

Prüfung unterzogen. Vor einiger Zeit⁶⁾ wurde versucht, den Vorgang der Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak etwa wie folgt zu deuten: Es werden im Cellulosegesamt-molekül Restaffinitäten als Prinzip der Vereinigung von Einzelmolekülen angenommen und die Einzelmoleküle als „Cellulose“ bezeichnet. Das komplex gebundene Kupfer soll die Restaffinitäten auf sich abziehen, wodurch der Cellulosezusammenhang innerhalb des Cellulosemoleküls gelockert wird und eine komplexe Lösung der Cellulose als Cellulose-Kupferoxydammoniak erfolgt. Ähnlich könnte man auch den Vorgang der Lösung von Cellulose in konzentrierten Säuren und konzentrierten Neutralsalzlösungen auffassen, doch muß man hier noch einen Parallelvorgang annehmen, nämlich den, welcher innerhalb eines Cellulosemoleküls hydrolytische Spaltung, unter geeigneten Bedingungen bis zur Glukose bewirkt; ein Vorgang, welcher auch durch nichtlösende verdünnte Säuren und nichtlösende konzentrierte Salzlösungen, zum Beispiel durch eine Natriumchloridlösung unter geeigneten Bedingungen erzielt werden kann.⁷⁾

Auf dem Gebiete der technischen Verwertung von Cellulosepräparaten ist in jüngster Zeit die Herstellung von Faserstoffen besonders in den Vordergrund getreten. Diese Bestrebungen würden sich noch umfassender gestalten, wenn es gelänge, die mechanischen Eigenschaften, besonders die Reißfestigkeit, im nassen Zustande einigermaßen zu erhöhen. Bisher sind, wie es scheint, nur drei Möglichkeiten vorhanden, dieses Ziel zu erreichen. 1. Den Lösungsprozeß derart zu gestalten, daß hierbei das Cellulosemolekül keine oder nur eine unwesentliche Veränderung erleidet. 2. Der Zusatz von geschmeidigmachenden⁸⁾ oder wasserabstoßenden Mitteln und 3. eine geeignete Nachbehandlung. Es ist allgemein bekannt, daß Produkte, welche aus Lösungen von Cellulose und Cellulosederivaten durch Koagulation erhalten werden, geringere Reißfestigkeit, besonders im nassen Zustande, besitzen als unveränderte Cellulose. Die Verhältnisse liegen so, daß die Festigkeit der Baumwolle größer als die von Nitro- oder Acetylcellulose und diese wiederum viel größer ist als die von Glanzstoff, Viskose, denitrierter Cellulose und anderen ähnlichen Produkten. Die eben angeführten Produkte sind alle nach folgendem Prinzip hergestellt: Cellulose oder Nitro- oder Acetylcellulose wird in geeigneten Lösungsmitteln gelöst, die erhaltenen Lösungen durch Düsen gepreßt und in einem Fällbad durch Koagulation der Fäden erzeugt. Das Lösungsmittel wird dann entfernt und die entstandenen Kunstfasern getrocknet. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Herstellung von filmartigen Massen. — Im wesentlichen zerfällt also der Vorgang in drei Prozesse: 1. Das Lösen, 2. Koagulation und 3. die Entfernung des angewandten Lösungsmittels. Keineswegs aber verlaufen bei den verschiedenen oben angeführten Produkten diese drei Prozesse vollständig identisch. Löst man z. B. Cellulose in Kupferoxydammoniak und bringt diese Lösung zur Koagulation, so wird durch die üblichen Fällbäder — zumeist Säuren und Alkalien — das Lösungsmittel chemisch verändert. Die neu entstehenden Verbindungen besitzen keine Lösefähigkeit mehr für Cellulose oder Cellulosehydrat. Löst man dagegen Cellulosenitrat oder -acetat in organischen Lösungsmitteln, so kann man die erhaltenen Lösungen durch chemisch indifferente Fällbäder zur Koagulation bringen, wobei also weder eine Veränderung des Celluloseesters noch eine Veränderung des Lösemittels erfolgt. Das wasserlösliche, leicht zersetzliche Cellulosexanthogenat soll aus diesen Beobachtungen ausgeschaltet werden, da hier naturgemäß andere Verhältnisse als in den beiden erstgenannten Fällen auftreten. Die Entfernung des Lösungsmittels geschieht im ersten Falle durch Auswaschen, dagegen bei Celluloseestern durch langsames Verdunsten der flüchtigen, unveränderten organischen Flüssigkeiten. Bevor aus diesen Vorgängen und den verschiedenen Reißfestigkeitswerten eine Folgerung gezogen wird, sei ein neuerer Vorgang kurz mitgeteilt:

Jüngst haben R. O. Herzog und F. Beck⁹⁾ eine Nachprüfung einer Arbeit von P. P. von Weimarn¹⁰⁾, in welcher letzterer angibt, daß sämtliche konzentrierte Neutralsalzlösungen ein ausgesprochenes Peptisationsvermögen für Cellulose besitzen, durchgeführt. Herzog und Beck haben gefunden, daß diese Angabe nur mit Einschränkungen zu Recht besteht. Tatsächlich fanden sie Lösefähigkeit für Cellulose bei einigen Lithiumsalzen, bei Calciumrhodanid, -jodid und Bromid, ferner bei Natriumjodid und Kaliumquecksilberjodid. Löst man z. B. Cellulose in einer konzentrierten Calciumrhodanidlösung bei Temperaturen von 120°, so erstarrt diese Lösung bereits bei gewöhnlicher Temperatur zu einer festen Gallerte. Geschieht letzteres auf einer ebenen Fläche und wird das Lösungsmittel — Calciumrhodanid — mit destilliertem Wasser vollständig ausgewaschen, so erhält man eine milchigweiße Masse, welche durch geeignetes Trocknen feste, filmartige Endprodukte liefert.¹¹⁾

Der Lösungsvorgang geschieht in diesem Falle durch ein vollständig neutrales Lösungsmittel, und es war anzunehmen, daß bei dem geringen Abbau, welcher experimentell festgestellt wurde, die Endprodukte einigermaßen gute Reißfestigkeit auch im nassen Zu-

stande besitzen werden. Diese Annahme hatte sich aber nicht bestätigt. Im allgemeinen waren die Festigkeitswerte noch weit geringer, als die von Viskose und Kupferoxydammoniakcellulose. Überraschend waren Beobachtungen, welche an Filmstreifen des oben beschriebenen Materials durch nachfolgende einfache Behandlung gemacht wurden. Bringt man nämlich solche Streifen wiederum in eine konzentrierte Calciumrhodanidlösung (spez. G. = 1,36), so findet nach 24 stündiger Einwirkungs-dauer bei gewöhnlicher Temperatur und nach erfolgtem Auswaschen und Trocknen eine Erhöhung der Reißfestigkeit im trockenen und nassen Zustande um etwa 50% statt. Von geeigneten und noch näher zu untersuchenden Variationen sei nur diejenige hier erwähnt, welche durch andauerndes Spannen der Streifen während des ganzen Nachbehandlungsprozesses noch höhere Reißfestigkeitswerte ergab. Eine zweite Beobachtung wirkte ebenso überraschend. Cellulosecalciumrhodanidlösung wurde wiederum auf einer ebenen Fläche durch Erkalten in eine gleichmäßige Gallerte übergeführt, dann in zwei Teile geteilt, der eine mit destilliertem Wasser vollständig, der andere nur unvollständig, aber weitgehend von Calciumrhodanid befreit. Dann wurden beide Teile unter gleichen Bedingungen gespannt und getrocknet. Nach einigen Tagen angestellte Reißversuche ergaben erheblich höhere Werte für die unvollständig ausgewaschenen Streifen gegenüber vollständig ausgewaschenen. Das überschüssige Lösungsmittel hat also infolge einer Nachwirkung ähnliche Resultate ergeben, wie die zuerst geschilderte Nachbehandlung.

Greifen wir auf den eingangs erwähnten allgemeinen Herstellungsprozeß von Celluloseprodukten zurück, so sehen wir, daß in dem jetzt beschriebenen Vorgange eine gewisse Ähnlichkeit mit dem für Cellulosederivate vorhanden ist. In beiden Fällen kann weder das Cellulosemolekül noch das Lösungsmittel bei der Koagulation chemisch verändert werden. Nun ist bekannt, daß in Celluloseestern noch zum geringen Teil das angewandte Lösungsmittel zurückgehalten wird. Somit wäre leicht eine Analogie zu dem oben geschilderten Prozesse, nämlich in der Nachwirkung von unvollständig entferntem Lösungsmittel anzunehmen. Diesbezügliche Versuche sollen noch durchgeführt werden.

In den vorgenannten Beobachtungen und Versuchen sollte ein neuer Weg gezeigt werden, durch welchen die Reißfestigkeit von Celluloseprodukten erhöht werden kann. Ob eine derartige Nachbehandlung auch auf Viskose und Kupferoxydammoniakcellulose übertragbar sein wird, werden spätere Versuche ergeben. Ebenso wird auch die Wirkung anderer Salzlösungen untersucht werden.

Dahlem, den 25. Februar 1921.

[A. 36.]

Über das Verhalten von explosiblen Gasgemischen bei niederen Drucken.

Von Geh. Bergrat Prof. Dr. A. STAVENHAGEN und Dipl.-Ing. E. SCHUCHARD.

(Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Abteilung für Bergbau der Technischen Hochschule zu Berlin.)

II. Mitteilung (vgl. Ang. Chem. 33, I. 286 [1920]).

(Eingeg. 3. 3. 1921.)

Im weiteren Verlaufe der Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Größe des kritischen Zündungsdruckes von dem Lumen des verwendeten Rohres abhängig ist; er sinkt mit dem zunehmenden Durchmesser des Versuchsrohres, was durch Versuche in vier verschiedenen weiten Glasrohren festgestellt wurde. Der in der ersten Mitteilung beschriebene Apparat ist so abgeändert worden, daß der obere Teil des U-förmigen Rohres, das die Funkenstrecke enthält, durch Glasschliff und Quecksilberdichtung abnehmbar gemacht wurde, so daß Rohre von verschiedener Weite verwendet werden können. Zur Anwendung gelangten:

- | | | | |
|----|----------------|-------|-------|
| A. | Rohre von etwa | 8 mm | Weite |
| B. | " | 12 mm | " |
| C. | " | 25 mm | " |
| D. | " | 12 mm | " |

die an der Stelle, wo die Funkenstrecke eingeschmolzen ist, zu einer Kugel von etwa 35 mm Durchmesser erweitert sind.

Für den kritischen Zündungsdruck von Knallgas wurden folgende Zahlen festgestellt:

- | | | |
|------------|-------|------------------|
| in Rohr A: | 50 mm | Quecksilbersäule |
| " | B: | 40 mm |
| " | C: | 15 mm |
| " | D: | 30 mm |

Je weiter das Rohr, desto größer muß das Vakuum sein, ein Verhalten, das auf die abkühlende Wirkung der Glaswandungen mit zunehmendem Kaliber zurückzuführen ist. Die bei Explosionen erzeugte Wärme ist von wesentlichem Einfluß auf die Ausdehnung der Explosion und auf die Schnelligkeit ihrer Ausbreitung.

Auffallend ist es, daß bei Rohr D trotz verringerter Abkühlung durch die angebrachte Kugel der Zündungsdruck doch doppelt so hoch liegt als bei Rohr C. Welche Ursachen dieses auffällige Verhalten hat, soll noch festgestellt werden.

⁶⁾ Heß, Helv. chem. A. III, 866 1921.

⁷⁾ Beck, Dis. d. techn. Hochsch. Prag 1920 (unveröff.).

⁸⁾ R. O. Herzog, H. Hildesheimer u. F. Medikus, Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 56, 57 1921.

⁹⁾ R. O. Herzog u. Beck, Ztschr. f. physiol. Ch. 111, S. 287, 1920.

¹⁰⁾ P. P. v. Weimarn, Kol. Ztschr. B. 11, S. 41, 1912.

¹¹⁾ P. P. v. Weimarn, D. R. P. Nr. 275882, K. 296. Siehe auch Kunststoffe 1920, Heft 8, S. 90.

Die Vereinigungsdrucke von Knallgas.

Wird der Druck unter den Zündungsdruck erniedrigt und wirkt der Induktionsfunken längere Zeit auf das expandierte Knallgasgemisch ein, so vereinigen sich Wasserstoff und Sauerstoff langsam und ohne

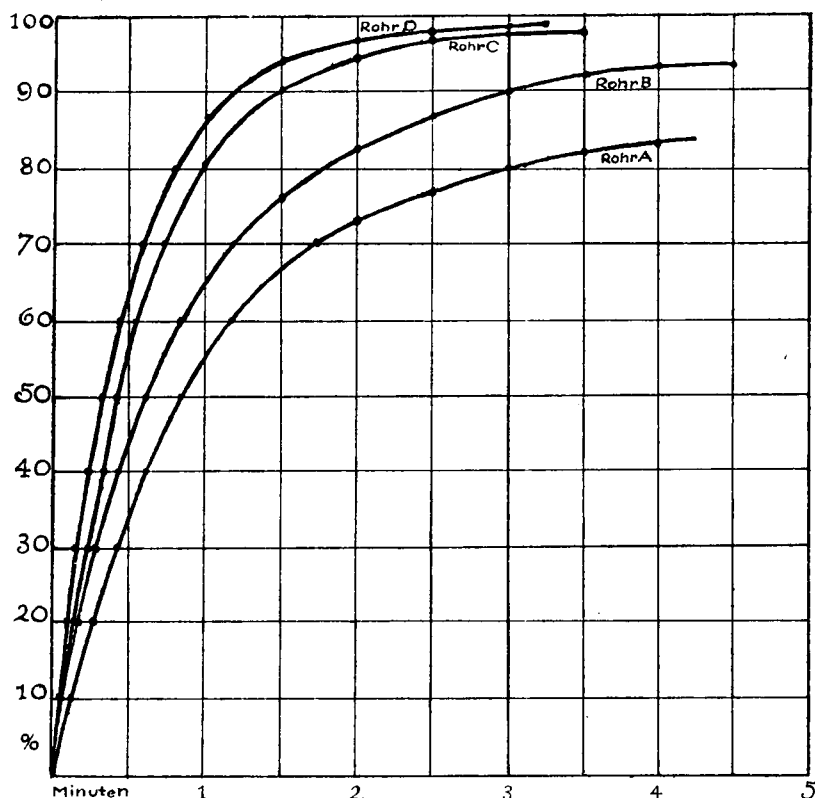


Fig. 1.

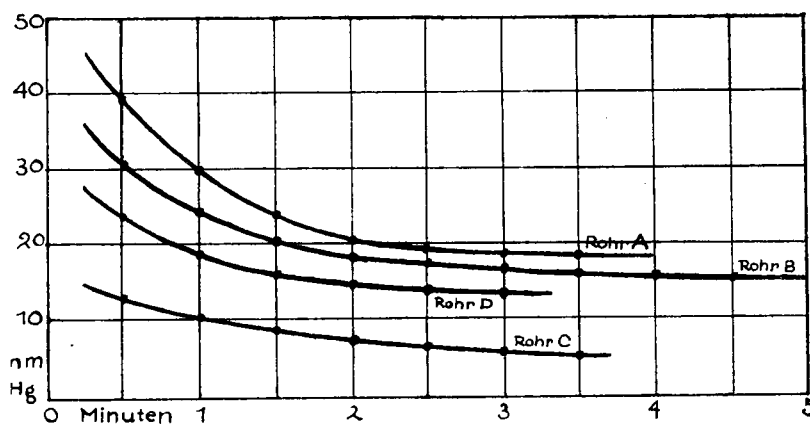


Fig. 2.

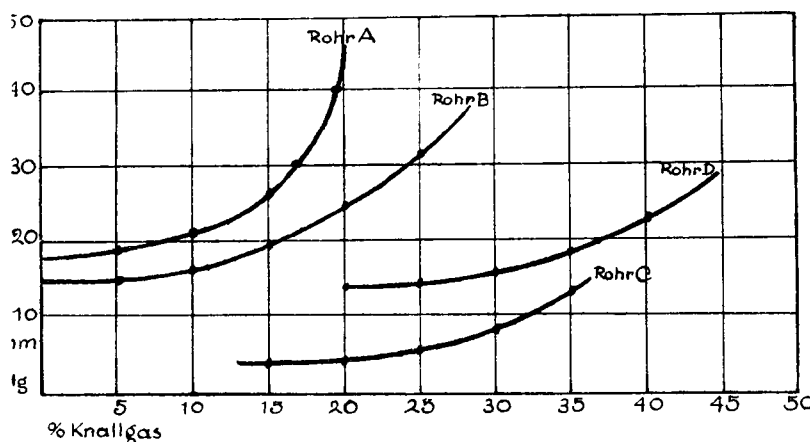


Fig. 3.

Lichterscheinung. Die Ergebnisse der in dieser Richtung gemachten Untersuchungen sind in den folgenden Kurvenbildern zusammengestellt. Nach Einwirkung des Induktionsfunken von 15 Sekunden Dauer wurde jedesmal der vorhandene Druck und das verschwundene Volumen des Gasgemisches ermittelt.

Fig. 1 zeigt die graphische Darstellung der vereinigten Volumprozent Knallgas in den vier Röhren bei steigender Versuchsdauer. Fig. 2 veranschaulicht den Druckverlauf in den vier Röhren bei gleicher Versuchsdauer wie in Fig. 1.

Aus den vorstehenden Versuchsreihen geht hervor, daß mit sinkendem Druck die Menge des in der Zeiteinheit sich vereinigenden Knallgases stetig sinkt.

In Fig. 3 sind die in 15 Sekunden sich vereinigenden Mengen Knallgas bei verschiedenen Drucken graphisch dargestellt.

Dabei ergab sich, daß in

Rohr A	bei 17 mm Hg-Druck
" B	" 14 mm "
" C	" 3 mm "
" D	" 13 mm "

bei 15 Sekunden dauernder Einwirkung des Induktionsfunken eine Vereinigung von Knallgas nicht mehr stattfindet. [A. 29.]

Zuschriften an die Schriftleitung.

In der Zeitschrift für angewandte Chemie 33, 286 (1920) publizieren Stavenhagen und Schuchard Versuche über das Verhalten von explosiblen Gasgemischen bei niederen Drucken. Da sie in dieser Arbeit von früheren Untersuchungen auf diesem Gebiete nur die von Mason & Wheeler zitieren, so möchte Verfasser sich gestatten, darauf hinzuweisen, daß auch er in Gemeinschaft mit Franz Fischer Studien ähnlicher Art publiziert hat.¹⁾ Es handelte sich damals um die direkte Synthese von Wasserstoffperoxyd aus den Elementen und es mußte unter Bedingungen gearbeitet werden, bei denen Knallgas unexplosiv war. Es sei erwähnt, daß als Grenze für die Explosibilität ein Druck von 146 mm Quecksilber gefunden wurde, wobei der Partialdruck des Wasserdampfes im Knallgas 3,5 mm betrug. Wenn Stavenhagen und Schuchard die Explosionsgrenze des Knallgases bei anderen und zwar niederen Drucken finden, so darf die Erklärung dafür wohl darin gefunden werden, daß sie trockneres Knallgas angewendet haben; denn es ist ja eine bekannte Erfahrung, daß absolut trocknes Knallgas fast unexplosiv ist. Dr. Paul Max Wolf, Berlin-Halensee.

Erwiderung:

Wir haben die Arbeit von Franz Fischer und Max Wolf, Berichte 44, 2956 und Zeitschrift für Elektrochemie 20, 204 nicht erwähnt, weil wir der Ansicht sind, daß diese Versuche ganz andere Ziele verfolgen und deswegen unter abweichenden Versuchsbedingungen ausgeführt wurden. Herr Dr. Wolf glaubt die von uns gefundenen abweichenden Zündungsdrucke damit zu erklären, daß wir trockenes Knallgas anwandten. Das ist nicht zutreffend, sondern der Zündungsdruck hängt, wie schon in unserer vorigen Veröffentlichung auseinandergesetzt wurde, von äußeren Verhältnissen, z. B. vom Kaliber des Rohrs, von der Intensität der elektrischen Entladung und anderen Umständen ab. Wir haben auch bei unseren Versuchen nicht feststellen können, daß absolut trockenes Knallgas unexplosiv ist.

gez.: Stavenhagen, Schuchard.

Beiträge zur Wasseranalyse VI.¹⁾

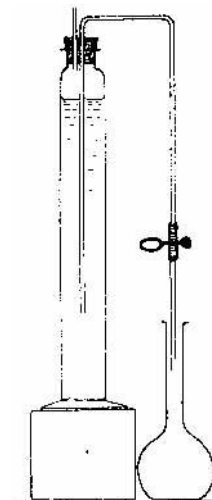
Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Fig. 24/2. 1921.)

XX. — Das bekannte Verfahren der Härtebestimmung nach V. Wartha²⁾ kann dadurch vereinfacht werden, daß man das Füllen kalt vornimmt und in einem Anteil der durch Absetzen klar gewordenen Flüssigkeit das Zurückmessen vornimmt. — Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich wie folgt:

Von dem Untersuchungswasser werden 100 ccm mit zwei Tropfen Methylorangefärbung (1:1000) versetzt und die „Alkalinität“ mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure genau bestimmt. Die Flüssigkeit wird in einen Meßzylinder von 200 ccm gegossen, 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natriumhydroxyd-Natriumcarbonatlösung hinzugefügt und mit dem Spülwasser auf 200 ccm ergänzt. Es wird durchgeschüttelt und der Meßzylinder bis zum anderen Tage bei Zimmerwärmegrad stehen gelassen, endlich mit einer engen Heberöhre (s. Zeichnung) 100 ccm der kristallklar gewordenen Flüssigkeit abgelassen, noch ein Tropfen Methylorangefärbung hinzugegeben und das Zurückmessen mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure ausgeführt.

Die Stärke der Lauge bestimmt man unter denselben Verhältnissen, indem man 100 ccm dest. Wasser abmißt, zwei Tropfen Methylorangefärbung, dann soviel $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure (etwa 0,1 ccm) hinzufügt, bis die Übergangsfarbe ein-



¹⁾ B. B. 44, 2956 [1911]. Zeitschr. f. Elektrochemie 20, 204 [1914].

²⁾ Vgl. Angew. Chem. 28, I, 22 [1915]; 29, I, 44 u. 218 [1916]; 30, I, 113 [1917]; 33, I, 311 [1920].

³⁾ J. Pfeifer, Kritische Studien über Untersuchung und Reinigung des Kesselspeisewassers. Angew. Chem. 15, 198 [1902].