

Pistor. Da auch diese Forscher dieselbe Genauigkeit hinsichtlich Übereinstimmung der Doppelbestimmungen erreichten, ist es von Belang, die Vorteile der oben gegebenen Methode gegenüber der von Mezger und Pistor zu erörtern. Dieselben arbeiten mit einem horizontalen elektrischen Ofen, in dem ein Erhitzungsrohr, 40 cm lang, Durchmesser 4 mm, liegt. In eine Quarzschale von  $5 \times 2,5$  cm, bei einer Höhe von 1 cm, werden 0,2 g Koks gebracht, die zwischen zwei Sieben mit bzw. 300 und 350 Drähten, je 26 mm, ausgesiebt wurden. Nachdem der Koks gleichmäßig über den Boden verteilt ist, wird das Schiffchen in den Ofen gebracht, der auf 700° angeheizt ist.

Ein Luftstrom von 25 Liter pro Stunde wird mittels Wasserstrahldruckpumpe durchgeleitet, und nach genau 10 Minuten wird das Schiffchen schnell in einen Löschturm tritt, der mit Stickstoff gefüllt ist, gebracht. Die Gewichtsabnahme, die der Koks erlitten hat, ist das Maß für die Reaktionsfähigkeit.

Die Vorteile des neuen Verfahrens gegenüber dem von Mezger und Pistor sind in folgenden sechs Punkten zusammengefaßt:

1. Die benötigte Apparatur ist einfacher. (Kein Löschturm mit dazugehörigem Stickstoffstrom.) Dieser Mangel ist nicht zu beseitigen.

2. Die Angabe einer Temperatur von 700°, bei der die Bestimmung ausgeführt wird, trifft bei meiner Bestimmung tatsächlich zu, da die Anheizperiode von 2 Minuten mit der Bestimmung selbst nichts zu tun hat.

Bei der Methode von Mezger und Pistor aber ist hier insofern eine Ungenauigkeit, als das Schälchen mit Koks erst während der Versuchszeit auf 700° kommt. Dieser Mangel ist nicht zu beseitigen.

3. Die Anwendung eines Platinschiffchens ist vorzuziehen, weil darin die Temperatur des Kokses dann besser mit der des Ofens übereinstimmt, ein Einwand,

der beim Verfahren von Mezger und Pistor durch Anwendung eines Platinschiffchens beseitigt werden kann.

4. Die Oberfläche des Schälchens ist bei letztgenannter Methode im Verhältnis zur angewandten Koksmenge zu groß. Bei den großen Gewichtsabnahmen, die sie angeben, wird dadurch zweifellos während der Bestimmung an manchen Stellen ein Teil des Kokses völlig abgebrannt sein, wodurch der als Konstante bezeichnete Faktor (die an der Reaktion teilnehmende Oberfläche) veränderlich wird. Auch das kann freilich, sei es durch größere Einwage (wodurch der unter 2 genannte Fehler noch größer wird) oder durch Anwendung einer kleineren Schale, vermieden werden, wodurch man sich mehr dem von mir angegebenen Ofen nähert.

5. Bei der Überführung des Schälchens in den Löschturm tritt stets eine wenn auch nur kleine Nachverbrennung auf. Dieser Fehler ist nicht zu beseitigen.

6. Von Mezger und Pistor wird nicht nur die Menge des gebildeten Kohlendioxydes (und eine sehr kleine Menge Schwefeldioxyd), sondern auch die Menge des gebildeten Wassers, ausgetriebene okkludierte Gase und in manchen Fällen geringe Mengen flüchtiger Stoffe gemessen. Dieser Fehler (daß die Menge gebildeten Wassers nicht unbeträchtlich sein kann, ist deutlich an dem Chlorcalciumröhrchen hinter dem Ofen nach meiner Methode zu bemerken) ist nach Methode Mezger und Pistor nicht zu vermeiden. Er kann nur durch direkte Bestimmung des gebildeten Kohlendioxydes (und kleiner Mengen Schwefeldioxyd) vermieden werden.

Zum Schluß danke ich Herrn Ing. P. H. Dooremans, der die Freundlichkeit hatte, mich bei der experimentellen Ausarbeitung dieser Methode zu unterstützen.

[A. 62.]

## Tetra-Feuerlöscher und Phosgenbildung.

Von Dr. J. Voigt, Bitterfeld.

In Nummer 10, S. 263, dieser Zeitschrift veröffentlichten Glaser und Frisch einen Artikel mit der Überschrift: „Zum Phosgennachweis in chemischen Feuerlöschern.“ Die Verfasser greifen damit in die Erörterung eines Themas ein, das in den letzten Jahren sowohl in der Tages- und Fach- als auch in der wissenschaftlichen Presse recht häufig behandelt worden ist, und stellen sich auf den Standpunkt, daß der Tetra-löscher durch andere ersetzt werden müsse.

Was das rein Wissenschaftliche der angezogenen Arbeit anbetrifft, so ist daraus zu ersehen, daß es den Verfassern gelang, eine von Biesalski angebahnte pyrogene Phosgensynthese aus Tetrachlorkohlenstoff und Luft soweit zu verbessern, daß die Ausbeute an Phosgen von etwa 13–14% auf 45% d. Th. gesteigert wird. Sie haben ferner festgestellt, daß die Beimischung anderer Chlorkohlenwasserstoffe zum Tetrachlorkohlenstoff die Phosgen-Ausbeute in charakteristischer Weise zu erhöhen oder zu verringern vermag. Es ist zu hoffen, daß es ihnen, falls sie ihre Bemühungen fortsetzen, trotz der aufgeführten Schwierigkeiten noch gelingt, der theoretischen Ausbeute durch Verbesserung ihrer Apparatur und der Versuchsbedingungen ganz nahe zu kommen.

Keinem einigermaßen kritischen Leser wird es indessen daraufhin einfallen, daß sich auf Grund solcher Laboratoriumserfolge die Gefahr einer Phosgenwirkung beim Feuerlöschen mit Tetrachlorkohlenstoff alsdann größer darstellt, als sie sich bisher aus der eigentlichen Praxis des Feuerlöschens von selbst ergeben hat. Die Verfasser scheinen anderer Meinung zu sein.

Die um den eigentlichen Gegenstand der Abhandlung (siehe „Zusammenfassung“) in weitem Umfange entstandene Polemik hat gezeigt, daß Veröffentlichungen der vorliegenden Art keineswegs immer vor einem Leserkreis, welcher sich leicht eine selbständige Meinung bilden kann, erscheinen, sondern,

daß sie dem großen Publikum von interessanter Seite zu Propagandazwecken vorgelegt werden. Wer sich daher mit dem fraglichen Gegenstand beschäftigt, wird gut tun, dies in unmißverständlicher und logisch einwandfreier Weise zu besorgen, weil das Publikum viel zu sehr daran gewöhnt ist, alles, was ihm aus wissenschaftlichen Zeitungen vorgesetzt wird, wörtlich und als unverbrüchliche Wahrheit hinzunehmen. Es erscheint mir daher geboten, auf einige Einzelheiten und gewisse Unklarheiten in dem angezogenen Artikel näher einzugehen.

Unklar ist zunächst die Überschrift, welche lautet: „Zum Phosgennachweis in chemischen Feuerlöschern.“ Es ist bisher kein Fall bekannt geworden, daß in Feuerlöschern Phosgen gefunden worden ist, und wenn der Leser nach der Überschrift vermuten muß, daß die Verfasser den Beweis hierfür erbracht haben, dann findet er im Text keinerlei Anhaltspunkte dafür, sondern der experimentelle Teil berichtet über Phosgensynthese aus Tetrakohlenstoff bzw. aus dem aus Feuerlöschern entleerten Inhalt<sup>1)</sup>.

Ferner sei auf den ersten Absatz der „Zusammenfassung“ (S. 265) hingewiesen. Hier heißt es wörtlich:

„Durch die Verlängerung der Kontaktröhre und ihr Be- schicken durch mit Bimsstein untermischtes Eisenchlorid (wasserfrei) ist es gelungen, die von Kling und Schmutz angegebene und von Biesalski zur Bestimmung des pyrogen gewonnenen Phosgens benützte Methode so zu modifizieren, daß beinahe 50% der theoretischen Menge erhalten werden, also ungefähr doppelt so viel, wie von Biesalski nachgewiesen werden konnte. Dadurch erscheint es möglich, bei Prüfung der verschiedenen Feuerlöschmittel auf die ge-

<sup>1)</sup> In den „Dresdener Neuesten Nachrichten“ vom 16. März erschien bereits eine Notiz mit der Spitzmarke „Gift in Feuerlöschern“, die sich auf den Aufsatz in Nr. 10 der „Ztschr. angew. Chem.“ beruft.

fährliche Phosgenbildung einen strengeren Maßstab, als es bisher der Fall war, anzulegen.“

Dieser Absatz kann meines Erachtens nur folgendermaßen verstanden werden:

Biesalski fand bei seinen Arbeiten nach der Analysenmethode von Kling und Schmutz<sup>2)</sup> 13—14% d. Th. an Phosgen. Nachdem wir die von ihm benutzte Analysenmethode modifiziert haben, stellt sich heraus, daß tatsächlich eine Ausbeute von 50% d. Th. erhalten wird. Also ist die Gefahr beim Tetralöschen viel größer als man bisher annahm.

Außer einer nicht recht verständlichen Bemerkung auf Seite 264, links unten, letzter Absatz, ist von einer Modifikation der Kling- und Schmutz'schen Analysenmethode im ganzen Artikel keine Rede! Dahingegen ist unverkennbar, daß die Verfasser günstigere Versuchsbedingungen für die Phosgensynthese fanden als Biesalski. Das letztere ist also der Grund für die erhöhten Ausbeutezahlen, und es ist nicht einzusehen, woraus die Verfasser die obigen Behauptungen herleiten könnten. Die Formulierung der „Zusammenfassung“ bietet um so mehr Anlaß zu einer Berichtigung, als sie nicht nur irreführend, sondern auch unlogisch ist. Die Verfasser haben noch einmal die längst bekannte Tatsache bewiesen, daß aus Tetrachlorkohlenstoff und Luft bei Gegenwart von Metallchloriden Phosgen gebildet wird; es zweifelt auch niemand daran, daß beim Feuerlöschen mit Tetrachlorkohlenstoff eine

<sup>2)</sup> Es sei den Verfassern für den weiteren Verfolg ihrer praktischen Arbeit eine noch genauere Methode für Phosgenbestimmung als die von Kling und Schmutz empfohlen: Jahresbericht V der Chemisch-Technischen Reichsanstalt 1926, Seite 16—19.

Phosgenbildung stattfinden kann — aber die Schlußfolgerung, daß die Gefahr der Phosgenbildung in der Praxis des Feuerlöschen mit der künstlichen Erhöhung der Phosgenausbeute im Laboratorium gleichartig wächst, hat mit Logik nichts mehr zu tun. Gerade bei solchen Fehlschlüssen besteht jedoch die Befürchtung, daß diese zu Propagandazwecken ausgenutzt werden und beim Publikum vollkommen falsche Vorstellungen erwecken.

Zum Kern der Sache sei den Verfassern noch entgegengehalten, daß es ihnen trotz aller Bemühungen nicht gelungen ist, auch nur ein einziges neues oder wichtiges Moment für die Beurteilung der Tetra-Feuerlöscher in ihrer Bedeutung für die Praxis in die Angelegenheit hineinzutragen. Auch sie bringen wieder einzig und allein nur den — beinahe sagenhaft gewordenen — Fall im amerikanischen Unterseeboot aus dem Jahre 1919 als Beweis aus der Praxis. Sie selbst geben zu, daß die Zahl der im Gebrauch befindlichen Tetralöscher diejenige anderer Arten überwiegt. Man vergegenwärtige sich, daß in Amerika — eben diesem klassischen Lande des einzigen, beinahe bewiesenen, Phosgenunfalles — hergestellt wurden

|                          | insgesamt           | davon        |
|--------------------------|---------------------|--------------|
| Feuerlöschern            |                     | Tetralöschen |
| 1925 . . . 619 000 Stück | 361 000 Stück = 58% |              |
| 1926 . . . 604 000 Stück | 342 000 Stück = 57% |              |

Muß sich angesichts solcher Ziffern aus einem einzigen Lande nicht jeder denkende Mensch sagen, daß die Zahl der Phosgenvergiftungen durch Tetralöscher — wenn die Gefahr wirklich so groß wäre, wie sie von mancher Seite hingestellt wird — entweder im Verhältnis zur Ausbreitung dieser Apparate oder doch wenigstens — überhaupt — inzwischen hätte anwachsen müssen?

## Versammlungsberichte.

### 31. Hauptversammlung des Deutschen Beton-Vereins E.V.

München, 27. bis 29. März 1928.

Vorsitzender: Dr.-Ing. e. h. Alfred Hüser, Ober-Cassel.

#### Aus dem Vorstandsbereich:

Eine Eisenbetondecke, die ein Treppenhaus nach dem Dachraum abschloß, stürzte ein. Die Decke war bereits 18 Tage zuvor betoniert. Konstruktion und Berechnung waren in Ordnung. Der Unfall ist darauf zurückzuführen, daß kein Zement, sondern ein Bindemittel (anscheinend Sackkalk) verarbeitet wurde, das für Eisenbetonausführungen ungeeignet und auch nicht zugelassen ist. Derartige Versehen können durch die sonderbare Bezeichnung verschiedener Kalksorten (Mauerzement, Zementkalk) verursacht werden, weil die mit der Herbeischaffung des Zementes beauftragten Hilfsarbeiter, wenn sie auf dem Sack „Zement“ lesen, das Bindemittel für Zement halten und zur Betonmaschine schaffen. Es muß zur Verhütung derartiger Versehen gefordert werden, daß bei allen Bindemitteln, die zu Betonarbeiten, insbesondere zu Eisenbetonarbeiten, nicht verwendet werden dürfen, die Bezeichnung „Zement“ auf den Säcken unterbleibt. Versuche zur Prüfung vorhandener Schutzmittel sind im Staatlichen Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem ausgeführt worden. Der Arbeitsplan ist von einem Unterausschuß (Dr. Grün, Dr.-Ing. Helbing, Dr.-Ing. Petry) entworfen und vom Moorausschuß endgültig festgesetzt worden. Zur Sicherung von Beton gegen das Eindringen von schädlichen Wässern werden drei Arten von Schutzmitteln empfohlen: Beimengungen, die in den Beton bereits bei der Herstellung eingebracht werden, und zwar meist als Zusatz zum Anmachwasser. Anstrichmittel, und zwar oberflächenverändernde Anstrichmittel, die die Oberfläche des Betons verkieseln, und aufliegende Schutzanzüchte, die den Beton durch eine Haut aus Bitumen, Harz, Pech u. dgl. von der Einwirkung von Flüssigkeiten abschließen. Die wichtigsten dieser Schutzmittel sollen geprüft werden an normengemäß eingeschlagenen Druckkörpern 1 : 3. Als Lösungen kommen in Betracht: Wasser, 5%iges Magnesiumsulfat, 5%iges Natriumsulfat, 0,5%ige Schwefelsäure. Die nach 28 Tagen einzulagernden Körper sollen nach einer Gesamt-

lebensdauer von 2 und 6 Monaten, 1 und 2 Jahren geprüft werden. Vom Ausschuß für Seewasserversuche wurde beschlossen, die Versuchskörper unter einer Brücke im Flughafen in Wilhelmshaven unterzubringen, so daß sie bei jeder Tide 1½ bis 2 Stunden trocken fallen, weil dadurch eine Anreicherung von Salzen auf der Oberfläche der Körper stattfindet, die wechselnde Einwirkung von Luft und Wasser und der dadurch bedingte stärkere Wechsel in den Temperaturen auch eine stärkere Probe bedeutet als die ständige Lagerung unter Wasser. Die zweckmäßigste Zusammensetzung der Zuschlagstoffe soll im Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem festgesetzt werden. Es sind zwei Mischungen vorgesehen, die so zu wählen sind, daß auf 1 cbm fertig verarbeiteten Betons einmal 300 und einmal 400 kg Zement kommen. Als Bindemittel kommen in Anwendung Portlandzemente, Eisenportland- und Hochofenzemente, Traßzement, Erzzement und Tonerdezement. (Alca). Die Körper, Würfel von 20 cm Kantenlänge, sollen schwach plastisch, gerade noch stampfbar mit Süßwasser von 15 Grad, ein Teil auch mit Seewasser angefertigt werden. Festigkeitsprüfungen sollen nach 7 Tagen, nach 35 Tagen, nach 1, 2, 5, 10, 15 und 20 Jahren vorgenommen werden, und zwar sind für jede Prüfung drei Körper zu nehmen, um einen sicheren Durchschnitt zu bekommen. Außerdem sollen die Körper in beliebigen Zeiträumen — etwa alle zwei Jahre — besichtigt und gegebenenfalls photographiert werden. Von besonderem Interesse sind die Untersuchungen von Dr. Gutmann, Düsseldorf, über die Ursache des Zerfalls von Hochofensteinen und ihre Beständigkeitsprüfung. Hiernach ist die Untersuchung von Hochofenschlacke auf Raumbeständigkeit stets in der Weise auszuführen, daß man eine gute Durchschnittsprobe der Schlacke im Lichte der Quarzlampe und außerdem ihr Verhalten in einem Gefäß mit Wasser prüft. Zeigen sich im ersten Falle zahlreiche größere und kleinere, meist zu Nestern vereinigte, speisgelb glänzende oder rote oder zimtbraune Flecken und Punkte auf hell- oder dunkelviolettem Grunde, so führt die Schlacke von einem zerrieselnden Block oder Bett her. Ihre Unbeständigkeit ist die Folge des Auftretens eines unbeständigen Formzustandes des Bicalcium-silicates. Häufig macht der weitere Zerfall derartiger Stücke nur langsame Fortschritte. Er ist aber trotzdem nicht beendet, denn Lagerungsversuche, die sich über 1½ Jahrzehnte erstrecken, haben ergeben, daß der einmal begonnene Selbstzerfall unter Schlackenmehlbildung fortgesetzt wird. Gelb-