

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.]

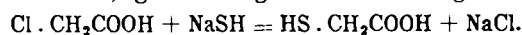
Über die Herstellung reiner Thio-glykolsäure.

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].

wasserstoff entweicht. Man erwärmt das Gemisch beider Lösungen innerhalb von $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde langsam auf dem Wasserbad bis auf etwa 95°, läßt erkalten, säuert mit Schwefelsäure deutlich an und schüttelt die gebildete Thio-glykolsäure mit Äther aus. Nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat destilliert man den Äther ab und reinigt die Säure durch Destillation im luftverdünnten Raum (Sdp. 107–108°, 16 mm). Man erhält so ein vollkommen reines Präparat in einer Ausbeute von über 99% der Theorie.

Für viele Verwendungszwecke kann man die Darstellung und Isolierung der Säure umgehen und unmittelbar die Lösung des Natriumsalzes weiter verarbeiten. So erhält man z. B. durch mehrstündiges Erwärmen der mit 1–2% frisch gefälltem Kupferoxydul als Katalysator versetzten Lösung des Dinatriumsalzes der Thio-glykolsäure mit o-Chlorbenzoesäure in quantitativer Ausbeute die Phenyl-thio-glykol-o-carbonsäure, die durch Ätznatron-Schmelze das 2-Oxy-thio-naphthen bildet, den Grundkörper der Thio-indigo-Farbstoffe.

[A. 113.]

Das Schimmeligwerden von Briketts.

Von Dr. ALEXANDER GÖMÖRY, Budapest.

(Eingeg. 15. November 1933.)

Assistent der Lehrkanzel für Nahrungsmittelchemie der Techn. Hochschule in Budapest. (Vorstand: Prof. Dr. Michael Vuk.)

Die Brikettierung von Kohlen hat bekanntlich den Zweck, minderwertige Braunkohlen in höherwertigen Brennstoff zu verwandeln oder kaum verfeuerbare Kohlenabfälle (Pulver, Knorpel) in eine besser verwendbare Form überzuführen, zu sauberen, leicht transportablen festen Stücken zusammenzupressen. Getrocknete Braunkohle läßt sich unter entsprechend hohem Druck ohne Zugabe eines Bindemittels brikettieren, weil sie genügende Mengen Bitumen enthält. Zur Herstellung von Steinkohlenbriketts muß ein Bindemittel (Pech) verwendet, mit der Feinkohle in Mischtrommeln innigst gemengt, dann warm gepreßt werden. Da nun bei diesen Hitzeegraden aus Pech und Bitumen Gase entweichen, die die Gesundheit der Arbeiter gefährden (in Poren der Haut eindringen, Entzündungen verursachen), da Bitumenbriketts den Nachteil haben, mit rußender Flamme zu brennen, da ferner das Bindemittel nicht in jedem Lande zur Verfügung steht, so hat man versucht, die Kohlenpartikel mit Gerstenmehl zu verkleben, d. h. als Bindemittel Mehl zu verwenden. Um die Bindekraft der Stärke und Proteine zu erhöhen, wird dem Gemisch aus Kohle und Mehl bei entsprechender Temperatur Kalkmilch zugesetzt. Die so erhaltenen Briketts sind in jeder Beziehung entsprechend, nur haben sie die unangenehme Eigenschaft, beim Aufstapeln auf Lager schimmelig zu werden. Die Luft im Keller oder im Kohlenlager ist meistens feucht; mit der Feuchtigkeit werden aus der Luft auf die Oberfläche der Briketts Schimmelsporen niedergeschlagen, die im Gerstenmehl einen guten Nährboden finden. So werden mit der Zeit die Briketts ganz von Schimmel bedeckt, sie sehen aus wie in Watte verpackt, und können mit der Hand in Stücke zerdrückt werden, da das durch Schimmelmwirkung veränderte Mehl seine Bindekraft verloren hat, infolgedessen die Briketts ihre Festigkeit eingebüßt haben.

Mit Versuchen zur Verhütung dieser Schimmelbildung befaßte sich das Laboratorium für Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule auf Wunsch einer ungarischen Fabrik, die uns sowohl Kohlenpulver, Mehl wie auch fertige Briketts zur Verfügung stellte. Selbstredend konnten zu diesen Versuchen nur solche billige

Chemikalien in Frage kommen, die weder beim Berühren der Briketts noch durch Entwicklung von Gasen beim Verfeuern schädlich, eventuell giftig wirken könnten. Solche Antiseptika haben wir auf zwei Arten angewendet:

1. vor dem Pressen dem Mehl-Kohlen-Gemenge zugesetzt,
2. durch Eintauchen der Briketts in ihre Wasserlösung.

Letzteres Verfahren erwies sich als vorteilhafter. Bei Anwendung gleicher Mengen fällt nach der ersten Art auf 1 Gewichtsteil Brikett viel weniger vom Antiseptikum als nach der zweiten Art, welche nur eine Oberflächenschicht von 1–2 mm durchtränkt; Schimmel ist aerob, es genügt also ein Überzug auf den Briketts. Zuerst wurden die Briketts vom anhaftenden Staub befreit, dann 10 Sekunden lang in die Lösung eingetaucht, herausgehoben, 1–2 Minuten stehengelassen (damit die Lösung von den Oberflächenschichten aufgesogen werden kann), dann in den feuchte Luft enthaltenden Thermostat von 35° versetzt und täglich zweimal beobachtet.

Wir ließen zunächst 10%ige Salzsäure-Schwefelsäure, 10%iges Natriumhydroxyd, Kalkmilch und Wasserglas und schließlich Wärme einwirken. Weiterhin ließen wir folgende Chemikalien bei 35° einwirken, wobei teilweise Versuche mit 20%iger, 10%iger und 5%iger Lösung angestellt wurden: Ammoniumpersulfat, Bariumchlorid, Cupriacetat, Cuprichlorid, Cuprinitrat, Cuprisulfat, Ferri-chlorid, Ferrisulfat, Ferrosulfat, Mercurinitrat, Kaliumsulfat, Kaliumchlorid, Kaliumchlorat, Kaliumacetat, Kaliumbitartrat, Kaliumbisulfat, Kaliumferrocyanid, Kaliumpersulfat, Kaliumpyrosulfat, Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid, Natriumchlorid, Natriumpyroborat, 10% Ammoniumchlorid + 10% Zinkchlorid, Natriumcarbonat, Natriumsulfat, Bleiacetat, Bleinitrat, Kalialaun, Zinksulfat, Zinkchlorid, Phenol, Seifenlösung, Seifenlösung + 5% Phenol, 10% Seifenlösung + 10% Schmieröl, Schmieröl, Salicylsäure, Benzoesäure.

Die beste Wirksamkeit ergab eine 5%ige Lösung von Natriumpyroborat; mit dieser Lösung behandelte Briketts blieben nach 21 Tagen im Thermostat von 20° ganz schimmelfrei.

[A. 116.]

Chemiker und Gewerbeaufsicht.

Von Gewerberat a. D. Dr. BERGER, Wandsbek.

(Eingeg. 12. Dezember 1932.)

Außer in Untersuchungsämtern beschäftigen die staatlichen Verwaltungen nur wenige Chemiker. Diese werden wohl zur Hauptsache bei den Gewerbeaufsichtsbehörden zu finden sein. Kürzlich hat nun der Verein Deutscher Gewerbeaufsichtsbeamten eine Liste der deutschen Gewerbebeamten aufgestellt¹⁾. Darin werden, ver-

¹⁾ Das Verzeichnis gibt den Stand vom September 1932 wieder; die inzwischen bekanntgewordenen Veränderungen sind im folgenden berücksichtigt worden.

teilt nach Ländern, die Beamten namentlich aufgeführt; ferner werden über die Vorbildung, Dienst Eintritt und anderes Angaben gemacht. Was die Vorbildung der höheren Gewerbeaufsichtsbeamten (im folgenden als G.A.B. bezeichnet) angeht, für die ein durch Prüfung abgeschlossenes Hochschulstudium vorgeschrieben ist, so dürfte es von Wert sein, zu erfahren, wie stark der Anteil der Chemiker unter den G.A.B. ist.