

Essigsäure jedoch veranlassen keine erheblichen Änderungen im Reagensverbrauch.

Experimenteller Teil.

Eine abgemessene Menge Kaliumsulfatlösung wurde mit destilliertem Wasser auf 50 ccm aufgefüllt, mit 50 ccm Alkohol (95%) versetzt und mit einer eingestellten Bariumchlorid- und einer ebenfalls eingestellten Bariumacetatlösung titriert. (Vgl. Abb. 2, Kurve 1 bzw. 2.) Beide ergaben den gleichen Sulfatgehalt der Lösung. Die Widerstandskapazität des Leitfähigkeitsgefäßes betrug etwa 0,1. Der Vergleichswiderstand war 200 Ohm und die Meßspannung 9 Volt. Der Wechselstrom wurde mittels eines Klingeltransformators aus dem Netz entnommen. 1 ccm Bariumchlorid entsprach 4,8 mg SO_4 .

Lösung	10 ccm K_2SO_4 40 ccm H_2O 50 ccm Alkohol	15 ccm K_2SO_4 35 ccm H_2O 50 ccm Alkohol	20 ccm K_2SO_4 30 ccm H_2O 50 ccm Alkohol
Reagens- verbrauch ccm BaCl_2	2,00	3,00	4,00

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß der Reagensverbrauch proportional der eingemessenen Menge Sulfatlösung ist.

Bei der Bestimmung des Sulfatgehaltes von Trink- und Gebrauchswässern ist ein Gehalt an Bicarbonat zu berücksichtigen. Um einen Anhaltspunkt für seinen

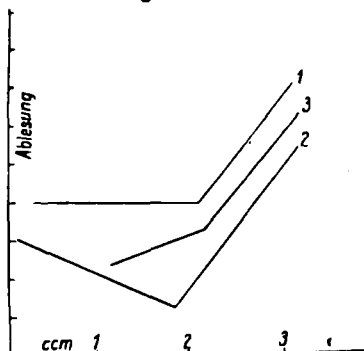


Abb. 2.

Einfluß auf die Sulfatbestimmung zu gewinnen, wurden der zu titrierenden Kaliumsulfatlösung abgemessene Mengen einer Natriumcarbonatlösung bekannten Gehaltes (entsprechend 15 mg HCO_3 pro 10 ccm) zugesetzt. Die Untersuchungen zeigten, daß in bicarbonathaltiger Lösung entweder der Reagensverbrauch zu groß war, oder daß eine mehrfach geschwungene Kurve resultierte. Nach Neutralisation des Bicarbonats mit Essigsäure jedoch wurde der Schnittpunkt wieder an der richtigen Stelle gefunden.

Bei der Titration von Wasserproben liegen die Verhältnisse jedoch noch etwas komplizierter. Die Neutralisation mit Essigsäure führte hier zu keinem Resultat.

Man erhält viel zu stumpfwinklige Kurven, die einen genauen Schnittpunkt nicht mehr erkennen lassen. Neben dem Sulfation sind noch reichlich Calcium-, Magnesium- und Chlorionen vorhanden, die sich ebenfalls an der Leitfähigkeit beteiligen.

Verwandelt man jedoch durch Kochen des Wassers das Bicarbonat in kohlensauren Kalk, der ausfällt und durch Filtration leicht zu entfernen ist, so erhält man bei der konduktometrischen Sulfatbestimmung des erkalteten Filtrates Kurven mit genügend scharfem Schnittpunkt. Die Sulfatwerte stimmen dann weitgehend mit denen der gravimetrischen Methode überein.

Eine weitere Schwierigkeit kann bei sulfatreichen Wässern durch den Zusatz von Alkohol entstehen. Aus der alkoholischen Lösung kann nach einiger Zeit ein weißer, kristalliner Niederschlag ausfallen, der zum größten Teil aus Calciumsulfat besteht. Es würde so also ein Teil des Sulfats der Fällung durch Barium entgehen. Man vermeidet aber diesen Fehler, wenn man die einpipettierte Wassermenge sofort und ohne Wartezeit hintereinander titriert.

Ausführung der Bestimmung.

Wir verwandten zu den Titrationen Göttinger Leitungswasser, das verhältnismäßig reich an Sulfaten und Calciumsalzen ist. 50 ccm wurden in einen kleinen Erlenmeyerkolben pipettiert und zur Abscheidung des kohlensaurigen Kalkes aufgekocht. Danach wurde die Probe in einer Kältemischung auf Zimmertemperatur abgekühlt und in das Leitfähigkeitsgefäß filtriert. Nach Zusatz des gleichen Volumens Alkohol wurde sofort und schnell mit einer eingestellten Bariumacetatlösung titriert. Dauer der Vorbereitungen und Titration: insgesamt 10 Minuten (Kurve 3, Abb. 2).

Vorgelegt wurden:	Verbrauch an Reagenslg. ccm	entsprechend mg SO_4	Es wurden gravimetrisch mg SO_4 gefunden
50 ccm vorber- eitetes Wasser 50 ccm Alkohol	2,06	11,3	11,3

1 ccm Bariumacetatlösung entsprach 5,5 mg SO_4 .

Da eine gravimetrische Sulfatbestimmung etwa eine Stunde in Anspruch nimmt, sind die Vorteile dieser Titrationmethode für die Praxis offenkundig.

Vielleicht sind auch die anderen Bestandteile des Wassers, vor allem Calcium und Magnesium, durch Leitfähigkeitstiteration zu bestimmen. Wir behalten uns deshalb vor, dieses Gebiet weiter zu bearbeiten.

[A. 230.]

Zur „Bestimmung von Sauerstoff in Stahl und Eisen“⁽¹⁾.

Obwohl ich mich schon seit Jahren nicht mehr mit eisenhüttenmännischen Fragen beschäftige, sei es mir doch erlaubt, im Anschluß an obige Abhandlung auf einen von mir abgeänderten Apparat nach Oberhoffer hinzuweisen²⁾. O. Meyer hatte sicherlich die Veröffentlichung übersehen, obwohl, wie mir bekannt ist, der Apparat in sieben bis neun Hüttenlaboratorien seinerzeit eingeführt wurde. Die von Oberhoffer konstruierte Apparatur (Reduktionsverfahren) hatte eine konstante Fehlerquelle; ich möchte sagen: eine versteckte Fehlerquelle. Bei der systematischen Durchführung von Sauerstoffbestimmungen mit dem ursprünglichen Apparat (Ober-

hoffer) stellte sich die Unmöglichkeit heraus, trotz mühseligster Arbeit bei ein und derselben Probe übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen. Der Grund dieser Übel dürfte in der Undichtigkeit der Quarzglasschliffe zu suchen sein. Es wurde beobachtet, daß sich der Wasserdampf in dem vorderen Teile des Quarzschliffes kondensierte. Beim Übertreiben des Wassers in das Absorptionsrohr durch Erhitzen des Quarzschliffes dehnt sich naturgemäß der äußere Schliff aus, und ein Teil des Wasserdampfes entweicht, wodurch ein Verlust an Wasser eintritt. Zur Beseitigung dieser Fehlerquelle wurde an Stelle des sonst auch teuren Schliffapparates ein einfaches, an einer Seite zu einem dünnen Rohre angezogenes Quarzglasrohr verwendet. Gleichzeitig wurde der elektrische Ofen aufklappbar gemacht, um dadurch den gleichen Vorteil wie „Oberhoffer“ zu erzielen, den Ofen dauernd auf der erforderlichen Temperatur zu halten und während der Bestimmung das Rohr in den Ofen hineinzubringen bzw. herauszunehmen. Der Ofen wird auf

¹⁾ O. Meyer, Ztschr. angew. Chem., Heft 48 u. 49 [1928].

²⁾ Achema-Jahrbuch 1925, S. 176 ff.

Längs- und Querschlitten so aufgebaut, daß man ihn beliebig in jeder Richtung verschieben kann. Im übrigen wird die Bestimmung genau so ausgeführt, wie Oberhoffer sie angegeben hat. Durch Vergleich mit ein und derselben Probe war die Ausbeute mit meinem Apparat stets höher als nach Oberhoffer, was durch die beseitigte „Fehlerquelle“ ohne weiteres verständlich ist. Es sei betont, daß die Apparatur damals für Serienanalysen bestimmt war.

Durch die Fortschritte der Bestimmung des Sauerstoffs in Stahl und Eisen wird wahrscheinlich auch diese Methode schon als überholt betrachtet werden müssen.

Dr. St. Reiner, Duisburg.

Bemerkung.

Auf die dankenswerte Zuschrift von St. Reiner über die Sauerstoffbestimmung in Stahl und Eisen nach dem Wasserstoffreduktionsverfahren gestatte ich mir zu bemerken, daß ich in meinem Aufsatz den augenblicklichen Stand der Sauerstoffbestimmung festhalten wollte und daher auf die Verbesserungen der Apparatur durch H. Steiner, so berechtigt auch diese 1924/25 gewesen sein mögen, nicht eingegangen bin. Durch die Entwicklung und Vervollkommen der betreffenden Apparatur in dem letzten Jahr waren diese Änderungen, wie auch Herr Steiner im Schlußwort bemerkt, tatsächlich als überholt zu betrachten.

Oskar Meyer.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Hauptversammlung der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure.

Berlin, den 14. u. 15. Dezember 1928.

Vorsitzender: Prof. Dr. C. G. Schwalbe, Eberswalde.

Dr. J. R. Katz, Amsterdam: „Das Problem der Quellung der Cellulose und ihrer Derivate.“ (Autoreferat.)

Vor zwanzig Jahren, als Vortr. seine ausführlichen Publikationen über das Quellungsproblem anfang, war es ein verlassenes, kaum beachtetes Gebiet der Wissenschaft. In den letzten Jahren ist es immer mehr ins Zentrum des wissenschaftlichen und technischen Interesses gerückt. Eine ganze Reihe von technischen Problemen großer Bedeutung, z. B. bei der Herstellung von Zellstoff, bei der Papierfabrikation, bei der Herstellung der Kunstseiden usw., ist engstens mit dem Problem der Quellung der Cellulose verknüpft.

Große, komplizierte Probleme wie das Quellungsproblem lösen sich immer nur stufenweise. Auf jeder einzelnen Stufe ist das Erreichbare — auch für den Weitsichtigsten — beschränkt. Jedesmal bedarf es eines neuen Anstoßes, sei es die Einführung einer neuen Untersuchungsmethode, sei es ein Wachstum unserer Kenntnisse auf einem verwandten Gebiet, um die Forschung eine Stufe höher hinauf zu bringen.

Als eine Reihe solcher Stufen sind beim Quellungsproblem z. B. zu nennen: die Unterscheidung der wesentlichen Erscheinung und der sekundären Komplikationen; die Reduktion des Problems auf die einfachste Form durch Vermeiden der sekundären Komplikationen; die Anwendung der Thermodynamik auf das Quellungsproblem; die Vergleichung der Form der Kurven, nach denen die wichtigsten Eigenschaften eines quellbaren Körpers vom Quellungsgrade abhängen, mit den analogen Kurven bei flüssigen und kristallinen Gemischen; der Aufbau quellbarer Körper aus fadenförmigen Micellen (Primärteilchen) oder Micellarfäden (Sekundärteilchen); die Anwendung der Röntgenspektrographie auf das Quellungsproblem, wodurch es möglich wird, zu unterscheiden, ob bei der Quellung die Micellen in ihrem Gitterbau bzw. in ihrer chemischen Zusammensetzung unverändert bleiben oder ob solche Änderungen auftreten (intermicellare oder intramicellare Quellung); die Bedeutung der selektiven Adsorption des einen Ions bei der Quellung in wäßrigen Lösungen ionisierter Substanzen als Ursache für die starke Wasseranheftung im gequollenen Körper; die Frage, ob das Cellulosemolekül die Form eines langen Drahtes hat (durch Aneinanderreihung der $C_6H_{10}O_5$ -Gruppen zu langen Drähten); sind es Haupt- oder Nebenvalenzen, welche diese Aneinanderreihung bewirken? Die Annahme von drahtförmigen Cellulosemolekülen als Hypothese zur Erklärung der Quellungserscheinungen der Cellulose.

Vortr. verweist im übrigen auf seine drei ausführlichen Referate aus den letzten Jahren: „Quellung in Wasser“, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. 3, 316–404 [1924]; „Quellung in organischen Flüssigkeiten“, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. 4, 154–213 [1925]; „Micellartheorie und Röntgenspektrographie der Cellulose; Quellung in wäßrigen Lösungen ionisierter Substanzen“, in dem Beitrag des Vortr. zur Cellulosechemie von Kurt Heß, Akademische Verlagsgesellschaft, 1928.

Dipl.-Ing. Dr. Hans Wrede, Berlin-Dahlem: „Die Verflüssigung von Stärken mittels Biolase und ihre Anwendung in der Papierindustrie.“ (Autoreferat.)

Von den vielen bekannten Mitteln zur Selbsterstellung aufgeschlossener Stärken wird die diastatische Wirkung der

Biolase auf Stärkearten und Mischungen verschiedener Stärken beschrieben. Es findet zwar bei längerer Einwirkung in bestimmten Temperaturgrenzen ein Abbau der aufgeschlossenen Stärken zu Dextrin statt, welcher bei den Stärkearten variiert, jedoch durch Temperatur und Zeitdauer der diastatischen Wirkung reguliert werden kann. In geeigneten Apparaturen kann man Stärkelösungen hoher Bindekraft bis zu 50%iger Konzentration herstellen, welche bei mittlerer Temperatur noch flüssig sind. Stärkelösungen bis zu 35% koagulieren auch nicht in der Kälte. Mit Biolase aufgeschlossene Stärken stellen die wirtschaftlich günstigsten Stärkelösungen dar, welche in der Papierindustrie vorteilhafte Anwendung finden, in der Harzleimbereitung, in der Kunstdruckpapierindustrie, der Krepppapierfabrikation, der Kleberei, Oberflächenleimung und in der Herstellung von Klebstoffen verschiedener Art. —

Prof. Dr. Carl G. Schwalbe, Eberswalde: „Die Naßverkohlung von Holz und von Sulfitzellstoffablauge.“ (Autoreferat.)

Im Jahre 1924 wurde ein Verfahren zur Verkohlung von Sulfitablauge mit Hilfe einer aus den Schälspänen erzeugten Adsorptionskohle von Schwalbe beschrieben. Die weitere Durcharbeitung des Problems wurde durch die Firma Hoesch ermöglicht, die in Pirna eine Versuchsanlage errichtete, die 1926 in Betrieb gekommen ist. Die Herstellung der Adsorptionskohle mit Hilfe von konzentrierter Chlormagnesiumlösung allein oder sonstigen konzentrierten Salzlösungen und geringem Säurezusatz beruht auf einer Quellung der Cellulose und der Hemicellulosen in der Holzsubstanz durch die starke Salzlösung. Nachfolgend tritt Hydrolyse der Cellulose und der Hemicellulosen zu Zucker ein, die sich sofort unter der Wirkung der Salzlösung, der Temperatur, des Druckes und der Säure zu Kohle zersetzen. — Das Verfahren kann sowohl bei Weichhölzern wie bei Harthölzern durchgeführt werden; bei den ersteren, den Nadelhölzern, erhält man 55% Kohle, 6% Essigsäure und 1,2% Holzgeist, während man bei der Trockendestillation der Nadelhölzer nur 30% Kohle, 2% Essigsäure und 0,7% Holzgeist (Methanol) erhält. Aus Harthölzern entstehen nach dem neuen Naßverkohlungsverfahren 55% Kohle, 9% Essigsäure und 1,2% Holzgeist, während die Trockendestillation der Harthölzer 30% Kohle, 3,4% Essigsäure und 0,7% Holzgeist liefert. Die Naßverkohlung vollzieht sich bei 180° und 5 bis 10 Atm. Druck infolge der guten Wärmeübertragung durch die Salzlösung innerhalb 6–8 Stunden. Teer und Aceton werden nicht gebildet, da die Temperatur zu niedrig ist, als daß diese Stoffe entstehen könnten, deren Bildungstemperatur 300 bis 400° und darüber beträgt. Die hohe Ausbeute an Essigsäure ist gegenwärtig bei dem starken Bedarf an Essigsäure für die Kunstseide aus Celluloseacetat von ganz besonderer Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Das Verfahren gestattet, alle Holzabfälle verschiedenster Art und Größe der Holzteilchen aufzubereiten. Da infolge der verbesserten Schälung (nach Thorne) die für die Sulfitlaugen-Verkohlung mittels Adsorptionskohle erforderlichen Holzmengen nicht mehr verfügbar sind, da dieses Verfahren sich außerdem nur mit frischer Ablauge, nicht aber mit entzuckerter Sulfitzellstoffablauge, wie sie aus den Spritfabriken kommt, durchführen läßt, mußte ein neues Verkohlungsverfahren gesucht werden. Dieses Verfahren mußte die dünne Ablauge ohne Eindampfung, gleichgültig, ob es sich um frische oder entzuckerte Ablauge handelt, verkohlen. Es stellte sich heraus, daß die Verkohlung der Sulfitablauge durch Erhitzung mit Säuren schon bei verhältnismäßig niedrigem Druck von 10 Atm. vor sich geht, wenn man an Stelle der in den Laugen vorhandenen Kalksalze die freien Lignosulfonsäuren einer Druckerhitzung unterwirft.