

Tab. 2 zeigt, besteht zwischen der  $H_2O$ -Produktion und dem  $O_2$ -Verbrauch eine ähnliche Abhängigkeit wie zwischen  $CO_2$  und  $O_2$ . Der R entsprechende Wasser-Sauerstoff-Quotient  $R_w$  ist in Tab. 3, Spalte II angegeben. Als für die Regeneration ungünstigster Grenzwert kann etwa 0,85 angenommen werden, während aus Gleichung (2) für  $Na_2O_2$  ein Regenerations-Quotient  $\rho_w = 2,0$  hervorgeht, was besagt, daß auch die  $H_2O$ -Menge der Atemluft allein nicht für eine Regeneration ausreicht.

Aus der Übereinstimmung der Regenerations-Quotienten für  $\frac{CO_2}{O_2}$  und  $\frac{H_2O}{O_2}$  (beide sind gleich 2,0) ergibt sich, daß für die  $O_2$ -Entwicklung aus Alkalisuperoxyden 1 Mol.  $CO_2$  genau gleichwertig 1 Mol.  $H_2O$  ist, daß also eine Addition durchführbar ist, die einen neuen totalen Regenerations-Quotienten  $\frac{CO_2 + H_2O}{O_2} = \rho_t$  ergibt, dem ein totaler Respirations-Quotient ( $R_t$ ) entspricht, der in Tab. 3, Spalte III für die

Tabelle 3.

	$R = \frac{CO_2}{O_2}$	$R_w = \frac{H_2O}{O_2}$	$R_t = \frac{CO_2 + H_2O}{O_2}$
1.	0,849	0,943	1,792
2.	0,866	0,897	1,763
3.	0,876	0,923	1,799
4.	0,891	0,913	1,804
5.	0,938	0,948	1,886

verschiedenen Arbeitsleistungen aufgestellt ist. Der ungünstigste Wert  $R_t = 1,7$  besagt, daß von der Atmung für die Ergänzung eines Moleküls verbrauchten  $O_2$  insgesamt 1,7 Mol. ( $CO_2 + H_2O$ ) zur Verfügung gestellt werden. Für die Entscheidung der Frage, ob Alkalisuperoxyde für die vollständige Regeneration der Atemluft in Frage kommen, ist also maßgebend, daß ihr totaler Regenerations-Quotient  $\rho_t \geq 1,7$  ist. Wie aus Gleichung (1) und (2) hervorgeht, beträgt für  $Na_2O_2$   $\rho_t = 2,0$ , was bedeutet, daß für die Erzeugung von 1 Mol.  $O_2$  aus  $Na_2O_2$  insgesamt 2 Mol. ( $CO_2 + H_2O$ ) gebraucht werden, während aus der Atmung nur 1,7 zur Verfügung stehen.  $Na_2O_2$  ist also für die vollständige Regeneration ungeeignet. Der  $O_2$ -Mangel geht auch aus Tab. 2, Spalte V hervor.

Für die praktische Verwertung bedürfen die gefundenen Werte noch einer Korrektur. Erstens erfahren die Wassermengen, die zur Umsetzung mit den Superoxyden gelangen, eine Verminderung, da sich in der Leitung der Atemluft zu den Superoxyden, die nicht direkt am Munde angebracht werden können, ein Teil des Wasserdampfes niederschlägt; zweitens trifft die bisher stillschweigend gemachte Voraussetzung, daß der Reaktionsverlauf ein vollständiger sei, nicht zu. Die regenerierte Luft enthält meist etwas  $CO_2$  und vor allem

immer Wasser. Während normalerweise die kondensierte Wassermenge und die nicht gebundene  $CO_2$ -Menge in mäßigen Grenzen gehalten werden können, ist der Feuchtigkeitsgehalt der regenerierten Luft beträchtlich und beträgt nach *Stampe und Horn*<sup>9)</sup> bei Versuchen mit hydratisiertem  $Na_2O_2$  etwa 35%, bezogen auf Luft von 30°. Danach gelangen von der Gesamtwassermenge nur etwa 60 bis 65% zur Umsetzung mit den Superoxyden, so daß sich der praktische Regenerations-Quotient auf nicht mehr als 1,2 stellen dürfte.

Die Untauglichkeit des  $Na_2O_2$  für die Regeneration suchte man durch hydratisierte (6%  $H_2O$ )  $Na_2O_2$ -Präparate zu beheben, die bei ihrer durch die Reaktionswärme hervorgerufenen Zersetzung die fehlende  $O_2$ -Menge liefern sollten. Dies stellt jedoch nur eine Behelfslösung vor, da eine Lösung des Problems, die  $O_2$ -Entwicklung durch die Atemtätigkeit selbst zu regeln, nicht erreicht wird. Außerdem kann sich der auf der thermischen Zersetzung beruhende  $O_2$ -Zuschuß, dessen Größe sehr von der Außentemperatur abhängt, dem wechselnden  $O_2$ -Bedarf (vgl. Tab. 2, Spalte V) nicht anpassen, so daß ohne Rücksicht auf die beim Lagern eintretende Alterung der Präparate, auch bei der gleichen Versuchsreihe, neben guten Resultaten oft ganz unerwartet Versager eintreten.

Eine Lösung des Problems der vollständig selbsttätigen Regeneration der Atemluft allein auf Grund des Gaswechsels der Lunge ist durch Verwendung der höheren Superoxyde der Alkalien, also des Kaliumnatriumperoxyds  $KNaO_3$  (oder prozentual anders zusammengesetzten Mischungen von  $Na_2O_2$  und  $K_2O_4$ ) und

Tabelle 4.

	$Na_2O_2$	$KNaO_3$	$K_2O_4$
$\rho_t = \frac{CO_2 + H_2O}{O_2}$	2,0	1,0	0,66

des Kaliumtetroxyds  $K_2O_4$  zu erreichen. In Tab. 4 sind die totalen Regenerations-Quotienten angegeben. Für  $KNaO_3$  beträgt er 1,0; für  $K_2O_4$  0,66, in beiden Fällen ist er also kleiner als 1,7 und auch kleiner als der um etwa 30% niedrigere praktische Respirations-Quotient. Diese Superoxyde werden den atemphysiologischen Anforderungen gerecht und decken in Reaktion mit den Expirationsprodukten den  $O_2$ -Bedarf reichlich. Ob die technischen Schwierigkeiten, an denen *Bamberger und Böck*<sup>10)</sup> gescheitert sind, zu beheben sind, können nur praktische Versuche entscheiden. Vorher bedarf auch die Frage der Rentabilität einer eingehenden Berücksichtigung. [A. 51.]

<sup>9)</sup> G. *Stampe* u. E. *Horn*, Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 25, 419 [1930].

<sup>10)</sup> M. *Bamberger* u. Fr. *Böck*, Glückauf 25, 798 [1905]. Fr. *Böck*, Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenwesen 5, 6 [1911].

## Zur Darstellung und Aufbewahrung von Nitroso-methylharnstoff.

Von Prof. Dr. F. ARNDT und Dr. H. SCHOLZ,

Chemisches Institut der Universität Breslau.

(Eingeg. 29. November 1932.)

Die vor einiger Zeit beschriebene<sup>1)</sup> Methode zur bequemen und billigen Darstellung hydroxylfreier Diazomethan-Lösungen über Nitrosomethylharnstoff hat inzwischen vielerorts Eingang gefunden. Daher seien die nachfolgenden Vereinfachungen und Verbesserungen mitgeteilt, welche bei den hiesigen Arbeiten, darunter z. T. seitens der Kollegen Dr. K. H. *Slotta* und Dr. H. *Pardon*, eingeführt wurden.

<sup>1)</sup> *Arndt u. Amende*, Angew. Chem. 43, 444 [1930].

Aufbewahrung von Nitrosomethylharnstoff. Bis zu der früheren Mitteilung war eine Selbstzersetzung von vorrätigen Präparaten nicht vorgekommen. In der Folgezeit haben sich dagegen sowohl in Breslau wie anderorts<sup>2)</sup> wiederholt spontane Zersetzungen ereignet, bei denen in weniger als 1 min der gesamte Vorrat unter massenhafter Entwicklung von

<sup>2)</sup> In Bonn und in Aachen; s. H. *Lipp*, LIEBIGS Ann. 499, 23, Fußnote 2 [1932].

beißendem Rauch zerstört wurde und meist das Gefäß infolge Erhitzung sprang. Diese Fälle sind jedoch ausnahmslos an heißen Sommertagen eingetreten, wenn die Raumtemperatur sich, 30° näherte. Im hiesigen Institut werden nunmehr die Präparate während der heißen Jahreszeit im Eisschrank aufbewahrt; seitdem sind keine Selbstzersetzungen mehr vorgekommen, und ein Jahr aufbewahrte Präparate haben ihre Brauchbarkeit behalten. Verfügt man also im Sommer über einen kühlen Raum, so besteht gegen Herstellung von Nitrosomethylharnstoff auf Vorrat kein Bedenken.

#### *Darstellung von Nitrosomethylharnstoff.*

a) Aus Methylaminhydrochlorid. Wie früher beschrieben; nur wird die mit Wasser und Nitrit versetzte Lösung in eine mit Kältemischung gekühlte Mischung von 100 g konz. Schwefelsäure und 500 g Eis in kleinen Portionen unter Umrühren mit einem Holzstock eingetragen. Eine Probe des abgesaugten Niederschlages wird auf Löslichkeit in Methanol geprüft: bleibt ein Salzlückstand, so wird der gesamte Niederschlag in einem Kolben mit Wasser von Raumtemperatur bedeckt, unter Umschütteln 15 min stehengelassen, dann wieder abgesaugt, mit eiskaltem Wasser nachgewaschen und auf Ton, zuletzt im Vakuum-Exsikkator, getrocknet. Umlösen aus Methanol nicht nötig. Ausbeute aus 100 g technischem Methylaminhydrochlorid 120–140 g.

b) Aus Ammoniak und Dimethylsulfat. In 400 cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak, die sich in einem mit Kältemischung gekühlten Metallgefäße befinden, werden unter Turbinieren 300 g technisches Dimethylsulfat so eingetropft, daß die Temperatur nicht über 20° steigt; Dauer etwa 20 min. Dann wird 2 h auf dem Wasser-

bade erwärmt und 10–15 min kräftig gekocht, nach Umgießen in ein Glasgefäß mit 250 cm<sup>3</sup> Wasser und 150 g technischem Kaliumcyanat 20 min gekocht, filtriert, nach Zusatz von 200 cm<sup>3</sup> Wasser und 120 g Natriumnitrit abgekühlt und wie oben in eine Mischung von 120 g konz. Schwefelsäure und 500 g Eis eingegossen. Weiter wie unter a); Ausbeute 65 g.

Nitrosoäthylharnstoff. Zur Gewinnung von Diazoäthan ist das Verfahren entsprechend b) besonders willkommen, weil Äthylamin unseres Wissens nicht als technisches Produkt und daher nicht zu annehmbarem Preise zur Verfügung steht, wohl dagegen Diäthylsulfat. In einem Kolben werden 500 cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak mit 300 g Diäthylsulfat versetzt, durch gelindes Erwärmen und Rühren die Reaktion eingeleitet und je nach Verlauf gekühlt oder erwärmt, bis alles Diäthylsulfat verschwunden ist. Weiter wie oben unter b). Ausbeute etwa 50 g. Empfehlenswert ist Unkristallisieren aus Benzol, Aufbewahrung wie bei Nitrosomethylharnstoff.

Darstellung von Diazomethan bzw. Diazoäthan. Die Vorschriften „ohne Gasphase“ empfehlen sich für ätherische Lösungen nur zwecks Tastversuchen mit kleinen Mengen. Benzolische Lösungen werden auch in großem Maßstabe so bereitet und vorsichtig durch eine Jenaer Glasfritte gesaugt. Wenn es bei den „über Gasphase“ bereiteten ätherischen Lösungen besonders auf Wasserfreiheit ankommt, so läßt man die Lösung 2–3 h über Pastillen (nicht kantigen Stücken!) von Kaliumhydroxyd stehen; zur extremen Trocknung kann dann noch Natriumdraht dienen. Bei der Darstellung von ätherischer Diazoäthan-Lösung braucht kein Äther vorgelegt zu werden, da das Diazoäthan von Anfang an nur als ätherische Lösung übergeht. [A. 107.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Neuere analytische Verfahren im Eisenhüttenwesen.

Von W. BÖTTGER, Leipzig.

(Eingeg. 15. August 1932.)

Im folgenden werden die Ergebnisse der Arbeiten des Chemiker-Ausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute zusammengefaßt, die als Berichte Nr. 63 bis 87 in den Jahren 1929 bis 1932 erschienen sind. Es kann hier nur ein Überblick über die den einzelnen Arbeiten zugrunde liegenden Fragestellungen und über die Ergebnisse geboten werden<sup>1)</sup>. Die Resultate sind in der Mehrzahl der Fälle das Ergebnis von Gemeinschaftsuntersuchungen, an denen mehrere Laboratorien beteiligt gewesen sind.

*Bestimmung des Chroms in Sonderstählen.* (Dr. E. Schiffer<sup>†</sup> und Dr. P. Klinger, Bericht Nr. 75.) Es sind die verschiedenen Stoffe, die zur Überführung des Cr in die Chromatstufe benutzt werden können, vergleichend auf ihre Anwendbarkeit untersucht worden, nämlich Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub> (in alkalischer Nitrat- bzw. alkalischer Chloridlösung und in schwefelsaurer Lösung), KClO<sub>3</sub> in salpetersaurer Lösung, Persulfat bzw. Persulfat + AgNO<sub>3</sub> in schwefelsaurer Lösung. Die Bestimmung des Chromats ist auf gewichtsanalytischem, oxydimetrischem und jodometrischem Wege erprobt worden. — Für reine Chromstähle mit niedrigem C-Gehalt werden als sichere Verfahren empfohlen das Aufschlußverfahren der Ammoniakfällung (mittels Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) mit darauffolgender jodometrischer Bestimmung des Chromats, die Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung (ebenfalls mit jodometrischer Bestimmung des Chromats) und als das

beste Verfahren die Oxydation mit Persulfat-AgNO<sub>3</sub> in saurer Lösung mit oxydimetrischer Chromatbestimmung (Reduktion mit Fe[2]salz und Austitrieren mit Permanganat). Für Chromstähle mit hohem Cr- und C-Gehalt kommen der direkte Aufschluß mit Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und jodometrische Bestimmung des Chromats in Betracht. Bei Chromstählen, welche Ni bzw. Co, V, Mo oder W enthalten, sind einige Ausnahmen zu beachten. Andere Elemente (Co, B, Al, Ti, Zr, Ta und U) haben keinen Einfluß auf die Cr-Bestimmung.

*Bestimmung des Schwefels.* (Dr.-Ing. C. Holthaus: Bestimmung des S in legierten Stählen, Bericht Nr. 83 und Bericht Nr. 84; G. Zenker: Bestimmung des S in Gießerei-Roheisen.) Bei ersterer Aufgabe ergab sich unter Heranziehung von je 2 W-, Cr-, Mo-, V-, Ni-, Co-, Cu-, Al und Mn-Stählen und einem Ti-Stahl, daß nach dem sogenannten Ätherverfahren (Oxydation des Sulfids mit HNO<sub>3</sub> — d = 1,4 — Abdampfen und Lösen in Salzsäure, Ausschütteln des FeCl<sub>3</sub> mit Äther, Entfernen des SiO<sub>2</sub> und Füllen des SO<sub>4</sub> mit BaCl<sub>2</sub>) für sämtliche legierten Stähle genaue und übereinstimmende Werte erzielt werden konnten. Die gleichen Resultate ergab das Verfahren nach Holthaus (Verbrennung im Sauerstoffstrom, Auffangen der Gase in H<sub>2</sub>O und titrierter NaOH und Rücktitration mit Schwefelsäure, Indikator: alizarinsulfosaures Natrium). Die Verbrennungstemperatur muß bei Untersuchungen an W- und Cr-Stählen zwischen 1100–1300° liegen.

<sup>1)</sup> Stahl-Eisen m. b. H., Düsseldorf, Postschließfach 664.