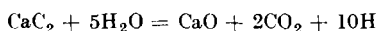


Alkalien, Säuren, Boraten, Phosphaten, manchen Chloriden und anderen, in Wasser stark dissoziierten Körpern gebildet. Eine besonders günstige Masse gibt eine Mischung von 98 Teilen feinem Aluminium, 1 Teil Quecksilberoxyd und 1 Teil Ätznatron. 1 kg dieser Masse gibt bei der Zersetzung mit Wasser 1—1,2 cbm Wasserstoff.

Das Konsortium für elektrochem. Industrie G. m. b. H. <sup>125)</sup> erzeugt Wasserstoff durch Erhitzen von Silicium mit wässerigen kaustischen Alkalien. Um die an und für sich bekannte Reaktion, die leicht zum Stillstand kommt, zu einer gleichmäßigen kontinuierlich verlaufenden zu gestalten, wird außer den Ätzkalken noch Kalk angewendet.

Durch Einwirkung von Wasserdampf auf hoch-erhitztes Calciumcarbid fabrizieren Siemens & Halske <sup>126)</sup> Wasserstoffgas. Die Temperatur wird dabei so gewählt, daß die Bildung von Kohlenwasserstoffverbindungen möglichst vermieden wird, und die Reaktion sich im Sinne der Gleichung



vollzieht.

Es ist verschiedentlich <sup>127)</sup> versucht worden, aus Wassergas durch Entfernung des Kohlenoxydes Wasserstoff zu gewinnen, so z. B. durch eine Behandlung mit Kupferchlorür. Diese Methode ist aber zu teuer.

Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron <sup>128)</sup> leitet das auf 500° erhitzte Wassergas mit Wasserdampf über ein Gemisch von gebranntem Kalk und Kalkhydrat. Das Kohlenoxyd wird absorbiert, und es entsteht unter Bildung von Calciumcarbonat aus dem Wasserdampf 1 Mol. Wasserstoff.

Dr. O. Dieffenbach und Dr. Moldenhauer <sup>129)</sup>, Darmstadt, erzeugen Wasserstoff durch Umsetzung von Wasserdampf mit Kohlenwasserstoffen bei höherer Temperatur. Sie arbeiten in Eisenröhren, in die ein Nickel-, Kobalt- oder Platindrahtnetz so eingefügt ist, daß es quer zur Richtung des Gasstromes liegt. Es wird auf elektrischem Wege auf hohe Temperatur erhitzt. Das vorgenannte Gasgemisch passiert das Netz mit sehr großer Geschwindigkeit, so daß es nur sehr kurze Zeit der hohen Temperatur und Wirkung des Katalysators ausgesetzt ist und einen Augenblick später dieser Wirkung entzogen und in eine Zone wesentlich niedrigerer Temperatur gebracht wird. Dadurch soll neben Wasserstoff lediglich nur Kohlensäure gebildet und eine weitere Umsetzung in Kohlenoxyd und eine Kohlenausscheidung vermieden werden.

Durch Zersetzung von Wasserdampf fabriziert auch W. Gerhartz <sup>130)</sup>, Rheinbach, reines Wasserstoffgas. Er bläst Wasserdampf durch geschmolzenes Eisen und unterbricht den Prozeß, wenn die Schmelze dickflüssig geworden. Es wird dann zur Reduktion des entstandenen Eisenoxydes Koks eingetragen, Luft durchgeblasen und dann von neuem Wasserdampf zugeführt usw.

<sup>124)</sup> D. R. P. 229 162. Diese Z. **24**, 86 (1911).

<sup>125)</sup> Franz. Pat. 466 930.

<sup>126)</sup> D. R. P. 219 655; diese Z. **23**, 714.

<sup>127)</sup> Z. f. Calciumfabr., Acetyl. u. Kleingase **2**, 322 (1907).

<sup>128)</sup> Engl. Pat. 2523.

<sup>129)</sup> D. R. P. 229 406; diese Z. **24**, 132 (1911).

<sup>130)</sup> D. R. P. 226 453; diese Z. **23**, 2290.

Ein zur Füllung von Luftballons geeignetes, hauptsächlich aus Wasserstoff bestehendes Gas gewinnt Dr. O. Naub <sup>131)</sup>, Breslau, Man kann zur Ausführung dieses Verfahrens die in Kokereien und Gasanstalten vorhandenen stehenden, schrägen oder liegenden Retorten benutzen. Die Retorte wird mit Koks, Eisen, Kobalt, Nickel, Tonscherben u. dgl. gefüllt und Leuchtgas oder ein Gemisch von Leuchtgas und Wassergas hindurchgeleitet. Dabei setzt sich das Kohlenoxyd mit dem im Überschuß vorhandenen Wasserstoff in Methan und Wasserdampf um. —

Schließlich wäre noch ein Verfahren <sup>132)</sup> zur Herstellung reinen, für autogene Schweißung benutzbaren Sauerstoffs zu erwähnen. Nach A. Beltzer, Bridgeport, Connecticut, wird dieser dadurch erhalten, daß man ein Gemisch von Chlorkalk und gepulvertem gelöschten Kalk auf 300° erhitzt.

## Zur Kenntnis der Cellulose: Über Hydrocellulose.

Von H. JENTGEN.

(Eingeg. 28./2. 1911.)

In Heft 1 dieser Z. (Jahrgang 1911) sucht Schwalbe abermals meine Behauptung, „Hydrocellulose entstehe nur durch Einwirkung konz. oder, genauer ausgedrückt, molekular disperser Säure bei Gegenwart von Wasser“, zu entkräften.

Leider hat Schwalbe auch jetzt noch nicht den Kernpunkt der ganzen Sache erfaßt, sonst würde er mir nicht die Beobachtung Girards, der nach einer Vorbehandlung von Baumwolle mit 1/1000%iger Säure nach einiger Zeit eine schwache Hydrolyse der Cellulose beobachtet hat, entgegenhalten, und würde auch Veranlassung gefunden haben, die Versuchsergebnisse Girards nachzuarbeiten, was er in seiner Erwiderung einfach ablehnte.

Girard veröffentlichte durchgehends nur die Resultate seiner Versuche, gibt aber beispielsweise nicht an, wieviel 1/1000%ige Säure auf Baumwolle, deren Gewicht ebenfalls nicht angegeben ist, eingewirkt hat. Läßt man 1 g Säure, in 1 l Wasser gelöst, auf 1 g Baumwolle einwirken, so wird man eine Hydrolyse feststellen können, nicht aber, wenn 1 l 1/1000%ige Säure auf etwa 300 g Baumwolle einwirken. Es kommt eben auf das relative Verhältnis der Cellulosemolekel zu dem in 1/1000%iger Säure vorhandenen, nicht dissoziierten Säuremolekeln an. Schwalbe wirft mir vor, daß ich für meine Behauptungen keine Beweise erbringe; wenn Schwalbe meine Versuche nachgearbeitet hätte, so würde er, davon bin ich überzeugt, zu denselben Schlüssen kommen und einsehen, daß die Baumwolle molekulare Säure auch aus ganz verd. Lösungen zu adsorbieren vermag. Es sind eben analoge Verhältnisse vorhanden, wie beim Färben mit stark verd. Flotten. Auch hier adsorbiert die Baumwolle Farbstoff aus noch so verd. Lösungen, wobei

<sup>131)</sup> D. R. P. 226 609; diese Z. **23**, 2096.

<sup>132)</sup> V. S. A. Pat. 968 528.

die Menge des adsorbierten Farbstoffes zu der Baumwolle in einem gewissen Verhältnis steht.

Schwalbe nimmt an, daß hygroskopisch gebundenes Wasser auf von Baumwolle absorbierte molekulare Säure ionisierend wirke, führt aber hierzu keinen Beweis an. Des weiteren verlangt er von mir, ich solle für seine Behauptung, „bei der Vermischung von 3% Mineralsäure mit Methyl- bzw. Äthylalkohol, entstanden derartige Estermengen, daß zu einer kräftigeren Hydrolyse zu wenig freie Säure vorhanden wäre“, den Beweis des Gegenteils führen. Ich kann hierauf nur antworten, was meine Untersuchungen gezeigt haben, nämlich, daß eine nachweisbare Esterbildung nicht stattfindet, daß aber beispielsweise eine Mischung von 1% Salzsäure mit nicht dissoziierendem Eisessig viel stärker hydrolysiert, als eine Mischung von 3% Salzsäure, mit schwach dissoziierendem Methylalkohol. Wäre Schwalbes Anschauung richtig, so müßten doch wenigstens 2% der Säure im Methylalkohol in Form von Ester gebunden werden. Dieser Ester ist aber nicht zu finden. Zudem muß ich es entschieden ablehnen, jeden ohne weiteres erhobenen Einwurf gegen meine Behauptung experimentell zu bearbeiten und zurückzuweisen.

Was die primär oder tertiär auftretende Hydrolyse bei der Acetylierung anbelangt, muß man die Veröffentlichung der Schwalbeschen Versuche abwarten. Einstweilen stehe ich aber immer noch auf dem Standpunkte, daß die Hydrolyse ein tertiärer Vorgang ist, denn sonst müßte sich, wie bereits erwähnt, Hydrocellulose in Essigsäureanhydrid ohne Kontaksubstanzen bei der gewöhnlichen in der Praxis angewandten Acetylierungstemperatur auflösen. Wenn nun Schwalbe daran erinnert, daß bereits Girard die Lösung von Hydrocellulose in kochendem Essigsäureanhydrid beobachtet hat, so vergißt er zu erwähnen, daß hierbei ein tiefgehender Abbau des Cellulosemoleküls eintritt, daß also von einer normalen Auflösung und Acetylierung keine Rede sein kann.

Und nun der Rührer bei der Bestimmung der Schwalbeschen Kupferzahl. Ich bin gern bereit, Schwalbe brieflich die Namen einer Reihe von Fachgenossen des In- und Auslandes mitzuteilen, die entweder den Rührer nicht benutzen oder die ganze Methode verworfen haben, eben weil Schwalbe den Rührer vorschreibt.

Nachdem ich nun schon zum zweiten Male die Einwürfe Schwalbes widerlegt habe, ist für mich die Angelegenheit erledigt, und überlasse ich es dem Urteile der Fachgenossen, ob meine Anschauung, „molekulare Säure bewirke die Hydrolyse“, oder Schwalbes Ansicht, „verd. Säure hydrolysiere“, die richtige ist. Jedenfalls glaube

ich, die nötigen Beweise für meine Anschauung beigebracht zu haben.

Dagegen hat Schwalbe bis jetzt noch keine seiner Behauptungen experimentell bewiesen. Zudem stehen zu seiner Behauptung die Tatsachen geradezu im Gegensatz.

Wenn nämlich verd. Mineralsäure hydrolysierend wirken sollte, warum läßt sich denn bei noch so langem Kochen von 1%iger wässriger Säure mit Cellulose kaum eine Hydrolyse nachweisen, warum aber schon nach einigen Minuten beim Behandeln mit 1%iger Säureeissigmischung, obschon, wie bekannt, Eisessig Cellulose nicht angreift? Warum sind Grad und Schnelligkeit der Hydrolyse bei gegebenen Cellulosemengen direkt abhängig von der Anzahl der nicht dissoziierten Säuremoleküle? Und noch ein Beispiel aus der Praxis. Warum kann die mit verd. Säure entkupferte Kunstseide beliebig lange Zeit im „Feuchtraum“ aufbewahrt werden, ohne daß trotz des Säuregehaltes eine Hydrolyse eintritt, und ferner, warum können die Spinnkuchen, die man mit der Tophamschen Spinnmaschine bei der Herstellung von Viscoseseide erhält, ruhig längere Zeit ohne Schwächung des Fadens in einem feucht gehaltenen Raume aufbewahrt werden, trotzdem der Faden direkt aus einem Fällbade kommt, das ca. 9% Schwefelsäure enthält? Sobald natürlich die Seide vor dem Auswaschen eintrocknet, zerfällt sie, da sich eben molekulare Säure bildet, welche die Hydrolyse bewirkt. Die Beispiele aus der Praxis, die mir Schwalbe entgegenhält, beweisen doch gerade auch meine Behauptung. Säurehaltige Gewebe (mögen es nun Praktikantenkittel oder sonst etwas sein) zerreißen infolge von Hydrocellulosebildung, wenn sie trocken geworden sind. Wäscht man die Säure vorher aus oder neutralisiert sie, so tritt natürlich eine Hydrolyse nicht auf, und das Gewebe bleibt ungeschwächt. Der hygroskopische Wassergehalt des Gewebes spielt dabei als etwaiges Verdünnungsmittel der absorbierten molekularen Säure keine Rolle, da sich auch in der zurückbleibenden 30%igen Säure, die nach Schwalbes Rechnung durch das hygroskopische Wasser sich bildet, genügend molekular disperse Säure vorfinden würde, selbst wenn Schwalbes Rechnung richtig wäre.

Solange Schwalbe für seine Anschauung, daß gerade verdünnte Säuren hydrolysieren, keine direkten experimentellen Beweise, die stichhaltig genug sind, meine Beweise für die gegenteilige Ansicht zu entkräften, anführt, sondern sich nur auf unbewiesene Behauptungen stützt, verzichte ich auf eine weitere Entgegnung, da es doch bei derartigen Fragen nicht auf Vermutungen, sondern auf experimentelle Daten ankommt, die eben Schwalbe nicht ins Feld führen kann. [A. 43.]

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Jahresberichte der Industrie und des Handels.

**Neuseeland.** Die Gesamtausfuhr Neuseelands stellte sich in dem mit 30./9. 1910 (1909) endigenden Jahre 1909/10 (1908/09) ohne

Edelmetalle auf 21 958 864 (18 700 159), einschließlich der letzteren auf 21 968 651 (18 953 661) Pfd. Sterl. Von wichtigeren neuseeländischen Waren seien folgende Werte in Pfd. Sterl. genannt: Wolle 7 954 527 (5 914 695), Talg 744 974 (647 715), Gold 2 000 925 (1 942 089), Silber 178 789 (184 149),