

Etwas Salzsäure entsteht unvermeidlicherweise, wie von Thilenius und Winzer auseinandergesetzt wird, beim Überführen des im Laufe der Analyse erhaltenen Quecksilbers in Quecksilber(II)-chlorid mit wässriger Chlorlösung. Chlor und Wasser geben ja neben anderem immer auch Salzsäure. Um deren Menge recht klein zu halten, kommt es bei der Analyse darauf an, die Chlorierung des Quecksilbers mit möglichst wenig Chlor vorzunehmen. Wir verfahren immer so, daß wir das Quecksilber mit  $\frac{1}{4}$  ccm Wasser überschichteten (vgl. a. a. O., S. 548), in dieses einige Chlorbläschen einleiteten und nach Lösen des Quecksilbers den Chlorüberschuß sofort durch Luftdurchleiten verdrängten. Wir gaben diese Einzelheiten in unserer letzten Mitteilung nicht an, weil wir damals ihre Bedeutung noch nicht so kannten wie heute. Wir teilten sie aber anderen und auch Thilenius und Winzer mit, worauf diese selbst hinweisen.

Wenn Thilenius und Winzer bei ihren Versuchen über die Beeinflussung von pH durch Harnstoffzusatz fanden, daß dieser fast keine Wirkung äußerte, so liegt dies daran, daß sie von gesättigtem Chlorwasser ausgingen, also unter anderen Bedingungen arbeiteten, als es im Laufe der Analyse geschieht. Die pH-Zahl stieg, als sie 5 ccm einer solchen (aus gesättigtem Chlorwasser dargestellten und stark sauren) „entchlorten Lösung“ von pH = 2,36 mit 1 ccm gesättigter Harnstofflösung versetzten, nur auf 2,46 und nach Zugabe von 5 ccm Harnstofflösung auf 2,56, das sind noch immer Säurekonzentrationen, die die colorimetrische Quecksilberbestimmung unmöglich machen.

Dagegen übt unter den Verhältnissen, wie sie bei der Analyse herrschen, der Harnstoffzusatz einen unbestreitbar günstigen Einfluß aus<sup>3)</sup>, wie der folgende einfache Versuch dartut, den jeder ohne Mühe wiederholen kann.

In 100 ccm verdünnter Quecksilber(II)-chloridlösung (im Kubikzentimeter 1  $\gamma$  Quecksilber) werden 50–60 Blasen Chlor geleitet. Man bläst alsbald Luft hindurch, bis der Chlorgeruch verschwunden ist, was einige Stunden erfordert. Nun nimmt man je 2 ccm dieser Flüssigkeit und versetzt eine Probe (I) ohne weiteres mit einem Tropfen gesättigter alkoholischer Diphenyl-

<sup>3)</sup> Wie deutlich kleine H<sup>+</sup>-Konzentrationen durch den Harnstoff beeinflusst werden, beweist auch die Angabe von Thilenius und Winzer, daß ihre Harnstofflösung pH = 7,02 hatte, während pH bei ihrem „Lösungswasser“, das offenbar auch für die Herstellung der Harnstofflösung verwendet wurde, 4,1 gewesen war.

carbazon-Lösung<sup>4)</sup>, eine andere (II), nachdem 4 Tropfen kalt-gesättigter Harnstofflösung hinzugefügt waren. Probe II ist von Anfang an stärker blau gefärbt als I; ihre Farbe ist noch nach 20 Minuten kaum verändert, während die Farbe von I schon in 10 Minuten ausbleicht, den blauen Ton fast ganz verliert und derjenigen einer entsprechend verdünnten Diphenylcarbazonlösung ähnlich wird. Unterläßt man die Vorbehandlung mit Chlor, so beeinflußt der Harnstoff die Färbung nicht, wie auch Thilenius und Winzer erwähnen.

Also muß es beim Harnstoffzusatz bleiben, wenn bei der Analyse die Chlorierung des Quecksilbers unter Wasser vorgenommen wurde. Chloriert man nach der Vorschrift von Thilenius und Winzer trocken, so wird die Salzsäurebildung vermieden. Dies ist bei kleinsten Quecksilbermengen eine begrüßenswerte Verbesserung, für die man die Verlängerung<sup>5)</sup> der ohnehin schon recht zeitraubenden Analyse in Kauf nehmen soll. Bei Quecksilbermengen über 0,5  $\gamma$  bietet das neue Verfahren nach unseren Erfahrungen keine nennenswerten Vorteile, so daß wir in diesen Fällen weiter die nasse Chlorierung verwenden.

Die Benutzung des von Thilenius und Winzer empfohlenen Kompensationscolorimeters nach Bürker ist gewiß gut. Doch haben wir auch mit dem einfachen Dubosq-Colorimeter (mit nur  $\frac{1}{2}$  ccm Flüssigkeit bei 50 mm Schichttiefe) durchaus befriedigende Erfahrungen gemacht, wenn nach unserer Vorschrift bei gelbem Lichte colorimetriert wird. Daß die Glaströge sauber gehalten werden, ist eine Selbstverständlichkeit.

Wie Thilenius kürzlich mitteilte, ist es ihm und Winzer inzwischen gelungen, das zu bestimmende Quecksilber zu einem einzigen ausmeßbaren Tropfen zu vereinigen, ein Gegenstück zu der bekannten, auch jüngst von Haber und Jaenicke bei der Untersuchung des Meerwassers benutzten Bestimmung kleinster Goldmengen. Damit wäre ein beträchtlicher Fortschritt in der Analyse kleinster Quecksilbermengen erreicht und die umständliche colorimetrische Bestimmung entbehrlich gemacht.

<sup>4)</sup> Das Carbazon ist jetzt in geeigneter Beschaffenheit von E. Merck, Darmstadt, oder von Dr. Fraenkel und Dr. Landau, Berlin N 54, zu beziehen.

<sup>5)</sup> Wir fanden es zweckmäßig, das Sublimieren des Quecksilber(II)-chlorides 2 Stunden über die von Thilenius und Winzer angegebene Zeit (2 bis 3 Stunden) hinaus auszu dehnen. Sonst war die Kondensation des Chlorids in der gekühlten Zone manchmal noch unvollständig.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Erste diesjährige Sitzung der Berliner Bezirksgruppe des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure

am 8. März im Verein Deutscher Ingenieure, Berlin.

Anwesend waren 18 Herren.

Dr. A. St. Klein, Berlin-Dahlem: „*Neue Verfahren zur Herstellung von Papierstoff aus Holz*.“

Vortr. weist darauf hin, daß die Hauptbestandteile des Holzes, Cellulose und Lignin, in ihrer chemischen Zusammensetzung noch nicht erkannt sind, weil die bisherigen Feststellungen noch umstritten sind. Auch die Ursachen, weshalb ein Papierstoff festeres Papier liefert als ein anderer, sind unbekannt. Von der chemischen Zusammensetzung des Papierstoffes allein hängt die Festigkeit keinesfalls ab, auch von der Länge und Dicke der Fasern wird die Festigkeit nicht bestimmt, weil man auch aus kürzeren Fasern festeres Papier bekommt als aus langen Fasern. Er weist darauf hin, daß z. B. beim Sulfitkochen verhältnismäßig kurze Zeit vor Beendigung der Kochung anderer Stoff erhalten wird, als wenn die Kochung richtig zu Ende geführt wird, und auch anderer Stoff erhalten wird, wenn eine Überkochung stattgefunden hat, wobei die chemische Zusammensetzung solcher verschiedener Stoffe kaum voneinander abweicht.

Die Ursachen dieser und ähnlicher Feststellungen sind nicht bekannt. Es gibt demnach grundlegende Fragen, die ungeklärt

sind. Auch weniger bedeutungsvolle Fragen sind noch nicht endgültig gelöst. So wird versucht, aus Holz, abweichend von den alten eingeführten Verfahren, Halbstoffe zu gewinnen, die in der Herstellung billiger sind.

Vortr. bespricht kurz die Bestrebungen, bisher wenig verwendete Holzarten zu verwenden, ferner Vorschläge, die Art der Kochung zu verändern, die kontinuierlichen Kochverfahren und dergleichen und die Verwendung neuerer Aufschließungsmittel, die von verschiedenen Erfindern empfohlen werden. Ausführlicher bespricht er dann die Vorschläge, um Halbstoffe zu erzeugen, wobei die Verwendung von Holz in Kloben mit nachherigem Verschleifen und die Verwendung von Holzspänen, die chemisch behandelt und nachher mechanisch zersäht werden, getrennt besprochen wird.

An Hand der einschlägigen Patentveröffentlichungen werden die verschiedenen Verfahren erwähnt. Stoffproben, die nach dem Mason-Verfahren (Explosionsverfahren), ferner durch Vorbehandlung des Holzes vor dem Verschleifen mit alkalischen Laugen, durch Chlorieren, durch Behandlung von Holzspänen mit alkalischen und sauren Aufschlußmitteln und nachheriger Bearbeitung in der Stangenmühle erzeugt wurden, wurden gezeigt, ebenso Skizzen der Kochverfahren mit zwangsläufiger Zirkulation der Laugen. —

In der Diskussion stellte Prof. Schwalbe fest, daß die Bezeichnung „Halbstoff“ insofern eine gewisse Begriffsverwirrung darstelle, als man zu unterscheiden hätte zwischen Halbstoffen für die Papierfabrikation im Gegensatz zu Ganzstoffen und zwischen aus Holz und anderen Rohmaterialien durch mäßige chemische und nachfolgende mechanische Bearbeitung

erhaltenen Halbstoffen im Gegensatz zu einem fertig aufgeschlossenen Zellstoffmaterial.

Das Chlorverfahren hält Prof. Schwalbe nicht für sehr aussichtsreich. Im übrigen könne man eigentlich gar nicht mehr bei dem Pomilio- und den anderen Verfahren von einem richtigen Chlorverfahren sprechen, insofern, als ja zuerst der Rohstoff durch Alkali aufgeschlossen und gesichtet und dann erst durch Chlorierung fertig aufgeschlossen wird. Diese nachfolgende Chlorierung bedeute aber eigentlich nicht viel mehr als eine Bleiche mit Chlor, insofern, als bei der Bleiche neben der Farbstoffvernichtung die Aufschließung einhergeht.

Auch bezüglich der Bestrebungen, Holzstempel zu imprägnieren und sie dann zu schleifen, ist Schwalbe sehr skeptisch, denn alle bis jetzt durchgeführten Versuche hätten ergeben, daß Holzstempel nur von der Stirnseite aus imprägniert werden könnten, und daß selbst in diesem Falle höchstens der Splint von der Imprägnierflüssigkeit durchdrungen werde. Er hält es daher für völlig unmöglich, 1 bis 2 m lange Holzstempel von der Stirnseite aus zu imprägnieren. Praktisch stellten also diese Bestrebungen eine Utopie dar.

Mehr verspricht sich Schwalbe von der Erweichung von Holzschnitzeln und deren nachfolgender mechanischer Zersäuerung.

Dr. Klein definiert Halbstoffe als Zwischenprodukte aus Holz, Hadern, Stroh usw., die dann weiter zu Papier verarbeitet werden. Solche sind Holzzellstoffe, Strohstoff, Holzschliff. Die Halbzellstoffe hat Schwalbe, einem früheren Vorschlage von Klein entsprechend, als papiertechnisch verwertbare Fasern definiert, die den allergrößten Teil der im Holze enthaltenen Inkrusten enthalten<sup>1)</sup>. Im übrigen ist Klein bezüglich der Chlorverfahren optimistischer und glaubt, daß sich diese, wenn Verbesserungen eingeführt werden, noch einbürgern würden.

Die gleichmäßige Durchimprägnierung von Holzstempeln hält auch Klein für unmöglich; trotzdem konnte man auf diese Weise einen Stoff gewinnen, der für Packpapiere sich gut eignet. Bei Holzspänen, zumal wenn man die mit Chemikalien imprägnierten Späne und zerkleinertes Holz nachher in der Stangenmühle, wie sie in Amerika schon vielfach in Anwendung ist, weiter aufbereitet, verspricht sich Klein gute Resultate.

Auch Dr. Kirmreuther äußert sich bezüglich des Chloraufschluß-Verfahrens nicht optimistisch. Er verweist auf die Schädigung der Faser durch die bei der Chlorierung auftretende Salzsäure. Diese Zweifel glaubt Dr. Klein dadurch entkräften zu können, daß die Reaktion auch bei niedriger Temperatur und verhältnismäßig rasch vor sich geht, und daß es also eventuell durch Einwirkung von Chlor bei niedriger Temperatur möglich sein könnte, chemische Schädigungen der Faser zu vermeiden.

Dr. Oppermann erkundigt sich nach dem von Dr. Klein erwähnten sogenannten Billweller-Verfahren. Ein ähnliches Aufschlußverfahren läge doch auch einem Patent von König in Münster zugrunde. Wenn sich wirklich dieses Verfahren zuerst des Ammoniak-Aufschlusses und dann eines nachfolgenden SO<sub>2</sub>-Aufschlusses bediene, so sei dieses doppelte Aufschlußverfahren gegenüber dem Sulfitprozeß doch als recht verwickelt zu bezeichnen, wenngleich zugestanden werden müsse, daß die Verwendung von Ammoniak gegenüber anderem Alkali insofern vorteilhaft sei, als Ammoniak sich leichter wiedergewinnen lassen würde. Auf jeden Fall aber müßte dieses Verfahren, wenn es wirklich nach der in der veröffentlichten Patentschrift angegebenen Weise durchgeführt wird, bessere Ausbeuten und bessere Stoffqualität liefern, wenn es mit dem Sulfitverfahren in Konkurrenz treten will. Zugestanden wird ferner, daß mittels eines derartigen Verfahrens auch harzhaltige Hölzer leichter aufgeschlossen werden können.

Was die Imprägnierung von Hackschnitzeln mit Chemikalien betrifft, so verweist Oppermann auf eine Mitteilung aus Schweden, laut welcher es bei Hackschnitzeln nicht gelingt, diese restlos mit Natronlauge zu durchtränken und diese dann nach Ablassen der Lauge lediglich mit Dampf aufzuschließen. Es wird durch dieses Verfahren ein recht guter Zellstoff erzielt, aber immer sind Schnitzel darunter, die nur halb oder überhaupt nicht aufgeschlossen sind.

Auch Dr. Klein ist der Ansicht, daß das Billweller-Verfahren unbedingt bezüglich der Qualität und Ausbeute besondere Vorteile haben müßte, um zu einer günstigen Beurteilung zu kommen. Näheres ist aber über das Verfahren nicht bekannt. Die restlose Rückgewinnung von Ammoniak bezweifelt Klein, da die Zellstofffaser Ammoniak stark adsorbieren und festhalte.

Dr. Klein bestätigt die Mitteilung von Dr. Oppermann über die Unmöglichkeit, auch Holzschnitzel immer restlos und gleichmäßig mit Natronlauge zu imprägnieren, verweist aber gleichzeitig darauf, daß auch beim Natron- und Sulfat-Zellstoff-Verfahren oft Nester schlechter aufgeschlossenen Holzes vorkommen, die in manchen Fabriken Vogelnester genannt werden. Diese Erscheinung beruht wahrscheinlich auf ungleichmäßiger Quellung der Holzspäne zufolge ungleichmäßigen Trockengehaltes. Sie störe aber die Erzeugung gleichmäßigen Stoffes nicht, weil durch geeignete Sortierung Holzsplitter und dergleichen entfernt würden.

Direktor Hartung gab seinen Zweifeln Ausdruck, daß es gelingen werde, in einem Arbeitsgang, wie es amerikanische Verfahren bezweckten, für die Herstellung von Zeitungsdruckpapier geeigneten Halbstoff herzustellen. Vielmehr hält er nach wie vor die gesonderte Erzeugung von Sulfitzellstoff und Holzschliff als das für die Druckpapierfabrikation gegebene Verfahren.

Im Anschluß hieran hielt Herr Direktor Dr. Kirmreuther, Berlin, sein Referat über: „Die Herstellung von absolutem Alkohol aus Sulfitspirit“, der noch veröffentlicht werden wird. — Eine Diskussion ergibt sich nicht.

## Deutsche Gesellschaft für Metallkunde.

Berlin, 21. März 1929.

Vorsitzender: Prof. O. Bauer.

Dr. Zocher, Berlin: „Grundsätzliches zur Frage der Passivität der Metalle.“

Trotz der zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiet ist man sich über die Natur der Passivität der Metalle noch nicht klar. Der Grund der Unsicherheit ist darin zu suchen, daß es sich um Vorgänge handelt, die sich nur an den Grenzflächen in sehr dünnen ultramikroskopischen Schichten vollziehen. Man hat chemische und elektrochemische Passivierung und Aktivierung zu unterscheiden. Es erscheint paradox, daß die Passivität für die Korrosion so unangenehm ist, denn durch die Passivität wird ein reaktionsträger Zustand herbeigeführt. Aber es tritt eine andere Spannung auf, die die Passivität fördert. Zweifel können bei der Frage auftreten, ob man nur dann vom aktiven und passiven Zustand sprechen soll, wenn man das gleiche Metall gegenüber gleichen Reaktionsmitteln und bei gleicher Temperatur in zwei verschiedenen Zuständen kennt, oder wenn ein Metall nur im passiven oder nur im aktiven Zustand vorkommt, bzw. wir ein Metall bei verschiedenen Bedingungen, im Verhalten gegenüber verschiedenen Reaktionsmitteln oder bei verschiedenen Temperaturen kennen. Der Unterschied kann im Metall selbst liegen oder in einer Zwischenschicht, die zwischen Metall und Reagens liegt. Wenn die Ursache der Passivität im Metall selbst liegt, so können wir wieder zwei Fälle unterscheiden. Im aktiven Zustand hat das Metall einen höheren Energiegehalt oder den gleichen Energiegehalt. Ist höherer Energiegehalt vorhanden, so kann die Ursache dafür im Vorliegen verschiedener Modifikationen zu suchen sein. Die Metalle können verschiedene Phasen bilden, verschiedene Aggregatzustände, oder können in einer Phase sein und im Gleichgewicht stehen. Die instabile Modifikation muß die leichter lösliche, also elektrochemisch die unedlere sein. Sind die Energieinhalte nicht verschieden, dann können keine Unterschiede im Gleichgewicht mit Flüssigkeit vorliegen, aber Unterschiede in der Geschwindigkeit. Derartige Geschwindigkeitsunterschiede in einem Metall können vorliegen, wenn z. B. ein Katalysator vorhanden ist. Liegen verschiedene Modifikationen vor, so können die Geschwindigkeiten verschieden sein, und die instabile und leichter lösliche Phase kann weniger angegriffen werden, weil ihre Lösungsgeschwindigkeit, ihre Reaktionsgeschwindigkeit zu klein ist. Liegt der Unterschied der verschiedenen Zustände nicht im Metall selbst, sondern in einer Veränderung der Zwischenschicht, so lassen sich die Verhältnisse leichter erklären. Von den verschieden genannten Möglichkeiten erörtert Vortr. die

<sup>1)</sup> Vgl. Bericht über Hauptversammlung 1914, Seite 46.