

Arbeitet man ferner im kontinuierlichen Betrieb, so werden die 7,6% unzersetztes Paraffin, die sich im Kesselrückstand befinden, noch zersetzt und ergeben etwa folgende Ausbeute:

1. Leichtbenzin bis 150° siedend . . . . .	= 1,07%
2. Schwerbenzin von 150—210° siedend . . . . .	= 1,02%
3. Petroleum von 210—300° siedend . . . . .	= 1,61%
4. Gasöl über 300° . . . . .	= 1,08%
5. Rückstand: paraffinhaltiges Spindelöl . . . . .	= 1,15%
6. Abgase und Verluste . . . . .	= 1,07%
	Sa. 7,60%

Arbeitet man also im kontinuierlichen Betrieb und führt man die über 300° siedenden Anteile des Destillates der Spaltung wieder zu, so kommt man bei der Spaltung von Paraffin mittels aktiver Kohle etwa zu folgender Gesamtausbeute, bezogen aufs Ausgangsmaterial:

1. Leichtbenzin bis 150° siedend . . . . .	= 26,79%
2. Schwerbenzin von 150—210° siedend . . . . .	= 16,32%
3. Petroleum von 210—300° siedend . . . . .	= 25,82%
4. Gasöl über 300° siedend . . . . .	= 3,10%
5. Rückstand: paraffinhaltiges Spindelöl . . . . .	= 10,79%
6. Abgase und Verluste . . . . .	= 17,18%
	Sa. = 100,00%

Wir erhalten also eine ganz gute Ausbeute an niedrig siedenden Anteilen und der besondere V or z u g des Spaltverfahrens ist, daß es bereits bei gewöhnlichem und bei niedrigem Atmosphärendruck arbeitet, so daß keine komplizierten und kostspieligen Hochdruckapparaturen erforderlich sind. — Das Verfahren läßt sich natürlich auch für andere organische Stoffe, insbesondere Mineralöle, hochsiedende Mineralölrückstände, Erdwachse, Teere usw. erfolgreich verwenden.

Die Spalttemperatur liegt etwa zwischen 300 und 450°, die Hauptspalttemperatur zwischen 350 und 400°, so daß man also Stoffe, die in diesem Intervall oder höher sieden, ohne weiteres zersetzen kann. Der Vorgang selber, der unter Wärmezufuhr verläuft, ist eine relativ langsame Zersetzung, die durch die aktive Kohle begünstigt wird.

Will man nun Stoffe, die unterhalb der Spalttemperatur, also unterhalb von 300° sieden, zersetzen, so gelingt dies im allgemeinen bei gewöhnlichem Atmosphärendruck nicht, sondern die Stoffe gehen meist wenig oder unzersetzt über. Es ist ja bekannt, daß beim Sieden von hochmolekularen organischen Verbindungen, die über 300° sieden, meist eine geringe Zersetzung eintritt. Niedrigmolekulare Stoffe, die unter 300° sieden, zerersetzen sich im allgemeinen beim Sieden nicht oder nur in geringem Maße. Man kann also daran denken, derartige unter 300° siedende Stoffe dem Spaltverfahren mittels „aktiver“ Kohle unter Druck zu unterwerfen, da durch die Erhöhung des Druckes die Siedetemperatur steigt. Und zwar muß der Druck soweit gesteigert werden, bis die Siedetemperatur die Spalttemperatur erreicht hat. Dazu sind etwa Drucke von 10—25 Atm. erforderlich.

[A. 217.]

## Über einige Beobachtungen betreffend die Festigkeit und Bruchdehnung von Kunstseide.

Von P. KRAIS.

Mitteilung aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie Dresden.

(Eingeg. 1. Sept. 1925.)

Die weitere Ausbildung der Arbeitsweise mit dem von mir angegebenen Apparat zur Bestimmung der Reißfestigkeit und Bruchdehnung von Einzelfasern, der von der Firma Hugo K eyl in Dresden gebaut wird, hat dazu

geführt, daß diese Bestimmungen jetzt mit großer Sicherheit, Genauigkeit und Gleichmäßigkeit ausgeführt werden können. Dies ganz besonders, wenn lange Fasern zur Prüfung kommen, wie Seide, Kunstseide und auch Wolle, weil dann an einer Faser eine größere Anzahl von Prüfungen bei 1 cm freier Einspannlänge möglich sind.

Es schien wünschenswert, die Verhältnisse bei der Kunstseide näher zu untersuchen. Als Versuchsmaterial diente eine besonders gute Viscoseseide von hoher Elastizität und Festigkeit. Zunächst wurde geprüft, wie sich diese Eigenschaften bei verschiedener Luftfeuchtigkeit verhalten. Hierbei wurden folgende Mittelzahlen gefunden:

	Reißfestigkeit in g	Bruchdehnung in %
Rel. Luftfeuchtigkeit 52% bei 22° . . . . .	11,5	31,7
Rel. Luftfeuchtigkeit 86% bei 17° . . . . .	8,7	41,7

Die Festigkeit hat also im feuchten Raum um 25% ab-, die Dehnung um 30% zugenommen. Es wurden hier im ganzen vier Fasern untersucht, jede an drei Stellen im trockenen und an drei Stellen im feuchten Raum. Die höchste Festigkeit im trockenen Raum lag bei 12,3, die niedrigste bei 10,0. Die Abweichungen erklären sich aus der etwas verschiedenen Dicke der im Mittel 7,2 Deniers starken Fasern; die mikroskopisch gemessenen Durchmesser schwankten zwischen 28,8 und 48  $\mu$  und betrugen im Mittel 35  $\mu$ . Diese Messungen können aber natürlich bei der eigenartigen Querschnittsform der Viscoseseide nur als ganz allgemeine Anhaltspunkte gelten.

Die weitere Untersuchung galt der Naßfestigkeit. Hier wurden immer fünf Abschnitte an einer Faser gemessen, und zwar drei trocken, zwei naß. Die Naßversuche wurden so ange stellt, daß die Faser während des Versuchs unter Wasser war, dem als Netzmittel etwas Nekal B. A. S. F. zugesetzt war. Die Temperatur des Wassers war 22°.

	Reißfestigkeit in g	Bruchdehnung in %
Trocken (Rel. Luftf. 55% bei 26°) . . . . .	11,4	32,2
Naß (Rel. Luftf. 55% bei 26°) . . . . .	6,7	41,7

Hier hat also der Festigkeitsverlust 41,3%, die Dehnungszunahme 20% betragen, und man sieht, daß die Unterschiede zwischen sehr feuchter Luft und Wasser nicht sehr groß sind. Zum Vergleich wurde auch noch das Garn selbst geprüft. Es ist 195 Deniers stark und besteht aus 27 Einzelfasern zu 7,2 Deniers. Bei 10 cm freier Einspannlänge und 2 g Aufgangsbelastung ergab sich als Mittel aus je 20 Versuchen:

	Reißfestigkeit in g	Bruchdehnung in %
Trocken (Rel. Luftf. 55% bei 26°) . . . . .	284	23,6
Naß (Rel. Luftf. 55% bei 26°) . . . . .	122	23,0

Hier ist also ein Festigkeitsverlust von 57% eingetreten, während die Dehnung sich kaum verändert hat und man sieht daraus, daß das Garn sich weniger günstig verhält, als die Einzelfaser.

[A. 191.]

## Über das Auftreten von Stickoxyd, Kohlenoxyd und Blausäure im Zersetzungsräuch von Triolin.

Von ERNST WILKE-DÖRFURT, A. SIMON und E. GÜHRING. Mitteilung aus dem Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen

Hochschule Stuttgart.

(Eingeg. 17. Okt. 1925.)

Im Rahmen einer größeren Untersuchung, deren Gegenstand ein Vergleich der beiden Werkstoffe Lino-

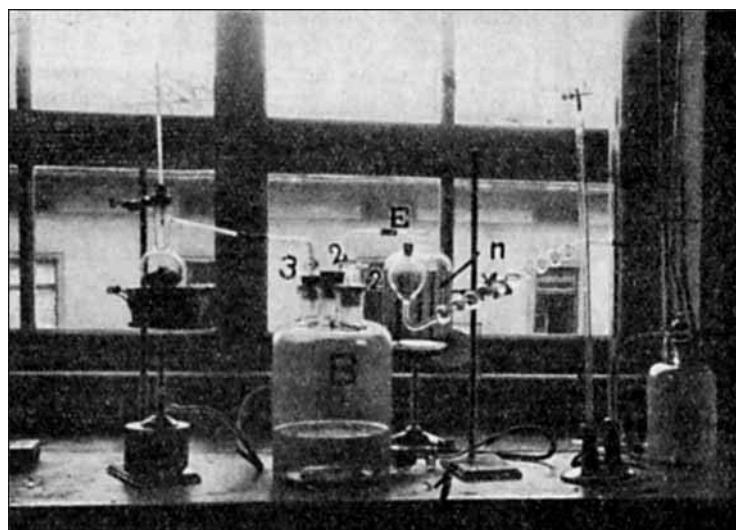
leum und Triolin hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften und ihrer technischen Wertbarkeit war, sind wir beim Studium der Verbrennlichkeit beider Stoffe auf die Beobachtung gestoßen, daß der beim Verbrennen von Triolin entstehende Qualm außerordentlich gesundheitsschädliche Wirkungen hatte.

Bei der in neuerer Zeit häufigen Verwendung des Triolins als Baustoff (Fußboden- und Wandbelag) schien es uns geboten, dieser Beobachtung nachzugehen. Wir haben den Rauch verbrennenden Triolins qualitativ und quantitativ auf schädliche Bestandteile hin untersucht, und die Hauptursache seiner auffällig starken Gifigkeit im Vorhandensein von Kohlenoxyd, Stickoxyd und von Blausäure gefunden.

Festgestellt wurde die Gifigkeit des Rauchs am Tiersuch mit lebenden Mäusen, der auch schon deutliche Hinweise auf die vorhandenen Giftstoffe gab.

Besondere Versuche hatten gezeigt, daß hinsichtlich ihrer Gifigkeit der Verbrennungsrauch und der bei der Zersetzung des Triolins entstehende Qualm sich gleich verhalten. Diese Zersetzung tritt übrigens bereits bei Temperaturen von 115—125° unter enormer Qualmentwicklung ein. Die Wirkung des Rauchs auf lebende Mäuse wurde mit einer Apparatur von folgender Art studiert.

In einen oben offenen Destillierkolben gab man 30 g in kleine Stücke zerschnittenes Triolin (von Jutegewebe befreit). Der Kolben tauchte in ein Ölbad



ein, das von außen mit Brenner geheizt wurde. Durch den Kolbenhals führte man ein Thermometer bis in die Mitte der Triolinschnitzel. Nun wurde der Kolben solange erhitzt, bis die Rauchentwicklung beim Triolin einsetzte. Der Kolben stand mit einem Liebighüler zur Kondensation der bei der Zersetzung entstehenden Teerprodukte in Verbindung, die sich in der Vorlage sammelten, während der eigentliche Rauch durch eine Wasserstrahlpumpe in den doppelt tubulierten Ballon eingesaugt wurde, in welchem sich auch die Versuchsmäuse befanden.

Mit der Pumpe wurde also durch den Kolbenhals während des ganzen Versuches Luft angesaugt, die sich mit dem Zersetzungsräuch des Triolins mischte. Die bei diesem Versuch gemachten Beobachtungen sind nun folgende:

Die Triolinschnitzel zersetzen sich bei rund 115°. Ist die Zersetzung einmal eingeleitet, so geht sie ohne äußere Wärmezufuhr schnell weiter und ist nach zwei Minuten beendet. Der dabei entstehende Rauch hatte eine Temperatur von 230° und schied im Kühler ein gelb-

braunes, teiges Produkt ab, das sich in der Vorlage sammelte. Beim Eintreten der restlichen Zersetzungsgase in den Ballon färbten sich erstere braun, was auf die Verbindung von Stickoxyd mit Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd zurückzuführen ist und durch die  $\text{Fe SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ -Reaktion bewiesen werden konnte. Die in dem Ballon befindliche Maus lief 2—3 Sekunden hin und her, dann machte sie eine Bewegung, als wenn sie hustete, sich verschluckte und nun würgte und nach Atem rang.

Im Verlauf von insgesamt vielleicht 8 Sekunden fiel sie langsam auf die Seite; nach zehn Sekunden setzten dann den ganzen Körper durchziehende krampfartige Zuckungen ein und nach spätestens 15 Sekunden streckte sich das Tier ganz und war verendet. Der weiße Pelz hatte sich dabei ganz gelb gefärbt (vom Stickstoffdioxyd).

Wenn also Stickoxide zweifellos hier eine große Rolle spielen, so gab die genaue Betrachtung der verendeten Tiere noch Hinweise für die Gegenwart anderer Gase im Triolinqualm. Es zeigte sich nämlich, daß die Tiere alle eine starke Schaumbildung vor dem Maule hatten, so wie man sie bei Blausäurevergiftungen antrifft. Die krampfartigen Zuckungen der Mäuse anderseits führten im Verein mit der Überlegung, daß bei der Verbrennung von Stoffen, die Holz oder Sägemehl oder ähnliche Substanzen enthalten, Kohlenoxyd entsteht, zu dem Schluß, daß die Zersetzungsdämpfe auch Kohlenoxyd enthalten müßten.

Es wurden deshalb die verendeten Tiere seziert, und ihr Blut nach der bekannten Vogelschen<sup>1)</sup> Spektralprobe untersucht. Dabei ergab sich, daß das Oxyhämoglobin im Blute der Mäuse zum Teil in Kohlenoxydhämoglobin umgewandelt war, also in den Gasen Kohlenoxyd vorhanden gewesen sein mußte, denn die beiden zwischen der D- und E-Linie auftretenden Absorptionsbänder des Blutspektrums blieben auch nach Zusatz von frisch bereitetem, starken Schwefelammonium scharf abgegrenzt bestehen.

Wie schon oben bemerkt, erregte die Schaumbildung vor dem Maul der verendeten Tiere den Verdacht, daß in den Zersetzungsgasen des Triolins auch Blausäure enthalten sei. In der Verfolgung des Hinweises auf Blausäure bediente man sich einer, der im Tiersuch beschriebenen sehr ähnlichen Apparatur.

Der Destillationskolben wurde bei dieser Versuchsreihe mit einem eine Durchbohrung für das Thermometer enthaltenden Gummistopfen luftdicht verschlossen, nachdem zerkleinertes Triolin (dessen Jutegewebe entfernt wurde) hineingebracht worden war. Eine mit Glashahn abschließbare und mit konz. Schwefelsäure beschickte Waschflasche war vor den Destillationskolben geschaltet, die den Zweck hatte, mit einem trockenen Luftstrom die Zersetzungsgase übersaugen zu können. Der Kolben stand direkt mit einem oben und unten tubulierten Ballon in Verbindung, in dem sich der Teer kondensierte und sammelte. Die Gase verließen durch den oberen Tubus den Ballon und passierten dann ein mit Silbernitratlösung beschicktes Zehnkugelrohr, um dann in die Wasserstrahlpumpe abgesaugt zu werden. Zu Beginn des Versuches herrschte in allen Teilen der Apparatur Hochvakuum. Die sich bei der Zersetzung entwickelnden Gase wurden später mittels Wasserstrahlpumpe langsam durch die ganze Apparatur gesaugt. Die zur Zersetzung nötige Wärmezufuhr geschah wieder durch Ölbad und Brenner.

<sup>1)</sup> Vogel, Über Kohlenoxyd-Nachweis. C. 1876, 456; B. 9, 587; B. 10, 792; B. 11, 235. Treadwell, 2. Aufl. S. 511 ff.

Sofort nach Eintritt der Zersetzungsgase in das Zehnkugelrohr entstand ein weißer Niederschlag, der sich bei weiterem Durchleiten als voluminöse, käsige Fällung absetzte. Wenn es sich, wie vermutet, bei diesem Niederschlag um Silbercyanid handelte (aus der vorgelegten Silbernitratlösung und der im Rauch befindlichen Blausäure entstanden), so mußte der Niederschlag im Überschuß von Cyankalium löslich sein, was auch tatsächlich der Fall war. Weiterhin mußte dieser Niederschlag mit Natronlauge und sehr wenig Ferrosulfatlösung versetzt und gekocht, dann mit Schwefelsäure schwach angesäuert Ferrocyanatrium bilden und auf Zusatz von Ferrisalz blau werden. Auch diese Berlinerblau-Probe verlief eindeutig positiv. Demnach ist auch Blausäure im Triolinqualm vorhanden.

Es wurden nun noch einige Versuche zur quantitativen Bestimmung der qualitativ nachgewiesenen giftigen Stoffe angestellt.

### 1. Blausäure.

Bei einer Einwage von 100 g Triolin (blau, Dicke 2,2 mm) erhielt man folgende Ergebnisse:

	Silbercyanid in g	daraus berechnet Blausäure in g	Blausäure auf 1 qm berechnet in g
1. Versuch . .	1,6103	0,3250	9,7
2. Versuch . .	1,5927	0,3214	9,6
3. Versuch			
Triolin grün	1,3871	0,2781	8,3
4. Versuch . .	30 g Einwage lieierten	0,0316 (titriert)	8,1

Das heißt also, daß 1 qm des blauen Triolins 9,7 bzw. 9,6 g Blausäure und 1 qm des grünen Triolins 8,3 bzw. 8,1 g Blausäure bei der Zersetzung bilden. (Der höhere Blausäuregehalt beim blauen Triolin ist darauf zurückzuführen, daß das zur Färbung verwandte Berlinerblau beim Erhitzen auch Blausäure abspaltet.)

Bei einem derart hohen Blausäuregehalt ist der so schnell eintretende Tod der Versuchstiere nicht weiter verwunderlich. Da man Zweifel hatte, daß derartig große Mengen Blausäure bei Zersetzung des Triolins direkt aus dem Zerfall entstehen könnten und der Gedanke nahe lag, daß das primär entstehende Stickoxyd vielleicht mit der sich abscheidenden Kohle in Gegenwart von Feuchtigkeit erst durch sekundäre Reaktion die Blausäure bildete, wurde folgender Versuch ausgeführt:

In einem luftdicht verschlossenen Destillierkolben wurde aus Kupfer und Salpetersäure Stickoxyd entwickelt. Dieses Stickoxyd passierte zwei Waschflaschen mit Wasser und trat nun mit Feuchtigkeit beladen in ein Porzellanrohr ein, welches mit kleinstückiger Holzkohle gefüllt war, um dann ein mit angesäuertem Silbernitratlösung beschicktes Zehnkugelrohr zu durchperlen. Der mit Holzkohle beschickte Teil des Rohres lag dabei in einem elektrischen Röhrenofen. Die Temperatur wurde durch Thermoelement im Innern des Rohres gemessen. Bei 320° trat dann in der vorgesetzten Silbernitratlösung ein weißer Niederschlag auf, der sich bei höherer Temperatur verstärkte und als Silbercyanid identifiziert werden konnte. Oberhalb 400° blieb bei einem zweiten Versuch diese Reaktion aus. Es ist also durch diesen Versuch wahrscheinlich gemacht, daß auch beim Triolin ein Teil der Blausäure durch sekundäre Reaktion von Stickoxyd auf Kohle entstanden ist.

### 2. Kohlenoxyd und Stickoxyd.

Zur Untersuchung des Rauchs wurde die in der Figur dargestellte Apparatur verwandt. Der 300 ccm fassende, mit 100 g Triolin (blau) beschickte, luftdicht verschlossene Destillierkolben stand mit einem Ballon B und

dieser wiederum mit einer durch Hahn 1 verschließbaren Niveaumühle in Verbindung, die mit Paraffinöl beschickt war. Durch einen zweiten Tubus führte ein durch Hahn 2 verschließbares Glasrohr zum Evakuieren und Entnehmen von Gas. Die Apparatur war zu Beginn des Versuches in allen Teilen bis 0,1 mm evakuiert, die Niveaumühle abgeschlossen. Die Zersetzungsgase traten bei der darauffolgenden Erhitzung in den Ballon B von 12 Liter Fassungsvermögen. Nach Übertritt der Gase wurde der Ballon durch Hahn 3 abgeschlossen. Beim Öffnen von Hahn 1 wurde Paraffinöl bis zum Druckausgleich eingesaugt. Das sich nun unter Atmosphärendruck (das Niveau der beiden Flaschen war ausgeglichen) befindliche Gas nahm nach dem Abkühlen noch einen Raum von etwa 9 Liter ein. Bei E wurde nun ein mit saurer Silbernitratlösung beschicktes Zehnkugelrohr zur Fällung der Blausäure vorgesetzt. Nachdem man etwa 10 Minuten lang (durch Heben der Niveaumühle) Gas durchgedrückt hatte, also sicher war, sämtliche Luft aus dem Zehnkugelrohr entfernt zu haben, entnahm man 100 ccm des blausäurefreien Gases in eine Hempelbürette (Sperrflüssigkeit Quecksilber).

Die Analyse dieser Gasmenge ergab

CO <sub>2</sub> 33,0%	CO 32,2%	NO 26,7%	N <sub>2</sub> (als Rest) 8,1%
--------------------------	-------------	-------------	-----------------------------------

Das Kohlendioxyd wurde mit Kalilauge, das Kohlenoxyd mit ammoniakalischer Kupferchloridlösung und das Stickoxyd mit Ferrosulfat absorbiert.

Der auffallend niedrige Zersetzungspunkt des Triolins legte es nahe, zu untersuchen, ob nicht schon bei Zimmertemperatur, wenn vielleicht auch langsame Zersetzung des Stoffes unter Auftreten giftiger Gase beobachtet werden kann. Dahingehende Versuche ergaben, daß bereits bei 20° Triolin an strömende Luft Stickoxyde abgibt, denn nach 24 stündigem Vorbeileiten von Luft an Triolin hatte letztere in vorgelegtes Wasser etwa 10 mg N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Liter überführt (bei 30° etwa 100 mg im Liter).

### Zusammenfassung.

1. Es wurde gefunden, daß das als Fußbodenbelag neuerdings verwendete Triolin beim Verbrennen bzw. bei seiner schon bei 125° eintretenden Zersetzung einen durch das Vorhandensein von Stickoxyd, Kohlenoxyd und Blausäure äußerst giftigen Rauch entwickelt.
2. Die Mengen an Stickoxyd, Kohlenoxyd und Blausäure im Zersetzungsräuch wurden quantitativ als verhältnismäßig sehr groß gefunden.
3. Triolin gibt bereits bei Zimmertemperatur an strömende Luft Stickoxyde ab. [A. 209.]

### Bicarbonat und Trockenlöscher.

Von Dr. BIESALSKI, Privatdozent an der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 7. Nov. 1925.)

In einigen Bemerkungen über den Feuerlöscherartikel von K. Haerting stellt Herr Dr. C. Gentsch in Nr. 43 dieser Zeitschrift den Satz auf, daß „nachfolgende, vor etwa vier Jahren ausgeführte Versuche (siehe den darauffolgenden Text) dargetan haben, daß das wirkende Agens der Trockenlöscher keineswegs die sich aus dem Bicarbonat entwickelnde Kohlensäure ist“. Diese Verallgemeinerung trifft nicht zu; sie bedeutete außerdem eine Einstellung der in dem Artikel angezogenen Kreise, die zumindest eine recht unklare wäre. Es bestehen im Gegenteil sehr klare Ansichten auf Grund praktischer Versuche hierfür. So hat z. B. ein Fachmann der Praxis, Herr Branddirektor Barth, in umfangreichen, systematischen Versuchen nachgewiesen und an Hand eines