

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins deutscher Chemiker.

XX. Jahrgang.

Heft 18.

3. Mai 1907.

**Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemerstr. 53/54.**

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Cheznitz Sa.**, Marktgräfchen 3. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Halle a. S.**, Große Steinstr. 11. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I. **Magdeburg**, Breiteweg 184. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Straßburg i. E.**, Gießhausgasse 18/22. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28. **Würzburg**, Franziskanergasse 5<sup>½</sup>. **Zürich**, Bahnhofstr. 89.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10.50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## I N H A L T:

H. Thiele und H. Deckert: Beitrag zur Untersuchung der technischen Kohlensäure und über die Abhängigkeit des Drucks flüssiger Kohlensäure vom Reinheitsgrade 737.

W. Doht: Neuere Arbeiten über Acetylcellulose 743.

H. Hofmann: Pergamyn 746.

H. Freundlich: Kolloidfällung und Adsorption 749.

F. Juretzka: Gattierung von Zinkblende und Galmei 750.

H. Ditz: Zur Kenntnis des Chlorkaliks 754.

A. Reitz: Ein kombinierter Sterilisier-Brut- und Eisschrank 757.

## Referate:

Elektrochemie 758; — Brenn- und Leuchtstoffe, feste, flüssige und gasförmige; Beleuchtung 762; — Farbenchemie 763; — Bleicherie, Färberei und Zeugdruck 771.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Die Roheisenzeugung in den Vereinigten Staaten von Amerika im Jahre 1906; — Kanada: Beabsichtigte Einführung einer Abgabe für Heilmittel; — Argentinische Republik; — Die Kantschukaufnahme aus Ceylon im Jahre 1906; — Außenhandel Spaniens im Jahre 1906 774; — Neuer Zolltarif in Portugal; — Außenhandel Frankreichs im Jahre 1906; — Preisausschreiben für Erfindung eines Branntweindenaturierungsmittels in Rußland; — Die Naphthaausbeute auf der Apscheron-Halbinsel im Jahre 1906 775; — Brüssel; — Österreich-Ungarn; — Statistik des österreichischen und ungarischen Patentantzes a. d. J. 1906; — Wieu 776; — Steiermark; — Deutsche Zementindustrie; — Deutsches Reich; — Handelsnotizen 778; — Dividenden 779; — Aus anderen Vereinen: Verein deutscher Ingenieure; — Deutscher Apothekerverein; — Iron and Steel Institute; — Papierindustrieverein; — XIV. Internationale Kongreß für Hygiene und Demographie; — Personal- und Hochschulnachrichten 780; — Engelaufende Bücher; — Bücherbesprechungen; — Patentlisten 781.

Verein deutscher Chemiker:  
Hauptversammlung 1907; — Berichtigungen 784.

## Beitrag zur Untersuchung der technischen Kohlensäure und über die Abhängigkeit des Drucks flüssiger Kohlensäure vom Reinheitsgrade.

Von HERM. THIELE und HANS DECKERT.

(Eingeg. d. 24./11. 1906.)

Für die Beurteilung technischer Kohlensäure ist von wesentlicher Bedeutung die Ermittlung des Luft- oder besser gesagt Fremdgasgehaltes. Hierunter wird allgemein der mit Kalilauge nicht absorbierbare Anteil verstanden, da gewöhnlich andere Säuren in gasvolumetrisch messbaren Mengen nicht darin vorkommen. Außerordentlich günstig liegen die Verhältnisse bei der Kohlensäure insofern, als die Kalilauge sehr erhebliche Mengen davon zu absorbieren vermag<sup>1)</sup>). Andererseits sind die Fremdgasen, die in guter Kohlensäure enthalten sind, so gering, daß bei Anwendung größerer Mengen Absorptions- oder Sperrflüssigkeit (so weit nicht Quecksilber in Frage kommt) die von diesen aufgenommenen oder abgegebenen Mengen

von Fremdgasen ebenso ins Gewicht fallen, wie die durch schädliche Räume verursachten Fehler. Versucht man, solche technische Kohlensäure mit den üblichen Apparaten zu untersuchen, so scheitert dieser Versuch schon daran, daß man das verbleibende Gasvolumen nicht mehr mit genügender Zuverlässigkeit ablesen kann. Man wollte diesen Fehler dadurch herabsetzen, daß man den Querschnitt des zur Messung des Fremdgases dienenden Teiles der Gasbürette verkleinerte. Die durch die Absorption bedingten Fehler werden hierdurch natürlicherweise nicht beseitigt. Durch Verwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit und Anwendung relativ geringer Mengen Absorptionsmittel (Verwendung von Pipetten, die den von H e m p e l zur exakten Gasanalyse benutzten entsprechen) läßt sich natürlicherweise eine weitgehende Zuverlässigkeitsteigerung erreichen. Die Anwendung dieser Methode bei Versuchen außerhalb des Laboratoriums (z. B. an Kohlensäuregeneratoren) bedingt aber das Transportieren usw. erheblicher Quecksilbermengen.

Wenn es sich darum handelt, die verbleibenden Fremdgase zu untersuchen, so ist es erwünscht, daß von diesen relativ große Mengen zur Verfügung stehen, weil sonst die Fremdgase mit den Methoden der technischen Gasanalyse nicht untersucht werden können. Um diese erforderlichen Mengen zu erhalten, kann man entweder sehr große Büretten

<sup>1)</sup> Nach H e m p e l, Gasanalyt. Meth. 1890, 158, beträgt der zulässige Absorptionswert 40 ccm, d. i. eine absolute CO<sub>2</sub>-Aufnahmefähigkeit von 160 l pro 1 l 30%iger Kalilauge.

anwenden oder aber den Inhalt kleinerer Büretten wiederholt in das Absorptionsgefäß schicken. Andererseits kann man aber auch die Kohlensäure selbst durch Gewicht ermitteln und das restierende Gasvolumen allein messen. Im ersten Falle handelt es sich um relative, im zweiten um absolute Gasmessungen. Die größere Bürette vermehrt natürlich die Menge der Absperrflüssigkeit und den hierdurch bedingten Fehler. Das wiederholte Einsaugen neuer Mengen Kohlensäure in eine kleinere Bürette bedingt eine wiederholte Bewegung von Absperrflüssigkeit und Absorptionsmittel, so daß die durch Diffusion von Gasen in und aus diesen Flüssigkeiten verursachten Fehler wieder mehr ins Gewicht fallen. Den Kunstgriff des wiederholten Abmessens kleinerer Mengen hat vor kurzem Herr Prof. Dr. Werder in Nr. 83 der Chem.-Ztg. angegeben, und es ist kein Zweifel, daß durch diese

der erforderlichen Genauigkeit kann man sich sehr verschiedener Apparate bedienen; ein hierfür von uns benutzter ist in Skizze 1 abgebildet.

Meßröhre und Einleitungsrohr werden voll Kalilauge gesaugt, der Apparat gewogen, mit dem Kohlensäureentwickler verbunden und nach dem Auffangen eines genügenden Fremdgasquantums

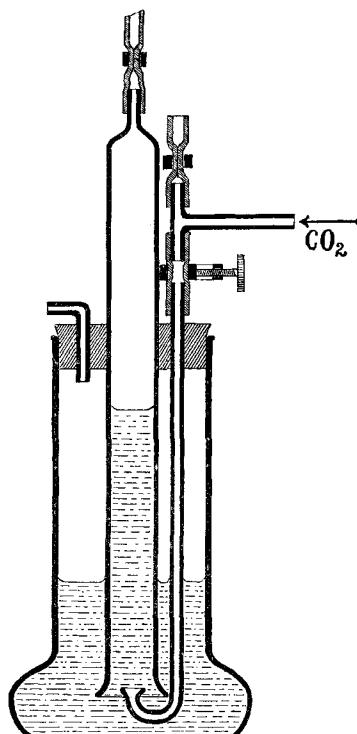


Fig. 1.

Methodik eine wesentliche Erhöhung der Zuverlässigkeit gegenüber den sonst üblichen Verfahren erreicht wird.

Die zweite Methode der Wägung der Kohlensäure ist bei uns vor mehreren Jahren zum ersten Male in der Weise angewandt worden, daß die aus einer Bombe herausgelassene Kohlensäure durch Wägung der Flasche ermittelt wurde. Dieses Verfahren ist natürlich nur bei sehr reiner Kohlensäure anwendbar, weil anderenfalls sehr erhebliche Gasmengen aufgefangen werden müssen, wenn man die zu dieser Wägungsart erforderlichen großen Kohlensäurequanten absorbiert. Ganz unausführbar ist es, wenn die zu untersuchende Kohlensäure aus einem Generator oder Gasometer entnommen werden muß. Man kann dann das Absorptionsgefäß selbst wägen, was sich mit wesentlich größerer Genauigkeit ausführen läßt, und je nach dem Grade

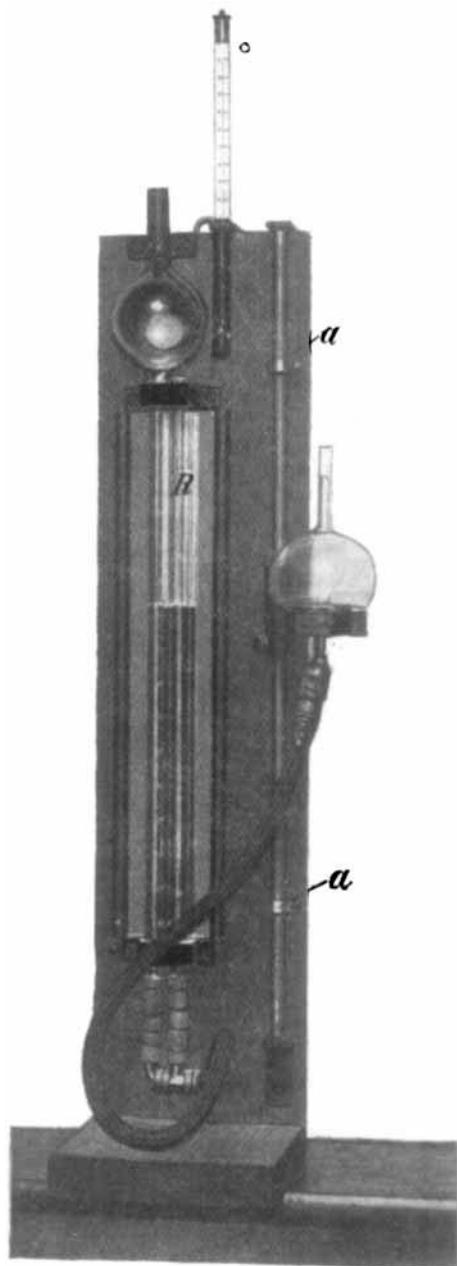


Fig. 2.

zurückgewogen. Die Anwendung eines Reduzierventils bei der Gasentnahme aus einer Bombe ist unnötig. Es genügt die Verwendung eines Schlauchansatzstückes mit capillarer Öffnung, wie man es erhält durch Einsetzen eines kurzen, zum größeren Teil mit einem stärkeren, zum kleineren mit einem möglichst schwachen Bohrer durchbohrten Stückes

Rundmessing in eine der gewöhnlichen Verschlußmuttern. Die entstehende, immer noch viel zu weite Öffnung verkleinert man dann beliebig durch Zuhämmern. Ferner empfiehlt sich die Zwischenschaltung eines in Wasser oder Quecksilber tauchenden T-Rohres, das als Druckregler dient und das überschüssige Gas entweichen läßt.

Wenn eine Gasbürette zur Verfügung steht, braucht die Auffangröhre des Apparates nicht geteilt zu sein; man überführt einfach das Fremdgas in die Meßbürette und kann sich dann durch Verwendung des Lunge'schen Gasvolumeters die zur erforderlichen Reduktion auf 0°, 760 mm Druck und Trockenheit nötigen umständlichen Rechnungen ersparen.

Fig. 2 stellt eine Abbildung der von uns benutzten Form des Lunge'schen Gasvolumeters dar. Da dasselbe mit Quecksilber gefüllt sein muß, müssen Niveaugeäß und Meßrohr genau in dieselbe Horizontale gestellt werden. An Stelle der zur Erreichung dieses Zwecks von Lunge und anderen vorgeschlagenen Visierlineale, vereinfachten Kathetometer u. dgl., haben wir dicht neben das Gasvolumeterrohr ein oben offenes, ungefähr gleich weites zweites Rohr R befestigt, das durch ein T-Stück mit dem Meßrohr und dem Niveaugeäß verbunden ist. Man braucht dann nur die Menisken in den beiden Röhren auf gleiche Höhe zu bringen, und es wird hierdurch die Einstellung wesentlich erleichtert; noch präziser wird sie durch Anbringung eines Streifens Spiegelglas dicht hinter und parallel zu den Röhren; man stellt so ein, daß die Quecksilberkuppen unter sich und mit ihren Spiegelbildern in gleicher Höhe stehen.

Durch zwei Anschläge a a läßt sich unvorsichtiges Heben oder Senken und damit verbundenes Überfließen des Quecksilbers aus dem Rohre R oder ein Gasverlust durch dasselbe leicht vermeiden. Eine einfache Feineinstellung, die darin besteht, daß die das Quecksilbergefäß tragende Muffe durch einen zu ihrer Achse geneigten Schnitt geteilt ist, wird durch Skizze 3 veranschaulicht. Klemmt man den unteren Teil fest, so bedingt eine Drehung des oberen Teiles, an dem sich das Niveaugeäß befindet, eine sanfte Hebung bzw. Senkung desselben. Da die genaue Füllung des Volumeters immerhin einige Mühe verursacht, trugen wir Bedenken, hierzu Luft, die eine Oxydation des feuchten Quecksilbers verursachen könnte, zu benutzen. Die Füllung mit Stickstoff gelingt unschwer, wenn man das capillare ausgezogene Volumeter mit einer Pyrogallolpipette verbindet und durch wiederholtes Auf- und Niederpumpen immer einen Teil der Luft des Volumeters in die Pyrogallolpipette treibt. Um zuletzt die erforderliche geringe Wassermenge in dem Volumeter zu behalten, ist es praktisch, die Verbindungs-capillare zu einer kleinen Kugel aufzublasen und dahinein einen Tropfen Wasser zu bringen, durch dessen Erwärmung man beliebig viel Wasserdampf in das Volumeter treiben kann. Bemäßt man die Luftmenge in Volumeter und Pipette zu Anfang genügend reichlich, so kann man, ohne daß eine merkliche Sauerstoffmenge hineingelangt, mit einiger Geschicklichkeit das Volumeter in dem Momenten zuschmelzen, in dem man den Überschuß hat ausblasen lassen.

Die erreichbare Zuverlässigkeit hängt im wesentlichen von der Gewichtsmenge der Kohlensäure ab. Da eine gute Tarierwage bis zu 1 kg Belastung einige Hundertstel Gramme noch zuverlässig angibt, so genügen schon an sich wenige Gramme, um einen für technische Zwecke genügenden Wert zu geben. Andererseits ist zu bedenken, daß besonders im Anfang am ehesten kleine Fremdgasmengen aus der Kalilauge mit fortgeführt werden können, so daß es sich besonders bei sehr reiner Kohlensäure nicht empfiehlt, mit zu kleinen Gewichtsmengen zu arbeiten. Will man die Fremdgase weiter untersuchen, so verbietet sich das Auffangen zu kleiner Fremdgasvolumina ja von selbst. Man kann natürlich auch die Kalilauge im Meßrohr durch Quecksilber sperren und so der Methode eine sehr erhebliche Genauigkeit erteilen. Man braucht so immerhin wesentlich weniger Quecksilber als bei Benutzung von Quecksilberbüretten und -pipetten. Anwendbar ist diese Methode aber nur, wenn der vorhandene Druck genügt, um die Quecksilbersäule zu überwinden, was bei der Entnahme aus Gasometern und Generatoren meist nicht zutreffen wird.

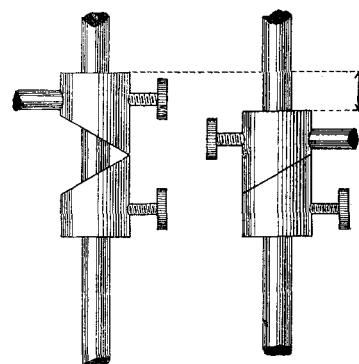


Fig. 3.

Es ist selbstverständlich, daß, insbesondere wenn es sich um Untersuchung sehr reiner Kohlensäure handelt, die Verwendung längerer Gummischlauchverbindungen vermieden werden muß. Wie erheblich die hierdurch verursachten Fehler sind, ergibt sich aus folgendem Versuchspaar:

A) Zwischen Bombe und Absorptionsgefäß ein ca. 20 cm langes Stück dickwandigen Gas- bzw. Elementaranalysenschlauches von etwa 2— $2\frac{1}{2}$  mm lichter Weite :

0,022%	O <sub>2</sub>
0,022	, CO
0,085	, N <sub>2</sub> , A

Sa.: 0,129% Gesamtfremdgase.

B) Die Glaskröpfchen an den unbedingt erforderlichen Verbindungen Glas auf Glas stoßend :

0,006%	O <sub>2</sub>
0,029	, CO
0,053	, N <sub>2</sub> , A

Sa.: 0,088% Gesamtfremdgase.

Diese auffällige Differenz wird erklärliech, wenn man bedenkt, daß 1. in dem sehr reinen Gase der Partialdruck der Luftkomponenten nahezu Null war, und 2. bei einem sehr konz. Gase der Einfluß

derselben prozentualen Verunreinigung an und für sich vielmehr in das Gewicht fällt, als bei einem verdünnten. Dazu kommt ferner, daß an die absolute Genauigkeit bei hochprozentigen Gasen höhere Anforderungen gestellt werden müssen.

Bei der Untersuchung von Kohlensärebomben ist selbstverständlich in Betracht zu ziehen, daß die Zusammensetzung des über der flüssigen Kohlensäure schwebenden Gases eine wesentlich andere ist, als die der flüssigen Kohlensäure selbst. Man kann nach dem Vorschlage von H o l s t e<sup>2)</sup> eines-teils die flüssige Kohlensäure in liegender Bombe und andernteils die gasförmige in stehender Bombe untersuchen und unter Berücksichtigung des Volumeninhaltes der Bombe, der Dichte der Kohlensäure bei dem betreffenden Druck und der betreffenden Temperatur und des Kohlensäureinhaltes der Flasche die Zusammensetzung des Gesamtinhaltes ableiten. Dies Verfahren gibt natürlicherweise keinen Aufschluß über die Zusammensetzung der Gase, die entweichen, wenn man den Inhalt bei stehender Flasche verbraucht. Es erfordert die Kenntnis des Volumeninhaltes der Bombe, die, wenn man sich nicht auf den auf der Flasche aufgeschlagenen, auch nach Abkratzen der Anstrichfarbe oft schwer entzifferbaren Wert verlassen will, eine Ausmessung der Flasche erfordert. Das hierzu nötige Abschrauben des Ventilkopfes wird selbst in einem Laboratorium, das über mechanische Hilfsmittel verfügt, im allgemeinen Schwierigkeiten bieten. Auch hängt die Dichte der flüssigen Kohlensäure in erheblichem Maße von Temperatur und Druck ab, da ja die Kohlensäure sich wesentlich anders verhält wie die Flüssigkeiten, deren kritische Temperatur nicht so nahe der gewöhnlichen liegt. Ein Vorteil dieser Methode liegt darin, daß man mit vier Bestimmungen, wenn man jede der Einzelbestimmungen kontrolliert, auf jeden Fall auskommt.

Ein anderes Verfahren beruht darauf, daß man die Gasuntersuchungen ausschließlich mit stehender Bombe ausführt, also nur das Gas analysiert, und zwischen den einzelnen Untersuchungen immer einen Teil desselben abblässt. Hierbei bekommt man eine ungefähre Kenntnis über die Zusammensetzung der abgeblasenen Gase, wie sie bei stehender Bombe entweichen, und ist von der Bestimmung des Volumeninhaltes und der Berechnung des Gas-Flüssigkeitsverhältnisses vollständig unabhängig. Man hat nicht etwa nötig, vor jedem Versuch genau dasselbe Kohlensäurequantum abzublasen, sondern es genügt vollkommen, wenn man die Untersuchung zuerst, nachdem wenig Kohlensäure abgeblasen wurde, und später, wenn sich die Zusammensetzung absolut viel weniger ändert, erst nach dem Abblasen größerer Mengen wiederholt. Es sind dann nicht etwa sehr viel mehr Bestimmungen erforderlich als bei dem zuerst angeführten Verfahren, weil bei einiger Kenntnis der obwaltenden Verhältnisse jede weitere Bestimmung die vorhergehende gewissermaßen kontrolliert. Ein Bedenken gegenüber diesem Verfahren besteht insofern, als man befürchten muß, daß die Zusammensetzung der zwischen den Untersuchungen ab-

geblasenen Kohlensäure eine andere sei, als die des zur Untersuchung verwendeten Gases, insbesondere wenn dieses Abblasen sehr rasch vorgenommen wird. Vermeiden läßt sich dieser Fehler, wenn man d a u e r n d abblässt und nur einen kleinen Teil des Gases zur Untersuchung verwendet. Wenn die zwischen den einzelnen Untersuchungen abgeblasenen Kohlensäremengen nicht gleich sind oder wenigstens in einem einfachen Verhältnis stehen, so wird die erforderliche Rechnung relativ umständlich.

Diese Rechnung kann aber durch graphische Darstellung der Resultate umgangen werden, indem man auf Millimeterpapier die Fremdgasgehalte als Ordinaten und die abgeblasenen Kohlensäremengen auf der Abszisse aufträgt.<sup>3)</sup> Es genügt dann, um den mittleren Fremdgasgehalt zu erhalten, eine einfache Flächenbestimmung mittels des Planimeters. Man wählt am besten ein solches mit Spitzeneinstellung und erhält so ohne weiteres die mittlere Höhe. Benutzt man ein solches mit dem Faktor 0,05 und trägt die Abszissen so auf, daß 100 mm 2% Fremdgasgehalt entsprechen, so gibt das Planimeter direkt Prozente bei Versetzung des Kommas.

Diese Methode ist übrigens weit allgemeiner Verwendung fähig. Bei vielen technischen Untersuchungen muß man Ablesungen in kurzen Zwischenräumen machen und daraus das Mittel ziehen. Es erleichtert die Arbeit häufig ungemein, wenn man nicht gezwungen ist, sich an bestimmte Zeitabschnitte zu binden, wie dies streng genommen nötig ist, wenn das arithmetische Mittel wirklich dem Mittelwerte während der Versuchszeit entsprechen soll. Bei dieser Gelegenheit sei auch erwähnt, daß es nicht absolut richtig ist, aus einer Anzahl Versuchsdaten, von denen zwei am Anfang bzw. Ende des Versuches liegen, einfach das Mittel zu ziehen. Wenn die Versuchsergebnisse  $R_1, R_2, R_3 \dots R_n$  lauten, so ist bei geradliniger Interpolation der Zwischenwerte das wahre Mittel nicht:

$$\frac{R_1 + R_2 + R_3 + \dots + R_n}{n}$$

sondern:

$$\frac{\frac{R_1}{2} + R_2 + R_3 + \dots + R_{n-1}}{n-1}$$

Die graphische Auftragung mit darauffolgender Planimetrierung vermeidet diesen Fehler ohne weiteres.

Steht kein Planimeter zur Verfügung, so kann man sich zur Not auch damit behelfen, daß man das Papier zuerst zu einem Rechteck schneidet,

<sup>3)</sup> Hierbei ist strenggenommen zu beachten, daß die Kurve von dem Momente an, in dem sich in der Bombe nur noch Gas befindet, sich der Abszissenachse nicht mehr nähert, sondern parallel zu ihr verläuft. Da der Fremdgasgehalt an diesem Punkte meist schon sehr klein ist, wird das Gesamtergebnis im allgemeinen nicht wesentlich geändert werden, wenn man annimmt, daß die Kurve die Abszissenachse bei der Füllung: 0 schneidet.

<sup>2)</sup> Z. f. ges. Kohlens.-Industrie 1897, 461 nach Wentzki, Z. öff. Chem. 10, 385.

entsprechend einem bequemen ganzzahligen Werte N als Ordinate und der Gesamtlänge andererseits, und dieses wägt (Gewicht A), dann den von der Kurve und den Koordinaten begrenzten Teil ausschneidet und wieder wägt (Gewicht B): der mittlere Wert ist dann

$$\frac{B}{A} \cdot N.$$

Für die Zuverlässigkeit einer Methode hat man im gegebenen Falle insofern einen Anhaltspunkt, als aus theoretischen Gründen der Fremdgasgehalt einer flüssigen Kohlensäure beim Abblasen aus stehender Bombe sich asymptotisch der Nulllinie

nähern muß. Ein zuverlässig arbeitender Apparat muß deshalb selbst bei einer stärker verunreinigten Kohlensäure bei der Untersuchung der aus stehender Bombe entnommenen Gase zuletzt relativ kleine Werte ergeben, und eine reinere Kohlensäure muß zuletzt fast fremdgasfrei sein. Bis zur Erreichung des Punktes, an dem der ganze Bombeninhalt nur noch mit Gas gefüllt ist, muß der Fremdgasgehalt dauernd abnehmen.

Um zu zeigen, in welcher Weise der Fremdgasgehalt sinkt, und wie sich hierbei die Zusammensetzung der Fremdgase verhält, seien folgende Zahlen mitgeteilt:

#### A) Gesamtfüllung der Bombe: 10,016 Kilo Kohlensäure:

Fremdgasgehalte	Bei voller Bombe: I.	Nach Abblasen von		
		II. 1,458 kg	III. 3,459 kg	
Vol. % O <sub>2</sub>	0,07	0,03	0,001	
" " CO	0,45	0,18	0,011	
" " N <sub>2</sub> ,A	1,20	0,41	0,016	
" " Gesamt fremdgase	1,72	0,62	0,028	

#### B) Gesamtfüllung der Bombe: 9,72 Kilo Kohlensäure:

Fremdgasgehalte	Bei voller Bombe: I.	Nach Abblasen von				
		II. 0,5 kg	III. 1,5 kg	IV. 2,5 kg	V. 5,5 kg	VI. 9,05 kg
O <sub>2</sub>	0,14	0,13	0,10	0,05	0,006	—
CO	0,625	0,58	0,45	0,196	0,029	—
N <sub>2</sub> ,A	1,39	1,25	0,92	0,365	0,053	—
Gesamt fremdgase	2,15	1,96	1,47	0,61	0,088	0,023

#### C) Gesamtfüllung der Bombe: 20,55 Kilo Kohlensäure:

Fremdgasgehalte	Bei voller Bombe: I.	Nach Abblasen von				
		II. 2,0 kg	III. 4,0 kg	IV. 8,0 kg	V. 12,0 kg	VI. 17,0 kg
O <sub>2</sub>	0,35	0,27	0,20	0,063	0,024	—
CO	0,74	0,59	0,44	0,143	0,054	—
N <sub>2</sub> ,A	2,83	2,13	1,49	0,541	0,163	—
Gesamt fremdgase	3,91	2,99	2,13	0,657	0,241	0,027

Der mittlere Fremdgasgehalt der einzelnen Flaschen  
betrug:

Die mittlere Zusammensetzung der  
Fremdgase war:

	Bombe A:	Bombe B:	Bombe C:		Bombe A:	Bombe B:	Bombe C:
Vol. % O <sub>2</sub>	0,014	0,039	0,094	% O <sub>2</sub>	4,8	7,5	9,6
" " CO	0,083	0,160	0,202	" CO	28,3	30,7	20,7
" " N <sub>2</sub> ,A	0,195	0,324	0,688	" N <sub>2</sub> ,A	66,6	62,2	70,5
" " Gesamt fremdgase	0,293	0,521	0,976		99,7	100,4	100,8

Die Aufstellung von Grenzwerten für die Beurteilung von Handeskohlensäure ist insofern schwierig, als die Verunreinigungen sowohl nach ihrer Menge als ihrer Beschaffenheit wesentlich von der zur Erzeugung der Kohlensäure angewandten Methode und der hierbei geübten Sorgfalt abhängig sind. Es ist kein Zweifel, daß bei sorgfältiger Handhabung und Verwendung guten Materials sich sehr reine Kohlensäure technisch herstellen läßt. Wir haben wiederholt Kohlensäure aus Retorten, in denen Magnesit gebrannt wurde, mit 0,2–0,3% und unter Umständen auch weniger Volumenprozenten Fremdgas untersucht. Die

komprimierte Kohlensäure wird, wenn die Flaschen nicht vorher luftfrei gemacht wurden, etwas mehr Luft enthalten müssen, als die Kohlensäure aus dem Generator, so daß man in diesem Falle an die komprimierte Kohlensäure etwas geringere Anforderungen stellen muß, als an die ursprüngliche. Herr W e r d e r schlägt als Grenzwert 2% Fremdgas vor. Dieser Wert ist zweifellos sehr hoch. Herr W e n t z k i<sup>4)</sup> hingegen hält einen Gehalt von 1% schon für zu hoch. Es erscheint wünschenswert,

<sup>4)</sup> O. W e n t z k i, Zur Untersuchung flüssiger Kohlensäure, Z. öff. Chem. 1904, 385.

daß viel eher der niedrigere Wert, als der hohe von 2% angestrebt werde. Ähnliches gilt für den zulässigen Gehalt an CO, den Herr W e r d e r auf maximal 0,5% festsetzen will.

Die Hauptanforderung, die man an eine Handelskohlensäure stellen muß, ist die, daß sie vollkommen geruchlos sei, weil sich sonst dieser Geruch dem etwa damit zu bereitenden Mineralwasser mitteilt. Hierbei ist zu bemerken, daß, wenn auch die zuerst aus einer Bombe ausgeblasene Kohlensäure häufig keinen merklichen Geruch zeigt, doch das letzte Kilo der Bombe stark riechen kann. Leider kann man den Grad des Geruchs nicht genau präzisieren, denn auch die Bestimmung der vorhandenen organischen Substanzen<sup>5)</sup> würde keine zuverlässigen Anhaltspunkte geben, weil konstante Beziehungen zwischen Geruch und Sauerstoffverbrauch nicht zu bestehen brauchen. Wenn Herr W e r d e r als Norm vorschlägt: 100 ccm warmes  $1/100$ -n. Chamäleon dürfen bei  $1/4$  stündlichem Durchleiten nicht merklich entfärbt werden, so vermögen wir uns diesem Vorschlag schon deshalb nicht anzuschließen, weil die Versuchsbedingungen insbesondere die Geschwindigkeit des Gasstromes usw. nicht genügend präzisiert sind. Wir glauben vielmehr die Anforderung stellen zu müssen, daß die aus stehender Bombe abgeblasene Kohlensäure bis zuletzt geruchlos bleibt. Viel weniger bedenklich erscheint eine etwa vorhandene Spur Salzsäure.

Es bleibe hierbei dahingestellt, ob etwa in die Bombe gelangende Salzsäure sich in dem Kohlensäuregas wird überhaupt nachweisen lassen, da die vorhandenen großen Eisenmengen bei Gegenwart von Wasser dieselbe binden könnten. Vielleicht würde es sich empfehlen, das zuletzt aus der Bombe gelassene Wasser der gestalt zu titrieren, daß man es zuerst mit einem bekannten Volumen Alkalilauge kocht und nach der Filtration in einem aliquoten Teil (am sichersten mit Rosolsäure<sup>6)</sup> als Indicator) in der Siedehitze zurücktitriert.

Will man das Gas auf etwa vorhandenes Ammoniak untersuchen, so kann man dasselbe in verdünnter Schwefelsäure absorbieren und nach einer der üblichen Methoden bestimmen. Das Gewicht der angewandten Kohlensäure kann man durch Wägung der Bombe ermitteln. Man kann natürlich auch die Kohlensäure in Kalilauge absorbieren und das Gas weiter durch Schwefelsäure streichen lassen, und findet dann die Kohlensäure aus der Gewichtszunahme der Kalilauge. Selbstverständlich muß man bedenken, daß das Ammoniak ganz oder größtenteils in den Bomben zurückbleiben kann.

Gelegentlich einer ausgedehnten Untersuchung an Kohlensäureflaschen wurde es erforderlich, den

<sup>5)</sup> Etwa nach einer Methode, die der Bestimmung der Oxydierbarkeit in Trinkwässern entspricht.

<sup>6)</sup> Es sei darauf hingewiesen, daß sich nicht jede Rosolsäure des Handels zu diesem Zwecke gut eignet. Vielleicht würde dieser Indicator, wenn bei der Auswahl des betrifflenden Präparats größere Kritik angewandt würde, viel häufiger angewandt werden.

darin vorhandenen Druck und insbesondere die Beziehung des Druckes zum Fremdgasgehalte zu ermitteln. Über den Druck, den relativ reine Kohlensäure (Fremdgasgehalt unter  $1/10\%$ ) bei verschiedenen Temperaturen und Füllungen ausübt, hat Herr Dr. L a n g e<sup>7)</sup> eine eingehende Untersuchung veröffentlicht. Weitere Untersuchungen über den Druck von Kohlensäure hat unter anderen auch Villard<sup>8)</sup> ausgeführt. Diese Daten sind bezogen auf Atmosphären. Rechnet man dieselben um auf kg pro qcm, so ergeben sich folgende Werte:

bei $0^\circ$ :	35,38	kg/qcm
„ $10^\circ$ :	45,81	“
„ $15^\circ$ :	51,55	“
„ $20^\circ$ :	58,16	“

Diesen Werten genügt die Gleichung:

$$p = 35,38 + 1,051 t - 0,006 t^2 + 0,00052 t^3.$$

Mit deren Hilfe berechnen sich folgende Zwischenwerte:

bei $10^\circ$	45,81	kg/qcm
„ $11^\circ$	46,91	“
„ $12^\circ$	48,03	“
„ $13^\circ$	49,17	“
„ $14^\circ$	50,34	“
„ $15^\circ$	51,55	“
„ $16^\circ$	52,79	“
„ $17^\circ$	54,07	“
„ $18^\circ$	55,39	“
„ $19^\circ$	56,75	“
„ $20^\circ$	58,16	“

Zu unseren Messungen diente ein Hydraulic-Manometer, das zwischen den Versuchen von der Kgl. sächs. Mech.-techn. Versuchsanstalt zu Dresden in derselben Lage, wie es bei den Versuchen benutzt wurde, geprüft war. Die unten angegebenen Werte sind entsprechend dieser Prüfung korrigiert. Die Temperaturmessung erfolgte bei der einen Versuchsreihe durch ein Thermometer, das, geschützt durch mehrfache Filzbedeckung an die Flaschen gebunden war, bei der anderen war ein Quecksilbernapf, dessen Inhalt die Bombe auf möglichst großer Fläche berührte, an die Flasche gekittet und in diesen ein Thermometer gesteckt. Es wurde natürlich darauf Rücksicht genommen, daß die ganze Apparatur Zeit hatte, Zimmertemperatur anzunehmen, und daß die Thermometerkugel sich tunlichst in halber Höhe der noch in der Bombe befindlichen Flüssigkeitsschicht befand. Das benutzte  $1/10^\circ$ -Thermometer war von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüft. Die Versuche ergaben folgende Resultate<sup>9)</sup>:

<sup>7)</sup> Diese Z. **16**, 514 (1903).

<sup>8)</sup> Ann. Chim. [7] **10**, 387 (1897), nach Landolt's Tabellen.

<sup>9)</sup> Die Ablesung des Manometers war durch die breite Spitze des Zeigers desselben etwas erschwert, so daß unter Berücksichtigung der Fehler der übrigen Instrumente die Druckmessung auf nicht mehr als  $1/2$  kg/qcm zuverlässig sein dürfte. Dieser Umstand und die unvermeidlichen Fehler der Temperaturbestimmung erklären die gefundenen Abweichungen.

In der Flasche vorhandene Füllung a	Temperatur b	Gemessene absolute Drucke c	Nach Villard berechnete absolute Drucke d	Differenz c-d e	Fremdgasgehalt der Füllung f	Berechn. Überdrucke für 1% Fremdgas 6 kg/qcm g	Differenz e-g h
kg	t°	kg/qcm	kg/qcm	kg/qcm	%	kg/qcm	kg/qcm
20,55	18,6	62,0	56,21	+ 5,79	0,976	+ 5,85	- 0,06
20,55	18,9	62,5	56,61	+ 5,89	0,976	+ 5,85	+ 0,04
18,55	17,2	58,2	54,33	+ 3,87	0,713	+ 4,28	- 0,41
16,55	17,5	58,2	54,73	+ 3,47	0,487	+ 2,92	+ 0,55
12,55	17,5	55,3	54,73	+ 0,57	0,200	+ 1,20	- 0,63

Hiernach genügt die Annahme, daß 1% Fremdgasgehalt einer Drucksteigerung von 6 kg/cm entspreche, den erhaltenen Werten innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler.

Diese Zahlen können selbstverständlich nur einen rohen Anhaltspunkt geben, da natürlich auch andere Momente, insbesondere die Zusammensetzung der Fremdgase, eine erhebliche Rolle spielen werden.

Herr L a n g e ist bei seinen Versuchen (l. c.) zu dem auffallenden Ergebnis gekommen, daß der Druck sehr erheblich höher war (um 7 Atm.), wenn das zu dem Manometer führende Rohr vorher nicht entlüftet wurde. Als Herr L a n g e feste Kohlensäure in das Rohr eintrug und es hierdurch entlüftete, sank der Druck um den angegebenen Betrag. Wir vermögen für diese auffallende Erscheinung keine Erklärung zu finden. Gemessen soll ja der Druck der Flasche werden. Wäre nun der Druck am Manometer und infolgedessen auch im Verbindungsrohr wesentlich höher als der in der Bombe, so müßte das Gas aus dem Verbindungsrohr in die Bombe strömen. Anfänglich ist der Druck im Verbindungsrohr natürlich viel geringer als in der Bombe und es erscheint deshalb selbstverständlich, daß in dem Augenblick, in dem die Kohlensäure dieses Gas und sich selbst im Verbindungsrohr so weit komprimiert hat, daß dieser Druck dem Flaschendruck entspricht, ein weiteres Strömen nicht eintritt. Wir haben auch in der Tat bei wiederholten Versuchen keine solchen Druckabnahmen bemerken können, haben aber die Entlüftung nicht durch eingebrachte feste Kohlensäure, sondern durch geringes Lüften der zum Anschluß dienenden Überwurfmuttern bewirkt.

D r e s d e n , November 1906.

Chem. Lab. Dr. H. Thiele.

## Neuere Arbeiten über Acetylcellulose.

Von Dr. WALTER DOHT.

(Eingeg. d. 22./I. 1907.)

Infolge der ständig größer werdenden Verwendungsgebiete für künstliche Seide wachsen auch entsprechend die an die Qualität des Fadens gestellten Anforderungen. Da alle zur Zeit auf dem Markte befindlichen Seidenerstazfabrikate an der

geringen Widerstandsfähigkeit gegen den Einfluß der Feuchtigkeit kranken, machen sie sich für viele Zwecke ungeeignet. Der einzige in Frage kommende Körper, welcher diesem Mangel zu begegnen vermag, ist die Acetylcellulose, weil sich die daraus hergestellten Produkte als völlig indifferent gegen Wasser erweisen. Daß eine Verbindung von derartigen Eigenschaften noch immer nur auf dem Papier als Ausgangsmaterial für die Kunstseide-industrie gilt, ist wohl lediglich der momentan noch zu kostspieligen Herstellungswweise zuzuschreiben, obwohl man sich bemüht, die Fabrikation rentabler zu gestalten.

Den zweckmäßigsten Weg haben anscheinend L e d e r e r (D. R. P. 118 538, 1899; 120 713, 1900; 163 316, 1901: Verfahren zur Acetylierung von Cellulose; Franz. Pat. 319 848) und bei ihrem damit fast übereinstimmenden Verfahren [(D. R. P. 159 524, 1901: Verfahren zur Darstellung einer Triacetylverbindung der Cellulose; Österr. A. 6501, 1901; Franz. Pat. 347 306; Amer. Pat. 809 935) bzw. die älteren Patente, welche teilweise auf alkohollösliche Produkte zielen (Franz. Pat. 317 007; Engl. Pat. 21 628; D. R. P. 153 350)] die Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. durch Acetylieren mit Hilfe von Essigsäureanhydrid unter Schwefelsäurezusatz eingeschlagen, zumal sich die Fabrikation der Fettsäure-anhydride infolge neuerer Patente bedeutend verbessern und verbilligen ließe, wodurch auch die Kosten der Celluloseestergewinnung vermindert würden. Die Verfahren, nach welchen S t h a m e r (Amer. Pat. 692 497, Franz. Pat. 308 506, D. R. P. Anm. F. 12 805 [die Erteilung wurde in Deutschland infolge Beschwerde versagt]) und W o h l (D. R. P. 139 669) Acetylchlorid benutzen, scheinen wenig gute Resultate ergeben zu haben, da von ihrer weiteren Ausbeutung nichts mehr verlautet, und man auch bei allen neueren Patenten stets Essigsäureanhydrid verarbeitet. Der Hauptgrund hierfür dürfte in der hohen Wasserpfindlichkeit des Acetylchlorids und der äußerst lästigen Salzsäureentwicklung liegen, welche sich auch trotz Pyridinzusatz, wie W o h l vorschlägt, nicht befriedigend umgehen läßt, da die völlige Entfernung bzw. Wiedergewinnung des Pyridins nur schwer und kostspielig zu verwirklichen ist. (Vgl. D. R. P. 105 347.)

Vom rein wissenschaftlichen Standpunkte aus bearbeitete O s t (diese Z. 19, 993 [1906]: Studien über Celluloseacetate) die Acetylcellulose, indem er namentlich die Acetate nach L e d e r e r und nach B a y e r einer genauen, vergleichenden Unter-