

veränderte Cellulose, wie sie in Rohbaumwolle, normal vorbereiteter und in mercerisierter Baumwolle vorliegt, hat hohe Viscositätszahlen. Bei Cellulosekupferlösungen nach 5 Tagen mit Wasser verdünnt, etwa 10. Die in verd. Natronlauge löslichen Abbauprodukte der Cellulose, wie sie in der Oxycellulose, der Hydrocellulose und der alkalisierten Cellulose enthalten sind (z. B. β -Oxycellulose), haben niedrigere Viscositätszahlen. Sie sind die Ursache, daß Oxycellulose, Hydrocellulose und alkalisierte Cellulose niedrige Viscositätszahlen liefern. (Bei Cellulosekupferlösungen nach 48 Stdn. oder 5 Tagen mit Wasser verdünnt, 2 bis 3). Aber auch die Rückstände, welche nach Behandlung der Oxycellulose, Hydrocellulose und alkalisierten Cellulose mit verd. Natronlauge übrig bleiben (z. B. α -Oxycellulose), und welche ich als unveränderte Cellulose betrachte, haben niedrige Viscositätszahlen, weil sie nicht von Abbauprodukten frei erhalten werden können, und weil schon ein geringer Gehalt an Abbauprodukten in dieser unveränderten Cellulose die Viscosität bedeutend herabdrückt (vgl. Tabelle I). Wird die Cellulosekupferlösung nach 5 Tagen mit Wasser verdünnt, und liegt die Viscosität über 10, so kann man annehmen, daß die normal vorbereitete Baumwolle noch nicht durch Oxydationsmittel, Säuren oder Alkalien angegriffen ist. Liegt die Viscositätszahl niedriger, so ist die Cellulose schon in geringem Grade angegriffen.

In betreff der in Tabelle II aufgeführten normal vorbereiteten Baumwolle ist zu bemerken, daß bei lfd. Nr. 1 die hohe Kupferzahl auf stärkere Bleichung und die niedere Viscositätszahl auf eine geringe Zersetzung der Cellulose hinweist. Bei lfd. Nr. 4 läßt die niedrige Säurezahl die Verwendung von verhältnismäßig stärkeren Alkalien bei der Vorbereitung der Baumwolle vermuten. Auffallend ist bei lfd. Nr. 4 und 5, daß mit dem etwas höheren Fettgehalt auch die Viscosität nach 5 Tagen höher liegt. [A. 176.]

Über die Verflüchtigung von Vanadinsäure durch Halogene.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Firma Kunheim & Co.

Von Dr. E. B. AUERBACH und Dr. K. LANGE.

(Eingeg. 29. 1912.)

In verschiedenen Veröffentlichungen der letzten Zeit wurde darauf hingewiesen, daß Vanadinsäure bei Gegenwart von Fluoriden oder Flußsäure flüchtig sei. So erklärlich die seit langem bekannte und von Manchot, Liebigs Ann 357, 133, bestätigte Flüchtigkeit von Vanadinsäure mit freier Flußsäure ist, so überraschend mußte es sein, daß Vanadinsäure auch mit trockenen Fluoriden flüchtige Vanadinverbindungen neben freiem Fluor gibt, wie dies Prandtl und Manz, Ber. 44, 2582 und 45, 1343 nachgewiesen haben.

Andererseits mußte erwartet werden, daß diese Reaktion der Vanadinsäure nicht auf Fluoride beschränkt bleibt, sondern auch mit anderen Halogenen eintritt. Da dies sowohl für die quantitative Bestimmung der Vanadinsäure, als auch für die technische Erzeugung von Vanadinsäure aus Erzen

von Bedeutung sein konnte, haben wir entsprechende Untersuchungen ausgeführt.

Wir fanden zuerst die von Ephraim, Z. anorg. Chem. 35, 66, erwähnte Beobachtung bestätigt, daß Vanadinsäure mit Salzsäure flüchtig ist. Raucht man Vanadinsäure mit der fünf- bis sechsfachen Menge konz. Salzsäure in einem Quarztiegel ab und glüht aladann vorsichtig, so verflüchtigen sich ca. 1,75% der angewandten V_2O_5 , und dieser Verlust bleibt konstant, so oft der Versuch unter den obigen Bedingungen mit dem Rückstand wiederholt wird.

In Analogie zu den oben erwähnten Versuchen von Prandtl und Manz behandelten wir ferner Vanadinsäure mit Chloriden. Schmilzt man 2 g absolut trockenes Chlornatrium mit 1 g Vanadinpentoxyd im Platintiegel über der gewöhnlichen Bunsenflamme, so beträgt der Gewichtsverlust

nach 1 Std. 0,386 g	nach 3 Std. 0,573 g
nach 2 Std. 0,486 g	nach 4 Std. 0,673 g

so daß also nach 4 Stdn. 22,4% des Schmelzgemisches sich verflüchtigt haben. Die Schmelze selbst hat ein vollkommen homogenes Aussehen angenommen, und die beim Erkalten rein weiße Farbe zeigte, daß vanadinsaures Natrium gebildet worden war. Eine quantitative Untersuchung der Schmelze ergab, daß vom ursprünglich vorhandenen V_2O_5 2,9% sich verflüchtigt hatten, daß aber neben dem verdampften Chlornatrium freies Chlor entwichen war, wie auch durch den Geruch wahrgenommen werden konnte.

Wegen der Flüchtigkeit des Chlornatriums war diese Reaktion jedoch schwieriger zu verfolgen, weshalb wir für die weiteren Untersuchungen Chlorbarium anwandten, das durch Glühen wasserfrei gemacht worden war. Werden 1 g Vanadinpentoxyd und 3 g wasserfreies Bariumchlorid über der Bunsenflamme geschmolzen, so verflüchtigen sich

nach der 1. Std. 9,64%	nach der 4. Std. 0,70%
nach der 2. Std. 2,06%	nach der 5. Std. 0,65%
nach der 3. Std. 0,71%	nach der 6. Std. 0,42%
	nach der 7. Std. 0,39%.

Die Analyse der 3,417 g wiegenden Schmelze ergab 0,310 g Cl, 1,980 g Ba, 0,993 g V_2O_5 ; hieraus berechnet sich ein Verlust von nur 0,7% der ursprünglich vorhandenen V_2O_5 , während 69% des Chlorgehaltes verflüchtigt wurden. Dies ließ vermuten, daß entsprechend den Beobachtungen von Prandtl und Manz die ursprünglich gebildeten, flüchtigen Halogen-Vanadinverbindungen durch die Luftfeuchtigkeit zersetzt werden, so daß schließlich in der Hauptsache nur Halogen entweicht und Vanadinsäure zurückbleibt, welche letztere allmählich von der alkalisch werdenden Schmelze gelöst wird und dann nicht mehr auf Halogensalze einwirkt. Diese Annahme wurde durch die Versuche bestätigt, indem weder beim Schmelzen von vanadinsaurem Natrium mit Chlornatrium noch von vanadinsaurem Barium mit Chlorbarium eine Reaktion beobachtet werden konnte. Wurde andererseits Vanadinsäure mit Chlorbarium oder Chlornatrium in einem Destillierkolben im trockenen Kohlensäurestrom erhitzt, so entwichen reichliche rotbraune, durch Abkühlung zu einer öligen Flüssigkeit kondensierbare Dämpfe, die sich mit Wasser unter Salzsäureentwicklung und Vanadinsäureab-

scheidung zersetzen. Die genaue Zusammensetzung dieses wahrscheinlich nicht einheitlichen Kondensates ermittelten wir nicht, da dies nicht im Rahmen unserer Untersuchungen lag.

Die oben mitgeteilten Resultate geben nicht nur für die technische Darstellung der Vanadinsäure aus Erzen gewisse Anhaltspunkte, sondern sie geben auch eine Erklärung dafür, weshalb beim Abkösten von Vanadinerzen mit Kochsalz schlechte Ausbeuten an Vanadinsäure erhalten werden. Die Annahme von Bleecker in Metallurgical and Chemical Engineering 1911, 499, daß der Vanadinverlust auf der Bildung unlöslicher Barium-, Calcium- oder Eisensalze beruht, dürfte hingegen wohl nicht zutreffend sein.

Doch nicht nur bei der Darstellung der Vanadinverbindungen, sondern auch bei ihrer Analyse, muß die Flüchtigkeit der Vanadinsäure mit Chloriden beachtet werden. Wir fanden, daß bei der häufig angewandten Bestimmung des Vanadins mittels Quecksilberoxydulnitrates ein Gehalt der Lösungen an Chloriden zu vollkommen falschen Resultaten führt. Wird z. B. eine Lösung, die neben 0,25 g V_2O_5 , 0,25 g HCl enthält, wie üblich mit Mercuronitrat gefällt und der Niederschlag verglüht, so verflüchtigen sich ca. 20% V_2O_5 . Bei der Analyse von Vanadinverbindungen mit Mercuronitrat darf also kein Chlorid vorhanden sein, während bei der Bestimmung der Wolframsäure, wie Versuche ergeben haben, ein Chloridgehalt ohne störende Einwirkung ist. [A. 187.]

Untersuchungen über die Aufhängung von Bleiwandungen.

Von Ingenieur Awe.

(Eingeg. 5./9. 1912.)

Bei der Konstruktion von Bleiwandungen für die Kammern von Schwefelsäureanlagen muß der Konstrukteur darauf bedacht sein, die Bleiwandungen selber soviel als möglich vor Spannungen zu bewahren, da Blei in Hinsicht auf die Festigkeit nur sehr geringwertig ist.

Während nämlich, um nur einen angenäherten Vergleich anstellen zu können, der Elastizitätsmodul des Flußeisens 2 150 000 kg/qcm beträgt, ist der des Bleies 50 000 kg/qcm, also ungefähr $\frac{1}{43}$ von jenem Werte. Dasselbe Verhältnis zeigt sich, wenn man jene Werte betrachtet, bei denen das sog. Fließen unter der Belastung eintritt. Dies geschieht bei Flußeisen unter 2500—3000 kg/qcm, bei Blei unter 50—100 kg/qcm Belastung. Die Proportionalitätsgrenze, das ist diejenige Belastung, bis zu der die Spannungen im gleichen Verhältnis mit den Dehnungen wachsen, und bis zu der der Baustoff beansprucht werden kann, ohne daß erhebliche bleibende Längenänderungen entstehen, liegt bei Flußeisen um 2000—2400 kg/qcm Beanspruchung. Als zulässige Beanspruchung erachtet man hiervon die Hälfte. Blei hat keine Proportionalitätsgrenze, seine Spannungen wachsen also nicht im gleichen Verhältnis mit den Dehnungen, es läßt sich also die Spannung in einem beanspruchten Querschnitt nicht feststellen, wenn andere als Normalkräfte auftreten, da das Gesetz der Spannungsverteilung

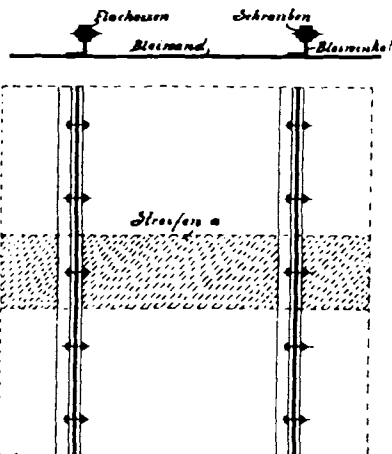
nicht bekannt ist. Hieraus ist der Schluß zu ziehen, daß Blei nur ganz geringe Spannungen erhalten darf und, wenn möglich, nur Normalspannungen, also Zug oder Druck, wenn nicht bedeutende Verformungen auftreten sollen.

Nebenstehend ist eine horizontale Aufhängung skizziert. Die wagerecht liegenden Winkleisen dienen als Träger. Auf ihnen liegt ein Winkel aus Blei oder der umgebördelte Rand des Bleischusses. Die Befestigung auf dem Winkelträger geschieht durch ein Flacheisen mit Schrauben. Wird angenommen, daß die Bleiwand 3 mm stark ist, die Winkelträger in 1,5 m Abstand liegen, und das spez. Gew. des Bleies 11,3 t/cbm ist, so wird die auftretende Zugbeanspruchung im Blei ungefähr 2 kg/qcm, die als zulässig erachtet werden kann. Irgendwelche anderen Spannungen treten nicht auf, da die Befestigung auf dem Winkleisen gleichmäßig ist. Die Stützen können hierbei nach Belieben weit voneinander entfernt sein; es ist nur darauf zu achten, daß der Träger, hier das Winkleisen, genügend

stark ist, so daß keine Durchbiegung eintritt. Vf. ist bei 3,75—4,25 m Stützenentfernung stets mit leichten Winkleisen ausgekommen und erreicht so freie, leicht zugängliche Flächen von ungefähr 6 qm, die ohne Bedenken noch vergrößert werden könnten.

Diese Aufhängung läßt also die Kräftewirkung in der Bleiwand klar erkennen, und die Beanspruchung ist hierbei so niedrig gehalten, daß selbst unter dem doppelten Wert (4 kg/qcm) das Verhalten des Bleies noch als angenähert elastisch angesehen werden kann.

Die nachstehenden Skizzen veranschaulichen eine lotrechte Aufhängung. Flacheisen,



die an einem festen Punkte aufgehängt sind, tragen durch die Verschraubung einen Bleiwinkel, an den die Wandung angelötet ist. Die Ausführung kann beliebig anders getroffen werden, es soll hier nur