

bei Aufnahme durch den Mund tötet. Den reziproken Wert der Dosis letalis kann man als Maßstab für die Giftigkeit benutzen. Die zweite Spalte gibt diese Werte, mit 20 multipliziert, so daß Sublimat = 100 erscheint. In der dritten Spalte sind, soweit aus den Arbeiten von Hauptmann Ma len k o w i c z, Forstassessor N e t z s c h und anderen unparteiischen sorgfältigen Forschern abzuleiten, Verhältniszahlen für die Wirksamkeit dieser Stoffe als Holzkonservierungsmittel gegeben, wobei wiederum Sublimat gleich 100 gesetzt wurde.

Vorweg muß bemerkt werden, daß sowohl aus den Arbeiten der Mediziner und Physiologen in bezug auf die Giftwirkung, wie aus den Arbeiten von Ma len k o w i c z, N e t z s c h und F r h. v. T u b e u f in bezug auf die Holzkonservierungswirkung sich irgendwelche allgemeinen Gesetze bisher nicht ableiten ließen. Lediglich für ganz eng umgrenzte Klassen von Stoffen und auch innerhalb dieser nur mit bisher nicht einwandfrei zu erklärenden Ausnahmen ließen sich Beziehungen zwischen bestimmten Komponenten der Salze und der Wirksamkeit feststellen. So fand N e t z s c h, daß bei den löslichen Salzen des Fluors die Wirksamkeit als Holzkonservierungsmittel in guter Übereinstimmung zu dem Gehalt an Fluor steht. Zu einem System der Giftwirkung oder der Konservierungswirkung reichen diese Einzelbeobachtungen aber nicht aus, und es scheint, als ob die Darstellung eines solchen Systems noch in sehr weitem Felde liegt. Bei einigen der aufgeführten Stoffe scheint die Wirkung von dem Metallteil auszugehen (Quecksilber, Blei), bei anderen von dem Säureteil (Fluor, essigsäure Salze). Die Ionisierung scheint eine große Rolle zu spielen und kann vielleicht auch die Erklärung dafür geben, daß bei gleichen Salzen die Wirkung nicht im Verhältnis zur Konzentration steht.

Stoff	Dosis letalis in Gramm	Giftwirkung Sublimat = 100 ( $\frac{20}{\text{Dos. let.}}$ )	Wirksamkeit als Holzkonservierungsmittel, Sublimat = 100
Cyankalium . . . .	0,006	330	?
Borsäure . . . .	15	1,3	5
Borax . . . .	15	1,3	—
Arsenik . . . .	0,1	200	—
Kupfervitriol . . . .	10	2	2
Zinkchlorid . . . .	6	3,3	4
Zinksulfat . . . .	7,5	2,7	4
Quecksilberchlorid .	0,2	100	100
Quecksilberchlorür .	2,0	10	—
Kalilauge . . . .	10	2	3
Oxalsäure . . . .	5	4	1
Essigsäure . . . .	15	1,3	10
Schwefelsäure . . . .	4	5	2
Salpetersäure . . . .	7	3	8
Salzsäure . . . .	10	2	4
Phenol . . . .	8	2,5	10
Kalisalpeter . . . .	25	0,8	0,5
Alaun . . . .	25	0,8	0,5
Kochsalz . . . .	200	0,1	0,1
Kreosotöl . . . .	10	2,0	1
Naphthalin . . . .	3	7	2
Anilin . . . .	5	4	1
Naphthol . . . .	3	7	10
Eisensulfat . . . .	20	1	1
Kupferacetat . . . .	3	7	2

Aus der Zusammenstellung ist die überraschende Tatsache zu erkennen, daß bei der großen Mehrzahl der aufgeführten Stoffe die Giftwirkung und die Holzschutzwirkung in gleichem oder annähernd gleichem Verhältnis stehen. Bei den Metallsalzen (Sublimat, Kupfervitriol, Zinkchlorid, Zinksulfat, Alaun, Kochsalz, Eisensulfat) ist die Übereinstimmung sehr gut. Auch bei Borax, Kalilauge, Oxalsäure, Salzsäure, Kreosotöl, Naphthalin, Naphthol und anderen Stoffen ist der Unterschied noch nicht so groß, als daß er nicht durch Zufälligkeiten in den wenigen bekannt gewordenen Vergiftungsfällen eine Erklärung finden könnte. Bei der Essigsäure ist die hohe Holzschutzwirkung auffällig. Die Beobachtung stammt von Falk, dessen An-

gaben jedoch sehr unzuverlässig sind. Noch bemerkenswerter ist die hohe Giftwirkung des Cyankalium und des Arseniks, die beide als Holzkonservierungsmittel erfahrungsgemäß sehr schwach wirken.

Die Zusammenstellung läßt erkennen, daß die „Giftigkeit“ nur ein relativer Begriff ist, daß es also unter allen Umständen ungiftige Holzschutzmittel tatsächlich nicht gibt, daß vielmehr bei allen verwendeten Stoffen die Schutzwirkung in gleichem oder fast gleichem Verhältnis zur Giftwirkung steht. Da man nun möglichst anstrebt, dem Holze Salzmengen gleicher Schutzwirkung einzuverleiben, so wird man es bei den Imprägnierflüssigkeiten auch meist mit Lösungen gleicher Giftigkeit, auf die Masse der Lösung bezogen, zu tun haben.

[A. 2.]

## Bestimmung der Zusammensetzung von Argon-Stickstoffmischungen mittels flüssiger Luft.

Von L. HAMBURGER und H. FILIPPO JZN.

(Eingeg. 2.1. 1915.)

Als eine der neuesten Anwendungen von Argon in der Technik darf wohl die Verwendung dieses Gases in der Glühlampenindustrie bei den Halbwattlampen betrachtet werden. Bekanntlich wird bei der Fabrikation dieser Lampen aus Wolframdraht eine Spirale gewickelt, während der schützende Glasballon mit einem Gas gefüllt wird, welches bestimmt ist, das Verdampfen des bei einer hohen Temperatur glühenden Materials zu verhindern. Man muß jedoch dafür Sorge tragen, daß der Nachteil, den die Gasfüllung mit sich bringt, nämlich ihre abkühlende Wirkung, so gering wie möglich ist; diese Forderung wird in demselben Maße schwieriger, je dünner der Metalldraht wird. So erklärt es sich, daß man der beabsichtigten Abkühlung nicht nur durch die Veränderung des ausgespannten Drahtes in eine Spirale Einhalt tut, sondern gleichzeitig die ursprünglich verwendete Stickstoffgasfüllung durch eine solche mit Argon ersetzt.

Gegen die Verwendung von Argon in der Glühlampe besteht der Übelstand der niedrigen Durchschlagsspannung dieses Gases<sup>1)</sup>. Man ist deshalb dazu übergegangen, Gasfüllungen, welche aus Mischungen von Argon mit Stickstoff bestehen, anzuwenden<sup>2)</sup>. Es versteht sich, daß sich dadurch in der Praxis der Wunsch fühlbar mache, schnell den Stickstoffgehalt argonreicher Mischungen zu bestimmen.

Für die Analyse von Industrie- und Grubengasen wurde von H a b e r<sup>3)</sup> das Raleighsche Gasinterferometer vorgeschlagen (in der Ausführung der Firma Zeiss), welches von ihm z. B. bei der Synthese von Ammoniak aus seinen Elementen angewendet wurde<sup>4)</sup>. Da sich jedoch die Brechungsindizes von Stickstoff und Argon viel weniger unterscheiden als z. B. die von H und N, so war die Möglichkeit vorhanden, daß diese Methode für unseren Zweck zu unempfindlich sein würde.

Der chemische Weg — Bindung des Stickstoffs, indem man ihn mit einem aktiven Körper reagieren läßt — schien für eine schnelle Analyse nicht sehr geeignet, da Reaktionen von N mit anderen Stoffen lange Zeit, oder eine verhältnismäßig hohe Temperatur für einen vollständigen Verlauf erfordern<sup>5)</sup>. Obwohl das Interferometer wahrscheinlich weniger geeignet wäre, so war es doch angezeigt, um für die Analyse eine physische Methode anzuwenden, bei welcher die Eigenschaften der genannten Gase, die sich voneinander viel unterscheiden, ausgenutzt wurden. In dieser Beziehung scheint auch der von H a b e r<sup>6)</sup> angegebene „Schlagwetteranzeiger“ — für den Nachweis von

<sup>1)</sup> Bouty, Compt. rend. **138**, 616; **150**, 1380.

<sup>2)</sup> Patentanmeldung Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft Berlin, A. 24 468. Kl. 21.

<sup>3)</sup> Z. f. Elektrochem. **13**, 460 [1907].

<sup>4)</sup> Z. f. Elektrochem. **19**, 62 [1913].

<sup>5)</sup> Man wird vielleicht eine Einschränkung machen müssen wegen der Bindung von N durch K-Dampf bei Glimmentladung. G e h l h o f f, Verh. d. physik. Ges. **13**, 271.

<sup>6)</sup> Chem.-Ztg. **37**, 1329 [1913].

Methan in der Atmosphäre in Gruben — für unseren Zweck weniger geeignet zu sein<sup>7)</sup>.

Zu den physischen Eigenschaften mit Bezug auf welche sich Ar und N viel unterscheiden, gehören in der Hauptsache:

- a) Durchschlagsspannung; b) Wärmeleitungsvermögen;
- c) Dampfspannung der in flüssigen Zustand gebrachten Gase; d) spezifisches Gewicht.

Eine Methode, welche auf dem Unterschied in der Durchschlagsspannung beruht, hat den Übelstand, daß hierbei nur schwer reproduzierbare Werte erzielt werden (Bouty 1. c.).

Die Anwendung des Unterschiedes im spezifischen Gewicht zwischen Ar und N ist natürlich schon lange als Analysemethode bekannt. Diese Methode erfordert jedoch gegenüber der hierunter beschriebenen viel Zeit.

Da in den letzten Jahren die Verwendung flüssiger Luft in der Technik mehr und mehr Eingang findet, ist ihre Verwendung im Fabrikslaboratorium möglich geworden. Wir haben denn auch versucht, den Stickstoffgehalt in den Ar- und N-Mischungen zu bestimmen, indem wir die Spannung der mittels flüssiger Luft abgekühlten Gasmischung verglichen mit einem auf dieselbe Weise abgekühlten gleichen Volumen reinen Argons. Allerdings kann man nur dann den richtigen Dampfdruck bei dieser niedrigen Temperatur messen, wenn man für eine intensive Berührung des Gases mit der Flüssigkeit, was durch Rühren zu erzielen ist, sorgt<sup>8)</sup>; immerhin haben wir festgestellt, daß auch ohne Rühren, falls man immer auf dieselbe Weise verfährt, vergleichbare Resultate erzielt werden konnten<sup>9)</sup>.

Für eine Analyse von Gas- mischungen von Ar und N auf diesem Wege wurde der folgende Apparat konstruiert (siehe die Figur).

Der Apparat, der als eine Art Differential-Dampfspannungsthermometer betrachtet werden kann, hat zwei Reservoirs B und C, von denen C ein für allemal mit reinem Argon gefüllt ist, während sich in B die zu untersuchende Argon-Stickstoffmischung befindet.

Während B und C am unteren Ende mit dem Quecksilberbehälter A kommunizieren, verengen sie sich nach oben hin zu zwei gläsernen Röhren, welche ihrerseits mittels Lackverbindungen F und

F<sup>1</sup> an die unten geschlossenen neusilbernen Röhren D und E anschließen.

<sup>7)</sup> Freilich ist der Unterschied der Werte von  $\frac{c_p}{c_v}$  ( $c_p$  = spez. Wärme bei konstantem Druck;  $c_v$  = spez. Wärme bei konstantem Vol.), bei Ar und N größer als bei Methan und Luft, aber dies wird mehr als ausgeglichen infolge der geringen Dichte des Methans, welche die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in einer Gas- mischung mit Luft sehr beeinflußt.

$$v = \sqrt{\frac{c_p}{c_v}} \sqrt{\frac{p}{d}} (1 + \alpha t) \quad p = \text{Druck}, d = \text{Dichtigkeit}, \quad t = \text{Temperatur}$$

Bei Ar-N-Mischungen muß man also erwarten, daß die Anzahl Schwingungen (beim Hinzufügen von 1% N an Ar) die in der Schlagwetterpfeife entstehen werden, wesentlich kleiner sind als bei der Zufügung von 1% Methan zu Luft.

<sup>8)</sup> K u e n e n, Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen.

<sup>9)</sup> Zum Überfluß legen wir Nachdruck darauf, daß mit dem unten erwähnten Apparat keine wirklichen Dampfdrücke gemessen werden, sondern scheinbare, die jedoch reproduzierbar sind.

In der Zeichnung hat man sich den Apparat an die Leitung angeschlossen zu denken, durch welch letztere die Ar-N-Mischung vom Gasbehälter nach der Verbrauchsstelle strömt. Im Ruhezustand ist der Schenkel B und die Gasreinigungseinrichtung G — Hahn H ist dabei geschlossen — mit der Hochvakuumleitung verbunden, während das Reservoir A niedrig gestellt ist.

Bei der Vornahme einer Analyse stellt man den Dreiegehahn J so, daß bei vorsichtigem Öffnen von H ein langsamer Gasstrom durch G in das Rohr B eindringen kann.

In G wird das Gas durch eine Spirale aus Glas hindurchgeleitet, welche in einem Abkühlungsbad (Temperatur z. B. —80°) untergebracht ist. Hier wird also eventuell vorhandener Wasserdampf festgehalten, während ein Mitnehmen von Teilchen der kondensierten Verunreinigung durch einen Propfen Glaswolle K verhindert wird.

Man füllt B mit dem Gasgemisch, bis der Gasdruck darin dasselbe ist wie in C, und schließt alsdann J und H. Stellt man nun D und E in ein gemeinschaftliches Bad aus flüssiger Luft, dann wird eine Kondensation des Argons aus C und einer Argon-Stickstoffmischung aus B zustande kommen.

Das Quecksilber, das anfänglich bis L reichte, wird also steigen, und wenn man jetzt das Reservoir A allmählich aus seinem niedrigsten Stand bis zu einer bestimmten Höhe hebt, dann erhält man den in der Zeichnung dargestellten Endzustand. Der Niveauunterschied M N bildet dann ein Maß für den Stickstoffgehalt der Ar-N-Mischung.

Wenn man dafür sorgt, daß man stets in derselben Weise vorgeht<sup>10)</sup>, und wenn man vor allen Dingen die Kondensation in derselben Weise ausführt, dann ist man vollkommen in der Lage, reproduzierbare Werte zu erhalten<sup>11)</sup>.

Der Apparat wird ein für allemal geeicht, indem man mit verschiedenen Ar-N-Mischungen von bekannter Zusammensetzung (man erhält diese durch Mischung von Stickstoff mit reinem Argon) die Probe macht.

Die nach dieser Methode ausgeführten Analysen erfordern einen Zeitaufwand von nur einigen Minuten; wir gebrauchten den Apparat für Mischungen mit höchstens 16% Stickstoff und erzielten dabei eine Genauigkeit von ca. 0,5%, was für eine schnelle Fabrikationskontrolle in der Regel vollständig zulänglich ist. Die erzielten Resultate wurden mit Hilfe eines Baroskops bestätigt.

Eindhoven (Holland), Dezember 1914.

Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

[A. 1.]

<sup>10)</sup> Man achte z. B. darauf, daß die neusilbernen Röhren bei jeder Probe ungefähr gleich tief in das Kühlbad gesteckt werden. Dieses muß so temperiert sein, daß, wenn das Reservoir A seinen höchsten Stand hat, das Quecksilber im Schenkel C den Markierungsstrich M erreicht. Man kann dies bequem so erzielen, daß man „warme“ flüssige Luft zuerst verwendet und diese dann mit „kälterer“ mischt. Man achte darauf, daß man bei der Kondensation nicht von zu kalter flüssiger Luft ausgeht, da man sonst Gefahr läuft, dem Argon-Gefrierpunkt zu nahe zu kommen.

„Warme“ flüssige Luft kann man bequem aus „kälterer“ herstellen, indem man Sauerstoff hineinbläst, oder indem man sie in ein metallenes Gefäß übergießt (unter heftigem Kochen wird dann die Flüssigkeit ärmer an N, so daß man, nach dem Zurückgießen in den Dewarbecher ein wärmeres Bad erhalten hat).

<sup>11)</sup> Man würde durch eine einfache Abänderung das schädliche Volumen bei N sehr verringern können, wodurch man von den Ausführungsbedingungen unabhängiger werden würde. Wir konnten jedoch mit der oben beschriebenen Form bequem unser Ziel erreichen, so daß wir zu einer Abänderung des Apparates nicht übergegangen sind.