

Praktische Atomgewichte.

Von Prof. Dr. N. Schoorl, Pharmazeutisches Laboratorium der Universität Utrecht.

Die neue internationale Atomgewichts-Kommission hat dieses Jahr ihren ersten Bericht¹⁾ mit einer Atomgewichtstabelle publiziert, und diese ist ungefähr dieselbe wie die, welche früher als Tabelle der „Praktischen Atomgewichte“ von der Deutschen Kommission gegeben wurde.

Die wissenschaftlichen Atomgewichte sind in der neuen Tabelle meist wieder bis zur zweiten oder dritten, in einzelnen Fällen bis zur vierten Dezimalstelle angegeben.

Die Praxis bedarf indes abgerundeter Atomgewichte, und so möchte ich hier auf meinen Vorschlag vom Jahre 1918²⁾ zur Einführung von „Rationell abgerundeten Atomgewichten“ die Aufmerksamkeit lenken. Diese sind von verschiedenen Seiten³⁾ empfohlen, von anderen kritisiert worden.

Die wissenschaftlichen Atomgewichte gelten nur für die auf den luftleeren Raum reduzierten Wägungen. Wenn man diese für unsere gewöhnlichen Wägungen in der Luft benutzt, macht man einen Fehler, welcher sich nach zwei verschiedenen Verfahren korrigieren läßt. Erstens kann man alle Wägungen auf den luftleeren Raum reduzieren, aber dieses Verfahren wird von dem Praktiker niemals befolgt. Zweitens kann man auf Grund des Kopp'schen Gesetzes der Konstanz der Atomvolumina die Luftkorrekturen schon im voraus an den Atomgewichten vornehmen. So entstehen die „Luft-Atomgewichte“, welche für Berechnungen von Luftwägungen unmittelbar benutzt werden können und dann das Resultat einer Analyse in „Luftprozenten“ ergeben.

Man hat gegen diese „Luftatomgewichte“ Einwände erhoben, wobei prinzipiell zugegeben wurde, daß die Tatsache, daß wir in der Luft wägen und doch Vakuum-Atomgewichte zur Berechnung unserer Analysen benutzen, einen Widerspruch enthält. Dabei wurde indes vorgebracht, daß im allgemeinen die konstanten Fehler der Analyse größer sind als der durch Benutzung der Luft-Atomgewichte erzielte Gewinn.

Obgleich ich zugeben muß, daß dieses Verhältnis leider bei unseren Analysen öfters zutrifft, ist m. E. die Vernachlässigung eines Fehlers, der sich in einfacher Weise korrigieren läßt, nie zu verteidigen. Wenn man die Korrektion einfach fortläßt, kommt man dazu, die für die Analyse zu benutzenden Äquivalente und Faktoren bis zu einer solchen Dezimalstelle auszuschreiben, daß jene für ihre unmittelbare Anwendung auf Luftwägungen offenbar fehlerhaft werden, wie es in den Küster'schen Rechentafeln tatsächlich der Fall ist.

Wenn man jetzt für die praktische Analyse die Atomgewichte noch eine Abrundung erfährt, ist es prinzipiell richtiger, die Luft-Atomgewichte als Grundlage zu nehmen als die wissenschaftlichen. Zwar führt dies in vielen Fällen auf dasselbe abgerundete Atomgewicht, aber nicht immer. Selbstverständlich ist dies der Fall für diejenigen Elemente, deren spezifisches Gewicht dem unserer Messinggewichte nahezu gleich ist. Besteht zwischen diesen spezifischen Gewichten ein größerer Unterschied, wie z. B. beim Wasserstoff in seinen Verbindungen (Atomvolum 6), so führen die beiden Grundlagen zu verschiedenen Ergebnissen.

Welche praktische Bedeutung die Anwendung der Luft-Atomgewichte hat, ergibt sich z. B. bei der Elementar-Analyse. Hier ist es üblich, die Substanz und die Reaktionsprodukte (CO_2 und H_2O) einfach in der Luft zu wägen. Würde man die Wägungen auf den luftleeren Raum reduzieren, so erhielte man bei Benutzung der wissenschaftlichen Atomgewichte richtige Resultate. Wendet man letztere aber auf die Wägungen in der Luft an, so macht man einen Fehler, der z. B. bei dem Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ zu dem Atomverhältnis 10 : 21,985

¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 1931, A, 93. Mancher wird sich darüber vielleicht wundern, daß die internationale Kommission jetzt die Elemente alphabetisch nach den deutschen Namen geordnet hat, während die frühere deutsche Kommission es nach den internationalen Symbolen tat.

²⁾ N. Schoorl, Ztschr. analyt. Chem. 57, 209—225 [1918].

³⁾ G. Brühns, Ztschr. angew. Chem. 42, 645—646 [1929]; Ztrbl. Zuckerind. 38 [März 1930]. A. Thiel, Chem.-Ztg. 53, 813—814 [1929]; ebenda 54, 617—618 [1930]. R. H. Meyer u. F. Struwe, Ztschr. angew. Chem. 43, 928—930 [1930].

führt, während man bei Anwendung der Luft-Atomgewichte 10 : 22,001 findet.

Im übrigen sei hier auf die ausführlicheren Mitteilungen in der Ztschr. analyt. Chem. hingewiesen.

Bemerkung zu dem Artikel: „Die Entwicklung der Jodindustrie und ihre heutige wirtschaftliche Lage.“

Von W. Roman.

In meinem unter obigem Titel in Heft 1 des laufenden Jahrgangs dieser Zeitschrift erschienenen Artikel wurde auf S. 11 gesagt, daß die Firmen A. Gibbs in London und Gill & Co. in Glasgow die Generalvertretung der amerikanischen und europäischen Jodproduzenten innehaben. Nach einer mir neuerlich zugegangenen Information möchte ich hierzu ergänzend bemerken, daß es sich hierbei nur um die Firma A. Gibbs & Sons in London handelt, die die Hauptvertreter der chilenischen Jodproduzenten sind. Die Agentur in Glasgow hat die Firma Leisler Bock in Glasgow. Ebenso ist der Vertrag zwischen der Firma A. Gibbs & Sons und den Jodproduzenten im Gegensatz zu dem auf Seite 12 meines Artikels Mitgeteilten noch heute in Kraft. Auch sind die javanischen Produzenten der Organisation noch nicht beigetreten.

Ferner ist ergänzend zu bemerken, daß sich Herstellungs- und Frachtkosten für Jod im Jahre 1931 noch etwa im gleichen Verhältnis zueinander befinden wie im Jahre 1902, wenn sich auch beide Beträge inzwischen, der allgemeinen Wirtschaftslage folgend, erhöht haben. Demnach betragen die Produktionskosten in Chile für 1 kg Jod 4,28 RM. (3,47 RM.), Frachtkosten, Zölle usw. für 1 kg Jod 4,73 RM. (3,21 RM.), so daß sich der Selbstkostenpreis frei Lager London auf 9,01 RM. (6,68 RM.) stellt, — die in Klammern angegebenen Zahlen beziehen sich auf die früher angegebenen, im Jahre 1902 gültigen Preise. — Es ergibt sich daraus, daß der Gewinn der Produzenten bei einem Verkaufspreis von 35,88 RM. pro kg Jod auch bei diesen höheren Selbstkosten, als sie in meinem Artikel kalkuliert wurden, immer noch fast 400% beträgt.

Zur Geschichte der sauren Chlorbleiche.

Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann.

Aus dem Vortrag, den ich im vorigen Jahre auf der Frankfurter Tagung des Vereins deutscher Chemiker über die Chlorbleiche gehalten habe¹⁾, scheint vielfach herausgelesen worden zu sein, die erstmalige Beobachtung, daß in saurer Chlorbleichflotte keine oder nur geringe Faserschädigung eintritt, komme mir zu. Ich habe mich nicht in diesem Sinn geäußert und möchte nun, um weiteren Mißverständnissen vorzubeugen, im folgenden kurz die historische Entwicklung, soweit sie mir bekannt ist, darlegen.

Den Anstoß zur Aufrollung der Frage der sauren Chlorbleiche gaben die Patente²⁾ der Zellstofffabrik Mannheim-Waldhof, die von Ristenpart nachgeprüft wurden, der im Jahr 1923 zeigte³⁾, daß bei Zugabe von Schwefelsäure eine Abnahme der Reißfestigkeit nicht eintritt. Er nahm aber an, daß die Oxyzellulosebildung nicht verhindert sei. Tiefer in das Problem drangen die Versuche von Constance Birtwell, Douglas A. Clibbens und Bert P. Ridge ein, die 1925 veröffentlicht wurden⁴⁾. Im Jahr 1927 erschien dann die Arbeit von Clibbens und Ridge, in welcher erstmals klar ausgesprochen wurde, daß die Faserschädigung bei neutralen Bleichlauge am höchsten ist⁵⁾. Im Jahr 1928 haben Kind und Korte hierzu Stellung genommen⁶⁾ und auf die praktische Bedeutung hingewiesen.

Unsere eigenen langjährigen Untersuchungen befaßten sich zunächst nur mit alkalischen Bleichflotten und hatten zur Aufgabe, die Natur und die Wirkungsweise der faserschädigenden Substanz zu ergründen. Um von den widersprüchsvollen Angaben der Literatur und der Praxis unabhängig zu sein,

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 43, 840 [1930].

²⁾ Nr. 352 845 vom 11. Mai 1918.

³⁾ Mellands Textilber. 3, 363 [1922]; 4, 74 [1923].

⁴⁾ Journ. Textile Inst. 16, T 13 [1925].

⁵⁾ Ebenda 18, T 135 [1927].

⁶⁾ Mellands Textilber. 9, 411 [1928].

richtete ich das Hauptaugenmerk auf die Zuverlässigkeit der Untersuchungsmethoden und begegnete dabei Tatsachen, welche die überlieferte Meinung, daß die unterchlorige Säure unmittelbar die faserschädigende Substanz sei, zweifelhaft machten. Dies führte zur Vermutung, daß der Faserangriff über irgendein Zwischenprodukt gehe, und daher wurde nach den Richtlinien des Massenwirkungsgesetzes verfolgt, welchen Einfluß Säurezusätze auf die Bildung denkbarener Zwischenprodukte und auf die Faserschädigung ausüben. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Clibbens und Ridge, wenn auch auf ganz anderem Wege, ergab sich so, daß mit dem Eintritt ins saure Gebiet der Faserangriff eine sehr starke Abschwächung erfährt.

Unsere Untersuchungen wurden nur mit Baumwolle ausgeführt und beziehen sich nicht auf Bastfasern, bei denen noch weitere Faktoren hinzutreten. Die Anwendung der sauren Chlorbleiche auf Bastfasern hat unabhängig von den hiesigen Forschungen Korte bearbeitet, dessen Ergebnisse in zum Teil bereits erteilten Patenten der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. niedergelegt sind. Dieses geschützte Verfahren zum Bleichen von Bastfasern hat unter völliger Umgestaltung der Arbeitsweise bereits Eingang in die Praxis gefunden.

Die Korrosion von Zement.

Von Dr.-Ing. A. Deubel.

Chem.-Techn. Institut der Technischen Hochschule, Karlsruhe.

Die Prüfung der Zemente auf ihre Eigenschaften hin, z. B. auf Abbindegeschwindigkeit, Zug- und Druckfestigkeit, erfolgt schon seit langem an Hand bestimmter Vorschriften, der sogenannten Normen. Man tut dies aus der richtigen Erkenntnis heraus, daß sich auf andere Weise keine übereinstimmenden Resultate erzielen lassen.

Um so erstaunlicher ist es, daß man die Forderung der Normierung nicht schon längst auch auf die Behandlung des Korrosionsproblems übertragen hat. Die unausbleibliche Folge davon war, daß die Korrosionserscheinungen an den verschiedenen Zementen von jeder Seite abweichend beschrieben wurden.

Die gesamte Literatur auf dem Gebiet der Zementkorrosion in den letzten 70—80 Jahren ist voller Widersprüche, und die mit ungeheuerem Fleiß erzielten Ergebnisse sind zum großen Teil nicht brauchbar, können wissenschaftlich nicht ausgewertet werden, einfach weil man gewisse, ganz einfache physikalisch-chemische Gesichtspunkte nicht berücksichtigt hatte. Diese Widersprüche bedürfen dringend der Aufklärung. Sie kann jedoch nur dann erfolgen, wenn man sich an ganz bestimmte Untersuchungsmethoden hält.

Da ist es nun sehr zu begrüßen, daß in der jüngsten Zeit Schritte in dieser Richtung unternommen worden sind¹⁾. Probst und Dorsch haben durch systematische Versuche eine solche Versuchsmethodik ausgearbeitet und diese an Hand einer Reihe einfacher gewählter Beispiele bewiesen.

Die genannten Forscher zeigen, daß in Zukunft folgende 12 Faktoren bei Korrosionserscheinungen berücksichtigt werden müssen: 1. Die Art des Zements, hinsichtlich seiner chemischen Beschaffenheit. 2. Die Mahlfeinheit des Zements. 3. Die Beschaffenheit und Zusammensetzung des Zuschlagsmaterials. 4. Die Dichte bzw. die Porosität. 5. Der Wasserkementfaktor. 6. Die Behandlung des Zements in der ersten Zeit nach dem Anmachen. 7. Die Lagerungsdauer vor der Einlagerung in die aggressiven Lösungen. 8. Die Art der aggressiven Lösungen. 9. Die Konzentration und die Menge der aggressiven Lösungen. 10. Die Oberfläche und Menge der Versuchskörper in den aggressiven Lösungen. 11. Die Temperatur der aggressiven Lösungen. 12. Die Art der Lagerung der Versuchskörper in den aggressiven Lösungen.

Es ist also notwendig, daß z. B. die Oberfläche der zu vergleichenden Versuchskörper genau definiert ist. Auch Temperatur, Konzentration und Menge der aggressiven Lösungen, Vorlagerung und Dichte der Versuchskörper sind von erheblichem Einfluß. Alle diese Faktoren müssen bekannt sein, wenn

¹⁾ Prof. Dr.-Ing. E. Probst u. Priv.-Doz. Dr. K. E. Dorsch: „Neuere Untersuchungen über die Einwirkung chemisch aggressiver Lösungen auf Zement und Mörtel“ aus dem Institut für Beton und Eisenbeton (Forschungsberichte) der Technischen Hochschule zu Karlsruhe, Mai 1931.

die vielerorts gewonnenen Resultate einen vergleichenden Wert haben sollen. Erst dadurch ist ja eine eigentliche wissenschaftliche Basis für die Untersuchung der Korrosion an Zementen geschaffen.

Die nun im folgenden zu besprechenden Ergebnisse von Probst und Dorsch stellen eine Ergänzung ihrer bereits früher erschienenen Veröffentlichungen dar²⁾.

Die Untersuchungen wurden durchgeführt an: hochwertigem und gewöhnlichem Portlandzement, tonerdearmem Portlandzement, Hochofenzement, Portlandjurament und Tonerdezement. Als aggressive Lösungen dienten in einer Konzentration von 15%: Ammoniumsulfat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat und Zucker; außerdem kamen 10%ige Lösungen von Aluminiumsulfat, Magnesiumsulfat, Bariumchlorid, Natriumhydroxyd und gesättigte Calciumsulfatlösungen zur Verwendung. Neben den reinen Zementen wurden auch mit Normen- und Rheinsand hergestellte Mörtel untersucht, wobei der Einfluß der Kornzusammensetzung studiert wurde.

Für die Widerstandsfähigkeit der einzelnen Zemente ergibt sich in steigendem Sinne die Reihenfolge: hochwertiger Portlandzement, Portlandzement, tonerdearmer Zement, Hochofenzement, Portlandjurament und Tonerdezement. Der Zerstörungsbeginn bei den Normensand- und Rheinsandkörpern zeigt sich beim hochwertigen Portlandzement nach 3 (6) Tagen, beim gewöhnlichen Portlandzement nach 10 (30) Tagen, beim tonerdearmen Zement nach 12 (15) Tagen, beim Hochofenzement nach 25 (41) Tagen, beim Portlandjurament nach 41 (45) Tagen, während beim Tonerdezement nach 700 Tagen noch keine Zerstörungen sichtbar sind.

In 15%iger Natriumsulfatlösung steigt die Widerstandsfähigkeit folgendermaßen an: hochwertiger Portlandzement, gewöhnlicher Portlandzement, Tonerdezement, tonerdearmer Zement, Hochofenzement und Portlandjurament.

Über das Verhalten der Normensand- und Rheinsandkörper in 10%iger Magnesiumsulfatlösung gibt folgende nach dem Zerstörungsbeginn geordnete Reihe Aufschluß: hochwertiger Portlandzement nach 80 (92) Tagen, tonerdearmer Zement nach 83 Tagen, gewöhnlicher Portlandzement nach 123 (268) Tagen, Hochofenzement nach 313 Tagen; Portlandjurament und Tonerdezement sowie die Rheinsandkörper aus Hochofenzement zeigen nach 700 Tagen keine Spuren von Zerstörung.

Eine gesättigte Calciumsulfatlösung erzeugt am hochwertigen Portlandzement nach 500 Tagen die ersten Treibrisse, während die Rheinsandkörper aus gewöhnlichem Portlandzement mitsamt den übrigen untersuchten Zementen nach 900 Tagen noch wahlerhalten sind.

Große Widerstandsfähigkeit zeigen die Normen- und Rheinsandkörper gegen 15%ige Magnesiumchloridlösung, die selbst nach 900-tägiger Lagerung äußerlich keine schädlichen Einwirkungen erkennen läßt. Dagegen sind die Festigkeiten der Normen- und Rheinsandkörper aus hochwertigem und gewöhnlichem Portlandzement sowie die Festigkeiten der Normensandkörper aus dem tonerdearmen Zement und aus Hochofenzement stark gesunken. Es kann also nach dem äußeren Aussehen nicht immer ohne weiteres auf die Festigkeit eines Versuchskörpers geschlossen werden. Ohne irgendwelchen Einfluß blieb 10%iges Ammoniakwasser.

Die Lagerung in 10%iger Natronlauge bedeutet für den Tonerdezement nach 500 Tagen einen beträchtlichen Festigkeitsrückgang, was für die übrigen Zemente nicht festzustellen war.

Dieses merkwürdige Verhalten läßt sich so erklären, daß sich beim Abbinden und Erhärten aus den Calciumsilicaten Calciumoxyd bzw. Calciumhydroxyd absplittet, das den durch die feinen Poren der Zemente vordringenden Ionen der Säuren und Salzlösungen eine Angriffsmöglichkeit gibt. Sie geben etwa zu folgenden Reaktionen Anlaß:

- 1) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH}$
- 3) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{NaOH}$
- 4) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgCl}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$

²⁾ E. Probst u. K. E. Dorsch: „Die Einwirkung chemisch aggressiver Lösungen auf Zement und Mörtel“, Zement Nr. 10 u. 11 [1929], und E. Probst u. K. E. Dorsch: „Der Einfluß der Temperatur der Salzlösungen und der Mörtelstruktur auf das Verhalten von Portlandzement in aggressiven Lösungen“, Zement Nr. 36 [1929].