

gummi u. dgl.) trocknet der Leim äußerst langsam; das Innere einer kompakten Leimgallerte verliert nur sehr langsam ihr Wasser.

Infolge der Wasserabgabe an das Holz erfolgt eine Konzentration von Leim an den Oberflächen der Capillarwände. Diese wird wahrscheinlich erhöht durch Adsorption von Leim an den Capillarwänden. Zwischen Leim und Capillarwänden des Holzes besteht nun eine spezifische Haftintensität, die sich aus folgendem erweist: Bestreicht man Metalle oder Hartgummi mit Gelatine, so springt diese nach dem Trocknen ab. Trocknet man Gelatine in nicht zu dünner Schicht in einer Porzellan- oder Emailleschale (zuweilen kann man es auch an Glas beobachten), so springt die Gelatine ab und reißt Stücke von der Glasur mit weg. Die Haftintensität der Gelatine an der Glasur ist größer als die der Glasur an dem Porzellan. Untersuchungen über diese Haftintensität stehen noch ganz aus.

Den Komplex der Beziehungen zwischen den Capillarwänden und dem Leim wollen wir als Adhäsion des Leims bezeichnen.

In den beiden zu verklebenden Holzstücken adhärirt also der Leim an dem Holz, und zwischen den Holzstücken befindet sich eine Leimbrücke, deren Festigkeit von der Kohäsion des Leims, also der Festigkeit der Leimstruktur abhängt. In dem Maße als die Feuchtigkeit verdunstet, kontrahiert der Leim. Offenbar vermag die Kontraktion die Adhäsion nicht zu überwinden, und die verleimten Stücke werden mit einer Kraft zusammengezogen, die unter Umständen größer sein kann, als die Zerreißfestigkeit des Holzes, so daß ein mit gutem Leim verklebtes Holz in der Holzfaser platzen kann.

Wir glauben durch diese Untersuchung manche Unklarheiten, welche bisher über den Prozeß des Verleimens bestanden, aufgeklärt zu haben.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode zur Wertbestimmung von Leimen ausgearbeitet, bei der die Zerreißfestigkeit leimgetränkter Filterpapierstreifen gemessen wurde. Bei dieser Methode können mit einfachsten Hilfsmitteln (definierte Filterpapiersorte) untereinander auf $\pm 3\%$ übereinstimmende Werte erhalten werden, die eine exakte, zahlenmäßig definierte Bewertung des Leims zulassen, während bei Zerreißung verleimter Hölzer die Fehler 20 % und mehr betragen.

2. Es wurde gefunden, daß mit abnehmendem Feuchtigkeitsgehalt die Zerreißfestigkeit zunimmt. Doch zeigten sich ziemlich regelmäßig zwei Knicke in den Kurven: eine zwischen 7 und 9% Wasser und eine weitere zwischen 1–2% Wasser. Letztere erklärt sich mit der Sprödigkeit des Leims bei so niederem Wassergehalt.

3. Es wurde die Geschwindigkeit der Wasserabgabe bei Leimen verschiedener Qualität untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die Feuchtigkeit bei schlechteren Leimen rascher abnimmt, aber früher zu einem Gleichgewicht führt, d. h., daß die letzten Wasseranteile bei ihnen fester gehalten werden, als bei besseren Leimen, die langsamer aber viel weitergehend entwässert werden können.

4. Es wurde festgestellt, daß leimgetränkte Filterpapierstreifen durch den Leim eine Kontraktion erleiden (insbesondere durch gute Leimsorten). Aus den so gewonnenen Daten läßt sich die Ausgiebigkeit von Leimen in Beziehung zu deren Zerreißfestigkeit berechnen.

5. Es wurden die Beziehungen zwischen Zerreißfestigkeit und Viskosität untersucht. Die Viskosität steigt gleichsinnig mit der Zerreißfestigkeit an, jedoch nicht in gleichem Verhältnis.

6. Aus den gewonnenen Resultaten wurden die theoretischen Schlußfolgerungen gezogen und eine Theorie des Verleimungsprozesses von Hölzern und ähnlichen porösen Massen entwickelt.

[A. 108.]

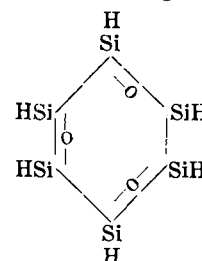
Chemische Umsetzungen des Siloxens mit Halogenverbindungen.

Von H. KAUTSKY und H. THIELE.

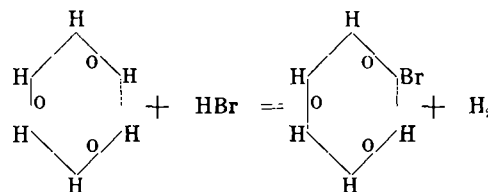
Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

(Eingek. am 25./5. 1924.)

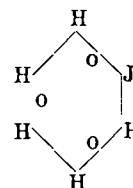
Aus Calciumsilizid CaSi_2 und verdünnter Salzsäure entsteht unter besonderen Bedingungen Siloxen ¹⁾.



Mit konzentrierter Salzsäure erhält man ein Gemenge von Siloxen, Chlorsiloxen und anderen Siliciumverbindungen. Die Chlorsiloxene entstehen aus dem primär gebildeten Siloxen durch Substitution von Wasserstoff unter der Einwirkung der konzentrierten Salzsäure. Die Verhältnisse werden quantitativ einfach und übersichtlich, wenn man über trockenes Siloxen reinen Halogenwasserstoff, am besten Bromwasserstoff, leitet.



Wir haben schon früher durch Einwirkung von Jodlösung auf Siloxen eine Verbindung von der gleichen Art erhalten, nämlich das Monojodsiloxen

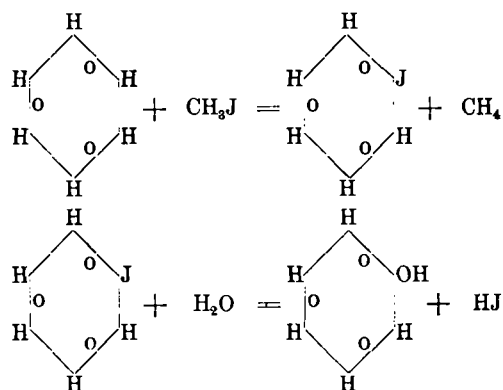


aus der hervorging, daß das Siloxenmolekül sechs Siliciumatome enthält. Diese Zahl ist also durch den Versuch mit Bromwasserstoff vollständig sichergestellt, da man hier auf gänzlich anderem Reaktionswege zur gleichen Verbindungstyp gelangt.

Eine weitere Reihe von Versuchen beschäftigte sich mit der Frage, ob die starke Umsetzungsfähigkeit des Siloxens mit Halogen und Halogenverbindungen, wie Bromwasserstoff auch an den Substitutionsprodukten der Halogenwasserstoffe, wie Halogenalkylen, Halogenarylen und Halogenfettsäuren zu finden ist.

¹⁾ Kautsky u. Herzberg, Z. ang. Ch. 36, 508 [1923].

Im Dunklen wirkt keine dieser Verbindungen auf das Siloxen, dagegen treten bei Belichtung rasche Umsetzungen ein. Genauer untersucht wurde die Einwirkung von Halogenalkylen, besonders von den am leichtesten reagierenden Jodverbindungen, wie Methyl- und Äthyljodid, auf Siloxen.



In nichtwässrigen Lösungsmitteln werden Halogen-siloxene gebildet, in Gegenwart von Wasser oder Aminen erhält man unmittelbar die stark gefärbten Oxy- oder Aminoverbindungen, und zwar werden dabei die an Silicium gebundenen Wasserstoffatome, auch bei Substitutionsprodukten des Siloxens, oxydiert. Methan und Äthan, welche bei dieser ganz außerordentlich raschen Lichtreaktion entstehen, entweichen in Strömen in ziemlich reinem Zustande (ungefähr 98 %).

Die Lichtreaktion, welche ausschließlich in der Substitution von Wasserstoff durch Halogen besteht, kann so gedeutet werden, daß die entstehenden gefärbten Verbindungen Licht absorbieren und ihre Energie auf unangegriffene SiH-Bindungen übertragen, welche dadurch reaktionsfähig werden. Der Vorgang ist demnach eine Autosensibilisierung.

Man kann auch das Siloxen mit Äthyljodid im Dunklen zur Reaktion bringen, wenn das Siloxen mit Reaktionsenergie begabt (status nascendi), direkt aus Calciumsilicid und wässrig-alkoholischer Salzsäure in Gegenwart von Äthyljodid entsteht, was an der Bildung der stark gefärbten Oxy-siloxene leicht erkennbar ist.

Ganz ähnliche Verhältnisse findet man bei anderen organischen Halogenverbindungen, wie z. B. bei Brombenzol, bei Halogenessigsäuren, Chloroform u. a.

[A. 110.]

Die Bestimmung des Wismuts durch Schnellelektrolyse und ihre Anwendung bei der Analyse von Wismuterzen und -produkten.

Von Dr. K. SEEL.

Mitteilung aus dem Hauptlaboratorium der Staatl. sächs. Hütten- und Blaufarbenwerke, Werk Oberschlema.

(Eingeg. 1./6. 1924.)

So zahlreich und verschieden die in L. Mosers¹⁾ Monographie angeführten Verfahren der elektrolytischen Wismutbestimmung sind, so wenig sind wirklich praktisch brauchbar. Moser empfiehlt von den Methoden mit ruhendem Elektrolyten das Verfahren von

¹⁾ L. Moser, Die chem. Analyse, Bd. X, Bestimmungsmethoden des Wismuts, Stuttgart 1909, S. 69–75.

Brunck²⁾, schließlich das von Kammerer und Vortmann. Von den elektrolytischen Schnellmethoden mit bewegtem Elektrolyten werden die Verfahren mit Beobachtung des Kathodenpotentials von H. J. S. Sand³⁾ und A. Fischer⁴⁾ als brauchbar angegeben. Außer den bereits von Moser erwähnten Forschern beschäftigten sich noch andere mit der elektroanalytischen Wismutbestimmung. E. P. Schoch und D. J. Brown⁵⁾ scheiden das Wismut in salzsaurer Lösung unter Zusatz eines Reduktionsmittels ab, Baumann⁶⁾ bringt die von Kollock und Smith⁷⁾ angegebene Quecksilberkathode zur Anwendung und Richardson⁸⁾ arbeitet mit fallender Spannung. In letzter Zeit berichtet A. J. Engelenburg⁹⁾, auf den Arbeiten von E. P. Schoch und D. J. Brown fußend, über die Abscheidung und Trennung des Wismuts durch Elektrolyse.

Die neueren Arbeiten haben meist die von H. J. S. Sand und A. Fischer ausgearbeitete elektroanalytische Schnellmethode unter Kontrolle des Kathodenpotentials zur Grundlage. Häufig kommen aber hierbei Elektrolyte von so mannigfacher Zusammensetzung und großem Chemikalienverbrauch zur Anwendung, daß sie nur in sehr wenigen Fällen in den Rahmen eines für die Praxis geeigneten Analysenganges passen.

Ich kann vorausschicken, daß erfahrungsgemäß der Hauptfehler der Wismutanalyse bei der Wismut-Bleitrengung liegt. Hauptziel meiner Arbeiten war daher, das Wismut unter gleichzeitiger Trennung vom Blei elektrolytisch abzuscheiden, um so die bekannte Fehlerquelle zu umgehen und gleichzeitig die Vorteile zu erreichen, welche die elektrolytischen Bestimmungen in der einwandfreien Wägeform von reinem Metall überhaupt haben.

Die Möglichkeit der Wismut-Bleitrengung, wobei die Kontrolle des Kathodenpotentials nötig ist, zeigte bereits Sand¹⁰⁾ und auch Richardson⁸⁾; letzterer arbeitete mit fallender Spannung, was schließlich auf das nämliche Prinzip hinauskommt. Bei der Beobachtung des Kathodenpotentials hat man es aber meines Erachtens viel sicherer in der Hand, Wismut vom Blei zu trennen. Die genannten Autoren verwenden als Elektrolyte die stark weinsäurehaltige Lösung der Nitrate, zu der Sand noch viel Traubenzucker gibt. Meine später aufgeführten Versuche zeigen jedoch, daß es glatt gelingt, das Wismut aus salpetersaurer Lösung unter Zusatz von wenig Traubenzucker sowohl in dichter festhaftender Form elektrolytisch abzuscheiden, als auch vom Blei in allen Mengenverhältnissen in einwandfreier Weise zu trennen.

Ich habe zunächst eine Reihe von elektrolytischen

²⁾ O. Brunck, B. 35, 1871 [1902]. Classen, Quant. Analyse durch Elektroanalyse, Berlin 1908, 5. Aufl., S. 133. A. Fischer u. R. J. Boddaert, Z. Elektroch. 10, 947 [1904].

³⁾ H. J. S. Sand, A. Classen, Quant. Analyse durch Elektroanalyse, 5. Aufl. 1908, S. 133 u. ff.

⁴⁾ A. Fischer, Z. analyt. Ch. 50, 442, 633 [1911]; Z. Elektroch. 13, 470 [1907]; Ch.-Ztg. 31, 26 [1907]; 33, 337 [1909].

⁵⁾ E. P. Schoch u. D. J. Brown, Ch.-Ztg. 36, 1278 [1912]; Z. analyt. Ch. 52, 207 [1913].

⁶⁾ P. Baumann, Z. analyt. Ch. 52, 211 [1913].

⁷⁾ Kollock und Smith, Z. analyt. Ch. 46, 41 [1907].

⁸⁾ B. P. Richardson, Z. analyt. Ch. 56, 321 [1917]; Z. anorg. Ch. 84, 299 [1914].

⁹⁾ A. J. Engelenburg, Z. analyt. Ch. 62, 265 [1923].

¹⁰⁾ Sand, L. Moser, Die chem. Analyse, Bd. X, S. 97; F. Foerster, Z. Elektroch. 14, 8 [1908].