

Das Produkt enthält also im Mittel 47,03% Kohlenstoff und 4,59% Wasserstoff.

b) Chlorgehaltsbestimmung.

Hierzu schlugen wir zwei Wege ein, einmal die Abspaltung des Chlors durch Schmelzen mit Ätznatron²⁵), oder Ätzkali und ferner das gewöhnliche Verfahren von Carius.

Eine gewogene Menge Chlorid wurde mit wenig gepulvertem Ätzkali in einem Nickelriegel $\frac{1}{2}$ Stunde lang bis auf 300—400° erhitzt. Die Schmelze wurde nach dem Abkühlen mit Wasser ausgelaugt. In der von Kohleteilchen durch Filtrieren befreiten Schmelzelösung bestimmten wir das Chlor als Chlorsilber in der üblichen Weise.

I. 0,2174 g Chlorid ergaben 0,1992 g Chlorsilber = 22,67% Cl.

II. 0,2246 g Chlorid ergaben 0,2060 g Chlorsilber = 22,70% Cl.

III. 0,2046 g Chlorid ergaben 0,1876 g Chlorsilber = 22,68% Cl.

Das Produkt enthält also im Mittel 22,68% Chlor.

Bei der Bestimmung nach Carius ergaben 0,1721 g Chlorid 0,1574 g Chlorsilber = 22,63% Chlor.

Als Mittel aus allen Bestimmungen ergab sich für das Produkt ein Chlorgehalt von 22,66%.

Wenn auch die Analyse stets gut übereinstimmende Werte gibt, so darf daraus doch wohl nicht auf einen einheitlichen Körper, etwa auf ein Ligninchlorid geschlossen werden. Viel wahrscheinlicher ist, daß in dem „Chlorid“ eine Mischung von chlorierten Produkten vorliegt. Denn man kann sich nicht gut vorstellen, daß das Lignin dem oxydierenden Angriff des Chlors auf das feuchte Holz standhält, um so weniger, wenn man für das Lignin einen aromatischen Kern mit Hydroxygruppen annimmt. Ein einfacher Austausch von Wasserstoff und Chlor, der zur Bildung eines Ligninchlorids führt, kann deshalb auch wohl kaum angenommen werden. — Berechnet man andererseits eine Formel aus den gefundenen Werten, so findet man, daß die Zusammensetzung des aus dem Chlorid abgeleiteten Lignins erheblich von derjenigen abweicht, die Klasson²⁶) mit $C_{40}H_{42}O_{11}$ sehr wahrscheinlich gemacht hat.

Von großem Wert für die Ligninforschung wäre es, wenn man in den gechlorten Reaktionsprodukten, die zweifellos Abbauprodukte des Lignins enthalten und somit in dem Lignin selbst einen aromatischen Rest nachweisen könnte. Dies ist bisher noch nicht gelungen, wenn auch nach Klassons Untersuchungen die aromatische Natur des Lignins recht wahrscheinlich geworden ist. Der Nachweis aromatischer Reste in den gechlorten Reaktionsprodukten, wie überhaupt die Lösung des Ligninproblems durch einen Abbau mit Hilfe des Chlors dürfte, weil man mit erheblicher Oxydation zu rechnen hat, recht schwierig und kaum von Erfolg begleitet sein.

Cross und Bevan behaupten, daß aus ihrem bei der Chlorierung von Jute erhaltenen Produkt, das sie als Ligninchlorid bezeichnen, durch Sublimation Chlorinchinon, durch Reduktion Trichlorpyrogallol entstehen²⁷). Sie schließen auf diese Körper jedoch nur auf Grund qualitativer Reaktionen: das sublimierte Produkt gibt Blaufärbung mit Dimethylanilin, das reduzierte, mit Äther ausgeschüttete gibt die reine Blaufärbung beim Zufügen von Bariumhydroxydlösung.

Leider war es nicht möglich, weitere Beweise für die Entstehung dieser aromatischen Körper aus dem Ligninchlorid der Jute in den Arbeiten von Cross und Bevan aufzufinden. Solange aber diese Körper nicht isoliert und analysiert worden sind, darf man ihre Entstehung aus dem Ligninchlorid jedenfalls anzweifeln. Endlich entsteht nun auch die Frage, ob in dem Ligninchlorid der Jute ein einheitlicher Körper vorliegt.

Wir haben auf die verschiedenste Weise versucht, aus unserem gechlorten Produkt durch Reduktion zu Derivaten des Pyrogallos zu gelangen. Diese Versuche hatten keinen Erfolg.

²⁵) Siehe 3, b.

²⁶) Klasson: loc. cit.

²⁷) Cellulose 1895, 136.

Ebenso konnte beim Destillieren unseres gechlorten Produktes mit 12%iger Salszsäure keine Spur Furfurol nachgewiesen werden, während Cross und Bevan aus dem Ligninchlorid der Jute fast die ganze Menge Furfurol wieder finden, die man aus Jute erhält.

Die Alkalischmelze der aus dem Holz gewonnenen gechlorten Produkte führt zu reichlichen Mengen von Oxalessäure.

Aus dem organisch-chemischen Institut (Abteilung für Cellulosechemie) der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

Gasglühlicht, seltene Erden und ihre radioaktiven Nebenprodukte¹⁾.

Von E. STERN.

Historische Einleitung. — Die Industrie des Gasglühlichtes ist aus den Arbeiten über die seltenen Erden hervorgegangen, die Auer von Welsbach in Wien nach 1880 ausführte. Auer fand, daß gewisse Oxydgemische, die er Erdlegierungen nannte, die Eigenschaft besitzen, in die Flamme des Bunsenbrenners gebracht, ein außerordentlich intensives Licht auszustrahlen, wenn dieses Oxydgemisch die Flamme in Form eines feinen Gewebes aus diesen seltenen Erden umhüllt. In den grundlegenden Patenten (vgl. D. R. P. 39 162, Kl. 26 vom 23./9. 1885; französisches Patent 172 064) führte Auer eine große Zahl von Erden und Erdgemischen an, die als Glühkörpermasse in Betracht kommen sollten.

Es wurden beispielsweise Mischungen von

30% Thoroxyd,
30% Zirkonoxyd,
40% Yttriumoxyd;

oder

40% Thoroxyd,
40% Lanthanoxyd,
20% Magnesia,

als geeignete Oxydmischungen angeführt.

Durch Zusatz der gefärbten seltenen Erden wurde farbiges Licht erhalten (Neodymoxyd oder Praseodymoxyd für Orange, Erbin für grün). Durch ein Zusatzpatent (41 945) wurde auch die Verwendbarkeit des reinen Thoroxydes bekannt. Von der großen Anzahl dieser Gemische genügte jedoch kein einziges auf die Dauer den Anforderungen, die die Praxis an einen brauchbaren Glühstrumpf stellen muß. Noch 1891 erzielt man mit einem normalen stehenden Brenner (C-Brenner) bei 100 l Gasverbrauch nur 20 H. K. Erst durch die Entdeckung der ausgezeichneten Eigenschaft des durch geringe Mengen Ceroxyd verunreinigten Thoroxydes (Oktober 1891) wurde die Grundlage für die heutige Industrie des Gasglühlichtes gewonnen.

Dieser neue Auerstrumpf errang sich in kurzer Zeit eine beherrschende Stellung in der Gasbeleuchtung. Der Ausgangspunkt für diese merkwürdige Entdeckung lag in Beobachtungen Hatingers, denen zufolge 1% Chromoxyd oder Manganoxyd, also gefärbte Oxyde, die Lichtwirkung von Aluminiumoxyd oder Magnesiumoxyd erhöhen. Auer folgerte daraus, daß der Zusatz geringer Mengen gefärbter Oxyde zu dem Thoroxydgerüst eine ähnliche Wirkung haben müßte, und es lag nichts näher, als das in beliebigen Mengen zur Verfügung stehende Ceroxyd zu nehmen.

Die Zusammensetzung des neuen Auerkörpers wurde anfangs geheim gehalten. Der langwierige Kampf um die freie Ausübung der Auerschen Erfindung in Deutschland endigte nach der Reichsgerichtsentscheidung vom 6./7. 1898 zu ungünsten der Auer-Gesellschaft²⁾.

¹⁾ Nach einem im Hannoverschen Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker gehaltenen Vortrag.

²⁾ Die Erfindung Auers wurde durch sein englisches Patent 124/1893, das auf den Namen Möller lautet, bekannt. Das Reichsgericht stellte sich auf den Standpunkt, daß die hierin ausgesprochene Erfindung (Thor-Cerkörper 1—3% Cer) durch die früheren Auer-

Allgemeine Grundlehren. Der Strumpf stellt ein feines Aschegerüst dar, das im wesentlichen aus Thoroxyd besteht, dem 1—3% Ceroxyd zugemischt sind. Die außerordentlich stark entwickelte Oberfläche dieses Aschegerüstes wird dadurch erzielt, daß man ein organisches Gewebe mit einer geeignet zusammengesetzten Lösung der Erden tränkt und nach dem Trocknen die organische Faser herausbrennt, so daß nur das Oxydgemisch in äußerst fein verteilter Form zurückbleibt. Alle Bemühungen, den Hauptbestandteil des Glühkörpers, das Thoroxyd, durch ein anderes, wohlfeileres Oxyd zu ersetzen, sind vergeblich geblieben. Äußerlich betrachtet sind die Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung der Glühstrumpfmasse daher sehr gering, denn 98—99% sind reine Thorerde, und die chemischen Differenzierungen erstrecken sich auf das enge Gebiet von rund 2%, in Ausnahmefällen auf 3%. Von der richtigen Verteilung dieser 2% hängt das Wohl und Wehe eines Glühkörpers ab; hierdurch wird vor allen Dingen die Anpassung an die außerordentlich verschiedenenartigen Verwendungsgebiete ermöglicht und seine Qualität bestimmt.

Der zweite wesentliche Hauptbestandteil des Glühkörpers ist das Ceroxyd. Der Menge nach schwankt sein Gehalt zwischen 0,8 und 2,8%. Bei Glühkörpern für Niederdrucklampen geht der Cergehalt nicht über 1% hinaus, während die für die Preßgasbeleuchtung bestimmten Glühkörper infolge der höheren Temperatur, die das Gewebe annimmt, 1,3, 2—3% enthalten. Vom Glühkörper verlangt man bei hoher Leuchtkraft auch noch eine erhebliche mechanische Festigkeit. Diese Forderung kann bis zu einer gewissen Grenze erfüllt werden, indem man kleine Mengen anderer Oxyde einführt, die eine sehr geringe Sinterung und damit verbundene Verfestigung des Oxydgerüstes herbeiführen. Hierfür kommen Zehntelprozent Beryllium- und Aluminiumoxyd in Betracht. Der Bestrebung, einen festen Glühkörper zu schaffen, ist jedoch dadurch eine Grenze gesetzt, daß mit dem steigenden Sinterungsgrad die Oberfläche des leuchtenden Gewebes dichter und damit für die Leuchtwirkung weniger wirksam wird. Daher kommt es, daß die zahlreichen Bestrebungen, einen sog. unzerbrechlichen Glühkörper zu schaffen, von so wenig Erfolg begleitet gewesen sind.

Die Leuchtwirkung des Gasglühlichtes kommt dadurch zustande, daß wir einen Strahler mit entwickelter Oberfläche durch eine glühende Gasmasse auf hohe Temperatur bringen. Die Wärmezuleitung geschieht aus dem Innern der glühenden Gasmasse, und zwar besteht ein Temperaturabfall von dem strömenden heißen Gase nach dem Strahler hin, in dessen unmittelbarer Nähe sich eine ruhende Gasschicht befindet. Der Temperaturausgleich zwischen strömendem Gas und Strahler erfolgt also durch Diffusion des heißen Gases durch eine ruhende Schicht hindurch. Die Dicke dieser Adhäsionsschicht ist um so größer, je langsamer das Gas strömt; dem entsprechend bleibt die Temperatur des Strahlers unter der des strömenden Gases zurück. Der Temperaturunterschied zwischen Gasmasse und Strahler ist hingegen um so geringer, je rascher das Gas strömt, und je geringer andererseits die Strahlungsverluste sind (vgl. hierzu Haber u. Le Rossignol, Zeitschr. f. Phys. Chem. 66, 195). Wir sehen hieraus also, daß die Leuchtwirkung des Oxydgerüstes der Bunsenflamme um so intensiver sein wird, unter je höherem Druck wir das Gas ausströmen lassen.

Es ist bekannt, daß ein Strumpf, dessen Oxydgewebe aus reinem Thoroxyd besteht, in der Flamme des Bunsenbrenners so gut wie gar kein Licht ausstrahlt. Ein Glühstrumpf aus Thoroxyd ist im optischen Sinne durchsichtig. Erst durch die Zumischung von etwa 1% Ceroxyd wird das Thoroxyd zum Strahler.

Da die Gesamtstrahlung schon mit der vierten Potenz der Temperatur zunimmt, und der Teil der Gesamtstrahlung, der als Licht empfunden wird, noch bedeutend schneller wächst, so bedeutet eine geringe Temperaturerhöhung des sogenannten Patente in Deutschland nicht geschützt sei, infolgedessen konnte das Verfahren der englischen Patentschrift in Deutschland ungehindert nachgeahmt werden, nachdem Auer die rechtzeitige Einreichung eines Patentes auf die Verwendung bestimmter Thor-Cer-gemische mit ausgezeichneten Eigenschaften verabsäumt hatte.

Strahlers eine erheblich höhere Lichtwirkung. Auf diesem Prinzip beruht die Preßgasbeleuchtung.

Nach dem Kirchhoffschen Gesetz besitzt das Verhältnis von Emissionsvermögen und Absorptionsvermögen bei bestimmter Wellenlänge und Temperatur für alle Körper denselben Wert. Dieser Wert ist gegeben durch das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers, der der maximale Strahler für die betreffende Temperatur und Wellenlänge ist. Durch Vergleich der Strahlung eines schwarzen Körpers mit der Auermasse (glühendes Porzellanrohr) hat E. St. John³) festgestellt, daß die Auermasse ein Temperaturstrahler und kein Lumineszenzstrahler ist. Le Chatelier u. Boudouard (Compt. rend. 126, 1861 [1898]), sowie Nernst u. Bose (Phys. Zeitschr. 1900, 289) haben aus der Abnahme des Emissionsvermögens im Auerbrenner von Blau nach Rot hin gefolgt, daß ein für die optische Wirkung des Auerbrenners wesentliches Moment die geringe ultrarote Strahlung sei. (Vgl. auch Haber: Das Leuchten des Auerstrumpfes Gasjournal 1904, 1143.) Diese Vermutung ist durch die Untersuchungen von Rubens⁴) durch Aufnahme der Energiespektren des Auerbrenners im Vergleich zum Bunsenbrenner innerhalb sehr weiter Grenzen (zwischen 0,45 μ und 18 μ) bewiesen worden.

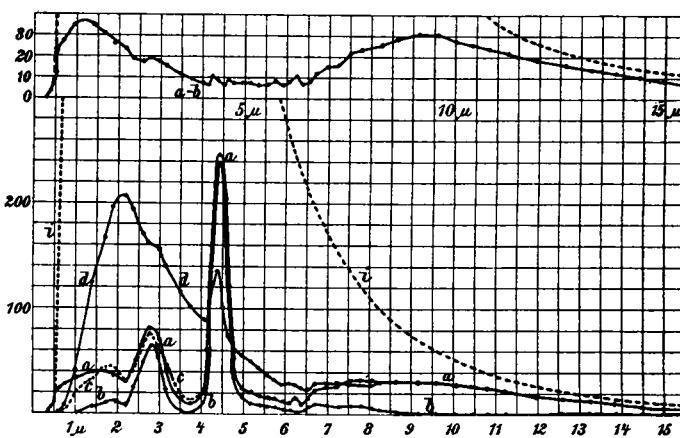


Fig. 1.

Kurve a: Energieverteilung im Emissionsspektrum des normalen Auerbrenners.
 Kurve b: Energieverteilung im Emissionsspektrum des Bunsenbrenners.
 Kurve c: Energieverteilung im Emissionsspektrum des Thoroxydstrumpfes bis 4 μ .
 Kurve d: Energieverteilung im Emissionsspektrum des Ceroxydstrumpfes.
 Kurve a—b: Emission des Auerstrumpfes allein.
 Kurve f: Energiekurve des schwarzen Körpers von 1800° abs. Temp.

Vergleicht man die Energieverteilung im Emissionsspektrum des normalen Auerbrenners (Kurve a) mit dem Emissionsspektrum des Bunsenbrenners ohne Auerstrumpf (b), so bemerkt man, daß die Unterschiede oberhalb 2 μ —5 μ sehr gering sind. In diesem Gebiet hat also der Auerbrenner fast dasselbe Emissionsspektrum wie die Bunsenflamme allein. Das geringe Emissionsvermögen des Auerstrumpfes in diesem Spektralbezirk geht noch deutlicher aus Kurve a—b hervor, die durch Differenzbildung der Kurven a und b entstanden ist. Aus dem geringen Emissionsvermögen in diesem Spektralbereich ist aber auf hohe Durchlässigkeit des Auerkörpers zu schließen, und damit kommt die Auermasse einer Grundbedingung des idealen Temperaturstrahlers nahe. (Kirchhoffs Gesetze.) In dem Spektralbezirk von 1—5 μ , in welchem die Wärmestrahlung der meisten Lichtquellen am stärksten ist, ist die Strahlung der Auermasse ungemein gering; infolgedessen sind die Verluste durch Wärmestrahlung gering, und der Temperaturabfall von dem strömenden Gase zum Auergewebe ist relativ klein. Die Mischung erreicht daher nahezu die Temperatur der Bunsenflamme (1500—1600°). Das Emissions-

³) E. St. John, Über die Vergleichung des Lichtemissionsvermögens der Körper bei hohen Temperaturen und über den Auerschen Brenner (Wiedemanns Annalen 56, 433).

⁴) H. Rubens, Über das Emissionsspektrum des Auerbrenners Ann. d. Phys. [4] 18, 725 (1905). Derselbe, Emissionsvermögen und Temperatur des Auerstrumpfes bei verschiedenem Cergehalt. Ann. d. Phys. [4] 20, 593 (1906).

spektrum des Thoroxydstrumpfes ist oberhalb $1,5 \mu$ vom Spektrum des Auerstrumpfes nicht wesentlich unterschieden. Die Kurve d stellt das Emissionspektrum des reinen Ceroxydstrumpfes dar, der infolge einer starken Wärmeausstrahlung eine viel niedrigere Temperatur annimmt. Durch Vergleich der Energiekurve des schwarzen Körpers mit der des Ceroxydstrumpfes für 1350° absolut ergibt sich, daß das Emissionsvermögen im sichtbaren Teil nahezu gleich 1 ist, ebenso oberhalb 10μ ; hingegen ist das Emissionsvermögen in dem Zwischengebiet sehr gering. Dementsprechend ist auch das Emissionsvermögen des Auerstrumpfes im Blau sehr hoch 0,86, hingegen nimmt die Strahlung nach Rot hin stark ab, 0,062, um erst bei hohen Wellenlängen (18μ) nahezu gleich 1 zu werden. Infolgedessen strahlt der Auerstrumpf im blauen Spektralbeizirk stärker als im roten. Das Optimum des Cergehaltes wird dadurch bestimmt, daß unterhalb einer gewissen Grenze das Emissionsvermögen der Auermischung zu klein wird, der Strumpf also durchsichtig sein würde, oberhalb dieser Grenze aber schon die ultrarote Wärmestrahlung sich bemerkbar macht, so daß die Temperatur des Strumpfes sinkt.

Das Ideal eines Auerstrumpfes wäre erreicht, wenn es eine Substanz gäbe, die das Thoroxyd des Glühkörpers nicht nur im blauen Spektralbeizirk, sondern auch im Rot im optischen Sinne schwärzt, ohne daß gleichzeitig die ultrarote Strahlung (Wärmestrahlung) wächst. Wie weit wir noch mit der heutigen Auermischung von diesem Ideal entfernt sind, folgt daraus, daß ein schwarzer Körper von 1800° $35,2 \times$ so stark strahlt wie ein dichtes Auergewebe von gleicher Temperatur.

Wir finden zwar in den optischen Eigenschaften der Auermasse eine Erklärung für ihre Wirkungsweise, aber vom technischen Standpunkt aus sind auch die Oberflächen-eigenschaften des glühenden Gewebes als wesentlich in Betracht zu ziehen. Der Strahlungseffekt der Auermasse wird um so günstiger sein, je intensiver die strahlende Oberfläche ist, d. h. je feinfaseriger und poröser das strahlende Oxydgewebe ist. Der stark poröse und feinfaserige Glühkörper hat aber auf der anderen Seite eine ungenügende mechanische Festigkeit. Die leuchtende Oberfläche muß aber naturgemäß so beschaffen sein, daß das Gerüst bei möglichst großer Oberflächenentwicklung noch so viel mechanische Festigkeit besitzt, um den Anforderungen der Praxis zu genügen.

Die entwickelte Oberfläche des Glühkörpers wird, wie bekannt, dadurch hervorgerufen, daß man ein Aschegerüst unter Zuhilfenahme von Fasern herstellt, und zwar ist die Beschaffenheit des Glühkörpers im hohen Maße davon abhängig, welche Faserart verwendet wird.

Das Fasermaterial wird in Form eines gestrickten Schlauches mit einer geeigneten Lösung der salpetersauren Salze des Thors und Cers getränkt, und, nachdem der Strumpf getrocknet ist, wird das organische Fasermaterial herausgebrannt. Es bleiben nur die Oxyde der seltenen Erden in Form eines äußerst feinen Gewebes zurück, das aber in allen mikroskopischen Feinheiten die Struktur des ursprünglich verwandten Fasermaterials erkennen läßt. Daher kommt es, daß die Art und Beschaffenheit der Faser von ausschlaggebender Wichtigkeit für den fertigen Glühstrumpf ist.

Als Fasern kommen für die Glühstrumpfindustrie die Baumwolle, die Ramie und neuerdings die Kunstseide in Betracht. Während früher die Baumwolle für die Glühstrumpfindustrie die bedeutendste Rolle spielte, was auch jetzt noch in Amerika der Fall ist, ist in den letzten 15 Jahren an deren Stelle mehr und mehr die Ramiefaser getreten, die besonders für Deutschland das bedeutendste Fasermaterial für die Glühstrumpfindustrie bedeutet. Die Vorzüge der Ramie vor der Baumwolle liegen besonders darin, daß der Ramieglühkörper in bezug auf Konstanz der Lichtwirkung dem Baumwollglühkörper bei weitem überlegen ist. Die neuesten Bestrebungen zur Herstellung eines Glühkörpers unter Verwendung von Kunstseide sind auch von gutem Erfolg begleitet, nachdem die anfänglichen Schwierigkeiten überwunden worden sind. Der Kunstseiden-

glühkörper zeichnet sich infolge seiner eigenartigen Faserbeschaffenheit durch eine besonders große Haltbarkeit aus.

Da das Aschegerüst des Glühkörpers in proportionaler Weise die charakteristische Eigenschaft des verwendeten Gewebes zeigt, so werden wir aus den Fasereigenschaften des benutzten Garnes Schlüsse auf die Eigenschaft des Glühkörpers ziehen können.

Das Baumwollgarn ist charakterisiert durch kurze Einzelfasern von verhältnismäßig geringem Durchmesser (16μ). Das für Glühkörper geeignete Garn besteht aus 6 Fäden, wobei jeder Faden 40–50 Einzelfasern hat. Je 2 Einzelfäden sind untereinander gewirkt, und 3×2 Fäden drilliert, so daß der fertige Faden 240–300 Einzelfasern aufweist.

Die Ramiefaser ist bedeutend länger und kräftiger als die Baumwollfaser ($32–50 \mu$ Durchmesser). Die Folge davon ist, daß der aus vielen feinen Einzelfasern bestehende Baumwollglühkörper außerordentlich leicht zur Sinterung neigt und infolgedessen seine mikroskopische und makroskopische Form in der Flamme verändert. Hingegen ist der Ramieglühkörper infolge seiner kräftigeren und längeren Fasern in der Flamme viel widerstandsfähiger, er

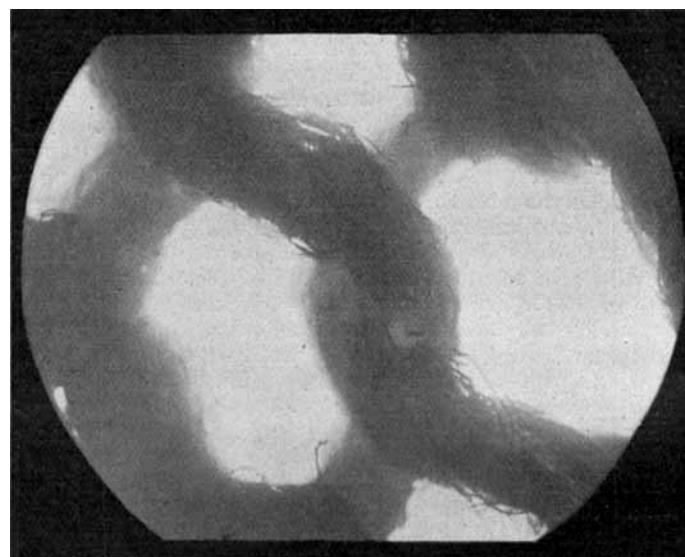


Fig. 2
Aschegerüst eines Baumwollglühkörpers.

*75

sintert schwerer, und trotzdem reicht die Oberflächenentwicklung der Faser noch aus, um einen günstigen Lichteffekt zu gewährleisten. Da die Länge der Faser eine größere mechanische Festigkeit des Glühkörpers zur Folge hat, so ist in dieser Hinsicht der Seidenglühkörper am günstigsten gestellt, weil er aus durchgehenden Fasern besteht, die ihm eine hervorragende Elastizität und Widerstandsfähigkeit in der Flamme verleihen. Infolge der geringeren Anzahl kräftiger durchgehender Einzelfasern wird jede Faser allseitig von dem glühenden Gasstrom getroffen und nimmt daher leicht eine höhere Temperatur an als beispielsweise der faserreiche Baumwollglühkörper. Die Unterschiede zwischen den drei Glühkörpertypen gehen am klarsten aus mikroskopischen Bildern hervor, an denen man auch deutlich erkennt, daß die Fasereigenschaft im Oxydgerüst in allen Feinheiten erhalten ist.

Ein Ramiefaden besteht aus 90–120 Einzelfasern. Bei der Kunstseide ist die Anzahl der Einzelfasern nach dem Verwendungszweck verschieden, aber im großen und ganzen ist die Anzahl der einzelnen Fasern geringer als bei Baumwolle oder Ramie, und dafür die Einzelfaser kräftiger. Die wichtigsten Ramiegarne kommen unter der Bezeichnung 18/1, 25/2, 32/2, 35/2 in den Handel.

Die Bemessung der Kunstseide geschieht nach Denier. Übliche Stärken sind z. B.:

100	Denier entsprechen	90 000 m per kg
150	"	60 000 " " " etc.
200	"	45 000 " " " etc.

Überblick über die Fabrikation⁵⁾. Es soll im folgenden zunächst ein Überblick über die Fabrikation gegeben werden. Die Verarbeitung der Garne zum Glühstrumpf beginnt mit der Strickerei. Die Mannigfaltigkeit

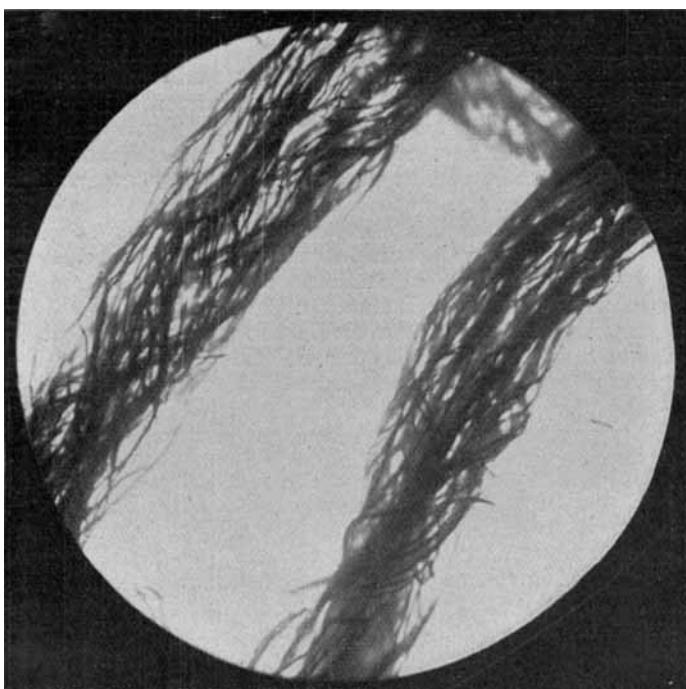


Fig. 3.
Aschegerüst eines Ramieglühkörpers.

*75

der Strickarten und der zur Verwendung kommenden Garne stellt in jeder größeren Fabrik eine wichtige Erfahrungs-

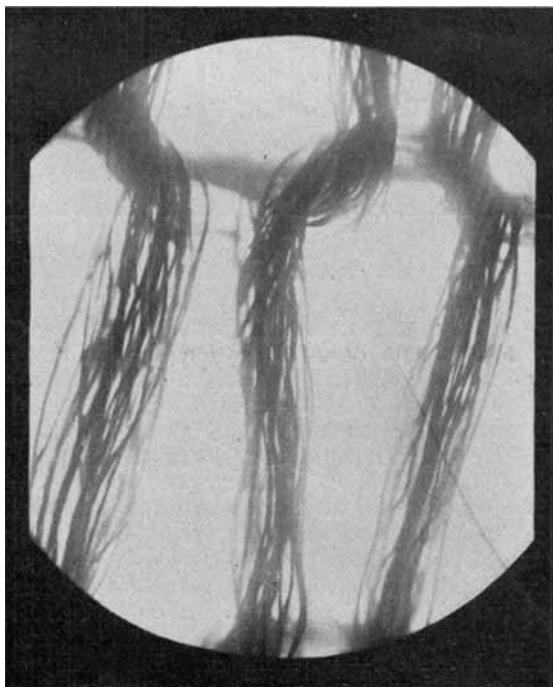


Fig. 4.
Aschegerüst eines Kunstseideglühstrumpfes nach 1000 Brennstunden.

*75

summe dar. Das Verstricken der Fadenmaterialien geschieht auf sog. Rundstrickmaschinen, die mechanisch angetrieben

⁵⁾ Bei der Abfassung dieses Abschnittes wurde eine vom Vf. anderweitig (Technische Monatshefte 1911 S. 324) veröffentlichte kleine Studie benutzt.

werden. Der wichtigste Teil einer Rundstrickmaschine ist der Zylinder, der in seinem Umfang Kanäle zur Aufnahme von Nadeln besitzt. Den Zylinder umgibt der Mantel mit dem sog. Schloß. Das Schloß hat die Aufgabe, die auf dem Zylinder verteilten Nadeln zu heben und zu senken und die Nadeln dem Fadenführer zuzuführen. Die Nadeln ergreifen den Faden, ziehen ihn nach unten, beim Niedergang bildet sich die Masche. Das Heben und Senken des Schlosses wird dadurch bewirkt, daß der Mantel mit Schloß in schnelle Umdrehungen versetzt wird. Auf diese Weise entsteht nun der sog. Schlauch, der je nach dem Verwendungszweck des Glühkörpers in ganz verschiedenen Weiten und Ausführungen von der Strickerei geliefert wird, beispielsweise mit 60, 80, 120, 150, 180 Nadeln.

Nach der Anzahl der Schlösser, die eine Rundstrickmaschine enthält, unterscheidet man Einschloß-, Zweischloß- und Dreischloßgewebe. Das Gewebe dieser Mehrschloßmaschine ist in eigenartiger Weise verschlungen und wird besonders für die Fabrikation von Invertkörpern verwendet.

Der gestrickte Schlauch kommt aus der Strickerei in die Wäscherei, wo die Faser durch einen chemischen Waschprozeß von Verunreinigungen aller Art, wie Fett und minera-

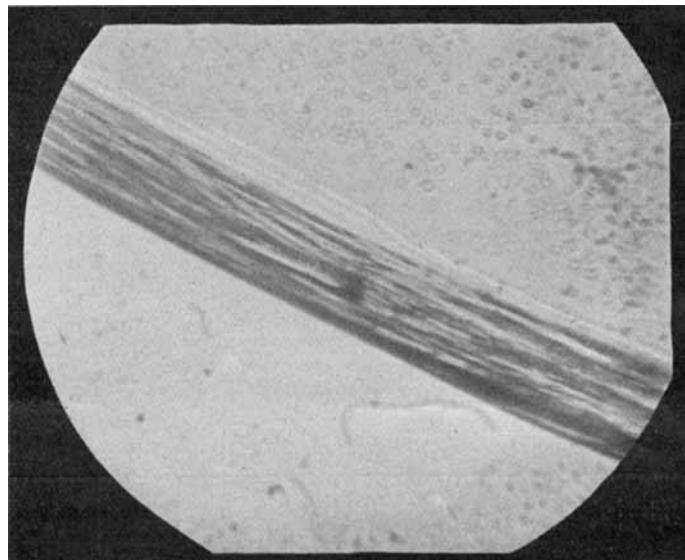


Fig. 5.
Rohfaser-Kunstseide 800 fach.

*800

lische Bestandteile, befreit wird. Zum Waschen dient meistens mit Salpetersäure angesäuertes Wasser.

Die Wäscherei ist insofern für die Fabrikation des Glühkörpers außerordentlich wichtig, weil die Asche, die das Fasermaterial enthält, nachher auch in den Glühkörper mit übergeht. Wir haben schon an früheren Stellen gesehen, daß außerordentlich kleine Mengen von Zusätzen die Beschaffenheit des Glühkörpers, insbesondere seinen Sinterpunkt sehr stark beeinflussen. Man muß also danach trachten, den Aschegehalt der Faser auf einen sehr geringen, und innerhalb gewisser Grenzen konstanten Betrag zu erniedrigen. Der Aschegalt des gewaschenen Schlauches schwankt zwischen 0,02 und 0,03%.

Der gewaschene Schlauch wird zentrifugiert und passiert darauf eine Trockenkammer.

Der getrocknete Schlauch kommt dann in die Schlauchschneiderei, wo die verschiedenen Garnsorten auf bestimmte, durch die Erfahrung festgelegte Längen zugeschnitten werden.

Die nächste Stufe der Fabrikation ist die Imprägnierung, wo die Faser mit einer genau eingestellten Lösung getränkt wird, die das Thornitrat, Cernitrat und die verschiedenen Härtungszusätze in genau bekanntem Verhältnis enthalten. Als Salze kommen in der Praxis nur die Nitrate in Betracht. Die eingestellte Lösung der Erden nennt man das Fluid. Die Schlauchstücke werden in das Fluid eingelegt und, nachdem

sie vollständig von der Flüssigkeit durchtränkt sind, passieren sie die Imprägniermaschine, eine Wringmaschine, die so gebaut ist, daß die feuchten Schlauchstücke durch zwei sich gegeneinander bewegende Gummiwalzen hindurchgehen müssen, wobei die überschüssige Flüssigkeit bis auf einen bestimmten, durch die Walzenstellung genau festgesetzten Gehalt ausgequetscht wird. Man kann infolge-

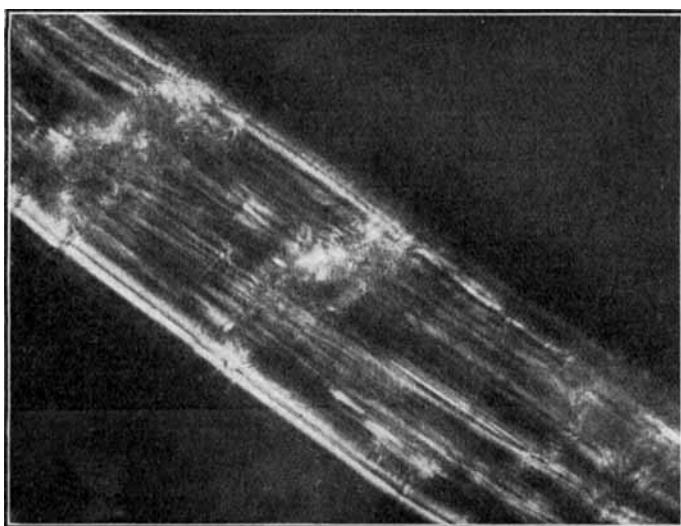


Fig. 6.
Rohfaser-Seide 2000fach.

*2000

dessen durch die Einstellung der Imprägniermaschine die Stärke der Imprägnation ganz nach dem Verwendungszweck des Glühkörpers variiert.

Der imprägnierte Schlauch wird auf Trockengläser aufgezogen und passiert in diesem Zustand eine Trockenkammer. Die richtige Wahl des Trockenglases ist ein bestimmender Faktor für die Dimension, die der fertig abgebrannte Glühkörper später einnimmt.

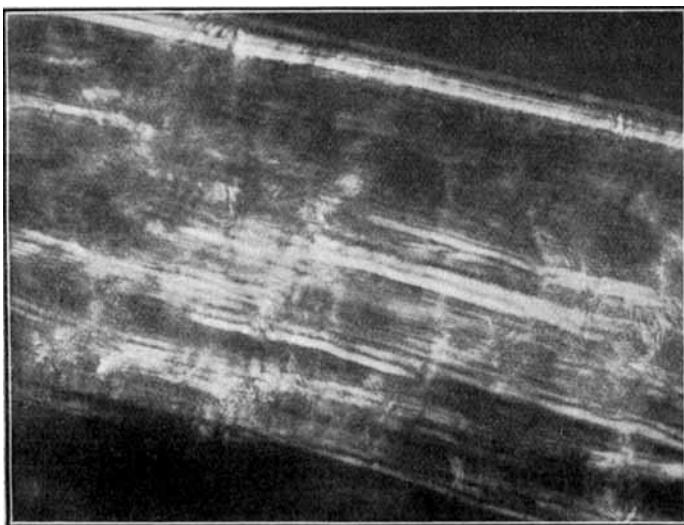


Fig. 7.
Rohfaser-Seide mit Fluid imprägniert und getrocknet.

*2000

Die imprägnierten und getrockneten Schlauchstücke kommen in die Fixierung. Hier wird das Schlauchstück in besonderen Fixiermaschinen in seinem oberen Teil mit einer Härtungsflüssigkeit getränkt, die im wesentlichen aus salpetersauren Salzen des Aluminiums und Magnesiums besteht. Die Fixierung hat den Zweck, dem Kopf des Glühkörpers, also der Stelle, die ihn in der Flamme trägt, infolge stärkerer Sinterung eine höhere Festigkeit zu geben. Die richtige Wahl der Härtungsflüssigkeit ist daher ein wesentliches Moment für die Haltbarkeit des Glühkörpers gegen Stoß.

Das fixierte Schlauchstück durchläuft als letzte Stufe die Absesträherei. Der fixierte Kopf des Glühkörpers wird in geeigneter Weise umgeschlagen und mit einem Asbestbügel versehen, der dem Glühkörper auf der Lampe als Haltung dient.

Die Invertkörper, die heute einen wesentlichen Teil der Fabrikation ausmachen, werden ebenfalls mit einem Asbestfaden in ihrem fixierten Rande versehen und dann am Ringe aus einer keramischen Masse angebunden. Die Herstellung dieser Ringe ist wiederum der Gegenstand einer besonderen Industrie. Damit ist das Schlauchstück fertig verarbeitet und stellt in diesem Zustand den sog. flachen Glühkörper dar.

Der flache Glühkörper ist also ein mit den Nitraten des Thoriums und des Cers imprägnierte Ramie- oder Baumwollgewebe; im Seidenglühkörper hingegen sind die Niträte der Erden durch Behandlung mit alkalischen Flüssigkeiten, wie Ammoniak, in die Hydroxyde verwandelt.

Um den Glühkörper für den Gebrauch fertig zu machen, wird die organische Faser herausgebrannt; hierbei bleibt

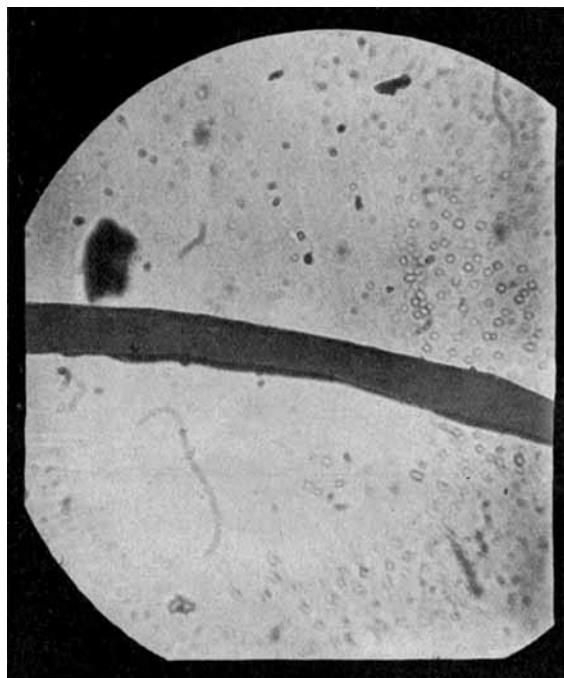


Fig. 8.
Imprägnierte und abgebrannte Kunstseidefaser.

*300

das aus den Oxyden der Erden bestehende feine Gewebe zurück. Man nennt diese Operation das Veraschen der Glühkörper. Die Veraschung geschieht einfach in der Weise, daß man den flachen Glühkörper am Kopf mit einer kleinen Flamme entzündet; die organische Faser brennt alsdann von selbst heraus. Der veraschte Glühkörper ist aber außerordentlich empfindlich, da das Oxydgerüst nur einen sehr geringen mechanischen Zusammenhalt besitzt. Außerdem zeigt er auch nicht die bekannte Kegelform, sondern ist schlaff und faltig. Man muß deshalb mit dem veraschten Glühkörper eine weitere Operation vornehmen, die man als Formung und Härtung bezeichnet. Hierzu dienen Brenner, die mit Preßgas gespeist werden. Das Gas strömt unter einem Druck von 0,2–0,3 Atm. aus. Die Preßgasflamme formt den Glühkörper vermöge der hohen Ausströmungsgeschwindigkeit des Gas-Luftgemisches sehr leicht. Sobald man den Glühkörper in eine solche Flamme bringt, nimmt er sofort eine faltenlose Form an, und außerdem findet in der Preßgasflamme, infolge der höheren Temperatur, die der Glühkörper annimmt, eine geringe Sinterung statt. Die Formung und Härtung der Glühkörper geschieht in der Praxis in eigens konstruierten Abbrennmaschinen.

Wenn nun aber auch der geformte Glühkörper in diesem Zustand sehr viel weniger empfindlich ist, als im veraschten Zustand, so würde er doch den Transport nicht ohne Scha-

den aushalten. Man ist daher gezwungen, das Oxydskelett noch mit einem schützenden Celluloidhäutchen zu versehen. Hierzu werden die Glühkörper in eine geeignet zusammengesetzte Auflösung von Kollodiumwolle, Campher und Ricinusöl in Alkohol und Äther getaucht. Das Oxydgewebe wird hierbei von der Kollodiumlösung durchtränkt, und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels (Alkohol und Äther) bleibt ein glänzendes Häutchen aus Celluloid zurück,

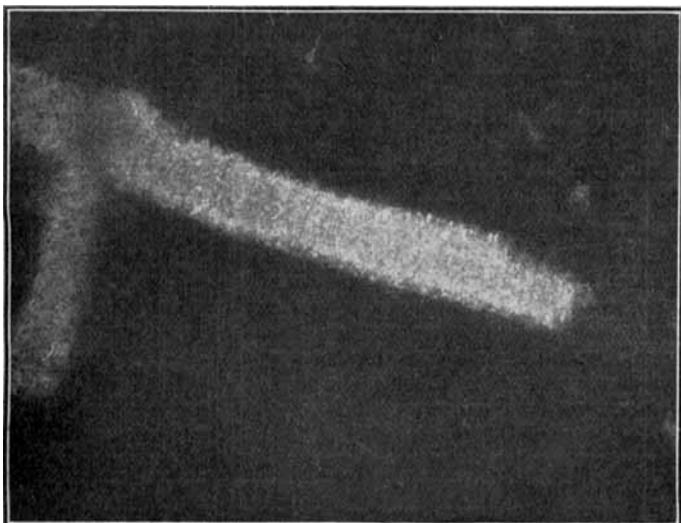


Fig. 9. •1000
Kunstseide-Aschegerüst wie 8, 1000fach.

das den Glühkörper auf dem Transport genügend schützt. Man nennt daher den Glühkörper in diesem Zustand den transportablen Glühkörper.

A n w e n d u n g s g e b i e t e . Die zahlreichen Beleuchtungssysteme der Praxis stellen an die Art und Beschaffenheit des Glühkörpers sehr verschiedenartige Anforderungen, und es ist erstaunlich, zu sehen, in welch vielseitiger Weise der Grundgedanke Auers, ein mit Oxyden imprägniertes Gewebe in einen glühenden Gasstrom zu bringen,

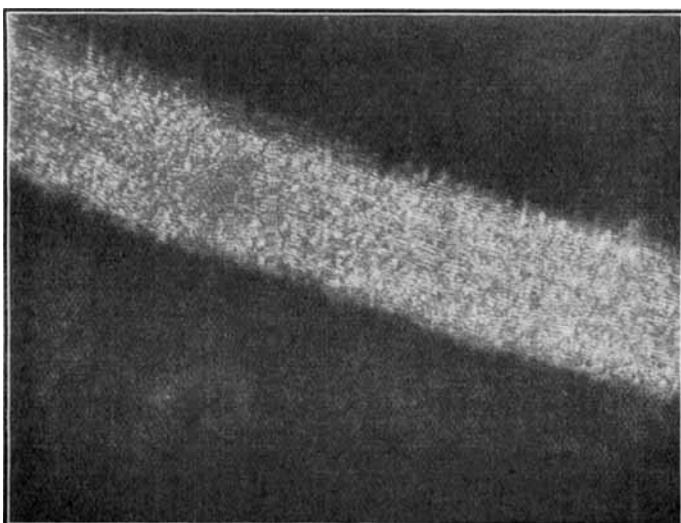


Fig. 10. *2000
Kunstacide-Aschegerüst wie 8 und 9. 2000/ach.

diesen Anforderungen angepaßt worden ist. Ich weise nur auf die bekannteren Systeme hin, wie Niederdruckgasbrenner, Niederdruckstarklichtbrenner, Preßgasbeleuchtung, Petroleumglühlicht, Waggonbeleuchtung, Acetylenbeleuchtung, Spiritusglühlicht.

Auf den kollodinierten Glühkörper zum Unterschied vom flachen Glühkörper wurde bereits oben hingewiesen. Das Hauptverwendungsfeld des kollodinierten Glühkörpers ist der stehende Brenner in seinen zahlreichen Formen

Das Gebiet des flachen Glühkörpers ist der Invertbrenner, weil der Invertflamme mehr als der aufwärts brennenden Flamme die Eigenschaft zukommt, den veraschten Glühkörper zu formen und zu härten. In besonders hervortretender Weise erkennt man diese Eigenschaft der Invertflamme auf dem Gebiet der Preßgasbeleuchtung, die das eigentliche Gebiet der autoformen Glühkörper, wie man den flachen Glühkörper hier nennt, ist. Der Glühkörper wird hierbei an die großen Lampen in Form des Gewebea angebunden, und Veraschung, Formung und Härtung wird von der Flamme selbst im Moment der Zündung besorgt. Man sieht hieran, welche bedeutenden Forderungen in bezug auf Haltbarkeit an die Glühkörper in der Praxis gestellt werden müssen. Die Bestrebungen in der Gasbeleuchtung laufen natürlich da hinaus, die Ökonomie der Beleuchtung zu steigern. In der folgenden Tabelle sind einige Angaben über die Ökonomie verschiedener wichtiger Lampentypen zusammengestellt:

Bes. d. Brenners		Gasverbrauch in 1 p. Std.	HK	Ökonomie
Stehender Brenner	Normal. Auer- brenner	113	102	1,30
Stehender Brenner	Großer Gobo- brenner	121	106	1,14
Kleiner Gobobrenner		91	83	1,10
Normal. Invertbrenner		90	128	0,70
Preßgasbrenner			1000	0,45
Preßgasbrenner			2000	0,48
Preßgasbrenner			4000	0,39

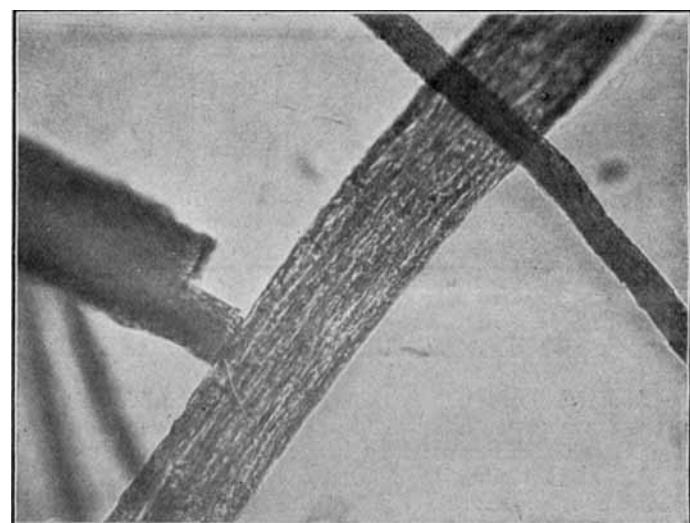


Fig. 11.* *2000
 Ramie-Aschegerlist. 2000 fach.

Preßgas Ehrich u. Graetz	0,45—0,50 l	pro HK
Selas	ca. 0,50 l	" "
Niederdruckstarklicht	0,6—0,7 l	" "
Acetylenbrenner 25 l.	150 HK	0,17

Die Stellung der Glühlichtbeleuchtung im Vergleich zu anderen modernen Beleuchtungsarten geht aus folgenden Angaben über die Betriebskosten der betr. Lichtquellen für 1000 HK-Stunden hervor (nach C. L. Gaster Electrician, 1909):

Preßgasbrenner . . .	9,01	Pf				
Petroleumpreßgas . . .	9,01	„	1 KW	Std.	=	33,2 Pf.
Niederdruckglühlicht . . .	21,6	„	1 cbm	Gas		8,84 „
Spiritusglühlicht. . .	21,6	„				
Kohlefadenlampe . . .	104,5	„				
Nernstlampe . . .	54,00	„				
Tantallampe . . .	54,00	„				
Wolframlampe . . .	36,00	„				

Die Industrie des Thoriums und der seltenen Erden. Der Bedarf an Thoriumnitrat und Cer-

*) Die Abbildungen 6, 7, 9, 10 und 11 sind Aufnahmen mit Dunkelfeldbeleuchtung aus dem Berliner Laboratorium von Karl Zeiß-Jena (Professor Scheffer).

nitrat für die Glühkörper hat die Industrie des Thoriums und der seltenen Erden hervorgerufen. Als einziges Ausgangsmaterial für die Thoriumgewinnung kommt heute der Monazitsand in Betracht, dessen wichtigste Fundstätten die brasilianische Küste der Provinzen Bahia und Esperito Santo sind. Diesen Fundstätten gegenüber tritt Nord-Carolina, von wo früher große Mengen Sand kamen, ganz zurück. Bedeutende Monazitsandlager, die noch ihrer Erschließung harren, sollen sich in Indien befinden; auch an anderen Punkten der Erde, im Ural, in Columbien, Neusüdwales wird Monazitsand gefunden.

Der Monazitsand ist nicht reich an Thorerde. Nach mechanischer und magnetischer Aufbereitung enthält er durchschnittlich 5% Thoroxyd. Das reine Monazitmineral ist chemisch ein Gemisch von Phosphaten der seltenen Erden mit 25% Phosphorsäure und 60—70% Ceriterden. Zu den Ceriterden rechnet man die Elemente Cer, Lanthan, Praseodym, Neodym und Samarium. In der Technik wird der Monazitsand mit konz. Schwefelsäure aufgeschlossen. Hierbei bleiben als mechanische Verunreinigungen Titan-eisen, Zirkon und Quarz unaufgeschlossen zurück.

Die Weiterverarbeitung des aufgeschlossenen Monazit-sandes geschieht in der Weise, daß man zunächst durch stufenweise Fällung das Thorium anreichert und alsdann die gesamten Erden als oxalsäure Salze ausfällt. Die Trennung des Thoriums von den Ceriterden kann z. B. dadurch geschehen, daß man die Oxalate zu Carbonaten umsetzt und das Thoriumcarbonat durch einen Überschuß an Alkali-carbonat als Doppelcarbonat herauslöst. Die letzte Reinigung geschieht durch Fällung des Thoriums als Sulfathydrat (vgl. hierzu Meyer u. Hauser, Analyse d. seltenen Erden, Verlag Enke 1912, S. 157), weil das Thorsulfat bei weitem schwerer löslich ist als die Sulfate der verunreinigenden Erden, wie Ceriterden und Yttererden. Die handelsübliche Form des Thoriums ist das Nitrat mit 48,8% ThO_2 .

Von den 60—70% der als Nebenprodukt abfallenden Ceriterden kommen 40—45% auf Ceroxyd, 25% Lanthanoxyd, 15% Neodymoxyd, 7% Praseodymoxyd, der Rest ist Samariumoxyd und die Yttererden.

Der gesamte jährliche Bedarf an Thoriumnitrat für die Glühstrumpfindustrie wird auf 300 000 Kilo geschätzt. Unter der Annahme eines 5 proz. Sandes und 90% Ausbeute werden also 3300 Tons Monazitsand den jährlichen Bedarf decken.

Als Nebenprodukt werden hierbei 2310 Tons Ceriterden gewonnen, und hiervon sind über 1000 Tons Ceroxyd. Die Gasglühlichtindustrie gebraucht nicht mehr als 1%, also 3000 Kilo Cernitrat. Es ist daher für die Thorium-industrie von allergrößter Bedeutung, Verwendungsmöglichkeiten für die großen Mengen ihrer Nebenprodukte zu finden, dies um so mehr, weil der jetzige Preisstand für Thoriumnitrat (19 M per kg) bei einem mutmaßlichen Gestehungspreise von 16 M per kg (die Tonne Monazitsand 600 M gerechnet) keinen erheblichen Nutzen mehr verspricht.

Die Preisbestimmung des Thoriumnitrates ist übrigens so bemerkenswert, daß es sich lohnt, hierfür einige Zahlen anzuführen (nach Böhm):

1894	2000	M
1895	ging der Preis von	900 M auf 300 M herunter
1896	"	150 „ auf 90 „
1897	"	60 „
1898	"	40 „
1899	"	30 „
1905	stieg der Preis auf	53 M und fiel
1908	wieder bis auf	27 „

Am 15. Dezember 1909 setzte die Welsbach-Co. (Atzgersdorf) den Preis auf 22 M herab; der Preis ging dann bis Ende des Jahres auf 16—18 M herunter, infolgedessen setzte die Welsbach-Co. in wenigen Tagen 66 000 kg Thor-nitrat ab. Der Gestehungspreis für ein Kilo Thornitrat stellt sich auf etwa 17,75 M, so daß dieses Quantum mit Verlust verkauft worden ist.

In ein ganz neues, ungleich anziehenderes Stadium ist die Verwertung der Ceriterden dadurch getreten, daß neuerdings die radioaktiven Zerfallsprodukte des Thoriums, ins-

besondere das Mesothorium, eine ungeahnte Wichtigkeit erlangt haben.

Die Tonne Monazitsand enthält rund 2,5 mg Mesothorium; nehmen wir an, daß 2 mg gewonnen werden, so kommen bei dem heutigen Weltkonsum etwa 6 g Mesothorium im Jahre in Betracht. Das jüngste erfolgreiche Anwendungsgebiet des Mesothoriums, die Behandlung des Carcinoms, setzt aber sehr hohe Dosen (600, 800 mg bis zu 1 g) in einer Hand voraus. Wenn daher die ersten Erfolge des Mesothoriums auf dem Gebiete der Carcinombehandlung sich als dauernd erweisen, so wird der Nachfrage kaum noch genügt werden können. Man wird sich daher die Frage vorlegen müssen, ob es lohnend ist, Monazitsand auf Mesothorium zu verarbeiten, sowie man heute Monazitsand auf Thorium verarbeitet.

Setzen wir für die Tonne Monazitsand einen Preis von 600 M an, und berücksichtigen wir weiter, daß 2 mg Mesothorium zurzeit einen Verkaufswert von 600 M repräsentieren — auf diesem Preis ruhen die ganz erheblichen Herstellungskosten —, so ist ziemlich klar, daß die fabrikatorische Gewinnung von Mesothorium aus Monazitsand allein nicht sehr lohnend sein kann. Das Thorium, das hierbei gewonnen wird, jetzt als Nebenprodukt, verliert ja seinen Wert nicht, aber über den heutigen Weltbedarf von 300 Tons hinaus ist zurzeit keine Absatzmöglichkeit da. Erst wenn es gelingt, gleichzeitig für die große Menge der Ceriterden ein neues Absatzgebiet zu erschließen, wird es eine lohnende Aufgabe, die Verarbeitung des Monazitsandes unabhängig von der Gasglühlichtindustrie aufzunehmen.

V e r w e n d u n g s g e b i e t e f ü r C e r i t e r d e n . Für die Verarbeitung der Ceriterden sind zahlreiche Vorschläge gemacht worden, deren Besprechung im einzelnen zu weit führen würde. (Vgl. hierzu Böhm, Verwendung der seltenen Erden, Veit u. Co. 1913). Begründete Aussicht besteht zurzeit nur für die Anwendungsgebiete, bei denen das technische Gemisch der Ceriterden ohne langwieriges Trennungsverfahren verarbeitet werden kann. Die Verarbeitung einzelner Glieder der Ceriterden für Porzellanfarben (Didym, Neodym und Praseodymphonphat), ferner in der Färberei als Beize und für Färbungen (Cersuperoxyd), Anwendung von Cersalzen für photographische Zwecke als Oxydationsmittel organischer Verbindungen, — alle diese Gebiete, so interessant sie sein mögen, verdienen vom technischen Standpunkt aus kein erhebliches Interesse.

Die Cermetalle haben die bemerkenswerte Eigenschaft, beim Anschlagen zu funkeln⁶). Die Funkenbildung ist nicht allein den reinen Metallen, sondern auch der Legierung der Ceriterden eigen. Zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit wird das Gemisch der Cermetalle mit etwa 30% Eisen legiert. Diese Legierungen (Auermetalle) finden eine nützliche Verwertung in den bekannten Feuerzeugen. Die Herstellung der Legierung geschieht durch Schmelzelektrolyse der wasserfreien Chloride z. B. in den Traibacher Chemischen Werken in Traibach (Kärnthen); 1 g dieses Metalles gibt mit einer passenden Abreißvorrichtung 10 000 Zündungen eines Benzin-Luftgemisches. Es werden also bei jeder Zündung 0,0001 g verbraucht. Diese Industrie verwertet etwa 200 000 kg Ceritoxyde.

Eine sehr wertvolle Verwendung finden die Ceriterden in der Bogenlichtkohlenindustrie für die Herstellung der Effektbogenkohlen. Man nutzt hier ähnlich wie beim Auerlicht die sensibilisierende Wirkung des Cers aus. Die Ceriterden werden in Form der Fluoride in Mischung mit Wasserglas in den Kohlendocht eingeführt. Nach einer Schätzung Böhms gehen 300 000 kg Ceritoxyde in diese Industrie.

⁶) Muthmann, Hofer und Weiß, Über die Darstellung der Metalle der Cergruppe durch Schmelzelektrolyse. Liebigs Ann. 320, 231 (1902).

Muthmann und Kraft, Untersuchungen über das Cer und Lanthan. Liebigs Ann. 325, 261 (1902).

Muthmann und Weiß, Untersuchungen über die Metalle der Cergruppe. Liebigs Ann. 331, 1—46 (1904).

Muthmann, Weiß und Scheidemann, Elektrolyse der Fluoride der seltenen Erden, Liebigs Ann. 355, 116 (1907).

Fattinger, Pyrophore Legierungen (Chem.-Ztg. 1909, Nr. 125.)

Böhm, Pyrophore Metalle (Chem.-Ztg. 1910, Nr. 41 und 43).

Von der gleichen Eigenschaft des Cers macht man auch bei der Herstellung von Blitzlichtpulver für photographische Zwecke Gebrauch. Für diese Verwendungsgebiete werden, wenn auch in beschränktem Maße Nitrate der seltenen Erden verarbeitet. Die Ceriterden sind an Stelle von Kupfervitriol als Pflanzenschutzmittel gegen die Peronospora vorgeschlagen worden (D. R. P. 246 889). Nicht aussichtslos erscheint die Verwendung der seltenen Erden für die Zwecke der Seidenbeschwerung, die von verschiedenen Seiten vorgeschlagen worden ist. Nach eigenen umfangreichen Versuchen, über welche später gelegentlich berichtet werden soll, gelingt es, die Seide mit besonders zusammengesetzten Beschwerungssätzen unter Verwendung der Ceriterden ausreichend hoch zu beschweren. Hier müssen umfangreiche und längere Erfahrungen entscheiden, ob es in der

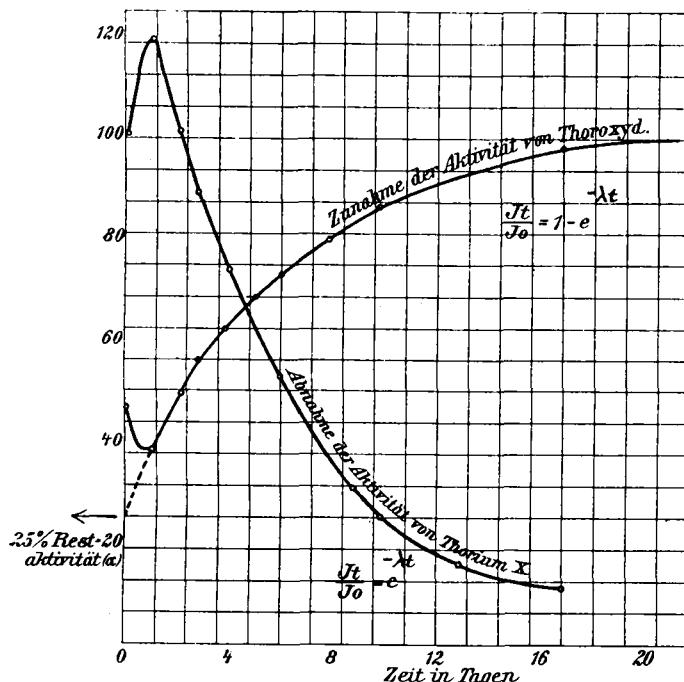


Fig. 12.

Typisches Beispiel für einen radioaktiven Vorgang (Rutherford u. Soddy, Desaggregationshypothese).

Tat möglich ist, die Ceriterden in die Seidenbeschwerungsindustrie einzuführen. Damit wäre den Ceriterden ein ausreichend großes Verwendungsgebiet eröffnet.⁷⁾

Die radioaktiven Nebenprodukte. Das allgemeine Interesse hat sich aber neuerdings den radioaktiven Nebenprodukten zugewendet, auf die ich noch näher eingehen möchte. Der radioaktive Vorgang besitzt als auffälliges Merkmal zum Unterschied vom gewöhnlichen chemischen Vorgang die Eigenschaft der Strahlenaussendung. Während jeder chemische Vorgang von äußeren Bedingungen — Temperatur, Druck, Konzentrationsverhältnissen — in weitgehendem Maße abhängig ist, erweist sich der radioaktive Vorgang als völlig unabhängig von den äußeren Bedingungen; wir können daher seinen Verlauf nicht beeinflussen. Es gibt noch eine Eigenschaft der Materie von ähnlicher Beschaffenheit, das Gewicht; während aber das Gewicht eine allgemeine Eigenschaft der Materie darstellt, ist die Radioaktivität nachweislich auf gewisse wenige Elemente beschränkt. Neben dem Uran gehört das Thorium zu den wenigen Elementen, die in einem langsamem ständigen Zerfall begriffen sind. Dieser Zerfallsprozeß vollzieht sich unter der Aussendung von α , β und γ -Strahlen, die die Quelle der Radioaktivität des Monazitsandes sind. Der Monazitsand enthält aber stets 0,1–0,3% Uran. Infolgedessen sind auch Radium und seine Zerfallsprodukte vorhanden.

In den technischen Mesothorpräparaten ist das Verhältnis Mesothor zu Radium 75 : 25. Also in 100 mg Aktivität

röhren 75 mg vom Mesothorium und 25 mg vom Radium her. Die Radioaktivität wurde 1898 fast gleichzeitig von Schmidt und Frau Curie entdeckt.

Die wesentlichste Förderung hat die Chemie der radioaktiven Umwandlungsprodukte des Thoriums durch die Entdeckung des Thoriums X von Rutherford und Soddy (1902) und durch die Auffindung des Radiothoriums im Thorianit 1905 und des Mesothoriums im Monazitsand 1907 durch Hahn erfahren.

Einen Überblick über die radioaktiven Umwandlungsprodukte des Thoriums gibt die folgende Tabelle, in der zur Kennzeichnung der einzelnen Umwandlungsprodukte die Art der Strahlung, die Reichweite der α -Teilchen und die Halbwertszeit, d. h. die Zeit, die zur Umwandlung der Hälfte des radioaktiven Stoffes erforderlich ist, angegeben wird; ferner ist die Stellung der Elemente im periodischen System, sowie ihr mutmaßliches Atomgewicht aufgeführt (vgl. Fajans: Die radioaktiven Umwandlungen und das periodische System der Elemente. Ber. 46, 422 [1913]).

Thorium	α	?	ca. 30 Milliarden Jahre	(4) 223,4
Mesothorium I	—	—	5,5 Jahre	(2) 228,4
Mesothorium II	β	γ	6,2 Stunden	(3) 228,4
Radiothorium	α	3,9	2 Jahre	(4) 228,4
Thorium X	α	5,7	3,6 Tage	(2) 224,4
Emanation	α	?	53 Sek.	(0) 220,4
Thorium A	α	?	0,14 Sek.	(6) 216,4
" B	β	—	10,6 Stunden	(4) 212,4
" C ₁	α	4,8	55 Minuten	(5) 212,4
" β	—	—	8,6 10^{-11} Sek.	(6) 212,4
ThC ₂	—	—	3,1 Minuten	(3) 208,4
ThD	—	—	—	—
				Akt. Niederschlag

Das erste Zerfallsprodukt des Thoriums, das Mesothorium I, sendet keine Strahlung aus; es ist chemisch dem Radium außerordentlich ähnlich und von diesem nicht zu trennen. Zur letzten Fraktionierung des Mesothoriums wird ähnlich wie beim Radium das chlorwasserstoffsaure oder bromwasserstoffsaure Ba, Me, bzw. Ra benutzt. Nach D. R. P. 264 901 sollen sich hierfür die Bromate, Pikrate und Ferrocyanide in wässriger, alkoholischer oder essigsaurer Lösung eignen. In den Kopffraktionen tritt vorzugsweise Mesothorium auf, Radium bleibt in der Mutterlauge. Es hat seine Stellung in der zweiten Gruppe des periodischen Systems und besitzt wie Radium die Eigenschaften einer alkalischen Erde.

Infolge der Unmöglichkeit, das Radium von Mesothorium zu trennen, begleitet das Radium das Mesothorium in allen technischen Mesothoriumpräparaten.

Aus dem strahlenlosen Mesothorium I bildet sich das β - und γ -strahlende Mesothorium II. Die β -Strahlung und in geringem Maße auch die γ -Strahlung ist etwas weicher als die entsprechende Strahlung des Radiums. Die Trennung von Mesothorium I und II kann durch Fällung der Lösung des Mesothoriumsalzes mit Ammoniak bewirkt werden. Mesothorium II fällt aus, und die γ -Strahlung dieser Niederschläge klingt innerhalb 6 Stunden auf die Hälfte ab. Der Rückstand von Mesothorium I ist strahlenlos, gewinnt aber innerhalb eines Tages das Strahlungsvermögen infolge Neubildung von Mesothorium II zurück.

Aus dem Mesothorium II bildet sich das Radiothorium, das in chemischer Hinsicht dem Thorium außerordentlich ähnlich ist. Das Radiothorium des Monazitsandes begleitet das Thorium bei allen chemischen Operationen und geht infolgedessen auch in die Glühkörper mit über. Die Isolierung des Radiothoriums gelingt deshalb nur aus altem Mesothorium, in welchem sich das Radiothorium im Laufe der Zeit angesammelt hat. Da das Mesothorium langsamer zerfällt, als das Radiothorium entsteht, so folgt hieraus eine mehrere Jahre dauernde Aktivitätszunahme.

Unter gewissen Voraussetzungen (vgl. Hahn Chem.-Ztg. 1911, 845) kann man berechnen, daß das Maximum der Aktivität nach 3,2 Jahren erreicht wird. Dann tritt eine langsame Abnahme ein. Nach 10 Jahren erfolgt die Abklingung mit der Halbwertszeit von 5,5 Jahren für Mesothorium. Die Abklingung wird jedoch in den technischen Mesothoriumpräparaten durch den Radiumgehalt verschoben. Nach 10 Jahren ist sie noch etwas stärker als

⁷⁾ Vgl. hierzu auch Böhm, Seltene Erden 1913, S. 44.

zur Zeit der Herstellung, nach 20 Jahren halb so stark, und schließlich bleiben 25% Radium übrig.

Aus dem Radiothorium entsteht das in therapeutischer Hinsicht besonders interessante Thorium X. Das Thorium X ist in seinem chemischen Verhalten dem Radium ähnlich. Es besitzt, wie dieses den Charakter einer alkalischen Erde, und nimmt auch in der Thoriumreihe eine ganz entsprechende Stellung ein, wie das Radium in der Radiumreihe⁸⁾. Es zerfällt in 3,6 Tagen auf die Hälfte, und aus dem Verlauf der Abklingungskurve erkennt man, daß bereits nach 12 Tagen die Aktivität um fast 90% des ursprünglichen Wertes herabgesunken ist. Hierdurch wird es möglich, die radioaktive Wirkung des Thorium X im Organismus auf eine bestimmte Zeit zu begrenzen und durch Eingabe neuer Mengen den Effekt beliebig oft zu wiederholen. Die kurze Lebensdauer des Elementes hat zur Folge, daß sehr hohe Aktivitäten an ungemein kleine Gewichtsmengen gebunden sind. Es verhalten sich die Strahlungsintensitäten gleicher Gewichtsmengen umgekehrt wie die Zerfallszeiten; die

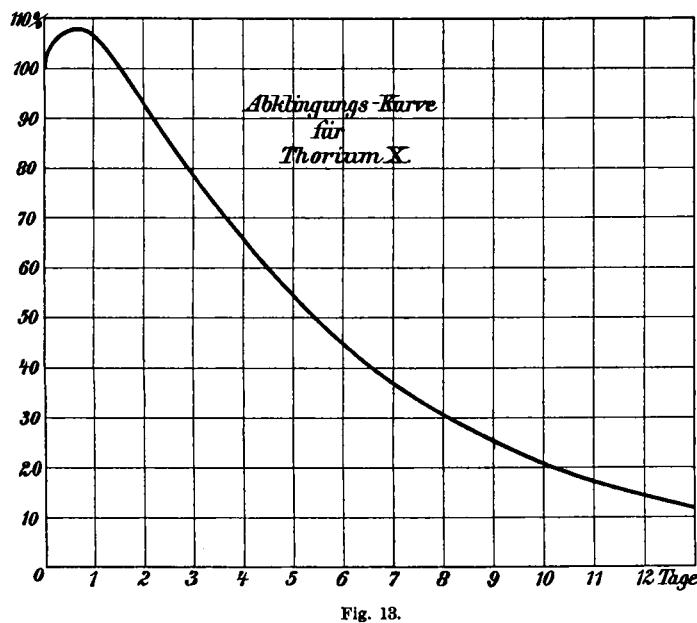


Fig. 13.

Aktivität von 1 mg Radium würde beim Thorium X einer Substanzmenge von $1/200000$ mg entsprechen. Nach Angabe der Auergesellschaft ist eine Aktivität von 1 Million Macheeineheiten an $1/100000$ mg Substanz gebunden. Man kann also mit homöopathischen Substanzmengen hohe Aktivitäten in den Organismus hineinbringen.

Auch für das Mesothorium ist zu beachten, daß für das Aktivitätsverhältnis gleicher Gewichtsmengen Mesothorium und Radium wie 300 : 1 ist; oder 1 mg Gewicht Mesothor besitzt eine Aktivität von 300 mg Radium. Die Dosierung des Mesothoriums erfolgt jedoch unter Zugrundelegung der Radiumaktivität, indem man die γ -Strahlen der beiden radioaktiven Elemente miteinander vergleicht. In 100 mg technischem Mesothorium sind beispielsweise 0,25 mg Mesothorgewicht enthalten. Diese entsprechen in Radiumeinheiten einer 300mal größeren Aktivität, d. h. 75 mg Radium.

Während die Umwandlungsprodukte von Mesothorium zum Thorium X feste Körper sind, zerfällt Thorium X unter Bildung eines Gases, der Emanation. Die Emanation besitzt alle Eigenschaften eines Edelgases und unterliegt den Gasgesetzen. Sie ist sehr kurzlebig und zerfällt unter Aussendung von α -Strahlen zu einem festen Körper, dem Thorium A, der in 0,14 Sekunden zur Hälfte zerfällt. Praktisch ist daher Thorium mit der Emanation wegen ihrer kurzen Lebensdauer immer im Gleichgewicht.

Aus Thorium A entsteht eine Reihe aktiver Umwandlungsprodukte, Thorium B—D, die man als aktiven Niederschlag bezeichnet, weil sie sich aus der gasförmigen Emanation auf den Gefäßwänden oder im Körper in fester Form

⁸⁾ Das Radiothorium entspricht dem Ionium der Ra-Reihe, Ra (1800 Jahre) dem Thorium X, Ra-Emanation (3,8 Tage), der Thoriumemanation, RaA (3 Min.) dem Thorium A.

niederschlagen. Für die Lebensdauer des aktiven Niederschlags ist die Halbwertszeit vom Thorium B 10,2 Stunden bestimmt, mit welchem die übrigen stark strahlenden Substanzen praktisch im Gleichgewicht sind.

Thorium C II ist noch dadurch besonders bemerkenswert, daß es von den α -strahlenden Radioelementen die größte Reichweite, 8,6 cm, besitzt.

Strahlentherapie. Für die Strahlentherapie haben das Mesothorium und das Thorium X eine besondere Bedeutung gewonnen, (vgl. Handbuch der Radiumbiologie und Therapie, herausgegeben von Prof. Lazarus) das Mesothorium als wertvoller Ersatz des Radiums für Bestrahlungszwecke und das Thorium X, das in Lösung von fast beliebiger Konzentration hergestellt werden kann, für Injektionen und Trinkkuren.

Das Mesothorium sendet α -, β - und γ -Strahlen aus. Das Durchdringungsvermögen dieser 3 Strahlenarten verhält sich ungefähr wie 1 : 100 : 10 000. Während auf die leicht absorbierbaren α -Strahlen 92% entfallen, kommen auf β - und γ -Strahlen im Ganzen nur 8%, und hiervon wiederum nur 1% auf die ganz besonders wichtige γ -Strahlung.

Beim Vergleich der Mesothoriumpräparate mit den Radiumpräparaten mit Hilfe der γ -Strahlung wird die α - und β -Strahlung durch ein Bleifilter von 4 mm Dicke absorbiert. In therapeutischer Hinsicht haben alle 3 Strahlengruppen ihre spezifische Bedeutung. Durch Einschalten von Filtern in den Strahlengang werden zuerst die α -Strahlen und die weicheren β -Strahlen absorbiert. Schon ein Glimmerblatt von 0,06 mm Dicke, das gewöhnlich das Mesothorium in den Kapseln überdeckt, reicht zur Absorption der α -Strahlen aus. Silber- oder Aluminiumfilter von 0,05, 0,1—0,2 mm Dicke bringen auch die β -Strahlung zum größten Teil zur Absorption. Aber erst durch Anwendung von 2—3 mm Blei, 1 mm Gold oder 0,5 mm Platin, also Metalle von hoher Dichte, gelingt es, die reine γ -Strahlung zu isolieren.

Setzen wir die durch ein Glimmerblatt von 0,06 mm Stärke hindurchgegangene Strahlung einer 10 mg Mesothoriumaktivität gleich 100, so werden die folgenden Anteile der Strahlung absorbiert (nach Messungen von Keetmann)

Filter	Stromstärke e. s. E.	durchgelassene Strahlen in %	absorbierte Strahlen in %
0	60	100	0
0,05 mm Al	44	73	27
0,1 "	40	67	33
0,15 "	37	61	39
0,2 "	30	50	50
0,05 " Ag	20	33	67

Therapeutische Anwendungsbiete für Mesothorium. Die schwach filtrierte Strahlung wird in der Therapie überall dort zur Anwendung gelangen, wo man Oberflächenwirkungen erzielen will, also vor allem in der Dermatologie⁹⁾. Wo hingegen Tiefenwirkungen in Frage kommen, würde die starke α -Strahlung und die weichere β -Strahlung, die an der Hautoberfläche absorbiert wird, schwere Schädigungen der Hautoberfläche hervorrufen; andererseits erfordert der geringe prozentische Anteil der durchdringenden Strahlung (ultrapenetrierende Strahlung nach einem Ausdruck von Domonici) die Anwendung sehr großer Quantitäten oder eine sehr ausgedehnte Expositionszeit.

Mesothorium und Carcinombehandlung. Bis vor ganz kurzer Zeit hat man gerade den γ -Strahlen keine erhebliche Wirkung zugetraut, vor allem wohl deshalb, weil ihr prozentischer Anteil so außerordentlich gering ist. Körnig und Gauß in Freiburg haben durch Anwendung sehr hoher Dosen 300, 500—800 mg die spezifische Wirkung

⁹⁾ Dr. G. Baum, Vorläufige Mitteilungen über die therapeutische Verwendbarkeit des Mesothoriums. Ber. Klin. W. 1911, 1594.

W. Friedländer, Über lokale Mesothoriumtherapie. Ber. Klin. W. 1912, 696.

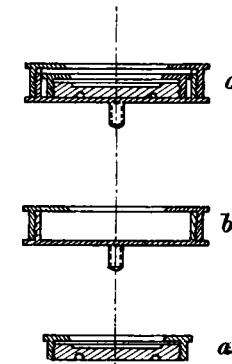


Fig. 14.

Mesothorium-Kapsel für Oberflächenbestrahlung.

der ultrapenetrierenden γ -Strahlung bewiesen. (Krönig und Gauss, Behandlung des Krebses mit Röntgenlicht und Mesothorium, Deutsche Medizin. Wochenschrift, 1913, Nr. 26.)

Es scheint, daß die Strahlung eine spez. Wirkung auf die Krebszellen besitzt, derart, daß sie die Zellen zur Auflösung bringt. Die Methodik der Benutzung der ultrapenetrierenden Strahlen ist schon früher in Frankreich von Chéron (Congress de Physiotherapie de Bruxelles, 1911) Wickham und Degeais (vgl. Radiumtherapie, Springer 1910) ausgebildet worden, aber es scheint doch, daß erst die Verwendung der hohen Dosen und die Verlängerung der Bestrahlungszeit zu den neuesten Erfolgen in der Carcinombehandlung, besonders auf gynäkologischem Gebiete geführt haben.

Es kann heute keinem Zweifel mehr unterliegen, daß die intensive γ -Strahlung den Röntgenapparat in der Krebsbehandlung vielfach ersetzt. Bumm und Voigts (vgl. Zur Technik der Carcinomstrahlung, Münchener Medizin. Wochenschrift 1913, Nr. 37, 1697) betonen, daß in den Röntgenstrahlen neben den radioaktiven Substanzen ein allgemein zur Verfügung stehendes Mittel vorhanden ist, das in seiner Wirkung dem Radium und Mesothorium nahe kommt. Dem Mesothorium kommt jedoch zugute, daß das Penetrationsvermögen der γ -Strahlung weit intensiver ist, als das der härtesten Röntgenstrahlen. (Vgl. z. B. Lazarus: Zur Radiotherapie der Carcinome. Berliner Klin. Wochenschr. 28, 1304 [1913]). Allerdings darf nicht unberücksicht bleiben, daß bei nicht ausreichender Absorption der α - und β -Strahlung schwere Störungen des Allgemeinbefindens eintreten können. Wesentlich ist daher eine genügende Sicherung der reinen γ -Strahlung durch starke Filterung. Über die zweckmäßigste Dosierung des Mesothoriums für die Carcinombehandlung gehen die Meinungen noch auseinander. Krönig und Gauss haben bis zu 800 mg 8 Tage lang exponiert, Bumm und Voigts bevorzugen mittlere Dosen 150—300 mg, die sie 10—12 Stunden einwirken lassen. Ein zweckentsprechendes Maß für die Dosierung ist die dem Begriff der Amprestunde nachgebildete Milligrammstunde; Bumm ist bis zu 25 000 mg-Stunden gegangen, Werner 10—20 000 mg-Stunden¹⁰⁾.

Thorium X. Zu einem wichtigen Zweig der Thoriumtherapie scheint sich auch die Anwendung des Thorium X zu entwickeln, dessen therapeutische Wirkung gerade infolge seiner ungemein bequemen Anwendungsform als Trinkkur oder Injektion (subcutan oder intravenös) untersucht worden ist (Arbeiten über die biologische und pathologische Wirkung des Thorium X von J. Plesch unter Mitwirkung von L. Karczag, B. Keetman, Th. A. Masaas, A. Pappenheim, Zeitschr. f. experimentelle Pathologie und Therapie, 12, Heft I).

Es wurde schon bei der Besprechung des Thorium X darauf hingewiesen, daß die Substanzmenge, an welche die Aktivität gebunden ist, einen unwägbaren Wert besitzt. Die Ergebnisse der Thorium X-Therapie sind zurzeit noch nicht überall einheitlich. Günstige Erfolge auf manchen Gebieten stehen weniger günstige auf anderen gegenüber. Man hat versucht, durch intravenöse Injektionen, die in die Blutbahn eingedrungenen Krebskeime zu vernichten, sowie einer Bildung von Metastasen vorzubeugen. Der Therapie ist hier leider eine Grenze gesetzt, weil höhere Dosen als

¹⁰⁾ Über die auf medizinischem Gebiete liegenden Erfahrungen vgl. außer den schon angeführten Arbeiten:

W. Friedländer, Über Versuche direkter Tiefenbestrahlung in der Gynäkologie mittels radioaktiver Substanzen. Deutsche Med. Wochenschr. 1912, 1450.

Czerny, Über die nicht operative Behandlung der Geschwülste. Münch. Med. W. 1912, S. 2209.

Czerny und Caan, Über die Behandlung bösartiger Geschwülste mit Mesothorium und Thorium X. Münch. Med. Wochenschr. 1912, Nr. 14.

Ashoff, Krönig und Gauss, Zur Frage der Beeinflussbarkeit tiefliegender Krebse durch strahlende Energie. Münchener Med. Wochenschr. 1913, Nr. 7, 337.

Döderlein, Über Radiotherapie in der Gynäkologie, insbesondere beim Uteruscancer. Münch. ärztl. Verein 26/2. 1913.

Bumm, Über Erfolge der Röntgen- und Mesothoriumbehandlung beim Uteruscancer. Berl. Klin. Wochenschr. 22, 1001 (1913).

R. Werner, Die Rolle der Strahlentherapie bei der Behandlung der malignen Tumoren. Strahlentherapie, I, S. 100.

2000 e. s. E. im allgemeinen nicht ohne Schädigung des Organismus vertragen werden können.

Deshalb scheint auch die lokale Einspritzung von Thorium X ebensowenig wie von Radiumsalzen in die Tumoren von Erfolg begleitet zu sein. Werner empfiehlt deshalb die kombinierte Behandlung der Krebserkrankungen mit Thorium X und Borcholin (Encytol), also eine Kombination von Strahlenbehandlung bzw. Thorium X-Therapie mit Chemotherapie.

Ein reicheres Feld scheint das Thorium bei inneren Krankheiten, bei Blutkrankheiten und Stoffwechselkrankheiten zu finden. Große Dosen üben eine zerstörende Wirkung auf die Leukocyten aus (Leukämien), kleinere Dosen (Reizdosen) regen die Bildung der Erythrocyten an (perniiziöse Anämie). Aussichtsvoll erscheint die Verwendung bei Stoffwechselkrankheiten — Fett sucht, Gicht — ferner bei Gelenkaffektionen. Außer der bereits oben angeführten zusammenfassenden Arbeit von Plesch und seinen Mitarbeitern liegt eine umfangreiche Literatur über die Anwendung von Thorium X bei inneren Krankheiten vor¹¹⁾.

Außerordentlich eingehend sind die allgemeinen biologischen Wirkungen des Thorium X untersucht worden¹²⁾. Bemerkenswert ist die Feststellung, daß bei intravenöser Injektion von Thorium X mehr als 80% im Körper verbleiben. Nach 24 Stunden findet man 64% in den Knochen, außerdem zeigen Leber und Gallenblase geringe Aktivität. Nach den Untersuchungen von Plesch (l. c.) ist die Wirkung von Thorium X auf fermentative Vorgänge gering; so wird Trypsin in seiner Wirkung auf Pepton nicht beeinflußt, ebensowenig konnte eine Beeinflussung des Gärungsvorganges nachgewiesen werden. Auf das Pflanzenwachstum wirken kleine Dosen reizend, große Dosen hemmend.

Lehrreiches aus einem Patentprozeß.

Von Dr. WERNER E SCH, beratender Chemiker, und Patentanwalt Dipl.-Ing. CAMILLO RESEK, Hamburg.

Am 20. September 1913 ist ein Reichsgerichtsurteil ergangen, welches ein Schulbeispiel dafür ist, daß die alte Forderung nach aus Technikern und Juristen bestehenden Gerichtshöfen für rein technische Streitfälle recht vieles für sich hat. Die nur von Juristen gefällten Urteile über rein technische Streitfälle sind sehr oft Fehlurteile. Für militärische Fälle besteht eine noch in neueren Jahren besonders ausgebauten Militärsondergerichtsbarkeit, für nautische Angelegenheiten haben wir den Spezialgerichtshof „Seeamt“, für kaufmännische, Handels- und Gewerbestreitssachen sind Kaufmannsgerichte, Kammern für Handelssachen, Gewerbe-

¹¹⁾ Vgl. z. B. Falta, Kriser und Zehner, Über die Behandlung der Leukämie mit Thorium X. Wiener Klin. Wochenschr. 12, 440 (1912).

¹²⁾ Nagelschmidt, Über Thoriumbehandlung der Leukämie. Deutsche Med. W. 1912, S. 1830.

A. Bickel, Beitrag zur Thorium X-Behandlung der perniiziösen Anämie. Berl. Klin. Wochenschr. 28, 1522 (1912).

G. Klemperer und H. Hirschfeld, Der jetzige Stand der Thorium X-Therapie mit eigenen Beobachtungen bei Leukämie und Anämie. Therapie der Gegenwart 1912, 337.

W. Falta und L. Zehner, Ein Fall von Gicht mit Thorium X behandelt. Wien. Klin. Wochenschr. 50, (1912).

Meseth, Thorium X bei inneren Krankheiten. Münch. Med. Wochenschr. 38, 2104 (1913).

¹²⁾ Aus der großen Anzahl von biologischen Arbeiten über Thorium X seien angeführt:

Die Arbeiten von Bickel und seinen Mitarbeitern. Berl. Klin. Wochenschrift 1911, 1413, 1798, 2107, 2108.

Bickel und John H. King, Über den Einfluß großer Thorium X-Dosen auf die Entwicklung von Pflanzensamen. Berl. Klin. Wochenschr. 1912, 1665.

F. Gudzent, Zur Frage der Vergiftung mit Thorium X. Berl. Klin. Wochenschr. 1912, 933.

Domarus und Salle, Über die Wirkung von Thorium X auf die Blutgerinnung. Berl. Klin. Wochenschr. 1912, 2035.

W. Falta und L. Zehner, Über chemische Einwirkungen des Thorium X auf organische Substanzen, besonders auf die Harnsäure. Berl. Klin. Wochenschr. 1912, Nr. 52, 2444.

Kahn, Einfluß von Thorium X auf keimende Pflanzen. Münch. Med. Wochenschr. 1913, 454.