ANGEWANDTE CHEMIE

46. Jahrgang, S. 101—112 ▪ Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 81 ▪ 11. Februar 1933, Nr. 6

HAUPTVERSAMMLUNG 1933

Gemäß Satz 15, Abs. 1 der Vereinssatzung wird hiermit bekanntgemacht, daß die diesjährige Hauptversammlung

VOM 7. BIS 10. JUNI 1933 IN WÜRZBURG

stattfindet. Die Versammlung wird sich dem Ernst der Zeit entsprechend im einfachsten Rahmen halten. Nachdem die ursprünglich für Köln in Verbindung mit der ACHEMA VII vorgesehene Tagung mit Rücksicht auf die ACHEMA auf 1934 verschoben werden mußte, hat sich der Vorstand für einen Tagungsort entschieden, der durch seine zentrale Lage für die Mehrzahl der Teilnehmer die Reise verbilligt und, wenn auch alle geselligen Veranstaltungen sehr einfach sein müssen, als Stadt selber zum Besuch der Tagung verlockt. Dies alles ließ uns Würzburg wählen.

Das ausführliche, vorläufige Programm mit den Anmeldevordrucken wird Ende März/Anfang April veröffentlicht. Anmeldungen von Vorträgen für die Fachgruppensitzungen werden an die Vorsitzenden der Fachgruppen erbeten, auf Wunsch an diese auch durch die Geschäftsstelle des V. d. Ch., Berlin W 35, Potsdamer Str. 103 a, übermittelt.

TERMINKALENDER

Anträge auf Satzungsänderung (Satz 19 der Satzung) bis 15. März. — Sonstige Anträge, die auf der Hauptversammlung zur Verhandlung kommen sollen (Satz 13, 8. Absatz) bis 12. April. — Vorschläge der Bezirksvereine für die Wahlen in den Hauptvorstand bis 26. April.

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER E.V.

Sorption von Gasen, Dämpfen und Nebeln.

Von Prof. Dr. H. Remy, Hamburg. (Eingeg. 17. November 1932.)

Vorgetragen auf der Gründungssitzung der Fachgruppe für Luftschutz am 24. Oktober 1932 in Berlin.

Das Studium der Sorption von Gasen, Dämpfen und Nebeln fällt in ein Wissenschaftsgebiet, das — ähnlich wie es etwa bei der Elektrochemie der Lösungen der Fall ist — gegen andere Gebiete der chemischen Wissenschaft natürliche Grenzen besitzt, während die in das Gebiet hineingehörigen Gegenstände untereinander enge Beziehungen aufweisen und sich gegenseitig weitgehend durchdringen. Die Bezeichnung eines solchen in sich geschlossenen Wissenschaftsgebiets mit einem besonderen Namen ist zweckmäßig, und ich schlage vor, das in Rede stehende Gebiet als Aerochemie oder Luftchemie zu bezeichnen. Unter Aerochemie (oder Luftchemie) wollen wir verstehen: *diejenige Wissenschaft, die sich mit den Eigenschaften und dem Verhalten der Luft und der im Luftraum (normalerweise oder zufällig oder infolge menschlicher Einwirkung) gasförmig oder im Schwebezustand vorkommenden Stoffe und der aus ihnen als Bestandteilen sich zusammensetzenden Systeme sowie mit den Methoden ihrer Darstellung, Erkennung, Untersuchung, Nutzbarmachung, Unschädlichmachung oder auch der Verhütung ihrer Bildung befaßt.* Kurz kann man auch sagen: *Die Aerochemie ist die Chemie derjenigen Stoffe und Systeme, die für den Luftraum Bedeutung haben oder haben können.*

Eine besondere Rolle spielen in der Aerochemie die aus Luft oder anderen Gasen als Dispersionsmitteln und flüssigen oder festen Körpern als dispersen Stoffen bestehenden Systeme, also die Nebel, Rauche und Stäube. Die Technik hat sich mit diesen in den letzten Jahrzehnten in zunehmendem Maße beschäftigt. Ihr rein wissenschaftliches Studium ist dagegen bisher über verhältnismäßig bescheidene Anfänge noch nicht hinausgekommen.

Das Studium der Sorption der in dieser Form auftretenden Stoffe hat natürlich zur Voraussetzung eine Beschäftigung mit der Frage nach der Natur und den Eigenschaften solcher Systeme. Schon auf diesem, vom wissenschaftlichen Standpunkte an den Anfang zu setzenden Forschungsgebiete bleibt noch manches zu klären. Aber selbst das, was bereits klargestellt wurde, ist vielfach noch nicht in den allgemeinen Wissenschatz der auf diesem Gebiete Tätigen übergegangen. Z. B. sind allgemein verbreitet irrige Vorstellungen über die Natur einer so typischen Nebelart, wie sie durch die vom Ansehen jedem Chemiker wohlbekannten Salmiaknebel vertreten wird. Man findet hierüber selbst in sonst zuverlässigen Lehrbüchern[1]) die Angabe, daß sie den Salmiak in fester Form bzw. in Form von Kriställchen enthalten. In Wirklichkeit bestehen die in üblicher Weise erzeugten Salmiaknebel (deren althergebrachte Bezeichnung als „Nebel" also vollkommen korrekt ist) ausschließlich aus Flüssigkeitströpfchen, von denen jedes eine Lösung von Salmiak in Wasser darstellt (u. U. noch mit einem Gehalt an überschüssigem HCl oder NH_3). Einen einigermaßen beständigen Salmiakstaub oder -rauch zu erhalten, also ein System, in dem tatsächlich feste Salmiakteilchen die disperse Phase bilden, ist gar nicht einfach. Man kann dazu durch Sublimation von Salmiak und Durchleiten des Dampfes durch ein erhitztes Rohr gelangen, muß aber scharf trocknen, da sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit auch unter diesen Versuchsbedingungen Lösungströpfchen, also Nebel bilden[2]).

[1]) Siehe z. B. *K. A. Hofmann*, Lehrbuch der anorgan. Chemie, 7. Aufl. (1931), S. 98; *Flury-Zernik*, Schädliche Gase (1931), S. 10.

[2]) *H. Remy* u. *K. Ruhland*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **139**, 65 [1924]. Vgl. auch *H. Remy* u. *H. Finnern*, ebenda **159**, 241 [1927].

Zwischen Nebeln und Stäuben, vor allem zwischen feuchten Nebeln einerseits und Stäuben andererseits[3]) scharf zu unterscheiden, ist unbedingt notwendig, da sich ein und derselbe Stoff ganz verschieden verhält, je nachdem, ob er in Nebelform oder in Staubform vorliegt, wie ich bereits vor 10 Jahren nachgewiesen habe[4]). Es ließ sich z. B. zeigen, daß die bekannte Eigentümlichkeit des Schwefeltrioxyds, von hochkonzentrierter Schwefelsäure absorbiert zu werden, durch Wasser oder verdünnte Schwefelsäure dagegen in Nebelform hindurchzugehen, darauf beruht, daß das aus dem Kontaktofen kommende Schwefeltrioxyd die Natur eines trockenen Nebels bzw. eines „kolloiden Staubes" hat, daß es dagegen bei Zutritt schon von minimalen Mengen Wasserdampf in den Zustand eines feuchten Nebels übergeht. Feuchte Schwefeltrioxydnebel werden durch hochkonzentrierte Schwefelsäure nicht nur nicht besser, sondern ganz wesentlich schlechter zurückgehalten als durch verdünnte Schwefelsäure oder durch reines Wasser[5]).

Die Beständigkeit der Nebel gegenüber den für Gase üblichen Absorptions- und Adsorptionsmitteln hängt nicht, wie man früher glaubte, mit einem Gleichgewicht zwischen der Dampfdruckerniedrigung durch den in den Flüssigkeitströpfchen gelösten Stoff und der Dampfdruckerhöhung durch die Krümmung der Oberfläche zusammen, noch mit einer elektrischen Aufladung der Tröpfchen. Denn die sog. „chemischen Nebel", wie z. B. die Salmiak- und die Schwefeltrioxydnebel, die die Eigenschaft schlechter Sorbierbarkeit in typischer Weise besitzen, tragen (im Gegensatz zu durch Zerstäuben hergestellten oder atmosphärischen Nebeln) keine elektrischen Ladungen[6]). *Die schlechte Sorbierbarkeit beruht auf der im Verhältnis zu den Gasmolekülen sehr geringen Beweglichkeit der Nebelteilchen.* Diese geringe Beweglichkeit wurde zuerst von H. Pick[7]) als Erklärungsgrund für die mangelhafte Sorption von nebelförmigen Stoffen durch die üblichen Gasmaskenfüllstoffe (aktive Kohle, Bimsstein usw.) angeführt. Ich konnte später zeigen[8]), daß die schwere Beweglichkeit der Nebelteilchen ganz allgemein der Grund für die Nichtabsorption von Nebeln, auch durch Flüssigkeiten, ist, und zwar auch in solchen Fällen, in denen, wie z. B. für die Nichtabsorbierbarkeit der SO_3-Nebel durch Wasser, früher andere Erklärungen versucht worden waren.

Ein im Zusammenhang mit der Absorption von Nebeln und kolloiden Stäuben zu behandelndes Problem ist das folgende:

Wenn man aus einem gleichzeitig Nebeltröpfchen und Dämpfe mit sich führenden Gasstrom die Nebeltröpfchen durch Filtrieren und die Dämpfe durch ein Ad- oder Absorptionsmittel beseitigen will, verfährt man dann — vorausgesetzt, daß die Nebeltröpfchen, wie dies meist der Fall ist, durch das Filtrieren nicht vollkommen beseitigt werden — am besten so, daß man den Nebel und Dampf führenden Gasstrom zuerst filtriert und dann über oder durch das Sorptionsmittel schickt, oder verfährt man besser umgekehrt? — Im wesentlichen auf dasselbe hinaus kommt die folgende Frage:

Wenn man ein Gas von einem mitgeführten Dampf befreit, z. B. von Wasserdampf durch Leiten über Calciumchlorid, und man — um in dem herangezogenen Beispiel zu bleiben — das Calciumchlorid (wie es häufig beim Trocknen von Gasen im Laboratorium geschieht) in eine Röhre bringt, die man an beiden Enden durch je einen Wattepfropfen verschließt, addiert sich dann gegenüber den Nebelteilchen, die von dem die Röhre passierenden Gasstrom mitgeführt werden, die Filterwirkung der beiden Wattepfropfen derart, daß zwei Watteschichten, sagen wir von je 1½ cm Länge, ebenso wirken wie eine Watteschicht von 3 cm Länge?

Tabelle 1. Nebelsorption durch Calciumchlorid und Watte.

Sorptionswirkung von 20 cm Calciumchlorid	gef. 43,5%, 39,1%
Sorptionswirkung von 3 cm Watte	gef. 84,1%, 85,7%, 86,6%, 79,8%
Sorptionswirkung von 20 cm Calciumchlorid + 3 cm Watte	gef. 85,4%, 90,6%; ber. 91%
Sorptionswirkung von 3 cm Watte + 20 cm Calciumchlorid	gef. 91,7%, 88,0%; ber. 91%
Sorptionswirkung von 10 cm Calciumchlorid	gef. 17,9%, 26,2%
Sorptionswirkung von 10 cm Calciumchlorid + 3 cm Watte	gef. 83,4%, 89,9%; ber. 88%
Sorptionswirkung von 3 cm Watte + 10 cm Calciumchlorid	gef. 84,4%, 83,4%; ber. 88%

Die Antwort geben die in Tabelle 1 zusammengestellten Versuche. In diesen wurde das Sorptionsvermögen einer Watte- und einer Calciumchloridschicht gegenüber Salmiaknebeln gemessen und verglichen mit dem Sorptionsvermögen der Kombination: Watteschicht + Calciumchloridschicht. Die in der Tabelle als „berechnet" eingetragenen Werte sind berechnet worden unter der Annahme, daß sich das Sorptionsvermögen des Calciumchlorids gegenüber den Nebeln einfach zu demjenigen der Watte addiert[9]). Die unter dieser Annahme berechneten Werte stimmen mit den gefundenen innerhalb der Grenze der (hauptsächlich durch Dichtigkeitsschwankungen der Nebel bedingten) Versuchsfehler überein. Die Sorptionswirkungen addierten sich also, und es war in dem untersuchten Falle für die Wirkung gleichgültig, ob der nebelführende Gasstrom erst die Watte und dann das Calciumchlorid passierte, oder ob er in der umgekehrten Richtung hindurchgeführt wurde.

Es ist aber zu beachten, daß diese beiden Stoffe: Watte und Calciumchlorid, sich gegenüber Salmiaknebeln und Salmiakstäubchen nahezu gleichartig verhalten. Man darf das hier gefundene Resultat also nicht unvorsichtig verallgemeinern. Im Gegenteil läßt sich voraussehen, daß bei Wahl einer Kombination von zwei Sorptionsmitteln, von denen das eine stark trocknet und das andere die Eigenschaft hat, feuchte und trockene Nebel bzw. Nebel und Stäube in wesentlich verschiedenem Maße zurückzuhalten, die Sorptionswirkung gegenüber den Nebeln von der Durchströmungsrichtung nicht unabhängig sein wird.

Mit Rücksicht auf die Laboratoriumspraxis (Verwendung von Calciumchloridröhrchen zum Trocknen von Gasen) ist die aus den Versuchen der Tabelle 1 ersichtliche erhebliche Durchlässigkeit solcher Trockenröhrchen für Nebel von Interesse.

Ein anderes Problem, das sich in diesem Zusammenhang darbietet, ist die Frage: *Wie wird die Wirkung eines Sorptionsmittels für Gase und Dämpfe von auf dieses einwirkenden Nebeln beeinflußt?* Das Gegenstück hierzu bildet die Frage: *Wie wird die Wirkung bestimm-*

[3]) Den Stäuben analog erhalten sich manche trockenen (d. h. wasserfreien) Nebel, z. B. trockene SO_3-Nebel.

[4]) *H. Remy*, Ztschr. Elektrochem. 28, 467 [1922]. Vgl. auch *Remy* u. *Finnern*, a. a. O., sowie *H. Remy*, Chem.-Ztg. 52, 677 bis 679 und 698—699 [1928].

[5]) *Remy* u. *Ruhland* a. a. O.

[6]) *H. Remy* u. *C. Koch*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 139. 69 [1924].

[7]) Ullmanns Enzyklopädie d. techn. Chemie, Bd. 10, 115 [1922].

[8]) *Remy* u. *Finnern*, a. a. O.

[9]) Näheres siehe in der Dissertation von *H. Finnern*, Hamburg 1926.

ter Stoffe gegenüber Nebeln von in dem Dispersionsmittel der Nebel enthaltenen Gasen oder Dämpfen beeinflußt?

In dem Falle, daß dem die Nebel mit sich führenden Gasstrom ein Gas beigemischt wurde, das von der vorgeschalteten Absorptionsflüssigkeit begierig aufgenommen wurde, konnte ein bedeutender Einfluß auf die Sorptionswirkung der letzteren auch den Nebelteilchen gegenüber festgestellt werden. Z. B. wurden durch drei hintereinander geschaltete Waschflaschen mit 20%iger Kalilauge von gewöhnlichen, feuchten Salmiaknebeln im Mittel nur 18% zurückgehalten. Bestand dagegen das die Nebel führende Gas zur Hälfte aus CO_2, so wurden von der Kalilauge 70% der Nebelteilchen zurückgehalten[10]).

Bei diesen Versuchen mit Kalilauge handelte es sich um die Prüfung der Wirkung eines typischen Absorptionsmittels für Gase gegenüber den Nebeln. Analoge Versuche, die mit einem typischen, starken Adsorptionsmittel, nämlich Gasmaskenkohle, angestellt wurden, führten dazu, systematisch das Verhalten einer größeren Anzahl von Gasen gegenüber aktiver Kohle zu untersuchen. Es ergab sich dabei ein einfacher und eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Grad der Adsorbierbarkeit der Gase und den Dampfdrucken derselben im verflüssigten Zustande.

Man hatte schon früher geprüft, ob zwischen den Adsorbierbarkeiten der Gase und ihren Siedepunkten oder zwischen den Adsorbierbarkeiten und den kritischen Temperaturen der Gase einfache Beziehungen vorhanden sind. Dies ist aber nicht der Fall. Auch bei unseren Versuchen ergab sich, daß zwischen diesen Eigenschaften keine einfachen Beziehungen bestehen (Abb. 1 u. 2). Daß aber zwischen den Dampfdrucken der verflüssigten Gase und ihren Adsorbierbarkeiten durch die von uns verwendete aktive Kohle ein einfacher Zusammenhang besteht, ersieht man aus der Abb. 3, in die als Abszissen die von 1 g Kohle bei 15° adsorbierten Mengen der von uns untersuchten Gase und als Ordinaten die Dampfdrucke, die diese Gase in verflüssigtem Zustande bei 15° besitzen, aufgetragen sind. Die Abhängigkeit der beiden Eigenschaften voneinander wird, wie man sieht, durch eine ganz regelmäßig verlaufende Kurve dargestellt.

Diese Beziehung gilt für die Adsorbierbarkeiten verschiedener Gase bei der gleichen Temperatur. Man kann aber auch die Adsorbierbarkeiten bei verschiedenen Temperaturen zueinander in Beziehung setzen. Vergleicht man die Adsorbierbarkeiten zweier Gase G_1 und G_2 (unter gleichem Druck) bei zwei Temperaturen t_1 und t_2, die so gewählt sind, daß die betreffenden Gase bei denselben in verflüssigtem Zustande gleichen Dampfdruck besitzen, so gilt nach unseren Versuchen annähernd:

$$V_{G_1} = V_{G_2} + V_0 \left[10^{\left(\frac{t_2 - t_1}{a}\right)} - 1 \right].$$

Darin bedeuten V_{G_1} und V_{G_2} die bei den Temperaturen t_1 und t_2 (wobei $t_2 > t_1$) adsorbierten Raummengen (auf Zimmertemperatur bezogen) der unter 1 at Druck stehenden Gase G_1 und G_2; V_0 hat den Wert 1, und a ist eine experimentell bestimmbare Konstante. Liegen die Temperaturen t_1 und t_2 nicht weit auseinander, so wird, da a ziemlich groß ist, das zweite Glied rechts vom Gleichheitszeichen in der obigen Gleichung praktisch Null. Es gilt dann:

$$V_{G_1} = V_{G_2}.$$

Z. B. besitzt Schwefeldioxyd bei 82° den gleichen Dampfdruck wie Ammoniak bei 50°, und wir fanden, daß von 1 g unserer Kohle bei 82° 82 cm³ Schwefeldioxyd und bei 50° 82 cm³ Ammoniak (beides unter Atmosphärendruck) adsorbiert wurden. Verflüssigtes Kohlendioxyd besitzt den Dampfdruck, den die beiden erstgenannten Gase bei den angegebenen Temperaturen besitzen (nämlich 20 at), bei —18°. Für die Adsorption dieses Gases durch 1 g Kohle bei —18° und Atmosphärendruck fanden wir den Wert: 98 cm³, während sich nach unserer Formel der Wert: 97 cm³ berechnet[11]).

Die Adsorptionsmessungen, von denen im voraufgehenden die Rede war, wurden an ruhenden Gasen vorgenommen, wie man es bei wissenschaftlichen Untersuchungen des Adsorptionsvermögens fast stets zu tun pflegt. Für technische Zwecke interessiert die Kenntnis des Adsorptionsvermögens aus strömenden Gasen. Die Frage, ob bzw. unter welchen Bedingungen und in welchem Umfange man aus den Ergebnissen von Adsorptionsmessungen an ruhenden Gasen auf die Größe der Wirksamkeit von Adsorptionsmitteln gegenüber strömenden Gasen Schlüsse ziehen kann, scheint durch vergleichende Messungen unter möglichst weitgehend gleichartigen Versuchsbedingungen bisher noch nicht systematisch geprüft worden zu sein. Ich habe vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit *W. Hene* solche ver-

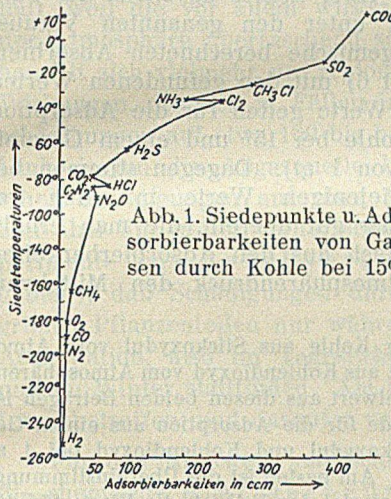

Abb. 1. Siedepunkte u. Adsorbierbarkeiten von Gasen durch Kohle bei 15°.

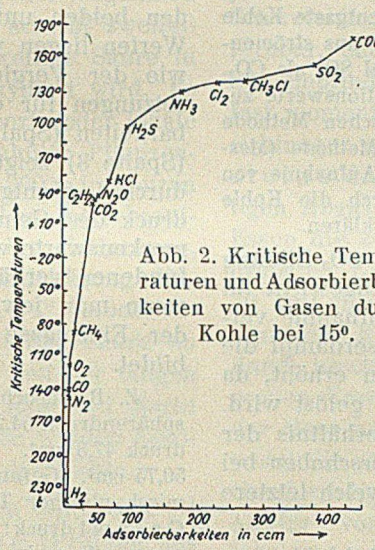

Abb. 2. Kritische Temperaturen und Adsorbierbarkeiten von Gasen durch Kohle bei 15°.

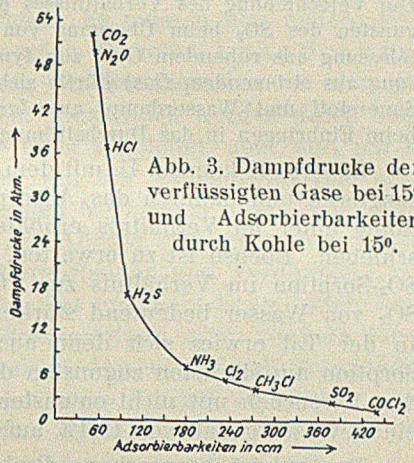

Abb. 3. Dampfdrucke der verflüssigten Gase bei 15° und Adsorbierbarkeiten durch Kohle bei 15°.

[10]) *Remy* u. *Finnern*, a. a. O. Vgl. hierzu auch *H. Remy*, Ztschr. angew. Chem. 39, 147—150 [1926].

[11]) Eine tabellarische Zusammenstellung von mittels der Gleichung berechneten und experimentell gefundenen Werten findet sich in der Kolloid-Ztschr. 61, 320 [1932].

gleichenden Messungen mit CO_2 und mit SO_2 ausgeführt, also mit Gasen, deren Adsorption durch Kohle von einem geringfügigen Wassergehalt nicht sehr stark beeinflußt wird (im Gegensatz z. B. zu HCl und NH_3). Dabei ergab sich, daß die Adsorption aus strömendem Gas wesentlich geringer war als die aus ruhendem Gas.

Z. B. wurden von 1 g entgaster Kohle aus ruhendem Gas 44,5 cm³ CO_2 adsorbiert, aus strömendem Gas 35 cm³, und aus strömendem Gas durch nicht entgaste Kohle 22,1 cm³ (was 27,5 cm³, auf 1 g entgaste Kohle bezogen, entspricht). Das Adsorptionsvermögen gegenüber SO_2 war dabei aber nicht ganz so stark herabgesetzt als dasjenige gegenüber CO_2. Infolgedessen änderte sich das Mengenverhältnis, in dem SO_2 und CO_2 adsorbiert wurden, etwas, je nach den Bedingungen, unter denen die Adsorption geprüft wurde. Bei der Adsorption aus ruhendem Gas wurde 7,2mal soviel SO_2 aufgenommen als CO_2, bei der Adsorption aus strömendem Gas durch entgaste Kohle 8,3mal soviel SO_2 als CO_2 und bei der Adsorption aus strömendem Gas durch nicht entgaste Kohle 8,9mal soviel SO_2 als CO_2. Die Verschiebung des Verhältnisses der Adsorptionswerte zugunsten des SO_2 beim Übergang von der statischen Methode (Messung aus ruhendem Gas) zur dynamischen Methode (Messung aus strömendem Gas) dürfte sich aus der Aufnahme von Sauerstoff und Wasserdampf aus der Luft durch die Kohle beim Einbringen in das Durchströmungsgefäß erklären.

Sauerstoff kann u. U. mit dem SO_2 unter SO_3-Bildung reagieren und dadurch das Adsorptionsgleichgewicht im Sinne einer im Verhältnis erhöhten SO_2-Aufnahme verschieben. Ebenso ist zu erwarten, daß Wasserdampf die SO_2-Sorption im Verhältnis zur CO_2-Sorption erhöht, da SO_2 von Wasser bedeutend stärker als CO_2 gelöst wird. In der Tat erwies sich denn auch das Verhältnis der Sorption am stärksten zugunsten des SO_2 verschoben bei den Versuchen mit nicht entgaster Kohle, welch letztere einen Wassergehalt von 19,4% aufwies.

Das zuletzt besprochene Problem führt hinüber zu der Frage der Mischadsorption, d. h. der Adsorption von Gasgemischen oder auch von Gemischen aus Gasen und Dämpfen. Die Ergebnisse einiger Versuche, die wir hierüber angestellt haben, zeigt Tabelle 2. Man könnte erwarten, daß die Adsorbierbarkeiten der Gasgemische den Summen der Adsorbierbarkeiten der Einzelgase bei den Partialdrucken, die die Einzelgase in den Gemischen besaßen (= ½ at), entsprechend gefunden worden wären; oder auch, daß sie den halben Summen der Adsorbierbarkeiten der Einzelgase bei deren Partialdrucken entsprechend gefunden worden wären, wenn man sich vorstellt, daß bei der Adsorption eines Gemisches aus gleichen Teilen zweier Gase jedem der beiden Gase nur die halbe Oberfläche der Kohle zur Verfügung steht. Oder man könnte schließlich auch damit rechnen, daß die gefundenen Werte jeweils zwischen den beiden unter diesen Voraussetzungen berechneten Werten liegen würden. Aber keines davon ist der Fall, wie der Vergleich der unter den genannten Voraussetzungen für die Gasgemische berechneten Absorbierbarkeiten (Spalte 5 und 6) mit den gefundenen Werten (Spalte 3) zeigt. (Die Werte gelten für die Adsorption durch 1 g entgaster Kohle bei 15° und einem Gesamtdruck des Gemisches von 1 at). Dagegen stimmen bemerkenswerterweise diejenigen Werte mit den gefundenen verhältnismäßig gut überein, die man erhält, wenn man jeweils einfach aus den Adsorbierbarkeiten der Einzelgase bei Atmosphärendruck den Mittelwert bildet.

Tabelle 2. Adsorption von Gasgemischen.

Gasgemisch	Mischungsverhältnis	Adsorbierte Menge des Gemisches cm³	Mittelwert der Adsorbierbarkeiten der Einzelgase cm³	Summe der den Partialdrucken entsprechenden Adsorbierbarkeiten cm³	Halbe Summe der den Partialdrucken entsprechenden Adsorbierbarkeiten cm³
$N_2O + CO_2$.	1 : 1	50,1	50,7	59	29,5
$H_2 + SO_2$ . .	1 : 1	161	192,2	224,5	112,3
$CH_3Cl + SO_2$	1 : 1	313,8	328,4	410	205
$H_2 + N_2$ . . .	1 : 1	6,6	6,4	3,5	1,8

Z. B. adsorbierte 1 g Kohle aus Stickoxydul vom Atmosphärendruck 54,2 cm³ und aus Kohlendioxyd vom Atmosphärendruck 47,3 cm³. Der Mittelwert aus diesen beiden Beträgen ist 50,75 cm³. Gefunden wurde für die Adsorption aus einem Gemisch gleicher Teile Stickoxydul und Kohlendioxyd bei 1 at Gesamtdruck: 50,1 cm³. Am besten ist die Übereinstimmung, wenn, wie es in diesem Beispiel der Fall ist, die Werte für die Adsorbierbarkeiten der Einzelgase nicht weit auseinanderliegen.

Die hier im Anschluß an Ergebnisse eigener Untersuchungen besprochenen Probleme geben von den mannigfachen Fragenkomplexen, mit denen man sich bei dem Studium der Sorption von Gasen, Dämpfen und Nebeln zu beschäftigen hat, nur einen ganz kleinen Ausschnitt. Jedoch dürften schon diese Beispiele genügen, um zu zeigen, daß es auf diesem Gebiete noch grundlegende und interessante Fragen in Menge gibt, die der wissenschaftlichen Bearbeitung harren. Daß auch für andere Gebiete der Luftchemie Entsprechendes gilt, soll hinzuzufügen nicht vergessen werden. [A. 110.]

Grundsätzliches zur technischen Abgas- und Rauchschädenfrage und zu den Aussichten auf ihre Lösung. (Auszug.)*)

Von Prof. Dr. H. Wislicenus.
Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung, Dresden-Tharandt.

(Eingeg. 14. Dezember 1932.)

Neben den Schädigungen der land- und forstwirtschaftlich kultivierten Pflanzen durch technische Abgase und Rauch spielen die Belästigungen von Menschen und Nutztieren, ferner die Beschädigungen von Bauwerken durch Rauch, Ruß, Flugstaub, saure Gase und Dämpfe eine geringe Rolle. Es soll deshalb hier nur von Schäden an der Pflanzenwelt die Rede sein, über deren volkswirtschaftliche Bedeutung die häufigen Rechtsstreitigkeiten zwischen den betroffenen Land- und Forstwirten einerseits und der Technik andererseits Aufschluß geben.

Bei der Feststellung von Abgas- und Rauchschäden sind zahlreiche Täuschungsmöglichkeiten vorhanden; so lassen sich bisweilen die Folgen der Trockenheit im heißen Sommer oder von Wurzelschädlingen, Abwassergiften u. a. von Rauchschäden manchmal nur schwer unterscheiden.

Seit den Untersuchungen von *Adolph Stöckhardt* im Tharandter Chemischen Institut kennt man als Ursache

*) Die Anfertigung dieses Auszugs wurde von der Schriftleitung besorgt. Zugrunde liegt ein vom Verfasser bei der Versammlung des Leipziger Bezirksvereines deutscher Chemiker am 19. Juli 1932 gehaltener Vortrag (s. auch *Wislicenus*, Rauchschäden (Abgasfrage), Sonderdruck aus dem Sammelwerk „Industrielle Chemie", herausgegeben von Dr. Escales, Verlag Union, Stuttgart 1912), der in ungekürzter Form als „Beiheft zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker Nr. 3" zum Abdruck kommen wird. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. Vorausbestellung bis zum 28. 2. 1933 zum Sonderpreis von RM. 1,35 statt RM. 1,70. Bestellschein im Anzeigenteil.

der meisten technischen Rauch- und Abgasschäden die schweflige Säure. Daneben sind fluorhaltige Gase von Bedeutung. Außer dem prozentualen Gehalt der Abgase an giftigen Stoffen und der Dauer der Einwirkung auf die Pflanzen sind für das Zustandekommen von Schädigungen „vermittelnde Umstände" wesentlich: Die verschiedene Empfindlichkeit der Pflanzenarten, und selbst der Individuen, gegenüber den schädlichen Stoffen; die Lage der Pflanzen zu den Abgasquellen (Entfernung, Höhenunterschiede, Geländegestaltung); klimatische Verhältnisse (Luftfeuchtigkeit, Windrichtung, Windstärke und -häufigkeit, Böen, Niederschläge).

Die häufig vertretene Ansicht, daß sich Abgasschäden durch einen ganz allgemeinen Rückgang der Vegetation in Industrieländern bemerkbar machen, scheint zweifelhaft, weil die vor allem wirksame schweflige Säure in der Atmosphäre überraschend schnell oxydiert wird. Es handelt sich vielmehr um regional begrenzte oder lokale Wirkungen, die sich in Fällen intensiv akuter Pflanzenschädigungen auf etwa 100 bis höchstens 300 m im ganzen Umkreis um die Abgasquelle beschränken, bei chronischen Schädigungen auf etwa 1 bis 2 km Entfernung, hier aber nur in der vorherrschenden Windrichtung. Experimente im „Rauchversuchshaus" haben ergeben[1]), daß Schädigungen durch schweflige Säure an grünen Pflanzenteilen nur während der Zeit der tätigen Assimilation, also im Tageslicht, nicht aber bei Nacht und im Winter stattfinden. Am leichtesten werden Koniferen betroffen, und darunter vor allem die Fichte.

Für den Nachweis von Schädigungen durch SO_2 ist die chemische Blattaschenanalyse (Prüfung des Sulfatgehaltes) unbrauchbar, da die geschädigten Blätter der Pflanzen größtenteils abfallen und daher bei der Probeentnahme nicht miterfaßt werden. Außerdem konnte festgestelt werden, daß der natürliche Sulfatgehalt der Asche von Fichtennadeln mit dem Alter der Nadeln in unkontrollierbarer Weise zunimmt. Hingegen läßt sich durch Ermittlung des Benadelungsgrades (Benadelungsverhältnis $= \frac{\text{Nadelmasse}}{\text{zugehörige Holzachsenmasse}} = \frac{N}{H}$)[2]) der Verlust an assimilierender Nadelmasse zahlenmäßig feststellen.

Abgas- und Rauchanalysen an der Abgasquelle sind zum Nachweis von Schädigungen nicht unumgänglich notwendig. Analysen der die geschädigten Pflanzen umgebenden Luft sind nach den üblichen Methoden wegen der immer wechselnden atmosphärischen Strömungen unmöglich; einwandfreie Luftanalysen aus den verschiedenen Oktanten oder Halboktanten der Windrose und bei Windstille können mit Hilfe meines selbsttätig arbeitenden Apparates für exakte Luftanalysen[3]) durchgeführt werden.

Wie können nun Abgasschäden behoben oder verhütet werden?

Der Anbau rauchharter Pflanzen in der Umgebung industrieller Anlagen und die Schaffung von Schutzstreifen wenig empfindlicher Baumarten (besonders Birken) an den bedrohten Wäldern, ferner die Kräftigung der Pflanzen durch geeignete Düngung sind nur Notmaßnahmen. Die Bekämpfung der Schäden muß von seiten der Abgaserzeuger, also der Industrie, erfolgen[4]). Unumgänglich notwendig ist die Entgiftung von Abgasen durch „Entsäuerungsanlagen" überall dort, wo ein Gehalt von etwa 10 bis 1% an schädlichen Stoffen wertvolle und empfindliche Pflanzenbestände in geringer Entfernung gefährdet. Kleinere Mengen an Giftstoffen, wie etwa die in gewöhnlichen Kohlenfeuerungsabgasen enthaltenen $^1/_{20}$ bis $^1/_{10}$ Volumprozente Schwefeldioxyd, sind durch solche Anlagen nicht entfernbar, und doch können Abgase dieses Gehaltes an SO_2 empfindliche Pflanzen unter ungünstigen Umständen fast momentan vernichten. Es müssen hier andere Vorrichtungen getroffen werden. So sollen hohe Schornsteine die Umgebung der Rauchquellen vor den giftigen Abgasen schützen. Tatsächlich werden durch hohe Essen die schädlichen Gase abgeleitet, aber nur, um in größeren Entfernungen von der Rauchquelle (bis etwa 10 km) ihre verheerenden Wirkungen auszuüben. Eine wirksame Entgiftung der Abgase erreicht man indessen durch beschleunigte Verwirbelung und Verdünnung mit großen Freiluftmassen. Das geschieht beim Ausströmen der Gase aus hohen Schornsteinen nicht, sondern dann, wenn die möglichst heißen Abgase sich mit genügender Geschwindigkeit mit der kalten Freiluft vermischen. Das hierfür vorgeschlagene *Schwappach*sche System des künstlichen Saugzuges bewährte sich in der Praxis nur in besonderen Fällen. Hingegen wurden in vielen Kulturländern gute Erfahrungen mit dem von mir eingeführten Gitterschornsteinsystem[5]) gemacht. Es beruht auf einer bereits im Schornstein stattfindenden Vermischung der heißen Abgase mit kalten Luftmassen, welche in den Schornsteinschaft durch in geeigneter Weise angebrachte Löcher selbsttätig einströmen.

Weitere Möglichkeiten zur Entfernung von SO_2 aus Abgasen bestehen vielleicht in dessen Bindung in der Asche durch geeignete basische Zusätze, evtl. unter Oxydation zu SO_3, oder in der Verwendung leistungsfähiger Adsorbentien. Die in diesen Richtungen unternommenen Versuche haben aber zu erfolgversprechenden Ergebnissen noch nicht geführt; sie scheinen besonders deshalb von größter Wichtigkeit, weil sie die industriellen Abgase von Giftstoffen befreien und als wertvolle atmosphärische Kohlensäuredüngung für die Landwirtschaft nutzbar machen könnten.

Vielleicht ergibt sich in der Zukunft eine Verringerung der Abgasschädigungen aus der fortschreitenden Zentralisation der Rauch- und Abgasproduktionsstätten in großen Elektrizitätswerken und Fabriken für gasförmige Brennstoffe, wodurch die Verwendung von Kohlefeuerung in kleineren Betrieben mehr und mehr eingeschränkt wird. [A. 119.]

---

[1]) Siehe *Wislicenus*, Experimentelle Rauchschäden, in der Sammlung: Abgase und Rauchschäden, Heft 10, Verlag Parey, Berlin 1914.

[2]) *Wislicenus* u. *Binder*, Mitt. d. Sächs. Forstl. Versuchsanstalt zu Tharandt III, 183 [1929].

[3]) Hergestellt von der Meßgerätefabrik Dr. G. Rosenmüller, Dresden-N., Querallee 4. Der Apparat wird an anderer Stelle eingehend beschrieben.

[4]) *Wislicenus*, Über die Grundlagen technischer und gesetzlicher Maßnahmen gegen Rauchschäden, Sammlung Abgase u. Rauchschäden, Heft 1, Verlag Parey, Berlin 1908.

[5]) Rauch u. Staub 1, 1.

Analytische Untersuchungen.

Die quantitative Bestimmung von Schwefel und Halogenen in verbrennlichen Stoffen.

Von Dr. Wolfgang Grote und Dr. Heinz Krekeler,
Edeleanu-Gesellschaft m. b. H., Berlin.

(Eingeg. 4. November 1932.)

Das Prinzip der rückschlagsicheren Verbrennung von Brennstoffen im Quarzrohr mit eingeschmolzener Quarzfritte zwecks analytischer Bestimmung des Schwefelgehaltes hat zuerst *W. Grote* im Oktober des Jahres 1929 angewendet, angeregt durch eine Arbeit von *P. Prausnitz* über die Verwendung derartiger Fritten zur Verhinderung des Zurückschlagens entflammter Gasluftgemische[1]). Unter Verwendung einer einfachen Vorlage mit Glasfilter oder auch Kugelfüllung schien es möglich, die Methode, die bereits erhebliche Vorteile gegenüber früher gebräuchlichen Schwefelbestimmungsverfahren in Ölen und Teeren besaß, alsbald zu veröffentlichen. Bevor dies jedoch geschah, folgten wir der Aufforderung eines Mitgliedes des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik (D. V. M.), Berlin, Unterausschuß 48 B 3 — Schwefel und Korrosion —, und stellten diesem die Methode zur Verfügung[2]). Das mit eingeschmolzener Quarzfritte versehene Quarzrohr ist seither in einer Reihe von Laboratorien versuchsweise

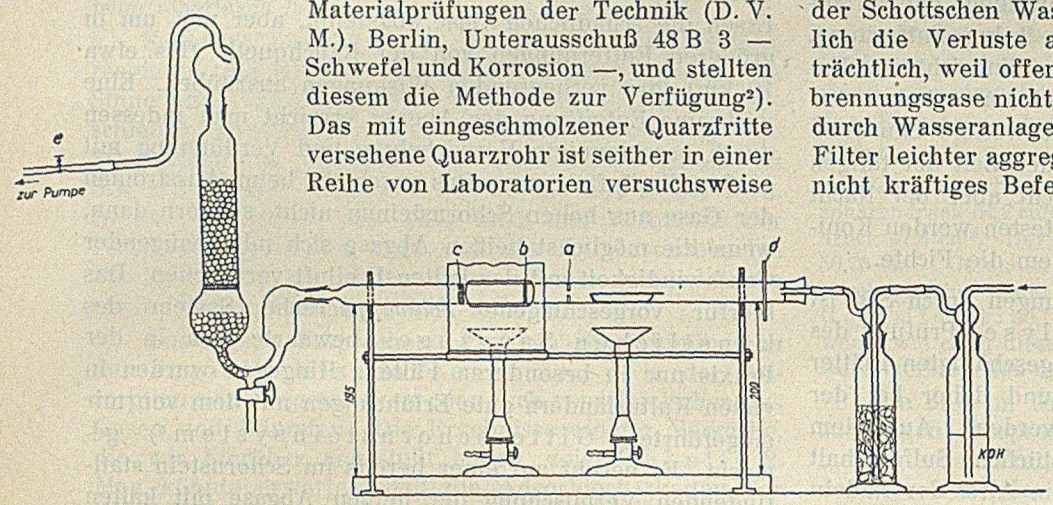

Abb. 1.

in Benutzung genommen worden, wobei es sich für den gedachten Zweck ausgezeichnet bewährt hat. Auf Grund dieser vom D. V. M. veranlaßten Arbeiten veröffentlichten dann *F. Seidenschnur* und *A. Jäppelt* im Einvernehmen mit uns eine Abwandlung der Methode (loses Porzellanfilter statt der Quarzfritte) sowie einen Vorschlag für die Schwefelbestimmung in Benzinen[3]). Vor kurzem hat schließlich noch *J. Givaudon* in einem Aufsatz „Le dosage du soufre dans les pétroles"[4]) unser Quarzrohr („l'appareil de Grote") mit einfacher Vorlage und seine Anwendung beschrieben.

Wir zögerten mit der Veröffentlichung, weil wir feststellten, es genüge nicht, eine zuverlässige und schnelle Verbrennung unserer Öle zu erzielen, sondern es müsse auch eine einwandfreie Absorption sämtlicher Schwefelverbrennungsprodukte gewährleistet werden. Das aber war mit den einfachen, bisher üblichen Absorptionsapparaten nicht möglich, weil auch schon bei geringeren Schwefelgehalten der Verlust durch Nichtabsorption des gebildeten Schwefeltrioxyds eine merkliche Rolle spielt. Mit einem einfachen elektrostatischen Apparat, dessen Verwendung weiter unten beschrieben wird, kann man leicht das in Nebelform verlorengehende Schwefeltrioxyd nachweisen.

In unserem Laboratorium war schon früher eine Abhilfe für diese Verluste vorgeschlagen worden: *K. Fischer* und *W. Heß*[5]) benutzten Schottsche Glasfiltertiegel, um aus dem Gasstrom hinter ihren Absorptionsvorlagen das Schwefeltrioxyd abzufangen. Indessen ist das Arbeiten mit zwei Filtertiegeln und dazugehörigen Trichtern nicht bequem. Erst durch zahlreiche Versuche gelangten wir zu einer völlig handlichen und zuverlässigen Vorlage. Bei der Schottschen Waschflasche mit Glasfilter waren nämlich die Verluste an Schwefeltrioxyd noch immer beträchtlich, weil offenbar der Feuchtigkeitsgehalt der Verbrennungsgase nicht groß genug war, um die SO_3-Teilchen durch Wasseranlagerung zu vergröbern und dadurch im Filter leichter aggregierbar zu machen[6]). Es genügte auch nicht kräftiges Befeuchten der Verbrennungsgase durch Waschen mit Wasser vor dem Auftreffen auf die Filterplatte. Es war vielmehr schließlich noch der Kunstgriff erforderlich, in den Schenkel oberhalb der Filterplatte Glaskugeln zu füllen, und zwar über die Oberfläche der Absorptionsflüssigkeit hinaus, um so eine Fortführung zerstäubter Flüssigkeit mit dem Gasstrom zu verhindern.

Mit dieser Apparatur kann man den Schwefelgehalt aller verbrennlichen festen, flüssigen und gasförmigen Substanzen quantitativ bestimmen. Durch entsprechende Abänderung der Absorptionsflüssigkeit ist es weiterhin möglich, auch die Halogene zu absorbieren und ihre Menge festzustellen. Da die Methode einfach und zuverlässig ist, halten wir sie nicht nur auf dem Gebiete der Analyse von Brennstoffen für einen wesentlichen Fortschritt, sondern empfehlen sie auch allgemein an Stelle der langwierigen und nicht ungefährlichen Carius-Methode.

Die Apparatur besteht aus einem mit Gas auf eine Strecke von etwa 80 mm beheizten Quarzrohr und einer angeschliffenen Absorptionsvorlage[7]). Das Quarzrohr (500 mm Länge, 17 mm lichte Weite) ist etwa in der Mitte mit drei eingeschmolzenen Einsätzen versehen, einer durchlochten Klarquarzplatte (a) und zwei Quarzfilterplatten (b) und (c) (Abb. 1). Die Klarquarzplatte (a) dient dazu, die brennbaren Dämpfe

[1]) Ztschr. angew. Chem. 41, 1066 [1928].

[2]) Vgl. auch die „Mitteilung" des Ausschusses 9 — Schmiermittel — im D. V. M., worin gebeten wurde, neue Prüfungsverfahren für Mineralöle dem Ausschuß vor der Veröffentlichung zur kostenlosen Überprüfung zu übergeben. Erdöl u. Teer 6, 593 [1930].

[3]) Braunkohlenarchiv (Verlag Wilhelm Knapp), Heft 31, 44 (erschienen 17. Januar 1931).

[4]) Revue Pétrolifère Nr. 485, 892 [1932].

[5]) Erdöl u. Teer 5, 83 [1929].

[6]) Vgl. hierzu auch die Arbeiten von *H. Remy* (Ztschr. angew. Chem. 39, 147 [1926]), *H. Gille* (ebenda 39, 401 [1926]) und *E. Schmidt* (ebenda 39, 732 [1926]).

[7]) Die Schliffverbindung hat sich als notwendig erwiesen. In Anlehnung an das Schwefelbestimmungsverfahren *Heslingas* (Chem. Weekblad 22, 98 [1925]) verwendeten wir früher an dieser Stelle Asbestkorken. Durch sie entstanden aber Fehler, da sie bei der Verbrennung entstehendes Wasser und mit diesem Schwefeldioxyd aufnahmen. Überdies war es stets recht schwierig, die unelastischen Asbestkorken dicht einzupassen.

mit der Luft gut zu mischen sowie ein etwaiges Weiterlaufen flüssigen, noch nicht verdampften Materials zur ersten Filterplatte (b) hin zu vermeiden. Letztere soll ein Zurückschlagen der sich hinter ihr entzündenden Flamme verhindern. Filterplatte (c) hält den bei unvorsichtigem Verbrennen infolge Sauerstoffmangels etwa vorübergehend gebildeten Ruß zurück. Das Quarzrohr ist in einem einfachen Gestell mit ganz geringem Gefälle in Richtung des Luftstromes gelagert. Das Gestell trägt außerdem verschiebbar auf zwei Schienen ein mit Asbest ausgekleidetes Gehäuse, innerhalb dessen die Beheizung des Quarzrohres zwischen den Filterplatten (b) und (c) erfolgt[8]).

Die Absorptionsvorlage enthält eine dicke, feinporige Glasfilterplatte und darunter eine kugelförmige Erweiterung, die z. T. mit Glaskugeln gefüllt ist. Der Raum über der Filterplatte ist zu etwa zwei Dritteln ebenfalls mit Kugeln gefüllt. Die in die Vorlage hineinzugebende Absorptionsflüssigkeit wird etwa hälftig auf diese beiden Räume verteilt. Im unteren Raum findet die Hydratisierung des in den Verbrennungsgasen enthaltenen Schwefeltrioxyds statt. Dieses wird alsdann in der Filterplatte aggregiert. In der über dieser stehenden Flüssigkeit erfolgt endlich die Absorption der letzten Reste von sauren Bestandteilen, wobei die Kugelfüllung, die noch über den Flüssigkeitsspiegel hinausreicht, ein Mitführen vernebelter Flüssigkeitsteilchen mit dem Gasstrom verhindert. — An die Absorptionsvorlage wird mittels weichen Vakuumschlauches angeschlossen, mit deren Hilfe Luft bzw. ein Gemisch von Sauerstoff und Luft bzw. das zu verbrennende Gas und Luft durch die ganze Apparatur gesaugt wird. Klemmschraube (e) dient zur Regulierung des Verbrennungsluftstroms bei gleichmäßig weiterlaufender Luftpumpe. Bei Verwendung einer Wasserstralpumpe ist Zwischenschaltung einer Wulffschen Flasche und — zwischen dieser und der Pumpe — eines kleinen Glasrückschlagventils erforderlich, um Zurücklaufen von Wasser beim Drosseln des Verbrennungsluftstroms zu verhindern.

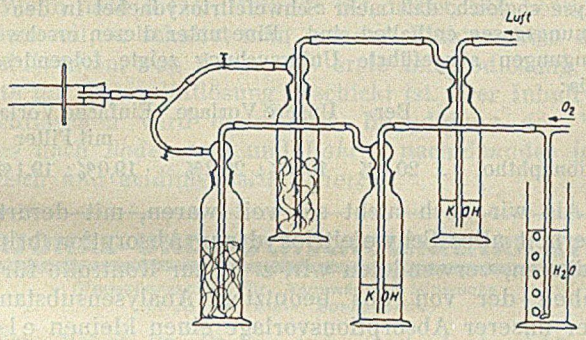

Abb. 2.

Die in das Verbrennungsrohr einzuführende Verbrennungsluft passiert eine Waschflasche mit Kalilauge und eine trockene, mit Glaswolle gefüllte Waschflasche. Bei Analyse schwer verbrennlicher Substanzen, wie z. B. Koks, empfiehlt es sich, dem Luftstrom Sauerstoff beizumischen. (Vgl. Abb. 2.) Mit Hilfe der zwei in die beiden Gasströme eingeschalteten Klemmschrauben ist es leicht, den einen Strom zugunsten des anderen zu drosseln. Es sei davor gewarnt, normal verbrennliche Stoffe mit Sauerstoff oder mit sauerstoffreicher Luft zu verbrennen, da hierbei durch Bildung von Peroxyden und Selbstentzündung der Substanzen Verpuffungen eintreten können.

Bestimmung des Schwefels.

Die Absorptionsvorlage wird mit 50 cm³ 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung gefüllt, wobei diese je etwa zur Hälfte in den rechten und den linken Schenkel der Vorlage gefüllt wird.

Die Menge des zu untersuchenden Stoffes wird so bemessen, daß bei einem Schwefelgehalt von 1 bis mehreren Prozenten 60 bis 100 mg, bei Zehntelprozenten 1 bis 2 g und bei noch kleineren Schwefelgehalten 3 bis 5 g eingewogen werden. Bei Verwendung sehr kleiner Substanzmengen mit hohem Schwefelgehalt gibt man in das Schiffchen nach Beendigung der Einwägung etwa 1 cm³ einer schwefelfreien Substanz, z. B. Paraffinum liquidum, hinein. Die Verbrennung wird dadurch bequemer gestaltet. Es ist dabei natürlich darauf zu achten, daß die Siedepunkte des zu untersuchenden Stoffes und der Beimischung nicht zu weit auseinander liegen.

Zur Bestimmung des Gesamtschwefels in festen Brennstoffen wird nach *Greiwe*[9]) der in ein Porzellanschiffchen eingewogene feingepulverte Brennstoff mit der gleichen Gewichtsmenge an Aluminiumgrieß oder Aluminiumspänen überschichtet. Für die Bestimmung des flüchtigen Schwefels allein wird nur der reine Brennstoff eingewogen.

Bei flüssigen Substanzen darf die Einwaage nur dann in einem Schiffchen erfolgen, wenn ihr Siedepunkt oder ihr Siedebeginn über 220° liegt. Niedriger siedende Produkte füllt man zweckmäßig in ein Glasröhrchen ein, nachdem es durch Ausziehen auf einer Seite geschlossen worden ist. In das Quarzrohr passen hierbei Röhrchen bis zu 12 mm äußerem Durchmesser und einer Länge des zylindrischen Teils von 90 mm hinein. Ihr Rauminhalt beträgt also etwa 5 bis 6 cm³, so daß in sie auch bei der Analyse schwefelarmen Benzins eine ausreichende Menge eingewogen werden kann. Die offene Seite des Röhrchens wird nach dem Füllen mit einem kleinen Korken verschlossen. Nach dem Wägen auf einem geeigneten Schiffchen (Nr. 0,4360 der Staatlichen Porzellanmanufaktur, Berlin) wird unmittelbar vor dem Einschieben des Schiffchens in das Quarzrohr das abgeschmolzene Ende der ausgezogenen Capillare abgebrochen und neben das Röhrchen in das Schiffchen gelegt. Das Röhrchen zeigt dabei mit der Capillare in Richtung auf die Filterplatte. Beim allmählichen Erwärmen des Schiffchens verdampft zunächst die Probe durch die geöffnete Capillare. Gegen Ende der Verbrennung verbrennt dann der Korken, der bekanntlich schwefelfrei ist, und öffnet damit das Röhrchen auch von der Rückseite aus, so daß nun auch etwaige Rückstände im Röhrchen restlos verbrennen können.

Gase endlich werden untersucht, indem man sie an Stelle des Sauerstoffs (Abb. 2), selbstverständlich ohne vorherige Waschung, ansaugt und mit den Klemmschrauben für richtige Mischung von Gas und Luft sorgt. Zur Analyse sehr schwefelarmer Gase müssen unter Umständen recht erhebliche Gasmengen verbrannt werden. In solchen Fällen empfiehlt es sich, einen kleinen Kühler aus Jenaer Glas zwischen Quarzrohr und Vorlage zu schalten oder die Vorlage selbst oberhalb der Filterplatte mit einem Kühlmantel zu versehen.

Das fertig beschickte Schiffchen wird alsdann in das Quarzrohr bis auf 1 bis 3 cm Entfernung von der durchlochten Quarzplatte (a) eingeschoben und das Quarzrohr mittels des Korkens geschlossen, der das Anschlußröhrchen zu den Luftwaschflaschen trägt. Der Korken ist durch eine auf das Quarzrohr geschobene Asbestplatte (d) gegen Hitzeeinwirkung geschützt. Nun ist der Brenner unter der Mitte des Quarzrohres zu entzünden, wobei darauf zu achten ist, daß nur der Raum, der hinter der ersten Quarzfilterplatte (b) liegt, beheizt werden darf. Schließlich ist dann noch die Vakuumpumpe bei geschlossener Klemmschraube am Schlauch hinter der Absorptionsvorlage anzustellen.

Die Verbrennung geht wie folgt vor sich: Sobald das Quarzrohr zwischen den Filterplatten (b) und (c) rotglühend geworden ist, wird die Klemmschraube (d) hinter der Absorptionsvorlage langsam etwas geöffnet,

[8]) Quarzrohr und Absorptionsvorlage werden von Schott & Gen. in Jena hergestellt. Ein passender Ofen dazu kann durch die Firma Dr. H. Göckel, Berlin, geliefert werden.

[9]) Bericht Nr. 45 des Chemikerausschusses beim Verein deutscher Eisenhüttenleute, S. 2 [1925]. (Verlag Stahleisen, Düsseldorf.)

Analytische Untersuchungen.

Die quantitative Bestimmung von Schwefel und Halogenen in verbrennlichen Stoffen.

Von Dr. Wolfgang Grote und Dr. Heinz Krekeler,
Edeleanu-Gesellschaft m. b. H., Berlin.

(Eingeg. 4. November 1932.)

Das Prinzip der rückschlagsicheren Verbrennung von Brennstoffen im Quarzrohr mit eingeschmolzener Quarzfritte zwecks analytischer Bestimmung des Schwefelgehaltes hat zuerst *W. Grote* im Oktober des Jahres 1929 angewendet, angeregt durch eine Arbeit von *P. Prausnitz* über die Verwendung derartiger Fritten zur Verhinderung des Zurückschlagens entflammter Gasluftgemische[1]). Unter Verwendung einer einfachen Vorlage mit Glasfilter oder auch Kugelfüllung schien es möglich, die Methode, die bereits erhebliche Vorteile gegenüber früher gebräuchlichen Schwefelbestimmungsverfahren in Ölen und Teeren besaß, alsbald zu veröffentlichen. Bevor dies jedoch geschah, folgten wir der Aufforderung eines Mitgliedes des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik (D. V. M.), Berlin, Unterausschuß 48 B 3 — Schwefel und Korrosion —, und stellten diesem die Methode zur Verfügung[2]). Das mit eingeschmolzener Quarzfritte versehene Quarzrohr ist seither in einer Reihe von Laboratorien versuchsweise in Benutzung genommen worden, wobei es sich für den gedachten Zweck ausgezeichnet bewährt hat. Auf Grund dieser vom D. V. M. veranlaßten Arbeiten veröffentlichten dann *F. Seidenschnur* und *A. Jäppelt* im Einvernehmen mit uns eine Abwandlung der Methode (loses Porzellanfilter statt der Quarzfritte) sowie einen Vorschlag für die Schwefelbestimmung in Benzinen[3]). Vor kurzem hat schließlich noch *J. Givaudon* in einem Aufsatz „Le dosage du soufre dans les pétroles"[4]) unser Quarzrohr („l'appareil de Grote") mit einfacher Vorlage und seine Anwendung beschrieben.

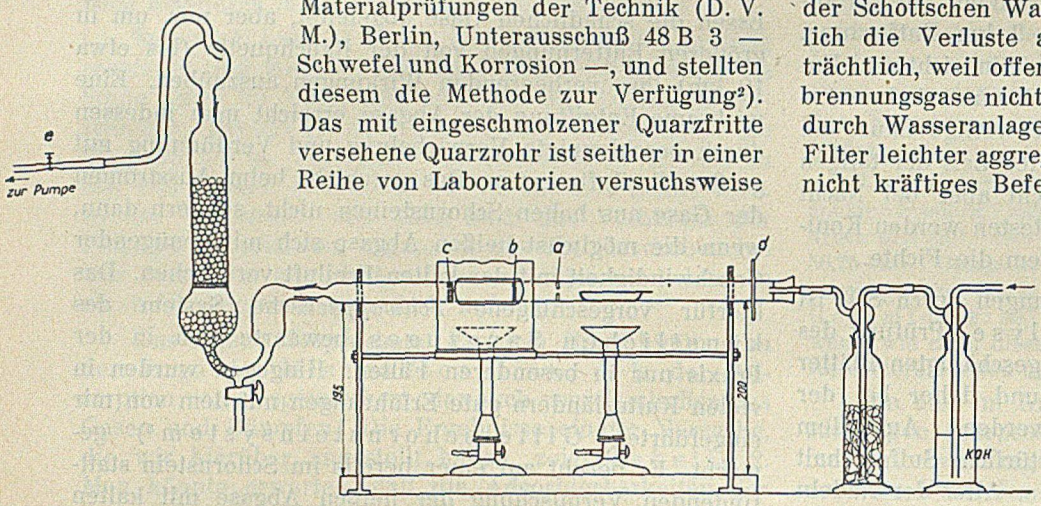

Abb. 1.

Wir zögerten mit der Veröffentlichung, weil wir feststellten, es genüge nicht, eine zuverlässige und schnelle Verbrennung unserer Öle zu erzielen, sondern es müsse auch eine einwandfreie Absorption sämtlicher Schwefelverbrennungsprodukte gewährleistet werden. Das aber war mit den einfachen, bisher üblichen Absorptionsapparaten nicht möglich, weil auch schon bei geringeren Schwefelgehalten der Verlust durch Nichtabsorption des gebildeten Schwefeltrioxyds eine merkliche Rolle spielt. Mit einem einfachen elektrostatischen Apparat, dessen Verwendung weiter unten beschrieben wird, kann man leicht das in Nebelform verlorengehende Schwefeltrioxyd nachweisen.

In unserem Laboratorium war schon früher eine Abhilfe für diese Verluste vorgeschlagen worden: *K. Fischer* und *W. Heß*[5]) benutzten Schottsche Glasfiltertiegel, um aus dem Gasstrom hinter ihren Absorptionsvorlagen das Schwefeltrioxyd abzufangen. Indessen ist das Arbeiten mit zwei Filtertiegeln und dazugehörigen Trichtern nicht bequem. Erst durch zahlreiche Versuche gelangten wir zu einer völlig handlichen und zuverlässigen Vorlage. Bei der Schottschen Waschflasche mit Glasfilter waren nämlich die Verluste an Schwefeltrioxyd noch immer beträchtlich, weil offenbar der Feuchtigkeitsgehalt der Verbrennungsgase nicht groß genug war, um die SO_3-Teilchen durch Wasseranlagerung zu vergröbern und dadurch im Filter leichter aggregierbar zu machen[6]). Es genügte auch nicht kräftiges Befeuchten der Verbrennungsgase durch Waschen mit Wasser vor dem Auftreffen auf die Filterplatte. Es war vielmehr schließlich noch der Kunstgriff erforderlich, in den Schenkel oberhalb der Filterplatte Glaskugeln zu füllen, und zwar über die Oberfläche der Absorptionsflüssigkeit hinaus, um so eine Fortführung zerstäubter Flüssigkeit mit dem Gasstrom zu verhindern.

Mit dieser Apparatur kann man den Schwefelgehalt aller verbrennlichen festen, flüssigen und gasförmigen Substanzen quantitativ bestimmen. Durch entsprechende Abänderung der Absorptionsflüssigkeit ist es weiterhin möglich, auch die Halogene zu absorbieren und ihre Menge festzustellen. Da die Methode einfach und zuverlässig ist, halten wir sie nicht nur auf dem Gebiete der Analyse von Brennstoffen für einen wesentlichen Fortschritt, sondern empfehlen sie auch allgemein an Stelle der langwierigen und nicht ungefährlichen Carius-Methode.

Die Apparatur besteht aus einem mit Gas auf eine Strecke von etwa 80 mm beheizten Quarzrohr und einer angeschliffenen Absorptionsvorlage[7]). Das Quarzrohr (500 mm Länge, 17 mm lichte Weite) ist etwa in der Mitte mit drei eingeschmolzenen Einsätzen versehen, einer durchlochten Klarquarzplatte (a) und zwei Quarzfilterplatten (b) und (c) (Abb. 1). Die Klarquarzplatte (a) dient dazu, die brennbaren Dämpfe

[1]) Ztschr. angew. Chem. 41, 1066 [1928].

[2]) Vgl. auch die „Mitteilung" des Ausschusses 9 — Schmiermittel — im D. V. M., worin gebeten wurde, neue Prüfungsverfahren für Mineralöle dem Ausschuß vor der Veröffentlichung zur kostenlosen Überprüfung zu übergeben. Erdöl u. Teer 6, 593 [1930].

[3]) Braunkohlenarchiv (Verlag Wilhelm Knapp), Heft 31, 44 (erschienen 17. Januar 1931).

[4]) Revue Pétrolifère Nr. 485, 892 [1932].

[5]) Erdöl u. Teer 5, 83 [1929].

[6]) Vgl. hierzu auch die Arbeiten von *H. Remy* (Ztschr. angew. Chem. 39, 147 [1926]), *H. Gille* (ebenda 39, 401 [1926]) und *E. Schmidt* (ebenda 39, 732 [1926]).

[7]) Die Schliffverbindung hat sich als notwendig erwiesen. In Anlehnung an das Schwefelbestimmungsverfahren *Heslingas* (Chem. Weekblad 22, 98 [1925]) verwendeten wir früher an dieser Stelle Asbestkorken. Durch sie entstanden aber Fehler, da sie bei der Verbrennung entstehendes Wasser und mit diesem Schwefeldioxyd aufnahmen. Überdies war es stets recht schwierig, die unelastischen Asbestkorken dicht einzupassen.

mit der Luft gut zu mischen sowie ein etwaiges Weiterlaufen flüssigen, noch nicht verdampften Materials zur ersten Filterplatte (b) hin zu vermeiden. Letztere soll ein Zurückschlagen der sich hinter ihr entzündenden Flamme verhindern. Filterplatte (c) hält den bei unvorsichtigem Verbrennen infolge Sauerstoffmangels etwa vorübergehend gebildeten Ruß zurück. Das Quarzrohr ist in einem einfachen Gestell mit ganz geringem Gefälle in Richtung des Luftstromes gelagert. Das Gestell trägt außerdem verschiebbar auf zwei Schienen ein mit Asbest ausgekleidetes Gehäuse, innerhalb dessen die Beheizung des Quarzrohres zwischen den Filterplatten (b) und (c) erfolgt[8]).

Die Absorptionsvorlage enthält eine dicke, feinporige Glasfilterplatte und darunter eine kugelförmige Erweiterung, die z. T. mit Glaskugeln gefüllt ist. Der Raum über der Filterplatte ist zu etwa zwei Dritteln ebenfalls mit Kugeln gefüllt. Die in die Vorlage hineinzugebende Absorptionsflüssigkeit wird etwa hälftig auf diese beiden Räume verteilt. Im unteren Raum findet die Hydratisierung des in den Verbrennungsgasen enthaltenen Schwefeltrioxyds statt. Dieses wird alsdann in der Filterplatte aggregiert. In der über dieser stehenden Flüssigkeit erfolgt endlich die Absorption der letzten Reste von sauren Bestandteilen, wobei die Kugelfüllung, die noch über den Flüssigkeitsspiegel hinausreicht, ein Mitführen vernebelter Flüssigkeitsteilchen mit dem Gasstrom verhindert. — An die Absorptionsvorlage wird mittels weichen Vakuumschlauches angeschlossen, mit deren Hilfe Luft bzw. ein Gemisch von Sauerstoff und Luft bzw. das zu verbrennende Gas und Luft durch die ganze Apparatur gesaugt wird. Klemmschraube (e) dient zur Regulierung des Verbrennungsluftstroms bei gleichmäßig weiterlaufender Luftpumpe. Bei Verwendung einer Wasserstralpumpe ist Zwischenschaltung einer Wulffschen Flasche und — zwischen dieser und der Pumpe — eines kleinen Glasrückschlagventils erforderlich, um Zurücklaufen von Wasser beim Drosseln des Verbrennungsluftstroms zu verhindern.

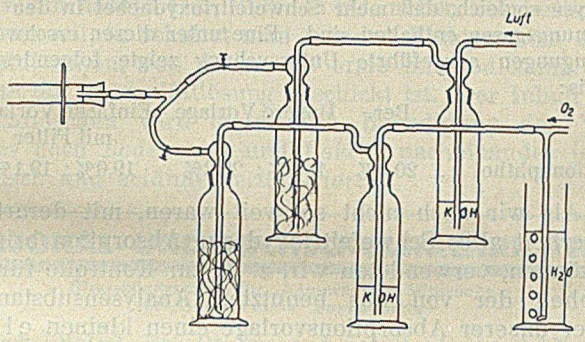

Abb. 2.

Die in das Verbrennungsrohr einzuführende Verbrennungsluft passiert eine Waschflasche mit Kalilauge und eine trockene, mit Glaswolle gefüllte Waschflasche. Bei Analyse schwer verbrennlicher Substanzen, wie z. B. Koks, empfiehlt es sich, dem Luftstrom Sauerstoff beizumischen. (Vgl. Abb. 2.) Mit Hilfe der zwei in die beiden Gasströme eingeschalteten Klemmschrauben ist es leicht, den einen Strom zugunsten des anderen zu drosseln. Es sei davor gewarnt, normal verbrennliche Stoffe mit Sauerstoff oder mit sauerstoffreicher Luft zu verbrennen, da hierbei durch Bildung von Peroxyden und Selbstentzündung der Substanzen Verpuffungen eintreten können.

Bestimmung des Schwefels.

Die Absorptionsvorlage wird mit 50 cm³ 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung gefüllt, wobei diese je etwa zur Hälfte in den rechten und den linken Schenkel der Vorlage gefüllt wird.

Die Menge des zu untersuchenden Stoffes wird so bemessen, daß bei einem Schwefelgehalt von 1 bis mehreren Prozenten 60 bis 100 mg, bei Zehntelprozenten 1 bis 2 g und bei noch kleineren Schwefelgehalten 3 bis 5 g eingewogen werden. Bei Verwendung sehr kleiner Substanzmengen mit hohem Schwefelgehalt gibt man in das Schiffchen nach Beendigung der Einwägung etwa 1 cm³ einer schwefelfreien Substanz, z. B. Paraffinum liquidum, hinein. Die Verbrennung wird dadurch bequemer gestaltet. Es ist dabei natürlich darauf zu achten, daß die Siedepunkte des zu untersuchenden Stoffes und der Beimischung nicht zu weit auseinander liegen.

Zur Bestimmung des Gesamtschwefels in festen Brennstoffen wird nach *Grewe*[9]) der in ein Porzellanschiffchen eingewogene feingepulverte Brennstoff mit der gleichen Gewichtsmenge an Aluminiumgrieß oder Aluminiumspänen überschichtet. Für die Bestimmung des flüchtigen Schwefels allein wird nur der reine Brennstoff eingewogen.

Bei flüssigen Substanzen darf die Einwaage nur dann in einem Schiffchen erfolgen, wenn ihr Siedepunkt oder ihr Siedebeginn über 220° liegt. Niedriger siedende Produkte füllt man zweckmäßig in ein Glasröhrchen ein, nachdem es durch Ausziehen auf einer Seite geschlossen worden ist. In das Quarzrohr passen hierbei Röhrchen bis zu 12 mm äußerem Durchmesser und einer Länge des zylindrischen Teils von 90 mm hinein. Ihr Rauminhalt beträgt also etwa 5 bis 6 cm³, so daß in sie auch bei der Analyse schwefelarmen Benzins eine ausreichende Menge eingewogen werden kann. Die offene Seite des Röhrchens wird nach dem Füllen mit einem kleinen Korken verschlossen. Nach dem Wägen auf einem geeigneten Schiffchen (Nr. 0,4360 der Staatlichen Porzellanmanufaktur, Berlin) wird unmittelbar vor dem Einschieben des Schiffchens in das Quarzrohr das abgeschmolzene Ende der ausgezogenen Capillare abgebrochen und neben das Röhrchen in das Schiffchen gelegt. Das Röhrchen zeigt dabei mit der Capillare in Richtung auf die Filterplatte. Beim allmählichen Erwärmen des Schiffchens verdampft zunächst die Probe durch die geöffnete Capillare. Gegen Ende der Verbrennung verbrennt dann der Korken, der bekanntlich schwefelfrei ist, und öffnet damit das Röhrchen auch von der Rückseite aus, so daß nun auch etwaige Rückstände im Röhrchen restlos verbrennen können.

Gase endlich werden untersucht, indem man sie an Stelle des Sauerstoffs (Abb. 2), selbstverständlich ohne vorherige Waschung, ansaugt und mit den Klemmschrauben für richtige Mischung von Gas und Luft sorgt. Zur Analyse sehr schwefelarmer Gase müssen unter Umständen recht erhebliche Gasmengen verbrannt werden. In solchen Fällen empfiehlt es sich, einen kleinen Kühler aus Jenaer Glas zwischen Quarzrohr und Vorlage zu schalten oder die Vorlage selbst oberhalb der Filterplatte mit einem Kühlmantel zu versehen.

Das fertig beschickte Schiffchen wird alsdann in das Quarzrohr bis auf 1 bis 3 cm Entfernung von der durchlochten Quarzplatte (a) eingeschoben und das Quarzrohr mittels des Korkens geschlossen, der das Anschlußröhrchen zu den Luftwaschflaschen trägt. Der Korken ist durch eine auf das Quarzrohr geschobene Asbestplatte (d) gegen Hitzeeinwirkung geschützt. Nun ist der Brenner unter der Mitte des Quarzrohres zu entzünden, wobei darauf zu achten ist, daß nur der Raum, der hinter der ersten Quarzfilterplatte (b) liegt, beheizt werden darf. Schließlich ist dann noch die Vakuumpumpe bei geschlossener Klemmschraube am Schlauch hinter der Absorptionsvorlage anzustellen.

Die Verbrennung geht wie folgt vor sich: Sobald das Quarzrohr zwischen den Filterplatten (b) und (c) rotglühend geworden ist, wird die Klemmschraube (d) hinter der Absorptionsvorlage langsam etwas geöffnet,

[8]) Quarzrohr und Absorptionsvorlage werden von Schott & Gen. in Jena hergestellt. Ein passender Ofen dazu kann durch die Firma Dr. H. Göckel, Berlin, geliefert werden.

[9]) Bericht Nr. 45 des Chemikerausschusses beim Verein deutscher Eisenhüttenleute, S. 2 [1925]. (Verlag Stahleisen, Düsseldorf.)

bis durch die Luftwaschflasche und durch die Absorptionsvorlage einzelne Luftblasen (etwa 3 in der Sekunde) durchperlen. Dann wird das die Probe enthaltende Schiffchen mit ganz kleinem Brenner, am vorderen Ende beginnend, beheizt. Mit allmählich eintretender Verdampfung der Substanz wird nun bald auf der Rückseite der ersten Quarzfilterplatte (b) ein blaues Flämmchen auftreten. Sobald es größer wird, muß durch allmähliches Öffnen der Klemmschraube (d) der Luftstrom derart gesteigert werden, daß absolut rußfreies Verbrennen stattfindet. Man hat die beiden Variablen, Beheizung des Schiffchens und Regulierung des Luftstroms, in Kürze derart in der Hand, daß man mit recht erheblicher Flammengröße im Rohr anstandslos arbeiten kann. Der Luftstrom durchstreicht dann natürlich den Ofen mit vollster Stärke. Vergleichende Versuche haben ergeben, daß dabei ein Verlust an sauren Bestandteilen durch Nichtabsorption nicht zu befürchten ist.

Die Verbrennung, deren Dauer 5 bis 10 min beträgt, endet, indem man mittels der Klemmschraube (d) den Verbrennungsluftstrom langsam wieder bis auf wenige Luftblasen drosselt, während man gleichzeitig etwaige Kondensate zwischen Schiffchen und erster Filterplatte vorsichtig mit einem Brenner verdampft. Schließlich wird das Quarzrohr hinter der zweiten Filterplatte (c) bis zum Schliff hin durch Fächeln mit einer Flamme ziemlich kräftig erwärmt, damit die geringe SO_3-Haut, die sich auf der Innenoberfläche des Quarzrohres niederschlägt, in die Absorptionsvorlage hinübergetrieben wird.

Die Verbrennung fester Brennstoffe erfolgt sinngemäß. Nur wird bei ihnen nach beendeter Verschwelung der Substanz zwecks Beschleunigung der Verbrennung des Koksrückstandes der Verbrennungsluft noch Sauerstoff zugemischt. (Vgl. Abb. 2.) In diesem Stadium der Verbrennung verglüht natürlich der Koks im Schiffchen selbst.

Die Analyse wird beendet, indem man nach Abstellen der Pumpe die Absorptionsvorlage entleert, zweimal mit destilliertem Wasser gut ausspült und den Gehalt der so gewonnenen Lösung bei Schiedsanalysen gravimetrisch als $BaSO_4$, sonst durch Titration bestimmt. Das Entleeren und Spülen der Vorlage gelingt leicht, wenn man abwechselnd an den einen oder anderen Schenkel ein kleines Gummi- oder Metallgebläse ansetzt und mit dessen Druck die Flüssigkeit durch die Filterplatte hindurchdrückt. Für titrimetrische Bestimmung ist Verwendung von säurefreiem Wasserstoffsuperoxyd (z. B. aus säurefreiem Perhydrol von Merck) als Absorptionsflüssigkeit Vorbedingung[10]). Titriert wird mit $^1/_{16}$-normaler Na_2CO_3-Lösung (z. B. aus Fixanallösungen von de Haën. Die konzentrierte Na_2CO_3-Lösung in Ampullen hat gegenüber Kalilauge den Vorteil, sich nicht durch Angriff des Glases in ihrer Konzentration zu ändern). Die Genauigkeit des Titrierens kann durch Verwendung von in $^1/_{20}$ cm³ geteilten Büretten, möglichst auch mit Nullpunkteinstellung erhöht werden. Als Indikator dient Methylorange. 1 cm³ $^1/_{16}$ Na_2CO_3 = 0,001 g S.

Bei Verbrennung von Produkten, die größere Mengen Stickstoff enthalten, ist zu beachten, daß beim Titrieren Fehler entstehen können, indem HNO_2 und HNO_3 zu großen Gehalt an Schwefel vortäuschen können. Hierauf haben auch schon *Sielisch* und *Sandke*[11]) aufmerksam gemacht. In solchem Falle kann die H_2SO_4, wenn nicht gravimetrische Bestimmung vorgezogen wird, durch Titration nach *Raschig* mit Hilfe von Benzidin-Chlorhydrat mit Phenolphthalein als Indikator bestimmt werden.

Beleganalysen zur Schwefelbestimmung.

	Ber.	Gef.			
Thionaphthol . . .	20,0%	19,8%;	19,9%;	19,9%	
Thiophenol	29,1%	28,9%;	28,8%;	28,9%	
Sulfonal	28,1%	28,1%;	28,0%;	27,9%	
Naphthalin-2-monosulfosaures Ammonium	14,2%	14,0%;	14,0%;	14,1%	
Schwefel, krist. . .	100,0%	100,0%;	100,1%;	100,0%	

Die Schwefelsäurebestimmung erfolgte gravimetrisch als $BaSO_4$, und zwar unter Verwendung von Porzellanfiltertiegeln A 1 der Staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin. Kontrolle der Filtertiegelmethode durch Bestimmung des Gehalts von 50 cm³ $^1/_{10}$ normaler H_2SO_4 von Kahlbaum:

Ber.: 0,2452 g. Gef.: 0,2454 g; 0,2454 g.

Die Überlegenheit unserer Vorlage gegenüber einer einfachen und nur mit einer gewöhnlichen Filterplatte versehenen Vorlage bei Verwendung zur Absorption von Gasen, die Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd enthalten, geht aus folgender Vergleichsverbrennung einwandfrei hervor.

	Unsere Vorlage	Einfache Vorlage mit Filterplatte
Schwefel, krist. . . .	100,0%	97,0%; 96,9%

Bei Verwendung einfacher Vorlagen zur Schwefelbestimmung kann man, wie z. B. in diesem Falle, mit bloßem Auge die durch sie unbehindert hindurchgehenden SO_3-Nebel sehen.

Füllt man das Ende unseres Quarzrohres in Anlehnung an manche Autoren, die zur Analyse schwefelhaltiger Produkte in ihr Verbrennungsrohr Platindraht oder Platinschnitzel taten, mit Platinasbest, so erkennt man bei Durchführung einer Analyse sogleich, daß mehr Schwefeltrioxydnebel in den Verbrennungsgasen enthalten sind. Eine unter diesen erschwerten Bedingungen ausgeführte Untersuchung zeigte folgendes Ergebnis:

	Ber.	Unsere Vorlage	Einfache Vorlage mit Filter
Thionaphthol .	20,0%	19,9%; 20,2%	19,0%; 19,1%

Als wir noch nicht so weit waren, mit derartiger Sicherheit alles Schwefeltrioxyd zur Absorption bringen zu können, verwendeten wir, z. T. zur Kontrolle für die Reinheit der von uns benutzten Analysensubstanzen, hinter unserer Absorptionsvorlage einen kleinen elektrostatischen Apparat zur Abscheidung der SO_3-Nebel. Er ist in Abb. 3 wiedergegeben. Seine Ausführung ist in Anlehnung an technische Apparate und auch an die Apparatur von *Berl* und *Winnacker*[12]) derart, daß die zu reinigenden Gase den Apparat von unten nach oben durchstreichen, während die innere Elektrode von oben her in den Apparat eingeführt ist. Die Gase sind also, wenn sie das obere Ende des Apparates erreichen, bereits völlig gereinigt, wodurch vermieden wird, daß sich zwischen der Einführung der inneren Elektrode und dem äußeren Belag innen auf dem Glase eine leitende Flüssigkeitshaut bildet.

Der äußere Belag besteht aus Messingblech, während als innere Elektrode ein Platindraht dient, der auf ein Glasrohr aufgewickelt ist. Das obere Ende der Bewickelung wird dadurch festgehalten, daß der Draht dort eingeschmolzen ist. Auch am unteren Ende des Glasrohres ist der Platindraht eingeschmolzen und steht hier mit Quecksilber in Kontakt, in das von oben her, durch das ganze Glasrohr hindurch, ein kräftiger Messingdraht eintaucht. Auf diese Weise ist eine säurefeste Innenelektrode gebildet, die gleichzeitig genügend fest ist, um nicht in dem ziemlich kräftigen elektrischen Feld an die Wand gezogen zu werden. — Als Stromquelle dient die sekundäre Spannung eines Funkeninduktors mit etwa 35 mm Funkenlänge.

[10]) Beachten, daß säurefreie 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung nicht haltbar ist und daher nicht älter als 14 Tage sein sollte.

[11]) Angew. Chem. 45, 130 [1932].

[12]) Ztschr. physikal. Chem. 145, 170 [1929].

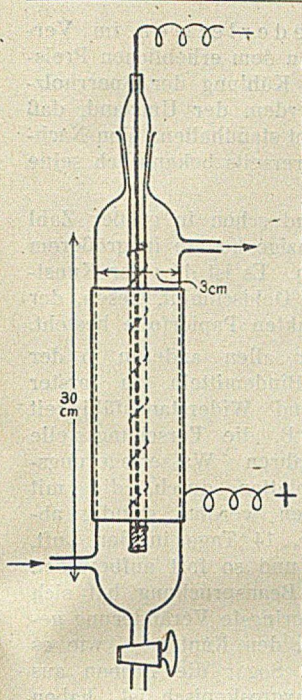

Abb. 3.

Wir haben diese Anordnung, obwohl sie für den endgültigen Analysenapparat schließlich nicht mehr erforderlich war, hier kurz beschrieben, um darauf hinzuweisen, daß sie sich, wenn man nicht unsere Glasvorlage verwenden will oder kann, ausgezeichnet zur Bestimmung von Schwefeltrioxyd in Gasen eignet. Die Analyse erfolgt derart, daß man die Gase zunächst durch eine Waschflasche mit destilliertem Wasser schickt, um die SO_3-Gase durch Beladung mit Wasser elektrostatisch abscheidbar zu machen. Das Gas tritt nunmehr als weißer Nebel in den elektrostatischen Apparat und verläßt ihn vollkommen klar und von SO_3 befreit. Der Inhalt der Waschflasche sowohl wie der des Elektrostaten werden hernach analysiert; bei dem letzteren ist zu berücksichtigen, daß in ihm auch etwas Stickoxyde gebildet werden. Sein Inhalt darf also nur gravimetrisch oder nach *Raschig* auf H_2SO_4 untersucht werden. Nur wenn man alle Versuche mit gleicher Strömungsgeschwindigkeit und Dauer ausführt, kann man auch durch einfaches acidimetrisches Titrieren zum Ziel gelangen, indem man nämlich in einem Blindversuch die erforderliche Korrektur ermittelt und dann in Anrechnung bringt.

Wenn nach dieser Methode SO_3 neben SO_2 bestimmt werden soll, so schaltet man vor den Elektrostaten zwei Waschflaschen, von denen die erste mit Jodlösung, die zweite mit Thiosulfatlösung beschickt ist. Der Inhalt der Waschflaschen wird dann nach Beendigung des Versuches nach *Bodenstein* und *Pohl*[13]) nacheinander jodometrisch und acidimetrisch titriert.

Bestimmung der Halogene.

Die Verbrennung der Substanz zwecks Bestimmung der Halogene erfolgt genau wie die schwefelhaltiger Produkte. Der Unterschied besteht in der Füllung der Absorptionsvorlage, die sich auch hier als nützlich erwiesen hat, mit 50 cm³ einer Lösung von acht Gewichtsteilen kristallisiertem Natriumsulfit in 100 Raumteilen etwa $^1/_{10}$ normaler Natronlauge. Von dieser Lösung kommen 25 cm³ auf die Fritte und 25 cm³ in die Kugel unter der Fritte. Das Sulfit dient dazu, etwa entstandenes elementares Halogen oder Sauerstoffverbindungen zu Halogenwasserstoff zu reduzieren[14]). Nach der Verbrennung wird der Inhalt der Vorlage quantitativ in ein Becherglas übergeführt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und erwärmt, bis kein Schwefeldioxydgeruch mehr wahrzunehmen ist. Dann wird in der Wärme mit 6 cm³ konzentrierter Salpetersäure versetzt. Das Halogen wird darauf in üblicher Weise als Silbersalz bestimmt. Um Fehler durch Mitwägung des verhältnismäßig schwer löslichen Silbersulfats zu vermeiden, muß der Niederschlag auf dem Filter gut mit heißer verdünnter Salpetersäure ausgewaschen werden.

Beleganalysen zur Halogenbestimmung.

	Ber.	Gef.		
p-Chloranilin . . .	27,8%	27,7%;	27,9%;	27,9%
p-Chlornitrobenzol .	22,5%	22,6%;	22,6%;	22,4%
α-Chlornaphthalin . .	21,8%	21,9%;	22,0%	
2,6-Dichlor-1-amino-4-nitrobenzol . . .	34,3%	34,3%;	34,3%	

Wir haben den Herren Prof. Dr. *Gerngroß* und Dr. *Trogus* für einige Analysensubstanzen zu danken, welche sie uns für diese Schwefel- und Halogenbestimmungen zur Verfügung stellten. [A. 1.]

[13]) Ztschr. Elektrochem. 118, 373 [1905].

[14]) S. die Methode von *Pringsheim* zur Halogenbestimmung mittels Natriumsuperoxyds in Gattermann-Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers. (Verlag Walter de Gruyter & Co., Leipzig u. Berlin.)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Mittwochs, für „Chem. Fabrik" Sonnabends.)

Geh. Hofrat Dr. Dr.-Ing. e. h. G. A. Aufschläger, Hamburg, Aufsichtsratsvorsitzender und früherer Generaldirektor der Dynamit-Aktiengesellschaft, feierte am 9. Februar seinen 80. Geburtstag. — Prof. Dr. Dr. med. h. c. L. Benda, Direktor der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, feierte am 30. Januar seinen 60. Geburtstag.

Dr. R. Kunze, Chefchemiker der Deutschen Solvay-Werke A.-G. Bernburg, Abteilung Rheinberg, feierte am 1. Februar sein 25jähriges Dienstjubiläum.

Gestorben sind: Dipl.-Ing. F. Fleischmann, Technischer Aufsichtsbeamter der Sektion VIII der Berufsgenossenschaft der chem. Industrie Nürnberg, am 29. Januar. — Dr. W. Zisch, Frankfurt a. M., Vorstandsmitglied des Bezirksvereins Frankfurt a. M. des V. d. Ch., im 37. Lebensjahr, vor kurzem.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Deutsche Kautschuk-Gesellschaft.

Wissenschaftliche Vereinigung der Kautschuk-Chemiker und -Ingenieure E. V.

6. Hauptversammlung vom 1. bis 3. Juni 1933 in Köln.

Eröffnung der Ausstellung „Kautschuk" am 2. Juni. Vortragsanmeldungen bis 15. April, Manuskripteinreichung bis 10. Mai. Näheres durch die Geschäftsstelle, Berlin-Steglitz, Düppelstraße 37.

Deutsche Keramische Gesellschaft E. V.

2. Diskussionsabend am 16. Februar d. J., 17 Uhr, im großen Sitzungssaale der Preußischen Geologischen Landesanstalt, Berlin, Invalidenstr. 44.

Aussprache über *„Fabrikationsfehler, ihre Ursachen und Vermeidung"* in der Grob- und Feinkeramik. — Referat des Herrn Dipl.-Ing. G. Helm über *„Einige bemerkenswerte Einrichtungen in amerikanischen feinkeramischen Fabriken auf Grund neuerer Veröffentlichungen"*.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Corneliusstr. 3.)

Handbuch der Chemotherapie. Von Dr. Viktor Fischl, Abteilungsleiter der Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, und Prof. Dr. Hans Schloßberger, Mitglied des Reichsgesundheitsamtes, Berlin-Dahlem. Erster Teil, Metallfreie organische Verbindungen. Gr. 8°, 365 Seiten. Fischers Medizinische Buchhandlung, Leipzig 1932. Subskriptionspreis RM. 29,—, späterer Ladenpreis RM. 34,—.

Endlich das von jedem chemo-therapeutisch Arbeitenden langersehnte umfassende Handbuch, in Form seines ersten Teiles, bei dem unter „metallfrei" die Abwesenheit spezifisch wirkender Elemente, also auch von Arsen und von Jod, zu verstehen ist. Über diese wird der zweite Teil berichten. Der vorliegende Band umfaßt: Chlorverbindungen, ungesättigte Fettsäuren, Oxy- und Oxoverbindungen, Aminosäuren, Chinolin-, Chinin-, Emetinderivate und andere Pflanzenstoffe, Farbstoffe, Harnstoffderivate, Menschen- und Affenserum. In vortrefflicher Weise hat der erfahrene Chemiker mit dem erfahrenen Mediziner zusammengearbeitet. Aus beider Gebiete erfährt man das Älteste so-

wohl wie das Neueste in historisch aufbauender, klarer, kritischer Darstellung und erfreulicherweise mit Angabe vieler Einzeltatsachen und Zahlen, unabhängig davon, ob es sich dabei um erfolgreiche oder erfolglose chemotherapeutische Versuche handelt, so daß die Wege sichtbar werden, die zu den erfolgreichen Verbindungen, wie z. B. dem Germanin, geführt haben. Gerade für den forschend Tätigen ist diese Art der Darstellung höchst anregend. Das Buch ist ausgezeichnet und unentbehrlich. *A. Binz.* [BB. 1.]

Die Werkstoffe der chemischen Apparate. Von Dr.-Ing. H. Freytag. 54 Seiten, DIN A 5. Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin 1932. Preis brosch. RM. 2,80.

Ein knapp gefaßtes, inhaltsreiches Rezeptbuch für Konstrukteure, Betriebschemiker und -ingenieure, das einer besonderen Empfehlung nicht bedarf. Auf eine kurze Zusammenstellung „gebräuchlicher Legierungen" folgen in zweckmäßiger Anordnung orientierende Angaben über technische oder laboratoriumsmäßige Verwendbarkeit jeweils in Frage kommender Werkstoffe für Behälter, Rohre, Filter, Dichtungen u. a. m., getrennt nach den einzelnen anorganischen und organischen Chemikalien. Den Schluß bildet ein Register der behandelten Chemikalien. — Verf. bemüht sich um Vollständigkeit, bringt auch wertvolle Einzelheiten über besondere Betriebsbedingungen (Konzentration, Temperatur, Dämpfe). Im Abschnitt „flüssige Metalle" hätten die feuerfesten Tiegel, über die in den letzten Jahren vielfach publiziert ist, genannt werden sollen. (Niemand wird Cadmium oder gar Silber im Platintiegel schmelzen!) Auch sonst bleibt für spätere Auflagen vieles nachzuholen, besonders auf dem Gebiete nichtmetallischer Werkstoffe und Überzüge. Im Vorwort vermißt man jegliche Angabe über die benutzten Quellen. Mit der Mitteilung, daß sich im Rabald Literaturhinweise finden, hätte sich Verf. nicht begnügen sollen. *J. Weerts.* [BB. 11.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Groß-Berlin und Mark. Sitzung vom 13. Januar 1933 im Studentenhaus. Vorsitzender: Dr. A. Buß, Schriftführer: Reg.-Rat Dr. Dersin. Über 100 Teilnehmer.

Dipl.-Ing. Dr. A. Herrmann, Berlin: *„Chemie und Sperrholz."*

Schon beim Rohholz ist bisweilen die Zuhilfenahme chemischer Mittel erforderlich, um der Wertminderung des Holzes zu begegnen, beispielsweise bei der sogenannten Buchenstockfäule. Hiermit bezeichnet man die Verfärbungen, die bei Buchenholz auftreten, das im Winter geschlagen ist und bis zum Sommer im Walde oder auf dem Fabrikplatz liegenbleibt. Diese Verfärbungen beginnen im Mai oder Juni, dringen von den Hirnflächen aus vor und nehmen allmählich so zu, daß das Holz nach und nach vollkommen mürbe und wertlos wird. Nach jahrelangen Laboratoriumsarbeiten des Forstbenutzungsinstitutes und des Botanischen Institutes der Forstlichen Hochschule Hann. Münden konnten die wichtigsten an der Fäule beteiligten Pilze erforscht werden. Interessant hierbei war die Beobachtung, daß gerade manche chemischen Mittel, mit denen man die Buchenstockfäule zu bekämpfen sucht, sehr erhebliche Verfärbungen hervorrufen, so daß man geradezu von Reizerscheinungen sprechen kann.

Die Forschungs- und Beratungsstelle für Sperrholz veranstaltet jetzt einen groß angelegten praktischen Versuch. In der Zeit vom 15. bis 31. Januar werden nicht weniger als 2000 Stück 4 m lange Buchenabschnitte mit 15 verschiedenen Mitteln chemisch behandelt werden.

Außerordentlich groß ist die Zahl der Versuche, die das Quellen und Schwinden des Holzes durch chemische Mittel unterbinden sollen. Von einem Erfolg läßt sich aber nicht sprechen, und einstweilen ist immer noch die Vergütung des Holzes zu Sperrholz das beste Mittel, um dem Quellen und Schwinden zu begegnen. —

In der Sperrholzindustrie werden bekanntlich flüssige Leime und erst neuerdings auch Leimfolien angewandt. Der Vorteil der Leimfolie gegenüber dem flüssigen Leim liegt darin, daß man mehrere Arbeitsgänge erspart. Vor allem vermeidet man, daß bei dem Verleimungsprozeß in das Holz Feuchtigkeit eindringt.

Nachteilig bei Haut- und Lederleimen im Vergleich zum Casein ist — abgesehen von dem erheblichen Preisunterschied — die stets notwendige Kühlung der Sperrholzpresse, die bei Casein fortfällt, außerdem der Umstand, daß die Leime gegenüber Feuchtigkeit nicht standhalten. Von Nachteil beim Blutalbumin sind andererseits bekanntlich seine Alterungserscheinungen.

Leimfolien für Sperrholz sind schon in großer Zahl erfunden worden. Aber nur eine einzige konnte in größerem Maße in die Praxis eingeführt werden. Es ist dies der Kunstharzfilm („Tegofilm") der Firma Th. Goldschmidt, Essen, der aus einer dünnen, mit Bakelit getränkten Papierfolie besteht.

Der Tegofilm zeichnet sich vor allen anderen in der Sperrholzindustrie gebräuchlichen Bindemitteln in erster Linie durch Wasserbeständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Fäulnis aus. So führt z. B. die Forschungsstelle für Sperrholz seit etwa 1¾ Jahren Wasserlagerungsversuche im Wannsee mit Sperrplatten durch, die mit Tegofilm verleimt sind. Die Proben werden ständig abwechselnd 2½ Monate unter Wasser, 14 Tage in der Luft, wiederum 2½ Monate unter Wasser und so fort aufbewahrt. Trotz dieser dauernden erheblichen Beanspruchung hat sich bei keiner der Proben auch nur die geringste Veränderung gezeigt, noch haben sich die Platten an den Kanten — wie es sonst der Fall ist — aufgeblättert. Sogar die Proben aus Buchenholz, das ja außerordentlich hygroskopisch ist, haben standgehalten. In Laboratoriumsversuchen wurden gestrichene oder imprägnierte Sperrholzproben einseitig ohne jede Lüftung ein Jahr lang durch feuchten Sand naß gehalten, so daß eine Schimmelbildung eintreten mußte. Während nun von den mit Casein verleimten Platten mehr als die Hälfte auseinanderblätterte, blieben die mit Tegofilm verleimten Platten durchweg unversehrt.

Diesen erheblichen und unbestreitbaren Vorteilen des Tegofilms stehen aber auch Nachteile gegenüber. Wenn man von der verhältnismäßig hohen Temperatur absieht, die für das Verleimen der Sperrplatten erforderlich ist, so verlangt der Tegofilm vor allem sorgsamste Bedienung und äußerst genau arbeitende Maschinen. Die Preßplatten müssen unbedingt eben sein, und da heute bereits Sperrplatten von nahezu 10 m² aus einem Stück hergestellt werden, so bestehen hier gewisse Schwierigkeiten. Ferner können die Sperrholzpressen durch den ständigen, jahrelangen Gebrauch auch Unterschiede in der Temperatur der Preßplatten aufweisen, da sich die Heizkanäle dieser Platten unter Umständen etwas zusetzen. Die gleichmäßige Innehaltung bestimmter Temperaturen ist aber für den Tegofilm unerläßlich. Weiterhin verlangt der Tegofilm ein vollkommen glattes Furnier, da er ja nicht — wie beispielsweise der Caseinleim — in Hohlräume fließen und diese ausfüllen kann.

Bei Vergleichsversuchen zwischen casein- und blutalbuminverleimten Platten einerseits und mit Tegofilm verleimten Platten andererseits sollte das Stehvermögen der einzelnen Platten bestimmt werden. Hierbei ergab sich, daß bei gleichen Versuchsbedingungen die Formänderungen der Tegofilmplatten größer waren als die der Platten mit Casein- und Blutalbuminverleimung; vermutlich deshalb, weil beim Tegofilm ein vollkommen hermetischer Abschluß zwischen den einzelnen Furnieren vorliegt, während die Casein- und Blutalbuminleimschichten erheblich poröser sind. Trifft dies zu, so müssen sich naturgemäß Unterschiede in der Verteilung der Feuchtigkeit auf die benachbarten Lagen der Sperrholzplatte ergeben. Es wäre also denkbar, daß bei der Tegofilmplatte die Feuchtigkeit auf das eine Außenfurnier beschränkt bleibt, während sie sich bei den anderen Platten weiter ausbreitet und dadurch die Feuchtigkeitsunterschiede — und mithin auch die Formänderungen — geringer werden. Ist diese Folgerung aber richtig, so dürfte es sich empfehlen, Leimfolien für die Sperrholzindustrie in Zukunft poröser herzustellen, damit sie in bezug auf das Stehvermögen der Platten nicht ungünstiger als andere Bindemittel abschneiden. Im übrigen ist das Stehvermögen von Sperrplatten nicht nur für den Möbel- und Innenausbau, sondern auch für viele andere Anwendungszwecke von Bedeutung.

In Tischlerkreisen ist vielfach die Ansicht vertreten, mit Casein verleimte Platten würden mehr von Schimmel und

vom Wurm befallen als gewöhnliches Holz. Aus diesem Grunde und auf besonderen Wunsch des Reichsverbandes des deutschen Tischlerhandwerks sind Versuche im Gange, die diese Fragen klären sollen.

Weitere ungelöste Fragen, welche das Interesse der Chemiker verdienen, sind: die Fleckenbildung durch Casein-Kalk-Verleimungen auf gerbstoffhaltigen Hölzern, z. B. Eichenholz; die Wellenbildung bei zusammengeleimten Flächen; die Auflösung des Bindemittels durch Lack oder Politur; die Oberflächenbehandlung von Sperrholz, insbesondere die Füllung der Poren bei Gabunholz.

Seitdem man Sperrholz für Fassaden, Kioske, im Bootsbau, für sanitäre Anlagen und ähnliche Zwecke benutzt, sind natürlich auch die Beanspruchungen auf seine Wasserbeständigkeit erheblich gestiegen. Daher die Notwendigkeit, die verschiedenen Anstriche und Imprägnierungen auf ihre Schutzwirkung bei der Bewitterung von Sperrholz wie bei seiner Lagerung im Wasser oder in feuchten Räumen zu prüfen. —

Zum Schutz von Sperrholz gegen Feuer und gegen Termiten wird seit mehreren Jahren mit chemischen Mitteln gearbeitet. Insbesondere führt die Forschungsstelle für Sperrholz zur Zeit Termitenversuche durch, und zwar in Panama, Indien, dem ehemaligen Deutsch-Ostafrika und demnächst in Kamerun. —

Demnach bestehen zwischen Chemie und Sperrholz die mannigfachsten Beziehungen, so daß sich hier viele Möglichkeiten zur Betätigung bieten. Dieses Gebiet ist um so wichtiger, weil die deutsche Sperrholzplatte durch ihre Qualität auf dem Weltmarkt unbedingt den ersten Platz einnimmt und es gilt, ihn zu behaupten.

Diskussion: (Arndt, Buß, Eichengrün, Peschke.) Nach Ansicht des Vortr. gibt es bis jetzt noch kein Verfahren, Holz vollständig „nichtarbeitend" zu trocknen. Dr. Eichengrün macht einige Ausführungen über die Feuersicherheit von Sperrholz, die durch das letzte Schiffsbrandunglück der Atlantique sehr aktuell geworden ist. Auf diesem Dampfer wurden nämlich große Mengen Gaboon-Sperrholz verwandt, dessen Oberfläche man mit Nitrocellulose grundiert und lackiert hatte. Da sich eine Flamme auf einer mit Nitrocellulose behandelten Fläche aber außerordentlich schnell verbreitet, sei es ausgeschlossen gewesen, den Brand zu löschen. Dieselbe Feststellung hatte man bei dem Brand des Dampfers George Philippar gemacht. Eichengrün und Mitarbeitern ist es gelungen, einen nicht entflammbaren Lack für Sperrholz herzustellen, der augenblicklich beim Norddeutschen Lloyd in den verschiedenen Klimazonen ausprobiert wird und bereits gute Erfolge gehabt hat. —

Ing. K. Eichstädt: *„Masa- und Tarso-Verfahren auf Sperrholz."*

Die heute führenden Verfahren zur Veredlung von Sperrholzoberflächen sind das Masa-Verfahren der Masa G. m. b. H., einem Unternehmungsverband der I. G. und der A. E. G., und das Tarso-Verfahren der Firma Gebr. Obpacher in München.

Ausgangspunkt beider Verfahren ist die Original-Edelholzvorlage. Von dieser werden auf photochemischem resp. photomechanischem Wege beim Masa-Verfahren Tiefdruckklischees und beim Tarso-Verfahren Flachdruckformen hergestellt. Die Furniere, die als Vorlage dienen, werden zunächst je nach Holzart und nach Art des Grundes mit Ölen von geeignetem Brechungskoeffizienten getränkt, dann poliert und danach in bestimmter Reihe photographiert. Beim folgenden Tiefdruckverfahren bietet der Ätzvorgang zufolge der Größe des Formates (bis zu 1×2 m) erhebliche Schwierigkeiten.

Während nun beim Masa-Verfahren das Original einfarbig reproduziert wird, weil der Tiefdruck sämtliche Tonwerte des Originalbildes in einem einzigen Druckgang wiedergibt und die Vielfarbigkeit durch entsprechende Lasierung des zu veredelnden Sperrholzes vor und evtl. nach dem Druck erzielt wird, muß beim Tarso-Verfahren mehrfarbig reproduziert werden. Die Vielfarbigkeit des Originals wird beim Tarso-Verfahren also nur durch den Druck, d. h. einen Mehrfarbendruck, erzielt. Beim Masa-Verfahren übertragen Walzen die Farbe vom Klischee auf die Sperrholzplatte. Beim Tarso-Verfahren dagegen wird der Druck auf normalen Flachdruckmaschinen, Steindruck- oder Offsetpressen im Mehrfarbendruck zunächst auf einen Film gebracht, der dann in der Art der Abziehbilder auf die Sperrholzplatte aufgepreßt wird. Die Druckfarben müssen gegen jede weitere Behandlung widerstandsfähig sein, ganz gleich, ob sie nachträglich mit Cellulose, Öl- oder Spirituslacken oder gar direkt mit dem Polierballen behandelt werden. Auch die Eigenschaften der Druckfarben sind für das Masa- und für das Tarso-Verfahren ganz verschieden. Beim Tarso-Verfahren entspricht die Druckfarbe nach Konsistenz und Zusammensetzung vollkommen einer normalen Offset- und Steindruckfarbe, die Masa-Druckpaste muß dagegen für Tiefdruck mittels Übertragungswalze eingestellt sein.

Die Lacke müssen auf den mit Öldruckfarben versehenen Flächen auftrocknen, ohne zu runzeln und ohne daß ihre Lösungsmittel den darunter liegenden Druckfarbenfilm angreifen.

Als weiteres Verfahren zur Erzeugung künstlicher Holzmaserungen bespricht Vortr. weiter das Verfahren der Cellon-Werke Dr. A. Eichengrün. Hier handelt es sich um Holzimitationen aus schwer brennbarem Film. Die nach diesem Verfahren erzeugten Flächen werden von der vorbereiteten Originalholzvorlage thermoplastisch mit Cellulosederivaten oder Kunstharzen abgepreßt, entsprechen also einem Relief der Originalvorlage. Durch entsprechende Nachbehandlung lassen sich sämtliche Naturholzfarben oder beliebige Fantasieeffekte erzielen.

Tarso- und Masa-Verfahren haben jedes ihre getrennten Arbeits- und Absatzgebiete. Tarso arbeitet nur auf Platten, wogegen Masa sowohl auf Platten als auch auf fertigen Gegenständen aufzubringen ist. Tarso gestattet die Wiedergabe von Intarsien und auch Texteinlagen für Reklamezwecke, Masa paßt sich dagegen den erwähnten Arbeitsmethoden in den einzelnen Industrien an. Tarso liefert den fertigen Lackaufbau mit, und der Verbraucher hat sich dem anzupassen, während das Masa-Verfahren besonders für größte Flächen geeignet ist.

Mit einer Steindruckpresse können je nach Format und Farbzahl bei achtstündiger Arbeitsschicht bis zu 5000 m² Tarso-Platten je Woche hergestellt werden.

Beim Masa-Verfahren, das als Lizenz zur Selbstausübung vergeben wird, kommt für die Sperrholzindustrie nur der Maschinendruck in Frage. Die Leistung einer solchen Maschine und einer Breite von 1 m beträgt bei sechsstündiger Ausnutzung bis zu 25 000 m² pro Woche. —

Vorlage zahlreicher Schaustücke. — Nachsitzung im Schinkelsaal des Hauses.

CHEMISCHE GESELLSCHAFT DER DEUTSCHEN HOCHSCHULEN IN PRAG.

29. ordentliche Sitzung am Freitag, den 3. Februar, 18.30 Uhr, im Hörsaal des chemischen Instituts der Deutschen Universität.

Prof. Dr. A. Stock, Karlsruhe: *„Die Chemie des Bors."* —

28. Sitzung am 6. Dezember 1932, 18.15 bis 19.30 Uhr, im chemischen Institut der Deutschen Universität Prag. Vorsitzender: Prof. Starkenstein. Teilnehmerzahl: 85.

K. Bernhauer, Prag: *„Eine neue Bildungsweise hydroaromatischer Verbindungen."*

Es wird über die Bildung von Kondensationsprodukten bei der Einwirkung von organischen Basen auf Crotonaldehyd berichtet. Die Oxydation der erhaltenen Aldehyde führte zu Carbonsäuren, und zwar: eine feste (Fp. 63°) und eine isomere flüssige (Kp. 0,5, 118—120°) Dihydro-o-toluylsäure, die beide leicht zu o-Toluylsäure dehydriert werden konnten, ferner p-Toluylsäure, dann eine flüssige Oxysäure $C_8H_{12}O_3$ (Kp. 0,5, 140—145°), die eine Doppelbindung enthielt, eine feste Säure $C_8H_{10}O_2$ (Fp. 176°, Zers.), die wahrscheinlich aliphatischer Natur ist und mindestens zwei Doppelbindungen enthält, und schließlich Dicrotonsäure (Fp. 126°), deren Konstitution durch Überführung in Methylbernsteinsäure sichergestellt wurde. — Der Reaktionsverlauf kann ein verschiedener sein, je nachdem, ob zuerst Anlagerung an einer Doppelbindung erfolgt (unter Bildung von Dicrotonaldehyd als Zwischenprodukt) und dann erst Kondensation einer Aldehydgruppe, oder ob der Vorgang in umgekehrter Reihenfolge vor sich geht. Zum Schluß wurde

auf die möglichen Folgen des geschilderten Vorganges im Hinblick auf die Synthese von hydroaromatischen Verbindungen mit kondensierten Ringsystemen hingewiesen, sowie auf Kondensationsversuche mit β-Methyl-crotonaldehyd und damit die Möglichkeit, in die Körperklasse der Terpen- und Terpenoidverbindungen auf synthetischem Wege einzudringen. —

E. G. Pringsheim, Prag: *„Über die Bestimmung des Respirationsquotienten keimender Samen."*

Zu keiner Zeit verlaufen in Pflanzen so lebhafte chemische Umsetzungen wie während der Samenkeimung. Besonders reizvoll ist der Vorgang vom Standpunkt des Chemikers dann, wenn ein großer Teil der im Samen gespeicherten Verbindungen in solche ganz anderer Art übergeführt wird, wie bei den sogenannten Fettsamen, in denen sich oft vorübergehend große Mengen von Stärke und Zucker bilden.

Nun ist es nicht möglich, alle organischen Verbindungen analytisch zu fassen, die bei dem sehr verwickelten Stoffwechsel entstehen. Als wertvolles Hilfsmittel erschien daher die Verfolgung des Gaswechsels, welche vielleicht der Untersuchung des Stoff- und Energieumsatzes die Wege weisen kann.

Unsere Methode bestand darin, die Volumveränderungen eines mit dem lebenden Material beschickten Gefäßes mit Hilfe einer sich in einem engen Rohr verschiebenden leichten Flüssigkeit zu bestimmen. Dies geschah einmal in Gegenwart einer Lauge, welche das gebildete CO_2 absorbierte, wobei also die Volumverminderung durch den O_2-Verbrauch gemessen wurde; das andere Mal ohne Lauge, wobei die Volumveränderung nur durch die Differenz zwischen O_2-Verbrauch und CO_2-Bildung bewirkt sein kann. Aus diesen zwei Werten konnten CO_2-Bildung und O_2-Verbrauch einzeln und daraus ihr Verhältnis (Respirationsquotient, R. Q.) berechnet werden. Mit einer einmaligen Messung konnten wir uns jedoch nicht begnügen, weil bei den rasch verlaufenden Umsetzungen in keimenden Samen die Verhältnisse dauernd wechseln. Es wurden deshalb fortlaufend Messungen in Gegenwart von Lauge, abwechselnd mit solchen ohne diese durchgeführt. Um das möglich zu machen, wurde die Lauge in Asbest aufgesaugt und mit Paraffinöl überschichtet. Sie konnte dann durch Neigen des Gefäßes freigelegt und durch Aufrichten bedeckt werden.

Samen, die vorwiegend Stärke enthalten, haben meist einen höheren R. Q. als solche, die Fett gespeichert haben. Das entspricht dem Verhältnis von CO_2/O_2, wie es auch bei der Verbrennung gefunden werden würde. Doch ist diese Gesetzmäßigkeit öfters durchbrochen.

Tabelle.
Beziehungen zwischen Reservestoffen und Atmungsquotienten.

Stärkesamen:		Fettsamen:	
Pisum sativum	1,0 (0,90)	Ricinus communis	0,65
Lens esculenta	0,83	Cucurbita Pepo	0,80
Phaseolus vulgaris	0,92	Cucumis sativus	0,67
Vicia sativa	0,82	Cucumis Melo	0,60
Secale cereale	0,87	Helianthus annuus	0,75
Triticum sativum	0,88	Brassica Napus	0,86
Zea Mais	0,72	Impatiens Balsamina	0,85
Fagopyrum esculentum	0,91	Convolvulus tricolor	0,74

Ferner zeigen sich erhebliche zeitliche Veränderungen des R. Q., welche durch die Stoffwechselvorgänge bedingt sind. Dies tritt am meisten bei Fettsamen hervor und wurde für Ricinus näher verfolgt. Die gleichlaufend durchgeführten chemischen Analysen konnten die Verhältnisse noch nicht ganz klären. Es muß bei der Umwandlung von Fett in Kohlehydrat ein Zwischenprodukt angesammelt werden, dessen Natur noch unbekannt ist. Jedenfalls aber zeigt sich der bei dieser Umwandlung zu erwartende O_2-Verbrauch ohne entsprechende CO_2-Bildung in dem Sinken des R. Q., der erst nach dem Verschwinden der größten Fettmenge wieder ansteigt.

Gebührenwesen.

Unberechtigte Forderung eines Gerichtes.

Am 3. Januar 1933 habe ich an den Herrn Präsidenten des Landgerichtes I folgende Beschwerde gerichtet:

„Vom Amtsgericht Mitte wurde ich am 12. Dezember 1932 (11 C. 1783. 1932) um Erstattung eines Gutachtens ersucht. Mit den Akten erhielt ich einen (vervielfältigten) Abzug, auf dem folgendes steht:

‚In der Gebührenrechnung wollen Sie — an Eides Statt — versichern, daß die darin angegebene Zeit tatsächlich verbraucht ist und die baren Auslagen entstanden sind.'

Ich erhebe gegen diese Anordnung Einspruch und bitte, dessen Berechtigung nachzuprüfen.

Die Anordnung mag berechtigt sein etwa gegenüber einem vereidigten Bücherrevisor oder einem Sachverständigen, die nur die Akten zu studieren haben und so die von ihnen aufgewendete Zeit einwandfrei nachzuprüfen in der Lage sind.

Nicht aber dem Chemiker gegenüber. Diesem ist es in den meisten Fällen nicht möglich, über die verwendete Zeit so genaue Angaben zu machen, wie sie einem darauf geleisteten Eid entsprechen müssen.

Meistens ist nicht nur das Studium der Akten nötig, sondern es sind, wie in dem hier vorliegenden Fall z. B., chemische Arbeiten vorzunehmen. Nachprüfungen ferner, die oft nicht alle von dem Gutachter selbst, sondern von einem oder gelegentlich auch mehreren Assistenten ausgeführt werden. Wie soll man da zu einer sicheren Zeitangabe gelangen?

Ferner können notwendige Untersuchungen oft nicht hintereinander durchgeführt werden. So kann man z. B. eine Extraktion ansetzen und braucht sie nur einige Stunden hindurch gelegentlich zu beobachten. Soll man nun den Zeitaufwand insgesamt berechnen oder nur die Zeit, die man gebraucht hat, um die Apparatur in Gang zu setzen?

Es würde zu weit führen, auch nur einige der zahlreichen Fälle hier zu schildern, die eintreten können und die es unmöglich machen, sichere Zeitangaben niederzulegen. Aber gerade über den Zeitaufwand wird die eidesstattliche Erklärung verlangt, und gegen diese Forderung richtet sich mein Einspruch.

Es sei auch gestattet, die unbehagliche, die Ehre berührende Empfindung zu erwähnen, die den vom Gericht beeidigten Chemiker (wie jeden beeidigten Sachverständigen) darüber erfassen muß, daß man glaubt, ihn nur dann zu wahren Angaben über seine Gebühren bringen zu können, wenn man ihm aufgibt, diese auch noch besonders zu beschwören.

Was mich betrifft, so habe ich, wie gewöhnlich, auch hier meine Forderung als gerichtlicher Sachverständiger nach bestem Wissen und Gewissen aufgestellt. Ich mußte es aber ablehnen, eine eidesstattliche Versicherung, wie sie verlangt wurde, abzugeben; ich kann das mit meinem Gewissen nicht vereinbaren, und es geht auch gegen meinen Begriff von Ehre.

Der Herr Präsident möge die Berechtigung meines Einspruchs prüfen. Sollte er sich ihm anschließen, so wird gebeten, die Gerichte, die derartige Rundschreiben herausgeben, zu veranlassen, bei den an die Chemiker gerichteten den oben angegebenen Satz zu streichen."

Am 11. Januar 1933 erhielt ich von dem fraglichen Amtsgericht Mitte folgenden Bescheid:

„Im Hinblick auf die besondere Sachlage wird von der Abgabe der in dem Übersendungsersuchen vorgesehenen eidesstattlichen Versicherung abgesehen."

Unmittelbar darauf, am 14. Januar 1933, hat sich der Herr Amtsgerichtspräsident in folgendem Schreiben geäußert:

„Ihre Eingabe vom 3. Januar 1933 habe ich dem Prozeßgericht vorgelegt. Durch den Bescheid vom 11. Januar 1933 dürfte sich die Beschwerde sachlich erledigt haben.

Wegen einer Abänderung des fraglichen Vordrucks schweben hier Erwägungen."

Diese Entscheidung war zu erwarten. Ihre schnelle Erledigung befriedigt außerordentlich. Die Forderung des Amtsgerichts war zu Unrecht gestellt. Sie ist nur insofern verständlich, als es sich um ein allgemeines, für alle gerichtlichen Sachverständigen bestimmtes Klischee handelt. Hier haben wir nun ein lehrreiches Beispiel dafür, wie schlimm es ist, daß wir gerichtlichen Chemiker-Sachverständigen keine besondere Behandlung erfahren. Denn wir sind die einzigen gerichtlichen Sachverständigen, einschließlich der Ärzte, die mit einem ganz hohen Unkostenetat arbeiten. Das muß aber besonders berücksichtigt werden. Der Nachweis desjenigen Unkostenteiles, der auf die Lösung der vom Gericht bestimmten Aufgaben entfällt, ist wohl kaum jemals möglich.

Die Notwendigkeit liegt auf der Hand, eine Änderung des den Verhältnissen der Chemiker in keiner Weise gerecht werdenden § 3 GOZS. zu betreiben, sobald die geeignete Zeit hierfür gekommen ist.

Dr. *H. Zellner*, Berlin, öffentl. angest. Chemiker.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Verantwortlich für geschäftliche Mitteilungen des Vereins: Dr. F. Scharf, Berlin.
Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35. — Druck: Maurer & Dimmick G. m. b. H., Berlin SO 16.