

gemessen worden, bei 20° unterscheiden sich die Dampfdrucke um 13%. Dies weist darauf hin, daß eine fraktionierte Destillation besonders bei niederen Drucken durchaus nicht aussichtslos ist.

Der Gefrierpunkt des reinen schweren Wassers liegt bei 3,8°.

Das gewöhnliche Wasser verhält sich bekanntlich in seiner Dichte insofern abnormal, als sich Wasser von 0° bei Erwärmen zunächst zusammenzieht und erst von etwa 4° an sich wieder ausdehnt. Ein ähnlich abnormales Verhalten zeigt das schwere Wasser, nur liegt das Dichtemaximum nicht bei 4°, sondern bei 11,6°.

An weiteren Unterschieden ist das Lösungsvermögen für Salze zu nennen. Um vergleichbare Zahlen zu bekommen, muß man natürlich gleiche Volumina und nicht gleiche Gewichtsteile vergleichen. Die Löslichkeit für Kochsalz ist bei Zimmertemperatur um 7,2% geringer, für Bariumchlorid etwa um 11%¹⁴⁾.

Die Zähigkeit des schweren Wassers ist größer. Als quantitatives Maß wird der Koeffizient der inneren Reibung genommen, welcher den des gewöhnlichen Wassers um etwa 40% übertrifft.

Wie dieses schwere Wasser auch in anderen physikalischen Daten, z. B. in Zähigkeit, Oberflächenspannung, in dielektrischen, in optischen und magnetischen Eigenschaften vom normalen abweicht¹⁵⁾, dafür muß auf die Literatur verwiesen werden. Jedoch werden einige Versuche vielleicht in chemischer Beziehung gewisses Interesse bieten.

Stellen wir uns eine wäßrige Lösung vor, in der eine wasserstoffhaltige Substanz, also etwa ein Ammoniumsalz oder Rohrzucker gelöst ist. Es wäre an und für sich denkbar, daß in solchen Lösungen dauernd ein Austausch zwischen den Wasserstoffatomen des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes stattfindet. Hat man zum Beispiel eine wäßrige Lösung von Salzsäure, so ist dies über den Umweg der elektrolitischen Dissoziation sicher stets der Fall. Solche Austauschreaktionen konnte man aber früher nicht nachweisen, jetzt gibt sich dazu eine Möglichkeit. Man hat z. B. gerade diese Versuche mit Am-

moniumsalzen und mit Rohrzucker gemacht¹⁶⁾ und festgestellt, daß beim Lösen gewöhnlichen Rohrzuckers und gewöhnlichen Ammoniumchlorids in schwerem Wasser das Wasser und die Verbindung mittelschwer werden, was man durch Abdestillieren des Wassers nachweisen kann. Man kann auf diese Weise also auch schweres Ammoniak und schweren Rohrzucker herstellen. Es scheint allerdings, als ob in letzterem Fall auf diesem Wege nur die H-Atome der Hydroxylgruppen ersetzbar sind. Mit quantitativen Schlüssen muß man allerdings hier besonders vorsichtig sein, da bei solchen Versuchen die stillschweigende Voraussetzung gemacht wird, daß sich die beiden verschiedenen Atomsorten in ihren chemischen Affinitäten völlig gleich verhalten, was sicher nur ungefähr richtig ist¹⁷⁾. Vielleicht werden aber diese Austauschversuche uns gerade die Möglichkeit geben, die verschiedenen Affinitäten zu studieren. Auf jeden Fall werden sie aber in dieser oder jener Richtung uns manchen Aufschluß über die Rolle des Wasserstoffs in chemischen Verbindungen geben.

Natürlich wird es dazu auch erforderlich sein, erst einmal quantitativ die Chemie des reinen schweren Wasserstoffs zu verfolgen. Etwas läßt sich aber schon jetzt voraussehen, nämlich, daß man in biologischer Beziehung viel interessante Ergebnisse bekommen wird. Von Lewis¹⁸⁾ wurde bereits gezeigt, daß Tabaksamen in reinem schwerem Wasser nicht keimt, und nach Versuchen von anderen¹⁹⁾ sollen Kaulquappen und kleine Fische in wenigen Stunden, Pantoffeltierchen in etwas längerer Zeit eingehen. Die Ursache dieser Wirkung ist noch unklar. Wenn man aber an die große Rolle denkt, die Quellungsprozesse und hydrolytische Reaktionen bei biologischen Vorgängen spielen, so brauchen einen diese Beobachtungen nicht zu verwundern. Auf jeden Fall eröffnet sich uns hier ein weites Arbeitsgebiet, und ich glaube, es wäre falscher Stolz, wenn wir hier in Deutschland uns nur darum davon fernhielten, weil wir hier nicht die ersten waren, die den Weg dazu fanden.

[A. 121.]

¹⁶⁾ Bonhoeffer u. Brown, Ztschr. physikal. Chem. (B) 23, 171 [1933]. Siehe auch G. N. Lewis, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 3502 [1933].

¹⁷⁾ Siehe dazu Urey u. Rittenberg, loc. cit.

¹⁸⁾ G. N. Lewis, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 3503 [1933].

¹⁹⁾ Taylor, Swingle, Eyring u. Frost, Journ. chem. Phys. 1, 751 [1933].

Vulkanasche — Zement.

Von Prof. Dr. H. BRINTZINGER und Dr. W. BUBAM, Jena.
Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Jena.

(Eingeg. 13. Juni 1933.)

Das Niedergehen großer Mengen vulkanischer Asche über weite Gebiete Argentiniens vom 11. bis 13. April 1932 hat das Interesse für eine Möglichkeit der praktischen Verwertung solcher Aschen geweckt. Wir haben schon im Jahre 1927 darauf hingewiesen¹⁾, daß vulkanische Asche, sofern sie einen genügend hohen Prozentsatz an aufgeschlossenen reaktionsfähigen Silicaten enthält, in geeigneter Mischung mit gebranntem oder gelöschtem Kalk bzw. mit Portlandzement als hydraulisches Bindemittel verwendet werden kann. Sie eignet sich hierzu infolge ihrer Staubfeinheit auch ganz besonders gut, da sie nicht, wie z. B. Puzzolan, Traß oder Hochofenschlacke, gemahlen zu werden braucht. So hinterläßt die am 25. Juni 1925 niedergegangene Asche des Vulkans Acetenango in Guatemala auf dem 4900-Maschen-Sieb nur

9,8% Rückstand, während die vom 11. bis 13. April 1932 bei Buenos Aires gefallene Asche ohne Rückstand dieses Sieb passiert.

Unsere Beobachtung der Autoxydation des Sulfids und Schwefels, die in vulkanischen Aschen enthalten sein können, zu Sulfat, insbesondere bei längerem Lagern eines abge bundenen Vulkan-Asche-Zements an feuchter Atmosphäre, veranlaßte uns damals, zur Vorsicht bei der etwaigen Verwendung eines solchen Zements zu raten, zumal aus den damals angestellten, allerdings wenigen Druckfestigkeitsproben eine geringe Abnahme der Druckfestigkeit nach längerem Lagern der Probewürfel in feuchter Atmosphäre hervorzugehen schien. Wir haben inzwischen unsere Versuche über die Druckfestigkeit solcher Zemente nach einer verbesserten Anordnung wiederholt und nun keine Abnahme der Druckfestigkeit durch längeres Lagern an feuchter Luft mehr feststellen können.

¹⁾ H. Brintzinger u. W. Brintzinger, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168, 93 [1927].

So fanden wir an Probewürfeln von der Kantenlänge 15 mm, die aus Mischungen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Acatenangoasche : Normensand = 1 : 2 : 9 bzw. Portlandzement : Acatenangoasche : Normensand = 1 : 2 : 9 hergestellt waren, bei denen also die zementbildenden Bestandteile zum Sand im Verhältnis 1 : 3 standen, folgende Druckfestigkeiten:

Tage der Lagerung an feuchter Atmosphäre	Druckfestigkeit in kg/cm^2	
	Kalk + Vulkanasche	Portlandzement + Vulkanasche
28	160	224
40	171	246
80	180	267
365	193	298

Die an aufgeschlossenen reaktionsfähigen Silicaten reiche Asche des Vulkans Acatenango eignet sich also recht wohl als hydraulisch wirksamer Zuschlagsstoff zu Kalk und Zement.

Dagegen zeigt die vom 11. bis 13. März 1932 bei Buenos Aires niedergegangene Asche praktisch keine hydraulischen Eigenschaften. Diese Asche ist folgendermaßen zusammengesetzt²⁾:

SiO_2	69,50%	= 77,42 Molprocente	(bezogen auf die trockene Substanz)
TiO_2	Spur		
P_2O_5	"		
S^{2-}	"		
Al_2O_3	15,51%	= 10,26	"
FeO	2,50%	= 1,06	"

²⁾ Die Analyse wurde durch Frl. cand. chem. A. Schall und Herrn cand. chem. K. Rehm ausgeführt und durch uns kontrolliert.

MnO	0,023%	= 0,02 Molprocente
CaO	1,71%	= 2,05 "
MgO	0,67%	= 1,02 "
Na_2O	5,58%	= 6,03 "
K_2O	3,06%	= 2,15 "
Feuchtigkeit	1,19%	

Es handelt sich also um ein ausgesprochen saures Silicat. Mineralogisch besteht die Asche zum größten Teil aus einem farblosen Glas ($n < 1,515$ und $> 1,489$), aus farblosen Kristallen ($n : 1,543 - 1,545$), die nicht näher ermittelt werden konnten, sowie aus Fayalit ($\text{Mg} \cdot \text{Fe} \cdot \text{SiO}_2$). Sowohl durch verdünnte als auch durch konzentrierte Salzsäure wird die Asche praktisch nicht angegriffen; die in ihr enthaltenen Silicate, selbst der glasige Anteil, besitzen also keine sehr reaktionsfähige Kieselsäure, wie sie für ein hydraulisches Bindemittel erforderlich ist. Unsere Versuche mit dieser Vulkanasche zeigten auch in der Tat, daß ihre hydraulischen Eigenschaften sowohl beim Zuschlag zu Kalk als auch zu Zement nur sehr gering sind.

Vulkanische Aschen können also je nach der Art ihrer Vorgeschichte aufgeschlossene reaktionsfähige Silicate enthalten oder nicht. Im letzteren Falle haben sie keine hydraulischen Eigenschaften. Mit zunehmendem Gehalt an aufgeschlossenen Silicaten wächst ihre hydraulische Wirksamkeit. Sie eignen sich dann sowohl zur Mischung mit den üblichen Normenzementen als auch zur Herstellung eines Vulkanaschezementes durch inniges Mischen der Asche mit trocken gelöschtem Kalk. Ein solcher Zement erreicht Festigkeiten, die für leichtere Bauwerke durchaus ausreichend sind. [A. 123.]

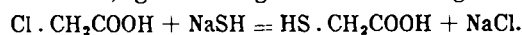
Über die Herstellung reiner Thio-glykolsäure.

Von Dr. FRANZ SCHÜTZ, Köln-Marienburg.

Laboratorium der Feldmühle Papier- und Zellstoffwerke A.-G., Stettin.

(Eingeg. 24. Oktober 1933.)

Nach G. Axberg und B. Holmberg¹⁾ ist Thio-glykolsäure ein geeignetes Reagenz zur Bestimmung des ungesättigten Charakters organischer Verbindungen; die Addition der Thio-glykolsäure an Kohlenstoffdoppelbindungen verläuft mit ausreichender Reaktionsgeschwindigkeit, um als Grundlage für eine neue Methode der „Jodzahl“-Bestimmung dienen zu können. Die Autoren machen indes darauf aufmerksam, daß der Einführung dieser an sich einfachen Bestimmungsmethode vielleicht die etwas umständliche Darstellung völlig reiner Thio-glykolsäure hinderlich sein könnte. Sie erhielten sie durch elektrochemische Reduktion der Dithio-diglykolsäure nach E. Larsson²⁾. Die Dithio-diglykolsäure erhält man nach P. Friedländer³⁾ durch Einwirkung von chloressigsauren Salzen auf Natrium-disulfidlösung. Diese Methode ist zweifellos viel umständlicher als das von Peter Klason und Tor Carlson vorgeschlagene Herstellungsverfahren, welches darin besteht, daß man äquimolekulare Lösungen von Natriumsulfhydrat und Chloressigsäure aufeinander einwirken läßt⁴⁾ gemäß folgender Gleichung:



Dieses Verfahren ist bei Einhaltung günstiger Versuchsbedingungen zweifellos das einfachste. Dennoch ist es zahlreichen Nacharbeitern nicht gelungen, nach ihm mit Erfolg zu arbeiten, wie dem Verfasser dieser Zeilen aus seiner früheren Tätigkeit in einem bedeutenden Werk der deutschen Farbenindustrie wohl bekannt ist. Die

Ursache des Mißerfolges lag damals ausschließlich daran, daß sämtliche Nacharbeiter der Reinheit des Natriumsulfhydrates nicht die genügende Beachtung schenkten, sondern von technischem Natriumsulfid ausgingen.

Dieses enthält in stets wechselnden Mengen Oxydationsprodukte, die in alkalischer Lösung nicht störend wirken, wohl aber beim Einfließenlassen des gelösten Handelsproduktes in überschüssige Mineralsäure zwecks Darstellung des Natriumsulfhydrates; man erhält dann in den meisten Fällen nur 30–40% der theoretisch erwarteten Menge an Schwefelwasserstoff. Gut kristallisierte, farblose Handelssorten ergaben 70–85% Schwefelwasserstoff beim Ansäuern. Der Rest erscheint zum großen Teil als elementarer Schwefel, manchmal sogar teilweise als schweflige Säure. Auch bei dem von Axberg und Holmberg benutzten Friedländerschen Verfahren beeinträchtigt die Unreinheit des käuflichen Schwefelnatriums die Ausbeute.

Sämtliche Schwierigkeiten werden indes sofort beseitigt, wenn man das Natriumsulfhydrat kurz vor dem Gebrauch herstellt. Eine bestens geeignete 15%ige Lösung von Natriumsulfhydrat erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Kühlung in Natronlauge, die 108 g NaOH im Liter enthält, bis zur Sättigung. Eine herausgenommene Probe muß beim Umschütteln im Reagenzglas einen kleinen Überdruck zeigen und darf Phenolphthaleinpapier nicht mehr rot färben. Man versetzt dann mit der auf den Schwefelwasserstoffgehalt berechneten Menge einer gleichfalls 15%igen wässrigen Chloressigsäurelösung (255 g in 1,7 l) allmählich und unter Umrühren, wobei zu beachten ist, daß kein Schwefel-

¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 1193 [1933].

²⁾ Svensk Kem. Tidskr. 40, 149 [1928].

³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 1066 [1906].

⁴⁾ Ebenda 39, 732 [1906].