

M. M-Gaskohle, ungebraucht, bei 150° im Vakuum getrocknet.

t-Benzol = 4,5; Oberfläche = 200–220 m²/g.

Beladung %	Adsorptionsdruck in mm Hg	g Äther/m ³ Luft bei 15°
10,96	0,948	3,90
13,60	2,001	8,26

N. T-Kohle, ungebraucht, im Vakuum bei 150° getrocknet.

t-Benzol = 4,2; Oberfläche = 200–220 m²/g.

Beladung %	Adsorptionsdruck in mm Hg	g Äther/m ³ Luft bei 15°
16,45	0,550	2,27
18,55	1,719	7,10
19,50	3,380	13,90

O. A-C-Kohle, ungebraucht, im Vakuum bei 150° getrocknet.

t-Benzol = 8,3.

Beladung %	Adsorptionsdruck in mm Hg	g Äther/m ³ Luft bei 15°
19,50	0,40	1,65
22,50	1,13	4,65
25,4	3,37	13,80

Es sei der Fall vorausgesetzt, daß aus einer abgesaugten Luftmasse, die im Kubikmeter 4,125 g Äther

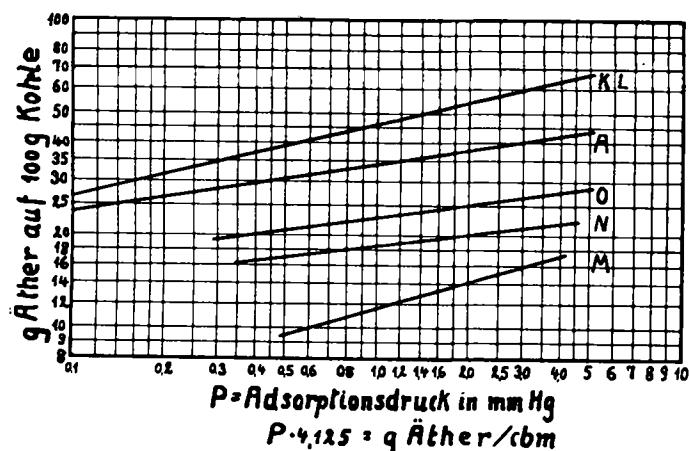


Abb. 1.

Ätherisothermen an verschiedenen aktiven Kohlen.

enthält, also eine Ätherdampfspannung von 1,0 mm Hg hätte, der Ätherdampf durch Adsorption wiederzugewinnen sei. Aus der Abb. 1 ist abzulesen, wie die verschiedenen Kohlen sich in einem Luftstrom von 4,125 g Äther/m³ (1 mm Hg-Säule Adsorptionsdruck) mit Äther beladen.

1. Kohle aus naphthalinmono- oder naphthalin-disulfosem Kalium (K, L) 46 %
2. Sorboid Mannheim-Waldhof (A) 34 %
3. A-C-Kohle (O) 23 %
4. T-Kohle (N) 18,4 %
5. M-Gaskohle (M) 11,8 %

Da die Adsorption auch von der Strömungsgeschwindigkeit des Luft- oder Gasstromes, der Stückgröße der Kohlen und der Adsorptionsgeschwindigkeit abhängt, wie B e r l und W a c h e n d o r f f⁵⁾ nachgewiesen haben, ist es notwendig, bei der Berechnung der Verhältnisse die Einflüsse bei jeder Kohle nach den Angaben vor- genannter Verfasser in Rechnung zu setzen.

Zusammenfassung.

Es wurden aus verschiedenen organischen Stoffen, welche Kalium oder Natrium in Bindung mit und ohne gleichzeitig gebundenem Schwefel enthielten, unter gleich gehaltenen Bedingungen aktive Kohlen erzeugt, und deren Adsorptionseigenschaften durch Methylenblauadsorption, Bestimmung der Benetzungswärme und Aufstellung der Adsorptionsisotherme festgelegt. Es ergibt sich aus diesen Versuchen, daß Kalium und Schwefel die Eigenschaft haben, den Kohlenstoff des Ausgangsstoffes so zu beeinflussen, daß dessen Oberfläche besonders stark aufgelockert wird. Wesentlich verstärkt wird diese Wirkung, wenn Kohlenstoff, Kalium und Schwefel durch chemische Bindung im Molekül gemeinsam zur Wirkung gelangen. Es ist so, als ob Kalium und Schwefel sich in den Wirkungen steigern, und infolgedessen die beste auflöckernde Wirkung auf Kohlenstoff ausüben. Es wurden Kohlen hergestellt, welche in ihrer Adsorptionswirkung und Oberflächengestaltung die bisher bekannten Kohlen weitauß übertreffen. Es scheint, als ob die Werte, welche durch Ermittlung der integralen Benetzungswärmen und der Methylenblauadsorption festgestellt werden, in einem festen Verhältnis stehen, derart, daß je 1° Temperatursteigerung bei der Messung der integralen Benetzungswärme einer Oberflächenentwicklung von rund 60 m²/g entspricht.

[A. 11.]

⁵⁾ Berl u. Wachendorff, Ztschr. angew. Chem. 37, 205, 747 [1924].

Analytisch-technische Untersuchungen

Volumetrische Kohlenstoffbestimmung im Graphit.

Von E. SCHWARZ v. BERGKAMPF und L. HARANT,

Lehrkanzel für angewandte Chemie an der montanistischen Hochschule in Leoben.

(Eingeg. 12. Februar 1930.)

Da an uns die Aufforderung erging, ein laufendes Gutachten über den Kohlenstoffgehalt von Graphit abzugeben, sahen wir uns genötigt, ein Verfahren zu finden, welches zufriedenstellende Werte liefert und wegen der großen Anzahl der Proben ein möglichst rasches Arbeiten gestattet.

Die in der Literatur¹⁾ angegebenen gebräuchlichen Methoden sind folgende: 1. Bestimmung nach Berthier, durch Verbrennen des Graphits mit überschüssigem Bleioxyd und Wägen

¹⁾ Ed. Donath: Der Graphit.

des entstandenen Bleiregulus. 2. Rückstandsbestimmung: Die Probe wird im Platiniegel verascht und aus der Gewichtsabnahme der Kohlenstoffgehalt bestimmt. 3. Nach Stolba wird mit metallischem Silber gemischt, welches die Verbrennung außerordentlich begünstigt. 4. Löwe schlägt vor, die Probe mit Kalium-Natrium-Carbonat zu schmelzen, die Schmelze auszulaugen, mit Natronlauge zu kochen, dann mit Salzsäure auszuwaschen und den so gereinigten Graphit bei 100° zu trocknen und zu wägen.

Alle diese Methoden können aber nur angenäherte Werte liefern und sind auch viel zu zeitraubend für Serien-

bestimmungen. Als einzig genaues Verfahren käme daher nur die Elementaranalyse in Betracht. Nach Ullgren kann der Kohlenstoff im Graphit auch mit Chromsäure-Schwefelsäure-Mischung zu Kohlendioxyd verbrannt werden. Wegen der langen Zeitdauer — eine Analyse erfordert im Durchschnitt 1½ Stunden — mußten auch diese Verfahren ausgeschieden werden.

Wir versuchten nun, analog der Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl, auf volumetrischem Wege zum Ziele zu kommen. Dazu benutzten wir einen selbsttätigen Apparat, der nach unseren Größenangaben in sehr handlicher Form von Ströhlein, Düsseldorf, hergestellt wurde.

Bei diesem Schnellverfahren wird eine Probe von 0,1 g in einem elektrischen Ofen bei etwa 1200° im Sauerstoffstrom verbrannt. Das erhaltene Gasgemisch wird gemessen, dann die Kohlensäure absorbiert und das Restvolumen abermals gemessen. Die Differenz der beiden Ablesungen ergibt das Kohlendioxydvolumen, das bei der Verbrennung entstanden ist. Aus diesem Volumen kann unter Berücksichtigung des Barometerstandes und der Temperatur der Kohlenstoffgehalt errechnet werden. Die einzige Fehlerquelle wäre ein Gehalt an Carbonaten. Die Carbonate müßten entfernt werden, entweder durch eine Säurebehandlung, oder ihre Menge wird am besten volumetrisch nach Scheibler bestimmt. Der Gehalt an Carbonaten, in Prozenten Calciumcarbonat gerechnet, muß in diesem Falle mit dem Faktor $C/CaCO_3 = 0,12$ multipliziert werden, um die Anzahl der abzuziehenden Prozente des Kohlenstoffgehaltes zu finden. Aus der Größe des Faktors ersieht man, daß nur ein Kalkgehalt von über 5% zu berücksichtigen ist, denn erst dieser übersteigt die Genauigkeit des Verfahrens von 0,5% Kohlenstoff.

Der Bestimmungsapparat wurde einer Probemenge von 0,1 g angepaßt. Es war nur nötig, die Größe der Meßbürette und die der Pipetten an dem gebräuchlichen Apparat zur Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl zu ändern. Die Meßbürette und die automatischen Pipetten mußten ein Gesamtvolumen von mindestens 600 cm³ fassen. Die Teilung des verjüngten Rohres der Meßbürette umfaßt 250 cm³, in ganze Kubikzentimeter geteilt. Die Kontrolle dieser maßgebenden Teilung erfolgte im Anfang durch Auswagen mit Wasser. Diese Teilung genügt, um Proben bis zu 100% Kohlenstoffgehalt unter ungünstigen Bedingungen (niederer Barometerstand und hohe Temperatur) zu untersuchen. Bei Serienanalysen von Proben mit größerem Kohlenstoffgehalt erwies sich die Anordnung einer zweiten Absorptionspipette, welche Ströhlein schon früher traf, als sehr zweckmäßig.

Wir verwandten zur Verbrennung Sauerstoff, der nur von Kohlensäure, aber nicht von Wasserdampf befreit war. Die feingepulverte Probe von 0,100 g wurde in einem Wägenschiffchen abgewogen und vollständig in das unglasierte Verbrennungsschiffchen gebracht, wobei die Probe etwas ausgebreitet wurde.

Die Verbrennung im Sauerstoffstrom bei 1200° kann nun so schnell erfolgen, als es möglich ist. Nur bei raschem Überleiten des Sauerstoffs verbrennt das Graphitpulver nur oberflächlich, jedoch bei einer Verbrennungsdauer, bei der in 3 bis 5 min die Bürette gefüllt wird, ist sicher aller Kohlenstoff verbrannt. Bei sehr langsamem Überleiten des Sauerstoffes hingegen, wie es bei der gewichtsanalytischen Kontrolle nötig war, machte sich eine Kohlenmonoxydbildung bemerkbar, die auf Sauerstoffmangel bei der Verbrennung zurückzu-

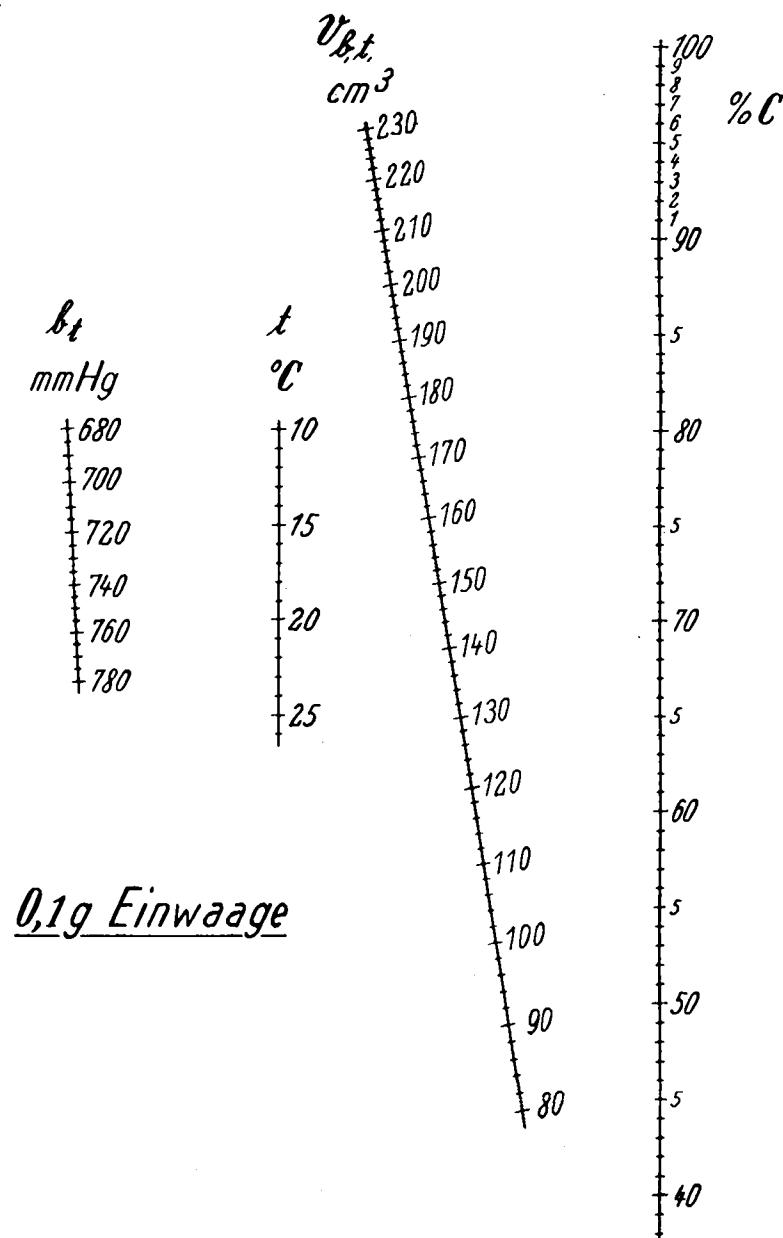
führen ist. In diesem Falle war es nötig, eine oxydierte Kupferdrahtnetzrolle, von Asbestpapier umgeben, in den nur mehr auf schwache Rotglut erhitzen Teil des Verbrennungsrohres einzulegen.

Vor der Ablesung des Gesamtvolumens nach der Verbrennung ist es günstig, zwei Minuten zu warten, bis alles Sperrwasser von der Wandung abgelaufen ist. Nun wird die Gasprobe nacheinander in beide Absorptionspipetten überführt, in das Meßrohr zurückgeleitet, und man liest wieder nach zwei Minuten ab. Aus der so erhaltenen Volumendifferenz, die dem gebildeten Kohlendioxyd entspricht, kann nun der Kohlenstoffgehalt berechnet werden. Die gesamte Ausführung dieser Bestimmung dauert höchstens 15 min und kann bei Serienbestimmungen noch weit unterschritten werden.

Die Berechnung der Ergebnisse für eine Einwaage von 0,1 g Probe erfolgt nach der Formel:

$$\% C = V_{bt} \frac{(b_0 - f) 273 \cdot 1,977}{760 \quad T \quad 1000} \cdot 0,2727 \frac{100}{0,1}$$

Dabei bedeutet V_{bt} das erhaltene Kohlendioxydvolumen in Kubikzentimeter; b_0 der auf 0° C reduzierte Barometerstand in Millimeter Quecksilber; f die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t in Millimeter Quecksilber. $T = t + 273$. $1,977$ ist das Gewicht eines Kubikzentimeters Kohlendioxyd 1000



(N. Z.) in Gramm. 0,2727 ist der Umrechnungsfaktor $C/CO_2 = 3/11$. $\frac{100}{0,1}$ bedeutet die Umrechnung auf Prozente von 0,1 g Einwaage.

In einfachster Form lautet nun die Formel:

$$\% C = 0,1937 \frac{b-f}{T} V$$

Zur Umgehung der zahlenmäßigen Berechnung legen wir noch eine Fluchtlinientafel bei, bei welcher wiederum vorausgesetzt ist, daß die Einwaage 0,1 g beträgt.

Die Benutzung dieser Tafel erfolgt so, daß man zuerst auf der linken Leiter sich die Größe von F bestimmt in Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen. Dies erfolgt einfach durch geradliniges Verbinden der Punkte, die dem abgelesenen Barometerstand auf der b_t-Leiter und die Temperatur auf der t-Leiter anzeigen. Diese Linie schneidet nun die F-Leiter in dem gesuchten Punkt, der sich bei der Ausrechnung rasch aufeinanderfolgender Analysen nur wenig in seiner Lage ändert, eventuell sogar längere Zeit konstant bleibt. Von diesem Punkt aus zieht man nun eine Gerade durch den Punkt, der auf der V_{b-t}-Leiter das abgelesene Volumen darstellt, bis zur Leiter, die die Resultate gleich in Prozентen Kohlenstoff angibt.

Zur Kontrolle des Verfahrens wurden in dem gleichen Verbrennungsofen dieselben Proben verbrannt, jedoch das gebildete Kohlendioxid gewichtsanalytisch bestimmt. Wegen der Kohlenmonoxydbildung beim

langsamem Drüberleiten des Sauerstoffs mußte, wie schon erwähnt, auch Kupferoxyd in den nur mehr rotglühenden Teil der Röhre gebracht werden. Die Resultate, von denen ein Teil später angeführt wird, zeigen, daß die Werte des Schnellverfahrens durchschnittlich um 0,5% zu niedrig ausfallen, was aber praktisch wegen der bei der Probeentnahme schon möglichen Fehler vollständig bedeutungslos ist und auch ganz in die Grenzen der Handelsgebräuche fällt.

Kontroll-Analysen.

Einwaage für alle Bestimmungen 0,100 g.

Die Teilungskorrektur beträgt +0,7%.

a) Proben eines reinen Stückes:

volumetrisch: 1. 191,5 cm³ CO₂, bei 711 mm Hg und 21° 87,6% C
2. 191,0 cm³ CO₂, gleiche Bedingungen 87,4% C

gewichtsanalytisch:

ohne Kupferoxyd, höchster Wert: 0,3186 g CO₂ . . . 86,9% C
mit Kupferoxyd: 1. 0,3235 g CO₂ 88,2% C
2. 0,3210 g CO₂ 87,5% C

b) Durchschnittsprobe:

gewichtsanalytisch mit CuO: 0,2941 g CO₂ 80,3% C
volumetrisch: 1. 170 cm³ CO₂, 711 mm Hg, 16° 79,6% C
2. 170,5 cm³ CO₂, dasselbe 79,8% C

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Zentraldirektion Mayr-Mellnhof zu danken, daß sie den Apparat nach unseren Wünschen bestellte und uns zur Benützung übergab.

[A. 25.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Die ersten Preisträger der Paul Ehrlich-Stiftung.

Von Dr. L. Benda, Frankfurt a. M.

Am 14. März, dem Geburtstag Paul Ehrlichs, fand in der festlich geschmückten Aula der Universität Frankfurt die erste Verleihung der Ehrlichpreise statt.



Die Stifterin, Frau Hedwig Ehrlich, mit ihrer Familie, der Rektor und der Kurator der Universität, Delegierte der Behörden und zahlreiche hervorragende Vertreter der Frankfurter und der auswärtigen Gelehrtenwelt hatten sich eingefunden, um der schlichten Feier beizuwollen, die von Geheimrat A. v. Weinberg, dem Vorsitzenden des Stiftungsrates, durch eine Ansprache eröffnet wurde. Diese sei hier auszugsweise wiedergegeben:

„Zum ersten Male sollen heute die Preise verteilt werden, die nach der Satzung der Stiftung für besonders wertvolle Arbeiten auf Ehrlichs Forschungsgebieten verliehen werden. Zur Übergabe ist der 14. März ausersehen, der Geburtstag des

großen Forschers, zu dessen würdiger und dauernder Erinnerung die Gattin, die ihm so viele Jahrzehnte treu zur Seite stand, jene Stiftung ins Leben gerufen hat. Ein Fonds, den die Industrie in der Vorkriegszeit angesammelt hatte, um ihn Ehrlich später zu beliebigen, von ihm zu bestimmenden Zwecken zur Verfügung zu stellen, war in der Kriegszeit und Inflationszeit großenteils verloren worden. Als dann der Fonds wieder neu ins Leben gerufen und aufgewertet war, konnte Frau Hedwig Ehrlich eine Summe zur Verfügung gestellt werden, die sie in hochherziger Weise zu der Ehrlichstiftung verwendet hat. Sie bestimmte, daß eine goldene Ehrlichmedaille geschaffen und daß ein aus Gelehrten bestehender Stiftungsrat diese Medaille an hervorragende Forscher auf biologischen Gebieten verleihen solle. Außerdem sollen Geldpreise als Anerkennung und zur Förderung besonders wertvoller Arbeiten gewährt werden.

Der Stiftungsrat, bestehend aus dem Vorsitzenden der Vereinigung der Freunde der Universität, dem Dekan der medizinischen Fakultät und den Herren Geheimrat Willstätter, Geheimrat Prof. Neufeld, Prof. Heubner sowie Direktor Dr. Benda als Schriftführer, hat nach eingehender Prüfung der in Betracht kommenden Arbeiten auf dem Forschungsgebiete Ehrlichs einstimmig beschlossen, Herrn Prof. Landsteiner, Mitglied des Rockefeller-Instituts, New York, zum ersten Träger der goldenen Medaille zu ernennen. Landsteiner hat das große Verdienst, die von Ehrlich gefundenen Beziehungen zwischen Antigen und Antikörper wesentlich ausgebaut und den Begriff der Spezifität erweitert zu haben. Seine Versuche über die Übertragung der spinalen Kinderlähmung auf Affen und seine Syphilisstudien sind von großer wissenschaftlicher Bedeutung. Besonders berühmt gemacht hat ihn die Entdeckung der Blutgruppen beim Menschen, die nicht nur die Erkenntnis der physiologischen Individualunterschiede auf eine neue Basis gestellt, sondern auch die Möglichkeit der Ausführung gefahrloser Bluttransfusionen geschaffen hat; auch in forensischer Beziehung ist die Entdeckung der menschlichen Blutgruppen von praktischem Wert. Der Stiftungsrat verleiht auf Grund dieser wissenschaftlichen Großtaten Herrn Professor Landsteiner die goldene Paul-Ehrlich-Medaille.

Bei der Verleihung eines Geldpreises zur Förderung wichtiger Arbeiten ging der Stiftungsrat davon aus, daß es Ehrlich war, der den Zusammenhang zwischen rein chemischen und biologischen Ideen zuerst angebahnt hat. Hierbei lenkte sich die Aufmerksamkeit den seit vielen Jahren konsequent durch-