

Die chemisch-technische Industrie auf der Leipziger Frühjahrsmesse 1921.

(Eing. 14./3. 1921.)

Die Zahl der Besucher der Leipziger Messe hat seit dem Kriege ganz beträchtlich zugenommen. So erfreulich diese Tatsache auch ist, so hat sie doch einen großen Nachteil, der einzelne Aussteller verschwindet zu sehr in der großen Masse. Dagegen hilft nur ein Mittel, nämlich Zentralisation. Unter den Ausstellern hat sich auch eine Bewegung bemerkbar gemacht, diesem Übel abzuweichen. Es ist unbedingt nötig, daß die einzelnen Branchen zu möglichst geschlossenen Ausstellungen zusammengeschlossen werden, etwa in der Art, wie es jetzt schon in der Textilhalle — in der aber leider auch nicht die gesamte Textilbranche untergebracht werden konnte — der Fall ist. Die Aussteller, die in einem gut besuchten Meßhaus im Zentrum der Stadt untergebracht sind, sind wesentlich im Vorteil gegen die, die etwas abseits des Hauptverkehrs liegen. So kommt es z. B. auch, daß die Beleuchtungsindustrie, die im Zentrum z. B. in der Universität ausgestellt hatte, ganz leidliche Geschäftsabschlüsse zu verzeichnen hatte, während die Aussteller in der Turnhalle in der Leplaystraße nur sehr mangelhafte Aufträge erhalten haben.

Leider stehen aber der Verwirklichung der Zusammenfassung der einzelnen Branchen die mangelhaften Raumverhältnisse hindernd im Wege. Aus diesem Grunde wäre es wirklich freudig zu begrüßen, wenn das geplante Projekt eines Riesenmeßpalastes zur Ausführung gelangen würde. Zweifellos würde auch die chemische Industrie einen großen Nutzen davon haben, denn gerade sie leidet besonders unter der allgemeinen Zersplitterung der Ausstellung. Zwar ist sie teilweise zusammengefaßt, so in der Halle XI auf dem Ausstellungsgelände und im Zeißighaus, aber im allgemeinen ist sie doch noch ziemlich verstreut. So konnte man z. B. Lacke, Öle und ähnliche Erzeugnisse überall auf der Messe finden. Allerdings soll auch nicht verkannt werden, daß es nicht möglich ist, die gesamte chemisch-technische Industrie im weiteren Sinne einheitlich zusammenzufassen, da die einzelnen Fabrikationszweige zu verschieden sind und besser mit anderen Branchen zusammen untergebracht werden. So wäre es z. B. verfehlt, wenn man die Kunstseide von der Textilbranche und etwa Klebstoffe und Tinte von der Bürobedarfsmesse trennen wollte.

Ganz allgemein kann man von der chemischen Messe sagen, daß sie, genau wie die anderen Branchen, den Hauptwert auf gute Erzeugnisse, auf Qualität legte. Im Kriege und auch noch kurze Zeit danach stand die chemische Industrie mehr als jede andere unter dem Zeichen der Ersatzstoffe. Davon ist heute nur noch sehr wenig zu sehen. Der Rohstoffmangel ist heute schon so weit überwunden, daß man wieder gute und echte Erzeugnisse liefern kann, die die Ersatzstoffe fast vollständig verdrängt haben. Nur die Ersatzstoffe und Kunstprodukte haben sich auf dem Markte erhalten, die sich als ein vollwertiger Ersatz oder sogar den früheren Produkten als überlegen erwiesen haben.

Das Bild der rein chemischen und chemisch-technischen Messe ist ziemlich vielseitig und sehr umfangreich. Dabei muß man bedenken, daß viele Zweige der chemischen Großindustrie vollständig auf der Messe fehlen, wie die Düngemittel. Der Bedarf unserer Landwirtschaft ist ja so beträchtlich, daß die Fabriken nicht genug liefern können, so daß die Nachfrage das Angebot auf diesem Gebiete immer noch gewaltig übersteigt. Ebenso findet man so gut wie keine Anilinfarben. Die Nachfrage danach im Ausland und auch in Deutschland selbst ist augenblicklich und auch für die nächste Zeit noch so groß, daß es die großen Werke nicht nötig haben, ihre Erzeugnisse auf der Messe anzubieten.

An anorganischen Chemikalien und Erzeugnissen wurden besonders Soda, Kochsalz und Bromsalze angeboten, und auch im beschränkten Maße chemisch reine Reagentien.

Recht beträchtlich waren auf der Messe Lacke, Öle, Farben, Imprägnierungsmittel, Asphalt und andere Teerprodukte vertreten. Die verschiedenen Lacke bestehen je nach der Verwendung aus natürlichen Harzen, wie Schellack, Teerharzen, Cumaronharzen, und Acetylcellulose. An Farben fand man mit geringer Ausnahme fast nur reine Mineralfarben oder Anstrichfarben, die meist aus Anilinfarben bestehen, die auf Grünerde, Schwespat und andere Substrate gefällt sind. Zu erwähnen sind noch die sogenannten Stofffarben für die Hausfärberei. Diese Farben sind schon von früher her bekannt, aber jetzt gewinnen sie eine immer größere Bedeutung, denn in der heutigen sparsamen Zeit sind sie ein sehr gutes und billiges Mittel, alte Kleidungsstücke und andere Stoffe neu zu färben. Diese Farben, die meist aus substantiven Farbstoffen bestehen, lassen sich sehr bequem färben, allerdings ist die Echtheit nicht immer sehr gut.

Der Mangel an Maschinenölen jeglicher Art ist auch überwunden. Man fand Schmieröle, Treib- und Gasöle und Benzin. Sie scheinen zum Teil aus Tieftemperaturteer zu stammen, dessen Erzeugung sich nach dem Kriege gewaltig gesteigert hat. Groß war auch das Angebot an verarbeiteten Produkten aus Paraffin, Fett, Ölen, Wachs und ätherischen Ölen. Man fand gute Schuhcreme — die Wassercreme

des Krieges ist verschwunden — Bohnenwachs, Vaseline, Kerzen, Seife, kosmetische Produkte und Parfümerien. Die vielen Ersatzwaschmittel und Waschpulver sind fast vollständig wieder durch die Seife verdrängt worden.

Die Galanterie- und Schmuckmesse bot Produkte aus Kunstharzen, wie Galalith, Bakelit u. a. an, zum Teil als Ersatz für Celluloid, so z. B. Schirmgriffe, Schmuckstücke, Haarpeile, Pfeifen, Zigarren- und Zigarettenspitzen. Das Celluloid selbst wird aber dadurch keineswegs verdrängt werden.

Einen breiten Raum nahm die Cellulose und Zellstoffindustrie ein. Es wurde wieder hochwertiger Zellstoff angeboten und vor allem auch gutes Papier. Der Mangel an gutem Papier ist heute schon fast behoben. Dies zeigte besonders die Buchgewerbemesse. Die meisten Bücher und sehr viele sonstige Veröffentlichungen sind auf gutes holzfreies Papier gedruckt. Papiergewebe als Ersatz für Textilstoffe sah man fast nicht mehr. Nur Papiersäcke wurden nach wie vor begehrt. Desgleichen behauptet sich Kunstleder, das ein billiger und verhältnismäßig guter Ersatz für echtes Leder ist, auf dem Markte. Zu erwähnen ist auch noch die Kunstseide, die besonders für Frühjahrsmäntel der Damenkonfektion und für Selbstbinder verwandt wird. Sogar ganze Kleider aus gestrickter Kunstwolle waren mit sehr viel Sorgfalt und Geschmack hergestellt worden.

In der Bürobedarfsmesse waren wieder gute Leime, Tinten und Siegelack in brauchbaren Qualitäten auf dem Markte, denn auch hier gibt es wieder gute Rohmaterialien. Für Leim hat man Gummi arabicum, Knochenleim und daneben noch Kaltleime, die aus der Sulfitalblauge der Zellstofffabrikation gewonnen werden, für Tinten stehen Galläpfel, Farben, Säuren, Glycerin usw. in genügender Menge und bester Beschaffenheit zur Verfügung. Das gleiche gilt für Farbbänder, Stempelkissen, Kohlepapier, Hektographenmasse, Radiergummi u. dgl.

Auf der Baumesse nahmen die Baumaterialien, wie Ziegelsteine, Zement, Kunststeine wie Marmorzement, Aschensteine, Schlackensteine, Asbestzementschiefer, Kalk u. a. m. einen breiten Raum ein. Erwähnenswert sind noch die Magnesitsteine für Hochöfen.

Die Industrien für Glas, Porzellan und Keramik waren sehr reichhaltig vertreten, und zwar sind die Erzeugnisse hauptsächlich zur Ausfuhr bestimmt. Zum Schluß sei noch auf eine bemerkenswerte Erfindung hingewiesen, nämlich auf das Emaillespritzverfahren. Man kann damit vollständig neue Emaillierungen herstellen, als auch vor allem Reparaturen bequem damit ausführen.

Der Geschäftsgang der diesjährigen Frühjahrsmesse war im großen und ganzen mäßig. Das lag hauptsächlich an unserer ungünstigen außenpolitischen Lage. Die Londoner Verhandlungen, die mitten in der Meßwoche scheiterten, und die damit verbundenen Gewaltmaßnahmen der Entente mußten selbstverständlich lähmend auf unseren gesamten Handel und damit auf die Messe wirken. Zschenderlein. [A. 44.]

Zur Frage der Erhöhung der Reißfestigkeit von Cellulosehydrat.

Von F. BECK.

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem.

(Eing. 28./2. 1921.)

Der Bearbeitung des Cellulosegebietes bietet sich neben der wissenschaftlichen Forschung noch das Studium der technischen Verwertung von Cellulose zur Gewinnung von festen Produkten verschiedener Art; vor allem die Herstellung von Kunstfasern und filmartigen Massen.

Die wissenschaftliche Forschung der Cellulose können wir in zwei Gebiete, und zwar in das Studium der bis vor kurzem noch fast unbekannten Konstitution und in das, der wichtigsten Cellulosereaktionen gliedern. In neuerer Zeit sind einige große Fortschritte in der Erkenntnis der Konstitution der Cellulose zu verzeichnen. Sie sind gestützt vor allem auf die weitestgehenden Vorarbeiten von Emil Fischer über Glukoside verschiedenster Art. Ferner auf die Erkenntnis, daß letzten Endes die Cellulose-Einzelmoleküle aus Glukose zusammengesetzt sein müßten¹⁾ und auch auf die, durch Acetolyse von Celluloseestern und Celluloseäthern entstehenden Maximalausbeuten von Cellobiose neben Glukose.²⁾

Andererseits wurden auf rein physikalischen Wege, nach der bekannten Methode von Debye-Scherrer, welche durch monochromatische Bestrahlung den Molekularaufbau zu beobachten gestattet, wesentliche Erfolge erzielt.³⁾

Die wichtigsten bekannten Cellulosereaktionen, vor allem die Löslichkeit in Kupferoxydammoniak, ferner in konzentrierten Säuren und Salzlösungen werden an verschiedenen Orten einer eingehenden

¹⁾ Ost Ch. Z. B. 34, 461 [1910] und Willstätter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46, 2401 [1913].

²⁾ Madsen, Dissertation, Hannover 1917.

³⁾ Heß, Z. f. El. 1920, S. 232 u. f.

⁴⁾ R. O. Herzog u. W. Jahnke, B. 53, S. 2162 1920.

⁵⁾ Scherrer i. Zsigmondy Kolloideh. 3. Aufl., S. 408.

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 Cellulose-derivate 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.