

statt dessen eine konstant siedende Flüssigkeit, etwa Wasser und Glycerin, verwenden), dessen Temperatur durch einen Gasbrenner mit Thermoregulator auf konstanter Höhe gehalten wird, die zweckmäßig durch ein in den Innenraum durch den Deckel des Thermostaten eingeführtes Thermometer dauernd kontrolliert werden kann. Auch der Deckel ist doppelwandig und mit Maschinenöl gefüllt. In dem Innenraum A ist ein drehbares Gestell b zur Aufnahme der Zelluloidproben e sowie eines kurzen Thermometers t angebracht. Infolge der Umdrehung des Gestells — 20 bis 25 Touren in der Minute mittels Schnurscheibe und mechanischen Antriebes — findet in dem Innenraum A ein lebhafter Luftwechsel statt, der überdies von einem auf dem Deckel aufgesetzten Schornstein c gefördert wird. Zum Zwecke bequemer Einführung und Entnahme der Zelluloidproben befindet sich an der Seite des Thermostaten ein SchauLoch d, an dem auch die Umdrehung des Gestells sowie die Temperatur des Zelluloids beobachtet werden kann. Von dem zu untersuchenden Zelluloid wurden passend zerkleinerte Proben zunächst 3×24 Stunden, also 72 Stunden ununterbrochen auf 110° in dem angegebenen Apparat erhitzt. Hierauf wurde nach je 8stündiger Erhitzung der weitere Gewichtsverlust festgestellt.

Anlage 3.

Verpuffungsprobe für Zelluloid.

0,1 g Zelluloid, in kleinen Stückchen, wird in einem starkwandigen, leicht verkorkten Reagensglas in ein zuvor auf genau 100° erhitztes Ölbad gebracht. Mittels eines auf- und abbewegten Rührers wird die Temperatur des Bades gleichförmig gehalten. Man erhitzt langsam und regelmäßig darunter weiter, daß die Temperatur um 5° pro Minute steigt, und setzt dies so lange fort, bis Verpuffung der Probe erfolgt. Dann notiert man die Temperatur.

Ein neues Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für Gasglühlicht, bei welchem Kupferzellulose als Oxydträger verwandt wird.

Von Direktor W. BRUNO-Berlin¹⁾.

(Eingeg. den 16.7. 1906.)

Der Glühkörper für Gasglühlicht, meine Herren, besteht bekanntlich aus den sogenannten Leuchterden, den Thor- und Ceroxyden, deren Träger ursprünglich ein Baumwollfaden war.

Neben der Baumwolle wird seit einigen Jahren auch die Ramiégaser, auch Chinagras genannt, als Oxydträger benutzt.

Die Fabrikation der Glühkörper geht in der Weise vor sich, daß der Faden zu einem Schlauch verstrickt wird, der Schlauch wird mit den Lösungen der Leuchterden imprägniert, d. h. getränkt, und

nach dem Trocknen in kurze, etwa 20 cm lange Stücke geschnitten. Mittels einer Bunsenflamme wird sodann die Baumwolle herausgebrannt, und in der Glühhitze verwandeln sich die Leuchtsalze in Oxyde. Nach einer kurzen Behandlung auf der Preßgasflamme zum Zwecke des Formens und Härtens ist der Glühkörper fertig.

Einen anderen Oxydträger als Baumwolle und Ramiégarn kennt die Industrie bisher nicht.

Man hat versucht, andere Stoffe, wie Seide, Hanf, Jute usw. als Oxydträger nutzbar zu machen, indessen ohne Erfolg.

Sodann beschäftigte man sich damit, künstliche Fäden zu verwenden. Diese aber lassen sich gar nicht oder nur sehr mangelhaft imprägnieren; sie haben nicht das Aufsaugungsvermögen des Baumwoll- und Ramiégadens. So war man gezwungen, die Imprägnierung dieser Fäden in anderer Weise vorzunehmen, und zwar, indem man die Lösungen der Leuchtsalze bereits der viskosen Masse zusetzte, aus welcher die Fäden nachher gepreßt werden, so daß der künstliche Faden beim Verspinnen bereits fix und fertig imprägniert war. Die wichtigsten Patente hierüber sind die von Dr. Knöller und Plaissetty. Die nach diesem Verfahren hergestellten Glühkörper waren — wenigstens nach dem damaligen Stande der Technik — recht gut. Daß das Verfahren indessen in der Praxis keine weitere Verbreitung fand, dürfte seine Ursache darin haben, daß es etwas umständlich und kostspielig war.

Das Ausgangsprodukt des Thoroxyds bei der Fabrikation von Glühkörpern war bisher immer das Thoriumnitrat. Eine andere Thorverbindung wandte man nie an.

Das Thoriumnitrat besitzt gegenüber anderen Thorverbindungen ein außerordentlich großes Blähungsvermögen. Legt man ein Stückchen Thoriumnitrat in der Größe einer Erbse in eine nicht allzu große Platinschale — eine Schale von vielleicht 20 ccm Inhalt, — so bläht sich in der Glühhitze das Nitrat beim Übergang in das Oxyd schaumartig auf, und zwar so stark, daß es weit über den Rand der Platinschale hinaustritt. Diese Eigenschaft des Thoriumnitrats gilt bis heute noch als Prüfstein der Qualität. Man geht von dem Gedanken aus, daß ein Thoriumnitrat, welches in der Glühhitze ein sehr großes Blähungsvermögen hat, als Glühkörper nicht sintern wird.

Das Sintern — Einschrumpfen — des Glühkörpers während des Brennens ist bekanntlich eine höchst unangenehme Beigabe zu diesem Artikel.

Das Nitrotoxyd ist ein lockeres Pulver, das sich mehlartig auf der Hand verreiben läßt. —

Jetzt ist es gelungen, einen künstlichen Faden herzustellen, der sich ebenso gut wie das Baumwoll- und Ramiégarn imprägnieren läßt, nämlich die Kupferzellulose, indessen verträgt sich dieses Material nicht mit dem Thoriumnitrat.

Ein mit Thoriumnitratlösung imprägnierter Kupferzelluloseglühkörper nimmt zwar die Lösung sehr prompt auf, beim Veraschen aber trennt sich der Oxydträger sofort von den Oxyden, und das Ganze zerfällt in Staub. Man muß daher ein anderes Ausgangsmaterial als Nitrat verwenden, und zwar das Hydroxyd.

Das Thoriumhydroxyd ist ein Zwischenprodukt bei der Thoriumfabrikation. Es entsteht, indem

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Nürnberg, am 8./6. 1906.

man aus saurer Lösung mittels Ammoniak fällt, als weißer Niederschlag.

Im Gegensatz zum Nitratoxyd zeigt das Hydroxyd in der Glühhitze absolut kein Blähungsvermögen, es sintert sofort stark zusammen, gibt kein lockeres Pulver, sondern kleine, diamantartige, scharfe Kristalle.

Das Thoriumhydroxyd ist, wie ich sagte, ein Niederschlag, gallertartig, mit dem sich ein Faden nicht imprägnieren läßt. Man muß daher bei der Imprägnierung den Umweg über das Nitrat machen, dergestalt, daß man den Kupferzellulosefaden mit der Nitratlösung genau wie den Baumwoll- oder Ramiéfaden imprägniert und dann auf dem imprägnierten Schlauch die Hydroxydbildung durch ein Ammoniakbad herbeiführt.

Das Thoriumoxyd, welches aus dem Hydroxyd hergestellt wird, ist ein in der Thoriumfabrikation ganz bekannter Körper. Es gehört zu den täglichen Betriebsanalysen, Thoriumhydroxyd in das Oxyd zu überführen, um seinen Thorgehalt zu bestimmen. Bei diesen Arbeiten sind mir die vorher erwähnten physikalischen Eigenschaften des Hydroxyds, nämlich das starke Sintern, und die kristallinische Beschaffenheit wiederholt aufgefallen, und ich habe mir oft gesagt: „Es ist doch merkwürdig, wir haben es hier auch mit einem chemisch reinen Thoriumoxyd zu tun, und dieses Oxyd ist wegen seiner mangelhaften physikalischen Eigenschaften für die Glühkörperfabrikation doch total unbrauchbar.“.

Diese Annahme war eine durchaus irrite. Es mußte erst der Spanier Plaisetty kommen und uns zeigen, wie man aus diesem Hydroxyd durch Verwendung von Kupferzellulose einen Glühkörper herstellen kann, der Eigenschaften aufweist, wie man sie bisher beim Thor-Cerglühkörper für ganz unmöglich gehalten hätte.

Allerdings ist hier das Zusammentreffen mehrere Momente vorausgesetzt, denn ein Kupferzelluloseglühkörper mit Nitratlösung imprägniert, zerfällt beim Veraschen in Staub, wie ich schon erwähnt habe, und ein Baumwoll- oder Ramiékörper mit Thoriumhydroxyd gibt auch keinen Glühkörper; erst das Zusammentreffen des Thoriumhydroxyds mit der Kupferzellulose gibt das vorzügliche vorliegende Resultat.

Meine Herren! Der bisherige Glühkörper hat u. a. auch die Eigenschaft, mit großer Begier Feuchtigkeit aus der Luft anzusaugen; die Thorsalze sind außerordentlich hygroskopisch. Da fast alle Gasfabriken und sehr viele Großinstallateure ihre Glühkörper nicht in abgebranntem, transportfähigem Zustande beziehen, einzeln verpackt in kleinen, runden Hülsen, wie man sie in jedem Klempnerladen sieht, sondern als Halbfabrikat in jenem Stadium der Fabrikation, in welchem die Baumwolle noch nicht herausgebrannt ist, also nur mit den Leuchtsalzen imprägniert, so ist die hygroskopische Eigenschaft der Glühkörper die Quelle ewigen Ärgers.

Feucht gewordene Glühkörper ziehen sich beim Abbrennen zusammen und werden leicht krumm und schief.

Der Glühkörper aus Hydroxyd und Kupferzellulose dagegen zeigt keine Spur von hygroskopischen Eigenschaften, man kann ihn stundenlang

ins Wasser legen, und das Wasser wird auf Oxalsäure keine Trübung zeigen.

Es bedeutet dies einen ganz bedeutenden Fortschritt in der Gasglühlichttechnik.

Zur Prüfung von Glühkörpern auf Festigkeit hat man mechanische Stoßvorrichtungen konstruiert für vertikale und horizontale Erschütterungen. Die gebräuchlichste dieser Maschinen ist wohl diejenige nach Prof. Drehschmidt - Berlin. Die auf dieser für starke Stöße eingestellten Maschine vorgenommenen Differentialversuche haben gezeigt, daß ein Glühkörper der bisherigen Art höchstens 90—100 Erschütterungen aushält, es muß dies dann schon ein sehr guter Glühkörper sein, während der Glühkörper aus Kupferzellulose und Hydroxyd nach 2—3000 Erschütterungen noch vollständig intakt geblieben ist.

Ich habe hier einige transportfähige Glühkörper alter Fabrikationsmethode und einige der neuen Methode, an dünnen Haken aufgehängt. Ich brenne den Lack jetzt herunter und werde zunächst versuchen, bei dem Glühkörper alter Methode durch Ziehen an demselben die Festigkeit zu demonstrieren. Sie sehen, meine Herren, daß der Glühkörper nicht einmal das Anfassen aushält und sofort am Kopf abreißt. Die Hydroxydglühkörper dagegen lassen sich nicht nur anfassen, sondern ich ziehe jetzt mittels des Glühkörpers den ganzen Haken krumm bis zum Winkel von 90°. (Das Experiment wird mehrere Male wiederholt.)

Hier ist das mikroskopische Bild eines Nitratoxydfadens auf Ramié. Sie sehen, es ist ein locker verflochtener Faden aus unzähligen durcheinander laufenden Fäden.

Hier habe ich das mikroskopische Bild des Hydroxyds auf Kupferzellulose, ein Bündel unverflohtener Drähte von erheblich geringerer Menge.

Die Behandlung der patentrechtlichen Seite hat ein höchst interessantes und lehrreiches Ergebnis gezeitigt. Die Gesellschaft, welche das deutsche Patent gekauft hat, die Cerofirm-Gesellschaft m. b. Haftung, Berlin N. 4, Chausseestr. 109, hat sich zunächst mit der Frage beschäftigt, welchen Schutz gibt das Patent gegen Nachahmungen, und hat eine Reihe von Versuchen angestellt, wie sich das Patent wohl umgehen ließe.

Bei der Wichtigkeit der neuen Sache liegt der Gedanke nahe, daß sich auch andere Leute mit dieser Methode lebhaft beschäftigen werden. Wir haben gesehen, daß das Ausgangsmaterial das Hydroxyd ist, und die erste Frage ist nun die: Ist das Fällen mit Ammoniak die einzige Möglichkeit, Thoriumhydroxyd herzustellen? Da gibt es nun eine allerdings sehr wenig bekannte Methode, die nur die Thoriumanalytiker kennen, und, meine Herren, das sind sehr wenig Menschen, die sich mit Thoriumanalysen beschäftigen. Nach Benz fällt man mit Wasserstoffsuperoxyd bei 60° aus saurer Lösung reines Thoriumhydroxyd. Der Niederschlag sieht äußerlich genau wie der mit Ammoniak erzielte aus. Warum sollte es nicht gehen, daß auch die auf dem Glühkörper befindlichen Thorsalze statt mit Ammoniak mit Wasserstoffsuperoxyd in Hydroxyd überführt werden? — Siehe da, ein solches Experiment gelingt sehr prompt. Ja, diese Glühkörper sind noch zäher und noch widerstandsfähiger als die

mit Ammoniakbehandlung hergestellten. Allerdings geht bei der Wasserstoffsuperoxydbehandlung das auf dem Glühkörper befindliche Cersalz in Lösung. Wasserstoffsuperoxyd fällt nur Thor, es löst Cer. Das ist aber kein Hindernis. Man löst so viel Cer im Überschuß im Wasserstoffsuperoxyd, daß bei der Hydroxydbildung die gewünschte Cermenge mechanisch gebunden wird. Mit einigen Experimenten hat man diese ein für allemal synthetisch festgelegt.

Der Patentanspruch des Ammoniakverfahrens lautet: „Verfahren zur Herstellung von Fäden für Glühkörper, dadurch gekennzeichnet, daß künstliche Fäden aller Art mit Lösungen von Leuchtsalzen imprägniert und nach dem Trocknen durch ein alkalisches Bad geführt werden“

Das alkalische Bad (Ammoniak) ist der springende Punkt. Jetzt liegt aber ein Verfahren vor, das in keiner Weise das obige Patent tangiert und doch denselben Effekt, ja sogar noch in erhöhtem Maße erzielt. Wasserstoffsuperoxyd reagiert nicht alkalisch, sondern sauer!!!! —

Der Glühkörper, welcher nach der Wasserstoffsuperoxydmethode hergestellt ist, enthält nicht die Oxyde des Thoriums nach der Formel ThO_2 , sondern er enthält ein Thorsuperoxyd nach der Formel Th_2O_7 . Zwar findet man die Meinung verbreitet, daß Thorsuperoxyd nicht feuerbeständig sei, ich bin indessen anderer Ansicht. Die ganz auffälligen physikalischen Eigenschaften der Glühkörper der Wasserstoffsuperoxydmethode bleiben in der Glühhitze unverändert, so daß ich nicht annehmen kann, das Oxyd gehe durch Glühen aus Th_2O_7 in ThO_2 über.

Auch das Cerium erscheint bei dieser Methode als Cersuperoxyd, ein Körper, der bisher noch so gut wie gar nicht erforscht ist. Bei diesen Glühköpfen ist die Leuchtkraft von 130—140 Kerzen nichts Seltenes; im Durchschnitt geben sie 120—130 Hefnerkerzen bei gewöhnlichem Gasdruck und Gaskonsum.

Sie, meine Herren, als Männer der Praxis und Wissenschaft kommen früher oder später doch einmal in die Lage, sich ein neues Verfahren oder einen neuen Gedanken schützen zu lassen.

Meine letzten Ausführungen haben Ihnen gezeigt, mit welcher Leichtigkeit hier bei einer Sache, die sich doch in ganz anderen, bisher unbekannten Bahnen bewegt, ein zweiter Weg gefunden ist, der sogar solche Resultate zeitigt, daß das ursprüngliche Patent vollständig zurückgedrängt wird. Sie erschen daraus, von welchem geringen Wert, ja, wie geradezu gefährlich für die Ruhe und den Geldbeutel eines Erfinders ein nicht nach allen Richtungen hin durchgearbeitetes Patent ist. Erst dann, wenn durch Patentanmeldungen alle Wege verbaut sind, die nach menschlichem Ermessen zu demselben Ziele führen könnten, kann sich der Erfinder in Ruhe seines Besitzes freuen.

Diskussion:

Dr. Becker fragt über Preis, Brenndauer und Kerzenstärke der neuen Strümpfe. Dieselben sind etwas teurer als die gewöhnlichen; wegen der Brenndauer sind die Versuche bis 3000 Stunden durchgeführt. Die Kerzenstärke beträgt 120—130 Kerzen.

Prof. Dr. Kobl fragt nach dem Thorgehalt. Derselbe beträgt 0,6 Oxyd.

Auf eine weitere Frage, ob statt Kupferzellulose auch reine Zellulose oder Nitrozellulose verwendbar sei, antwortet Redner, daß dies noch nicht versucht, jedoch wahrscheinlich sei.

Über die Entfärbung einer schwach alkalischen Phenolphthaleinlösung durch Alkohol.

Von Dr. ROBERT COHN, Berlin.

(Eingeg. 7.6. 1906.)

In dem Bericht über „Die Fettchemie im Jahre 1905“¹⁾ erwähnt W. Fahrion u. a. den von Scholtz²⁾ beschriebenen Versuch, wonach eine schwach alkalische wässrige Phenolphthaleinlösung ihre rote Farbe verliert, wenn man einen Überschuß von Alkohol hinzufügt. Erwärmt man die durch Alkohol gerade entfärbte Lösung, so tritt wieder Rotfärbung auf, während beim Erkalten die Rotfärbung wiederum verschwindet.

Analog verhält sich eine neutrale alkoholische Seifenlösung. Braun³⁾ hat beobachtet, daß die durch Erhitzen erzielte Rotfärbung auch beim Erkalten der Lösung bestehen bleibt, und erklärt den Vorgang, indem er erstens eine Hydrolyse der Seifenlösung annimmt, ferner einen ionisierenden Einfluß des Alkohols auf das rote Phenolphthaleinsalz, welcher beim Erhitzen der Seifenlösung proportional mit der Hydrolyse der Seife nachläßt.

Nun bleibt aber nach unseren Beobachtungen die Rotfärbung der Alkalilösung beim Erkalten nicht bestehen; vielmehr trat jedesmal bei Anstellung des Versuches Entfärbung ein, wie auch Goldschmidt⁴⁾ angibt.

Die Erklärung für den Scholtzschen Versuch ist wohl kaum, wie Goldschmidt und Braun annehmen, in einer Hydrolyse der schwach alkalischen Lösung durch Alkohol zu suchen, sondern einfach in einer Zurückdrängung der Dissoziation des Phenolphthaleinalkalis durch überschüssigen Alkohol. Durch das Erhitzen nimmt der Dissoziationsgrad zu, und es kann dann die rote Farbe des freien Phenolphthaleinanions zum Vorschein kommen; beim Erkalten hingegen nimmt der Dissoziationsgrad wieder ab, und es tritt Entfärbung der Lösung ein, da das undissozierte Phenolphthaleinmolekül farblos ist.

Das analoge Verhalten der alkoholischen Seifenlösung läßt sich ganz entsprechend erklären; nur müßte man hier eine vorangehende hydrolytische Wirkung des Alkohols auf die Seife annehmen.

Sollte übrigens die von Braun angegebene Theorie richtig sein, so müßte ja gerade dem dissozierten Phenolphthaleinalkalizalz Farblosigkeit zukommen und dem undissozierten Phenolphthalein Rotfärbung!

Fahri gibt an, daß in den Fällen, in denen er die erwähnte Entfärbung der Alkalilösung durch

¹⁾ Diese Z. 19, 985 (1906).

²⁾ Ber. pharm. Ges. 14, 348 (1905).

³⁾ Diese Z. 18, 475 (1905).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 28, 302 (1904).