

Tabelle 1. Vergleich von Stabilitätszahl und Verpuffungstemperatur bei verschiedenen Präparaten von Trinitrocellulose.

Präp. Nr.	Nachbehandlung	Säuremenge i. Stab.-Fl. (cm ³ n/100 NaOH)	Säurezahl	Stabilitätszahl	Verp.-Temp. °C (cm ³ n/100 NaOH/1 g Nitrocellulose)
1	nicht stabilisiert.	—	15,3	6,5	137
2	2 h mit dest. Wasser gekocht.	8,0	13,2	7,6	140
3	4 h wie Präp. Nr. 2	12,7	11,0	9,1	143
4	20 h wie Präp. Nr. 2	32,1	6,2	16	162
5*)	2 h mit n/10 NaOH bei 20° behandelt, dann mit dest. Wasser gewaschen	—	13,5	7,4	142
6*)	2 h mit n/2 NaOH bei 20° behandelt, dann mit dest. Wasser gewaschen	—	13,2	7,6	137
7*)	2 h mit n/100 NaHCO ₃ gekocht, dann mit dest. Wasser gewaschen	—	12,1	8,3	139
8	2 h mit 50 % CH ₃ COOH bei 20° behandelt, dann mit dest. Wasser gewaschen . . .	—	9,6	10,4	151
9	2 h mit 50 % CH ₃ COOH gekocht, dann mit dest. Wasser bei 80° gewaschen . . .	—	1,8	55,6	188
10	4 h wie Präp. Nr. 9	—	1,4	71,4	188
11	20 h wie Präp. Nr. 9	—	1,2	83,3	188
12	2 h mit Methanol bei 20° behandelt.	14,4	0,8	125	188
13	2 h mit Methanol gekocht . . .	14,7	0,7	143	189
14	4 h wie Präp. Nr. 13	15,0	0,6	167	190
15	2 mal 3 h wie Präp. Nr. 13 . .	15,2	0,4	250	190
16	30 h mit Methanol im Soxhlet	—	0,1	910	190
17	2 h mit Äthanol gekocht	—	1,0	100	189
18	4 h wie Präp. Nr. 17	—	0,8	125	189
19	2 mal 3 h wie Präp. Nr. 17 . .	—	0,7	143	189
20	2 h mit Gemisch aus 80 % Methanol u. 20 % Aceton bei 20° behandelt	—	0,6	167	188
21	aus Acetonlösung mit Wasser gefällt	15,6	0,9	111	186
22	vollkommen stabile Nitro-faser**)	—	—	—	191

*) Dabei tritt keine Denitrierung ein.

**) Hergestellt mit einem Gemisch aus 15 Vol. HNO₃, 4 Vol. CH₃COOH und 1 Vol. (CH₃CO)₂O, 4 h, 20°, Flottenverhältnis 1:60; säurefrei gewaschen, 2 h mit Methanol gekocht.

Die Fehlergrenze bei der Säurezahlbestimmung ist im wesentlichen durch die Anwesenheit noch geringer Anteile von zu titrierender Säure im Bodenkörper (Nitro-faser) bedingt, die während der Titration nur allmählich in die Flüssigkeit hineindiffundieren. Die Titration ist daher so auszuführen, daß Flüssigkeit und Bodenkörper gleichmäßig gelb gefärbt bleiben. Der durch die Titration selbst bedingte Fehler beträgt nach grober Schätzung $\pm 0,05$ cm³.

Mit Hilfe der Säurezahlmethode wurde weiterhin die in der Technik übliche Stabilisierung durch vielstündiges Kochen mit Wasser näher untersucht. Dabei hat sich ergeben, daß die Summe der Säureäquivalente in der Stabilisierungsflüssigkeit und auf der Faser mit steigender Stabilisierungsdauer stark zunimmt und die vor der Stabilisierung ermittelte Säurezahl weit übersteigt (vgl. Tabelle 2). Bei der Stabilisierung mit Wasser

Tabelle 2. Säurebilanz bei der Stabilisierung mit Wasser.

Präp. Nr.	Art der Stabilisierung	Säuregehalt d. Nitrofaser, angegeben als „Säurezahl“ (cm ³ n/100 NaOH/1 g Faser)	Säuregehalt d. Stabilisierungs-Flüss. (cm ³ n/100 NaOH/1 g Faser)	Gesamtsäure (Säurezahl + Säuregehalt d. Stabilisierungs-Flüss.) (cm ³ n/100 NaOH/1 g Faser)	Durch Abbau während der Stabilisierung entst. Säure (cm ³ n/100 NaOH/1 g Faser)
1	Unstabile Nitroramie. Präp. 1 mit Methanol:	15,3			
12	2 h bei 20°	0,8	14,4	15,2	(-0,1)
13	2 h bei 60°	0,7	14,7	15,4	(0,1)
14	4 h bei 60°	0,6	15,0	15,6	(0,3)
	Präp. 1 mit Wasser gekocht:				
2	2 h	13,2	8,0	21,2	5,9
3	4 h	11,0	12,7	23,7	8,4
4	20 h	6,2	32,1	38,3	23,0

wird demnach nicht nur das ursprünglich in der instabilen Nitrofaser vorhandene, im Laufe der Nitrierung entstandene und durch Methanol völlig extrahierbare Säure-Abbauprodukt der Cellulose entfernt, sondern gleichzeitig werden saure Bestandteile neu gebildet. Die Nebenreaktion tritt nicht auf, wenn Methanol statt Wasser zur Stabilisierung verwendet wird. [A. 131.]

Über die bei der Aufbereitung von Kieselgur entstehenden Abgase.

Von Prof. Dr. W. LIESEGANG.

(Aus der Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem, Präsident Geh. Medizinalrat Prof. Dr. Beninde.)

(Eingeg. 14. Februar 1933.)

Lufttrockene Kieselgur wird zur Beseitigung organischer Verunreinigungen und anhaftenden Wassers einem Brennprozeß, gewöhnlich in langgestreckten, offenen Schuppen, unterworfen. Bei Einleitung des Brennbetriebes wird an der einen Stirnseite des Schuppens Reisig und darüber trockene Stückengur geschichtet. Zündet man das Reisig an, so gerät die Gur bald ins Glühen und glimmt infolge ihres hohen Gehaltes an organischen Stoffen von selbst weiter. Die glühende Gur wird, sobald die Glut die Oberfläche erreicht, vorsichtig mit einer neuen dünnen Schicht trockener, halbtrockener und selbst feuchter Gur zugedeckt. Diese Tätigkeit wird so lange fortgesetzt, bis die Brennhaufen bei einer Höhe von etwa 2 m und einer Breite von 5 m eine Länge von durchschnittlich 30 m aufweisen. Auf genügenden Luftzutritt ist zu achten. Die Glut darf nicht erstickt werden, auch darf kein Schwelprozeß eintreten, der die Gur unbrauchbar machen würde. Die Temperatur im Brennhaufen soll 800° nicht übersteigen, da sonst (bei etwa 1000°) ein Sintern der Kieselpanzer eintritt.

Da die beim Brennen der Gur entstehenden Abgase in einigen Fällen in der Lüneburger Heide zu Beschwerden der Nachbarschaft über Belästigungen geführt haben,

sahen wir uns — angeregt durch die Gewerbeaufsichtsbehörde — veranlaßt, uns näher mit der Frage dieser Abgasbelästigungen zu befassen.

Es lagen aus der Literatur nur sehr dürftige Anhaltspunkte für die Art der Substanzen, die beim Calcinieren der Gur gasförmig entweichen, vor, wir konnten jedoch annehmen, daß bei dem zeitweise hohen Gehalt der Gur an organischen Stoffen und bei der Art des Glühprozesses neben Kohlensäure auch unverbrannte und unvollkommen verbrannte Kohlenwasserstoffe entweichen würden. Ebenso war zu erwarten, daß der Schwefel nicht nur in oxydierter Form, sondern auch als Schwefelwasserstoff oder in organischer Bindung in die Luft entweicht.

Da eine Untersuchung der Abgase an Ort und Stelle Schwierigkeiten bot, wurde lufttrockene Gur im Laboratorium calciniert und dabei festgestellt, daß in der Hauptsache schweflige Säure entweicht, neben geringen Mengen Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Auch Aldehyde, Pyridin und Thiosäuren ließen sich in den Kondensaten

der Verbrennungsgase leicht nachweisen. Die anfallende Menge der organischen Abgasbestandteile war naturgemäß von der Regelung der Luftzufuhr zu der glühenden Gur abhängig. Aber auch bei geringem Luftüberschuß war eine Anwohnerbelästigung ausgeschlossen. Selbstverständlich sind sie am Zustandekommen des typischen Geruches der Abgase mitbeteiligt, wodurch sie in unmittelbarer Nähe der Arbeitsstätten lästig wirken können. Eine Giftwirkung ist nicht zu erwarten, da die Calcinierung im Freien vorgenommen wird.

Was hier von Pyridin, Aldehyden und Thiosäuren gesagt ist, gilt in gleicher Weise auch von Ammoniak und von Schwefelwasserstoff. Der einzige Körper, der bei der Beurteilung der Abgase wirklich ins Gewicht fällt, ist lediglich Schwefeldioxyd. Der gesamte, in Kieselgur vorwiegend in organischer Bindung vorhandene Schwefel entweicht nach unseren Versuchen als Schwefeldioxyd. Das gilt sowohl von Proben mit hohem wie mit niedrigem Schwefelgehalt.

In 16 Proben aus den Lagern von Hützel, Munster, Breloh, Oberohe und Wiechel schwankte der Schwefelgehalt in wasserfreier Substanz zwischen 1,1 und 4,4%, im Mittel also um 2,3%. Durchschnittlich werden in einem Brennberg in 24 Stunden 3 Tonnen calcinierte Gur gewonnen, was bei einem mittleren Schwefelgehalt von 2,3% und einem Glühverlust der Gur von rund 20% einer Schwefelmenge von 80 kg und demgemäß 160 kg = 55 m³ schwefliger Säure entspricht.

Diese Menge schwefliger Säure ist gering im Verhältnis zu den bei anderen Fabrikationsprozessen in der gleichen Zeit entwickelten Mengen, die nicht zu Klagen über Belästigungen oder Schädigungen Veranlassung geben.

Die Ergebnisse der Laboratoriumsuntersuchungen und die daraus gezogenen Folgerungen fanden durch die bei einer Besichtigung der Betriebe gewonnenen Eindrücke ihre volle Bestätigung.

Obgleich während der Besichtigung der Betriebe über der Gegend ein Tiefdruckgebiet lag und die Luft bei strichweisem Regen mit Wasserdampf gesättigt war, so war dennoch von den Abgasen kaum etwas wahrzunehmen, wenn man von der unmittelbaren Nähe der Brennberge absieht. Infolge der von den Brennbergen ausgestrahlten Hitze und des Wärmeinhalts der gasförmigen Verbrennungsprodukte haben diese starken Auftrieb und

verteilen sich in der Luft sehr schnell. Unter einer ganzen Reihe von Brennbergen, die sich in Betrieb befanden, war nur an einem einzigen die schweflige Säure auch außerhalb des gedeckten Schuppens bemerkbar, doch konnte sie auch hier außerhalb des eingefriedeten Werksgeländes nicht mehr wahrgenommen werden.

Die Vegetation in der Umgebung der Calcinierungsanlagen zeigte an keiner Stelle irgendwelche Merkmale einer Schädigung durch schweflige Säure, und selbst ein Kiefernbestand, der bis auf wenige Meter an einen Brennberg heranreicht, war vollkommen unbeschädigt, obwohl Kiefern sehr leicht die äußeren Merkmale der Schädigung durch schweflige Säure zu zeigen pflegen.

Unzuträglichkeiten können sich ergeben, wenn beim Anheizen der Brennberge infolge des Wassergehaltes des Holzes starke undurchsichtige Rauchwolken entstehen, die, wie es an einer Stelle der Fall war, auf einem benachbarten Bahnkörper die freie Sicht unterbinden. Einer Gefährdung des Eisenbahnverkehrs läßt sich in diesem besonderen Falle leicht dadurch begegnen, daß man das Anheizen, das doch nur kurze Zeit dauert, bei entsprechender Windrichtung vornimmt.

Viel eher als durch die beim Calcinieren der Gur entstehenden Abgase kann eine Belästigung durch den Staub hervorgerufen werden, der beim Mahlen der gebrannten Gur entweicht. Dieser Staub, der wegen seines leichten spezifischen Gewichtes sehr flugfähig ist, und dem der eigentümliche Geruch nach unvollkommen verbrannten organischen Bestandteilen der Gur anhaftet, ist zweifelsohne für Menschen, die mit einer solchen Staubwolke in Berührung kommen, in hohem Grade unangenehm. Doch kann auch dieser festen Luftverunreinigung eine besondere Bedeutung keineswegs beigemessen werden, da die Kieselgurwerke, wenigstens die in der Lüneburger Heide, durchweg abseits von Wohngebieten liegen und ihre nähere Umgebung in nennenswertem Maße weder land- noch forstwirtschaftlich ausgenutzt wird.

[A. 136.]

Literatur.

1. *Vereinigte Deutsche Kieselgurwerke*, Hannover. Festschrift zur 25-Jahr-Feier der V. D. K., Hannover 1925.
2. *J. Stoller*, Erläuterungen zur geologischen Karte von Preußen, Lieferung 188, Blatt Unterlüß, Berlin 1912.
3. *F. Hustedt*, Die Kieselalgen, Rabenhorsts Kryptogamenflora, Bd. 7, 1. Teil, Leipzig 1930.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Hauptversammlung des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.

Berlin, 7. bis 9. Dezember 1933.

Der Hauptversammlung ging die Sitzung des Fachausschusses voraus.

Sitzung des Fachausschusses.

Vorsitzender: Dr. Opfermann.

Fachausschuß für Natronzellstofffabrikation.

Ing. Werner Günther, Halle-Cröllwitz: „Wärmetechnische Fragen in der Natronzellstoffindustrie.“

Die wärmetechnischen Vorgänge im Wiedergewinnungsprozeß einer Natronzellstoffabrik werden für eine Anlage untersucht, die erstens aus einer Zweikörperverdampferanlage und Ofenanlage mit Scheibenverdampfer, zweitens aus einer Dreikörperverdampferanlage und Ofenanlage, drittens aus einer Dreikörperverdampferanlage und kombinierter Ofen- und Kesselanlage besteht. —

Fachausschuß für Kraft- und Wärme-wirtschaft.

Obering. Hock, Berlin: „Fortschritte und Neuerungen auf dem Gebiete größerer elektrischer Regelantriebe in der Zellstoff- und Papierindustrie.“

An Hand von Lichtbildern bespricht Vortr. auf dem Gebiet der Mehrmotorenantriebe für Papiermaschinen den Einzelantrieb von Trockenzylindern und erläutert ferner die verschiedenen Systeme, die das Problem großer Regelbereiche für Feinpapiermaschinen bei Mehrmotorenantrieben lösen. Verschiedene rein elektrische und elektromechanische Systeme von Elektrowicklern für den Rollapparat von Papiermaschinen werden erklärt. Vortr. berichtet sodann über Fortschritte beim Elektroantrieb von Papierkalandern, insbesondere durch Verwendung von Drehstrom-Kollektormotoren und bespricht die verschiedenen Systeme zur Erreichung der Hilsgeschwindigkeit beim Papiereinziehen. Die Lösung des Regelproblems beim elektrischen Antrieb von Rotationsquerschneidern und Umrollmaschinen wird kurz erwähnt. —

Hauptversammlung.

Geschäftlicher Teil.

Die Hauptversammlung wird von dem bisherigen Vorsitzenden, Dir. Deutsch, eröffnet. Durch den am 10. Juli