit der Stickoxydabspaltungsmethode geprüft, relativ viel Stickoxyd abspalteten, nach einer solchen Behandlung mit Alkohol erheblich niedrigere Werte ergaben. Es fragte sich nun, ob durch diese Behandlung mit Alkohol, wie von vornherein anzunehmen war, eine Reinigung der Nitrozellulose, d. h. die Beseitigung instabiler Produkte aus derselben erzielt wird, oder ob der in der Nitrozellulose zurückgebliebene Alkohol — derselbe läßt sich durch Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen schwer ganz entfernen — nur zersetzungsverzögernd bei der Prüfung wirkt. Um diese Frage mittels der Stickoxydabspaltungsmethode zu klären, wurden eine Reihe von Versuchen ausgeführt. Über einige derselben sei hier kurz berichtet:

Eine neuangefertigte, noch unbeständige Schießwolle, welche bei einstündigem Erhitzen auf 132° 11,7 ccm Stickoxyd abspaltete, gab nach sechsstündiger Behandlung (Extraktion) mit heißem Alkohol, nachdem die Wolle zur Beseitigung des Alkohols mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann getrocknet worden war, weniger als 2 ccm Stickoxyd bei zweistündigem Erhitzen.

Eine ältere, gelagerte Schießwolle, welche sehr instabil war und bei halbstündigem Erhitzen auf 132° 7,8 ccm Stickoxyd abspaltete, gab, nachdem sie zwei Stunden mit kaltem Alkohol ausgewaschen und in der vorerwähnten Weise weiterbehandelt worden war, nur noch 1,9 ccm Stickoxyd. Derselbe Wert wurde erhalten, nachdem die Nitrozellulose eine halbe Stunde mit heißem Alkohol extrahiert worden war.

Wurde dagegen eine Nitrozellulose von geringer Beständigkeit nur mit einigen Tropfen Alkohol benetzt, so spaltete sie nicht viel weniger Stickoxyd ab, als vor dieser Behandlung (6 ccm gegenüber 7,5 ccm bei zweistündigem Erhitzen auf 132°). Ein ähnliches Resultat wurde erhalten, wenn diese Nitrozellulose mit Alkohol übergossen, rasch abgesaugt und im Vakuum getrocknet wurde (4,9 ccm gegenüber 7,5 ccm).

Aus diesen Beispielen ist zu ersehen, daß Alkohol zwar eine geringe zersetzungsverzögernde Wirkung bei der Prüfung mittels der Stickoxydabspaltungsmethode ausübt, daß andererseits aber auch durch eine Behandlung mit Alkohol (Extraktion) eine Reinigung der Nitro-

¹⁵⁾ Mittasch (diese Z. 1903, 939) hat gefunden, daß Natriumkarbonat zersetzungsbeschleunigend beim Erhitzen von Nitrozellulose wirkt. Nach vorstehenden Untersuchungen dürfte M. kristallwasserhaltige Soda verwendet haben.

¹⁶⁾ Vgl. hierzu S. Thomas, diese Z. 1898, 1003. Ein Zusatz von kohlensaurem Kalk wirkt auf Schießwolle bei Gegenwart von Wasser schwach verseifend, andererseits werden aber durch den Kalk die sich abspaltenden freien Säuren gebunden und unschädlich gemacht.

zellulose stattfindet, derart, daß unstabile Produkte aus ihr entfernt werden. Für die Fabrikation von Schießwolle ist diese Tatsache von Bedeutung insofern, als man in der Alkoholextraktion ein Mittel besitzt, leicht zu einer genügend stabilen Nitrozellulose zu gelangen. Von Abel ist bereits

im Jahre 1866 darauf hingewiesen worden¹⁷⁾, daß die Nitrozellulose alkohollösliche Produkte enthält, welche auf die Haltbarkeit derselben von nachteiligem Einfluß sind.

(Schluß folgt.)

¹⁷⁾ Chem. News 1866, 14, 18, vgl. auch Dingl. polyt. Journ. 185, 150.

Referate.

I. 1. Analytische Chemie.

F. Haber und H. Schwenke. Über die elektrochemische Bestimmung der Angreifbarkeit des Glases. (Z. f. Elektrochem. 10, 143—156. 26. 2. [25./1.] Karlsruhe.)

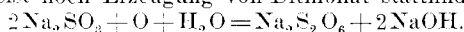
Die Angreifbarkeit des Glases durch Wasser, die wegen ihrer praktischen Wichtigkeit schon häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen ist, läßt sich leicht auf elektrochemischem Wege untersuchen und ihrer Größe nach festlegen. Das Prinzip dieser Schnellmethode ist die Messung der Widerstandsänderung des Wassers, das mit dem zu prüfenden Glase in Berührung steht. Zur Ausführung des Verfahrens wird die zu untersuchende Flasche zunächst mehrmals gut ausgespült, dann mit Leitfähigkeitswasser beschickt und fünf Stunden unter Durchleiten von kohlensäurefreier Luft auf 80° erwärmt. Stündlich ermittelt man die Stromstärken, die zwischen zwei eingeführten kleinen blanken Platinelektroden bei vorübergehender Einschaltung von 10, 20 und 30 Volt auftreten. Das Leitvermögen des Wassers nach Abzug seines Anfangsleitvermögens, dividiert durch die Dauer der Einwirkung, d. h. die Lösungsgeschwindigkeit des Glases, ist im wesentlichen konstant und ein für die betreffende Glassorte charakteristisches Merkmal. Zur Qualitätsbeurteilung vergleicht man den gefundenen Wert der mittleren Lösungsgeschwindigkeit mit dem entsprechenden Werte erprobter Flaschen. — Aus den vorgenommenen Messungen geht hervor, daß manche gewöhnliche Glassorten (Weinflaschen) bisweilen fast so widerstandsfähig sind, wie gutes Jenaer Glas. Die Lösungsgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur sehr stark an; durch Erneuern des Wassers wird sie beträchtlich vermindert. Zu Anfang des Lösevorganges scheint sich hauptsächlich Alkali zu lösen, bald aber folgt eine Dauerperiode, in der auch die Kieselsäure reichlich in Lösung geht. Dr—.

I. 5. Elektrochemie.

R. G. Van Name und L. Gräfenberg. Knallgasbildung mit Wechselstrom. (Z. f. Elektrochem. 10, 303—309. 29./4. (25./3.) Göttingen.) Die Versuche wurden in der Absicht unternommen, zu prüfen, ob für technische Zwecke bei Verwendung von Wechselstrom die Erzeugung größerer Mengen von Knallgas praktisch durchführbar ist. Es ergab sich jedoch, daß man nur auf höchstens die Hälfte des mit Gleichstrom erreichbaren Nutzeffekts kommen kann, auch konnte kein Elektrodenmaterial gefunden werden, welches bei hoher Wechselstromdichte genügend betändig ist. Dr—.

A. Friessner. Über die elektrolytische Oxydation der schwefligsauren Salze und über die elektrochemische Bildung von Dithionat. (Z. f. Elektrochem. 10, 265—289. 22./4. [8./2.] Dresden.)

Über die Elektrolyse der Sulfite war bisher nur bekannt, daß Kaliumsulfid nach Wiedemann anodisch zu Sulfat oxydiert wird, und daß Bisulfite kathodisch sich zu Hydrosulfiten reduzieren lassen (vgl. das D. R. P. 125 207). Die Versuche des Verf. (vgl. auch diese Z. 1902, 933) ergaben, daß neutrales Sulfid an der Kathode unter allen Bedingungen unverändert bleibt, indem stets 100% Wasserstoff entwickelt werden, daß aber an der Anode neben der Sulfatbildung meist noch Erzeugung von Dithionat stattfindet:



Diese bisher übersene Reaktion, die der elektrochemischen Herstellung von Persulfat und Percarbonat an die Seite zu stellen ist, kann unter günstigen Bedingungen mit einer Ausbeute bis gegen 50% erfolgen. Befördernd in dieser Richtung wirkt vor allem ein hohes Anodenpotential, das über dem zur Sulfatbildung erforderlichen liegt. Dieses Potential kann am besten durch kräftige Vorpolarisierung der platinirten Anode in Natronlauge erzeugt werden und läßt sich dann, während der Sulfitelektrolyse schon durch mäßige Stromdichten aufrecht erhalten. Sehr hohe Stromdichten setzen dagegen infolge Säurebildung an der Anode die Dithionatausbeute auf Null herab. Temperaturerhöhung wirkt günstig, die Konzentration und die Alkalität der Lösung üben keinen wesentlichen Einfluß auf die Dithionatbildung aus. Reine Dithionatlösungen werden durch den Strom kathodisch nicht verändert, anodisch kann eine geringfügige Oxydation (3%) beobachtet werden. — Anders als neutrales Sulfid verhält sich Bisulfid bei der Elektrolyse: hier erhält man unter keinen Bedingungen Dithionat, sondern ausschließlich Sulfat, während an der Kathode die schon oben erwähnte Reduktion zu Hydrosulfid stattfindet. Außerdem entsteht dabei auch etwas Thiosulfat, für dessen Bildung noch keine befriedigende theoretische Erklärung gegeben werden kann. Dr—.

Walther Löb. Die elektrolytische Darstellung von Azofarbstoffen. (Z. f. Elektrochem. 10, 237—238. 8./4. [9./3.] Bonn.) Gemischte Azokörper lassen sich, wie Verf. früher gefunden hat (vgl. diese Z. 1899, 374), durch gemeinsame elektrolytische Reduktion verschiedener Nitrokörper in alkalischen Elektrolyten erhalten. Man kann nun auch zu Azofarbstoffen durch einen anodischen Prozeß gelangen, wenn man ein Amin, Nitrit und einen