

Versuch 7. Temperatur: -25° .

35—70°: Vorlauf	(haupts. 52°) =	0,8%
82—86°: Äthylenchlorid	(" 84°) =	93,3%
110—120°: Trichloräthan	(" 114°) =	2,2%
130—150°: Tetrachloräthan	(" 146°) =	0,7%
150—200°:	=	1,8%
Rückstand:	=	1,1%

Versuch 8. Temperatur: 0° .

35—80°: Vorlauf	=	1%
83—86°: Äthylenchlorid	(haupts. 84°) =	69%
110—116°: Trichloräthan	(" 114°) =	17%
116—142°: Tri- + Tetrachloräthan	=	6%
142—150°: Tetrachloräthan	=	3%
150—210°:	=	3%
Rückstand:	=	1%

Versuch 9. Temperatur: $+20^{\circ}$.

35—82°: Vorlauf	=	0,6%
82—86°: Äthylenchlorid	=	28,1%
112—116°: Trichloräthan	=	50,8%
116—142°: Tri- + Tetrachloräthan	=	3,3%
142—150°: Tetrachloräthan	=	4,4%
150—210°:	=	5,1%
Rückstand:	=	7,5%

Teilt man die Zwischenfraktionen im mutmaßlichen Verhältnis unter die Reinfractionen auf, so erhält man die in Tabelle IV zusammengestellten und in Abb. 3 graphisch aufgenommenen Werte.

Tabelle IV.

Fraktion	Versuch	Versuch	Versuch
	bei -25° %	bei 0° %	bei 20° %
Vorlauf	1	1	—
Äthylenchlorid	93	69	28
Trichloräthan	2	21	53
Tetrachloräthan	1	4	6
über 150°	3	4	13

Man erkennt deutlich das Abnehmen der Äthylenchlorid- und das Ansteigen der Trichloräthanausbeute mit steigender Temperatur. Letzteres ist bei Zimmer-

Berichtigung.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei zu meinem Referat „Über den Parachor usw.“, Jahrgang 1929, S. 873, folgendes nachgetragen:

2,2'-Dimethoxy-benzil ist im festen Zustand farblos, geschmolzen ist es gelb; für die bei Zimmertemperatur schwachgelben Lösungen nimmt Schönberg ein Gleichgewicht zwischen farbloser Peroxydform und gelber Diketoform an¹. Suggen findet einen der Diketoform entsprechenden Parachor; da sich seine Messung auf die gelbe Schmelze bezieht, so sind mit ihrem Ergebnis Schönbergs Annahmen vereinbar. Messungen bei einer für die Peroxydform günstigen Gleichgewichtslage stehen noch aus.

A. Sippel.

Quellungsvorgänge bei Celluloseestern.

Von Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. A. Eichengrün, Berlin.

Am 17. Februar sprach im Bezirksverein Groß-Berlin und Mark Prof. Dr. Heß über obenstehendes Thema. Der Vortrag wird, wie ich höre, in dieser Zeitschrift erscheinen. In Ergänzung meiner kurzen Diskussionsbemerkungen, die ich damals gemacht habe, sei im folgenden einiges über die Quellungsvorgänge bei der Behandlung von Celluloseestern mit Quellungsmitteln auf Grund eigener Erfahrungen mitgeteilt, da ich, ohne Kenntnis der Arbeiten von Heß, seit längerer Zeit

temperatur Hauptprodukt. Äthylenchlorid erhält man bei -20 bis -30° in recht guter Ausbeute.

Für die Herstellung im großen dürfte sich ein ähnlicher Apparat wie in Abb. 2 eignen. Kupfer ist jedoch als Werkstoff unbrauchbar, da es auch bei tiefen Temperaturen von dem nebenbei entstehenden Chlorwasser-

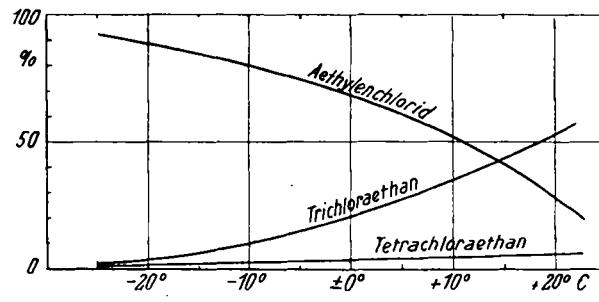


Abb. 3.

stoff im Verein mit immer vorhandenen Spuren von Feuchtigkeit angegriffen wird. Als brauchbare Materialien haben sich Blei und Silber erwiesen.

Zusammenfassung:

1. Äthylenchlorid bildet sich aus Äthylen und Chlor ohne Katalysatoren nur bei tiefen Temperaturen (D. R. P. a.); bei -20 bis -30° beträgt die Ausbeute über 90%; eine weitere Temperaturniedrigung hat nicht mehr viel Einfluß. Mit steigender Temperatur wird die Ausbeute schlechter.

2. Bei Zimmertemperatur und darüber ist Trichloräthan das Hauptprodukt, womit ein Verfahren zur Herstellung in größerem Maßstabe gegeben ist (D. R. P. a.). Nebenbei entstehen noch Äthylenchlorid und höher gechlortete Produkte.

3. Durch Variierung der Mengenverhältnisse von Äthylen und Chlor kann man die Reaktion nicht in einer bestimmten Richtung leiten, sondern hierfür ist einzig und allein die Reaktionstemperatur ausschlaggebend.

4. Die höher gechlorten Produkte entstehen nicht nachträglich durch die Einwirkung von Chlor auf schon gebildetes Äthylenchlorid, sondern gleich beim Zusammentreffen der Gase Äthylen und Chlor. [A. 180.]

in der gleichen Richtung gearbeitet habe. Meine Arbeiten unterscheiden sich aber von denjenigen des Vortragenden dadurch, daß sie nur praktische, nicht wissenschaftliche Ziele verfolgen, und daß sie gerade mit den Celluloseestern ausgeführt worden sind, welche Heß nicht in den Kreis seiner Untersuchung gezogen hat, weil sie, wie er sich ausdrückte, kein „angenehmes“ Verhalten zeigten, nämlich den Cellit des in Aceton löslichen Cellulosehydroacetates.

Es hat sich bei diesen Versuchen gezeigt, daß die gequollenen Cellulosen ein ganz neuartiges Verhalten zeigen und daß sie gewissermaßen ein viertes Stadium der Verarbeitungsfähigkeit darstellen.

Es war bisher bekannt, Celluloseester zu gelatinieren, zu lösen oder in fester Form, insbesondere in Pulverform, weiterzuverarbeiten. Bei den Lösungen — vom dünnflüssigen Lack bis zur teigartigen Paste — und ebenso bei den gelatinierten — sogenannten starren Lösungen — ist die Struktur des Celluloseesters selbstverständlich vollkommen verschwunden, die Lösungen trocknen zu filmartigen, strukturlosen Schichten auf, und zwar dauert dieser Trocknungsprozeß bei der Verarbeitung gelatinöser Massen zu dicken Platten unter Umständen Wochen und Monate. Eine Verarbeitung der Cellulose-Derivate in trockenem Zustand, ohne wesentliche Veränderung der Struktur, ist mir vor einigen Jahren dadurch gelungen, daß ich fein verteilte Acetylcellulose oder auch andere Cellulose-Derivate, mit Füllmaterialien gemischt, in heißen Formen, bei Tem-

¹) Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 1174.

peraturen von etwa 150—180°, unter starkem Druck preßte und auf diese Weise kompakte Formstücke herstellte.

Eine besondere Ausführungsform des Verfahrens, die große Bedeutung erlangt hat, insbesondere zur Fabrikation von Apparateilen aller Art für die Schwachstrom-, Radio-, Knopf- und Federhalter-Industrie und viele andere Verwendungszwecke, ist das Verspritzen dieser vollkommen trocknen Preßpulver in der Art des Zinkspritzgusses oder Aluminiumspritzgusses. Die Preßpulver aus Acetylcellulose, welche unter dem Namen „Lonarit“ in den Handel gekommen sind und neuerdings, nach Uebernahme meiner Patente durch die Rheinisch-Westfälische Sprengstoff A.-G. in Troisdorf, die Bezeichnung „Trolit“ tragen, werden tatsächlich verarbeitet wie Spritzmetalle. Sie werden in einem Preßzylinder durch direkte Erhitzung, unter Druck, zum Schmelzen gebracht, in heißflüssigem Zustand durch enge Düsen in Hohlformen hineingespritzt, welche ihrerseits gegen den Preßzylinder angedrückt werden, sie erstarren in den Hohlformen unter Druck zu den entsprechenden Formstücken, diese werden aus den Formen mechanisch ausgestoßen und sind dann sofort verkaufsfertig.

Dieses Verfahren führt also in wenigen Stunden von dem Rohprodukt — dem Celluloseester oder Celluloseäther — zu dem Fertigprodukt, während das Gelatinierverfahren und noch mehr das Lösungsverfahren, wie bereits gesagt, Tage, Wochen und Monate zur Trocknung erfordern.

Das Spritzverfahren und auch das Preßverfahren der Lonarit- resp. Trolitpulver haben aber den großen Nachteil, daß relativ hohe Temperaturen und sehr hohe Drücke notwendig sind, um die vollkommen trockene Masse in homogene Schmelzprodukte überzuführen. Es würde zu weit führen, auf die verschiedenen hieraus sich ergebenden Nachteile und Fabrikationsschwierigkeiten einzugehen. Ich habe versucht, diese zu beheben durch das Quellungsverfahren, und es ist tatsächlich gelungen, durch Behandlung mit Quellungsmitteln die Celluloseester so zu beeinflussen, daß sie zum Teil ohne wesentliche Veränderung ihrer Struktur, lediglich durch erhebliche Vergrößerung ihres Volumens, eine Verarbeitungsfähigkeit erhielten, wie sie durchaus nicht vorauszusehen war und meines Wissens auch in der Industrie der plastischen Massen ohnegleichen ist.

Ich möchte das Verhalten dieser Quellungsprodukte vergleichen etwa mit einem Schwamm, welcher in trockenem Zustand eine ziemlich harte und unelastische Masse bildet, bei der Aufnahme von Wasser sein Volumen vielfach vergrößert und vollkommen weich wird und nach dem Ausdrücken des Wassers, selbst dann, wenn man keinen Tropfen mehr hinauspressen kann, weich bleibt und ein handliches voluminoses Material bildet.

Genau so verhalten sich die gequollenen Cellulosen, man kann aus ihnen das Quellungsmittel vollkommen entfernen durch Ausdrücken, Ausschleudern oder auf sonstigem Wege, so daß sie keine tropfbare Flüssigkeit mehr enthalten und sich häufig vom Ausgangsprodukt nur dadurch entscheiden, daß sie durchscheinend geworden sind. Aber diese

in ihrer Struktur gelockerten Massen haben eine große Reaktionsfähigkeit erhalten, sie nehmen Erweichungsmittel ohne weiteres auf, lassen sich mit Leichtigkeit mit Füllstoffen vermischen und schon bei ganz niedriger Temperatur, welche die Verwendung von heißem Wasser oder Dampf als Wärmequelle gestattet, und bei niedrigem Druck sowohl zu Formen pressen als auch nach dem Spritzverfahren in Hohlformen einspritzen. Und zwar ohne daß die etwa noch in der Masse zurückgehaltenen Quellungsmittel ein Erstarren der Formstücke verhindern oder ein Schrumpfen verursachen, wie dies bei den geringsten Mengen wirklicher Lösungsmittel der Fall ist. Die Auflockerung ist so stark, daß sich die gequollenen Cellulosen auch ohne Beimischung von Erweichungsmitteln und ohne Beifügung von Füllmaterialien ohne weiteres zu einheitlichen Formstücken zusammenpressen lassen, so daß man auf diese Weise Platten, Stäbe, Röhren und dickwandige Gegenstände aus reiner Acetylcellulose und anderen Cellulosederivaten in wenigen Augenblicken herstellen kann. Die Darstellung dieser harten und hochwärmebeständigen Formstücke war nach den bisherigen Verfahren rationell überhaupt nicht möglich, da dicke Schichten aus solchen Cellulosederivaten, die nicht mit Campherersatzmitteln gelatiniert waren, überhaupt nur durch langsam Eintrocknen konzentrierter Lösung erhalten werden konnten.

Das Quellungsverfahren hat also in diesem Falle schon zu Resultaten geführt, die bisher nicht, jedenfalls nicht in so einfacher Weise zu erzielen waren, und wird noch zu weiteren Erfolgen führen, über die ich später berichten werde.

Ich habe auf diese Arbeiten nur deshalb jetzt schon hingewiesen, weil es vielleicht interessant sein dürfte, im Anschluß an den Vortrag von Prof. Heß, festzustellen, daß das gleiche Problem, von verschiedenen Seiten angegriffen, zu ganz verschiedenen Ergebnissen führen kann.

Linoleum-Hohlkehlen.

A. Stock empfiehlt in seinem Aufsatz über das Umgehen mit Quecksilber die Belegung des Bodens solcher Räume, in denen mit Quecksilber gearbeitet wird, mit Linoleum und fordert ganz besondere Sorgfalt für die Stellen, „wo das Linoleum mit der Wand zusammenstößt“, ferner empfiehlt er das Anbringen von Leisten und Verkitten der Ritzen, um einen dichten Abschluß zu erreichen. Hierzu wird uns mitgeteilt, daß die deutsche Linoleumindustrie neuerdings sogenannte Linoleum-Hohlkehlen herstellt, also die Möglichkeit geschaffen hat, die rechtwinkeligen Wandanschlüsse des Fußbodens in Hohlkehlen umzugestalten. Dabei fallen die üblichen Scheuerleisten aus Holz fort. Der Übergang vom Linoleum zum Wandputz wird durch eine schmale glatte Leiste aus Metall gebildet, die mühelos reingehalten werden kann. Durch die Linoleum-Hohlkehlen werden alle Ecken und Winkel in den Räumen verdeckt. Die Hohlkehlen sind bei jedem Linoleumhändler erhältlich. Näheres darüber findet man in der kleinen Broschüre „Linoleum in Krankenhäusern“, welche die Linoleum-Wirtschaftsstelle (Oldenburg) herausgegeben hat.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Berliner Medizinische Gesellschaft.

Berlin, 22. Januar 1930.

Vorsitzender: Geh.-Rat Prof. Dr. Goldscheider.

Dr. Hans Fuchs: „Beziehungen der Blutgerinnung zu Infektionskrankheiten und innerer Medizin.“

Das Prothrombin, das als aktiver Faktor — zu Thrombin verwandelt — bei der Blutgerinnung eine unersetzbare Funktion ausfüllt, hat noch andere höchst wichtige Funktionen im lebenden Organismus zu erfüllen: als Komplementmittelstück dient es der Infektionsabwehr, und im Muskel ist es bei der spontanen Aktion aktiv beteiligt. Es befindet sich normalerweise kein „freies“ Prothrombin und damit kein freies Komplement im Blute, sondern wird bei Bedarf erst freigesetzt. Das Prothrombin scheint auch bei anderen fermentativen Prozessen eine aktive Rolle zu spielen, so daß es — mit aller Vorsicht gesagt — vielleicht die Rolle eines „Urfermentes“ spielt.

Berlin, 29. Januar 1930.

Dr. Abel: „Die Lokalanästhesie bei gynäkologischen und geburtshilflichen Operationen.“

Bei der Gefährlichkeit des Chloroforms hat man zunächst versucht, dieses durch Äther zu ersetzen. Da aber auch hierbei nicht jede Gefahr ausgeschlossen war, ging man auf die dauernde Suche nach weniger schädlichen Narkosemitteln. Vor allem ging man zur Lokalanästhesie über. Die letztere wird trotz zahlreicher Veröffentlichungen nicht genug angewandt. Vortr. hat, nachdem er mit Äther einen Todesfall erlebt hatte, auch bei Kaiserschnitt nur Lokalanästhesie angewandt. Neuerdings hat er Perkain mit Erfolg verwendet. Im Perkain besitzt der Arzt zum ersten Male ein Mittel, das es ihm gestattet, Geburten schmerzlos auch im Privathaus herbeizuführen. —

Prof. Dr. v. Lichtenberg: „Die klinische Verwendung von Uroselectan.“

Das Uroselectan verdanken wir den Arbeiten von Binz und Räth, die es ursprünglich für andere Zwecke dargestellt