

schnell verringert. Das Alkalibindungsvermögen ist bei oxydierten Holzkohlen noch zum Teil erhalten, wenn sie vor der Oxydation einer Vakuumerhitzung auf 1000° unterworfen wurden. Eine Behandlung des Fichtenhalbkokses bei 800° genügt aber bereits, um die Bildung reduzierender und wasserlöslicher Substanzen bei der Luftoxydation praktisch auszuschließen. Die Abnahme der Bildung methanolöslicher Stoffe tritt schon bei der Vorheizung auf 500° sehr stark in Erscheinung, Alkaliaufnahme und Reduktionsvermögen der im Vakuum erhitzten, aber nicht oxydierten Proben sind praktisch nicht vorhanden. Kristallisierte Sublimate sind nur beim Oxydieren des „normalen“ Fichtenhalbkokses erhalten worden, aber bei keiner einzigen der im Vakuum erhitzten Proben.

Literatur.

- (1) Franz Fischer, K. Peters u. W. Cremer, Brennstoff-Chem. 14, 184 [1933]. — (2) N. Schilow, H. Schatunowskaja u. K. Tschmutow, Ztschr. physikal. Chem. (A) 149, 211 [1930]. — (3) B. Bruns, M. Maximowa u. E. Pos, Kolloid-Ztschr. 63, 286 [1933]. — (4) S. Roychoudhury u. I. N. Mukherjee, ebenda 57, 302 [1931]. — (5) A. B. Lamb u. L. W. Elder, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 157 [1931]. — (6) A. King, Journ. chem. Soc. London 1933, 842; 1934, 22. — (7) K. Bunte u. H. Brückner, diese Ztschr. 47, 84 [1934]. — (8) U. Hofmann u. A. Frenzel, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1248 [1930]; Ztschr. Elektrochem. 37, 613 [1931]. — (9) L. Meyer, Ztschr. physikal. Chem. (B) 17,

- 385 [1932]. — (10) K. Peters u. W. Cremer, Brennstoff-Chem. 14, 445 [1933]. — (11) H. Schrader, Ges. Abh. Kohle 4, 310 [1920]. — (12) O. Künle, Brennstoff-Chem. 9, 295 [1928]; vgl. auch Zitat 23. — (13) Franz Fischer, Ges. Abh. Kohle 4, 8, 13 [1920]. Franz Fischer u. H. Schrader, ebenda 4, 342, 360 [1920]. — (14) A. W. Bone u. Quarendon, Proceed. Roy. Soc. London (A) 110, 537 [1926]. — (15) W. Fuchs u. O. Horn, Brennstoff-Chem. 12, 65 [1931]. — (16) S. W. Parr u. R. T. Millner, Journ. Ind. Eng. Chem. 17, 115 [1925]. — (17) D. J. W. Kreulen, Brennstoff-Chem. 8, 241 [1927]. — (18) W. Francis u. R. V. Wheeler, Journ. chem. Soc. London 127, 112, 2236 [1925]. — (19) Literaturzusammenstellungen siehe A. Menzel, Ges. Abh. Kohle 9, 308 [1930]. O. Horn, ebenda 9, 339 [1930]; Brennstoff-Chem. 10, 362 [1929]. W. Fuchs u. O. Horn, ebenda 12, 65 [1931]. W. Fuchs, Die Chemie der Kohle, Verl. Springer, Berlin 1931. G. Stadnikoff, Die Chemie der Kohlen, Verlag Enke, 1931. — (20) Franz Fischer, K. Peters u. W. Cremer, Brennstoff-Chem. 14, 181 [1933]. — (21) E. Haage, D. R. G. M. H. 12254; Chem. Fabrik 7, 67, 82 [1934]. — (22) Franz Fischer, Brennstoff-Chem. 11, 490 [1930]. — (23) K. Peters u. W. Picker, diese Ztschr. 46, 498 [1933]. — (24) K. Peters u. A. Warnecke, Glückauf 70, 1181 [1933]. — (25) D. J. W. Kreulen, Brennstoff-Chem. 12, 107 [1931]. — (26) K. Peters, diese Ztschr. 41, 510 [1928]. — (27) K. Peters, Chem. Fabrik 7, 21 [1934]. — (28) Franz Fischer, K. Peters u. W. Cremer, Brennstoff-Chem. 13, 364 [1932]. — (29) Vgl. N. Caro u. A. Frank, Franz. Pat. 689 041 vom 1. 9. 1930. — (30) Franz Fischer, K. Peters u. A. Warnecke, Brennstoff-Chem. 13, 209 [1932].

[A. 74.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur quantitativen Bestimmung organisch gebundenen Halogens.

Von Prof. Dr. M. BUSCH.

(Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

(Eingeg. 4. Juli 1931.)

In letzter Zeit wurden im hiesigen Institut bei Halogenbestimmungen nach der Methode der katalytischen Hydrierung¹⁾ durchweg zu niedrige Werte erhalten. Die Nachforschung ergab, daß die Praktikanten nicht nach meiner Anweisung (l. c.) in Äthylalkohol, sondern in methylalkoholischer Lösung gearbeitet hatten, veranlaßt durch die Vorschrift in der letzten Ausgabe (1933) des Gattermann-Wieland (S. 68). Der Ersatz von Äthyl- durch Methylalkohol erscheint auf den ersten Blick ohne Belang, er spielt hier aber eine Rolle, da, wie H. Wieland²⁾ schon festgestellt hat, der Katalysator Palladium den Äthylalkohol schneller aufnimmt als die Methylverbindung, und damit die Dehydrierung zum Aldehyd energischer verläuft; dadurch wird aber weiterhin die Hydrierung des betreffenden Halogenids in gleicher Weise begünstigt. Das bei dem Prozeß verwendete Hydrazin dient zwar ebenfalls als Wasserstoffquelle, es übernimmt aber zugleich die wichtige Aufgabe, den Aldehyd abzufangen, der sonst in dem alkoholischen Medium verharzt, den Katalysator verschmilzt und ihn bald unwirksam macht. Bei locker gebundenem Halogen kann die Eliminierung des Halogens auch in Methylalkohol erfolgen (vgl. Brombenzol in Tab. 1); wie bereits bemerkt, ist jedoch das Ergebnis unzuverlässig.

Tabelle 1. (Methylalkohol.)

Verbindung	Formel	Be-rechnet %	Ge-funden %	Bemer-kungen
Chlorbenzol . .	C ₆ H ₅ Cl	31,51 Cl	30,01	
p-Chloranilin . .	ClC ₆ H ₄ NH ₂	27,78 Cl	6,2	
Brombenzol . .	C ₆ H ₅ Br	50,91 Br	51,07	
	C ₆ H ₅ Br	50,91 Br	50,71	nach Busch i. Methylalkoh.

¹⁾ Diese Ztschr. 38, 519 [1925].²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 488 [1912].

Der Unterschied in dem Verhalten von Methylalkohol und Äthylalkohol kommt in folgenden Halogenbestimmungen, die Dr. Fritz Povenz mit Sorgfalt ausgeführt hat, eklatant zum Ausdruck. Durch Tab. 2 wird zugleich die Zuverlässigkeit der Methode erneut bestätigt, die hier wie anderwärts im Laufe der vergangenen Jahre bei unzähligen Analysen sich bewährt hat. Wir haben bei den neuen Bestimmungen vorwiegend Verbindungen gewählt, die das Halogen fest gebunden enthalten.

Tabelle 2. (Äthylalkohol.)

Verbindung	Formel	Be-rechnet % Cl	Ge-funden %	Bemer-kungen
Chlorbenzol . .	C ₆ H ₅ Cl	31,51	31,49	
p-Chloranilin . .	ClC ₆ H ₄ NH ₂	27,78	27,66	
		27,78	27,48	
o-Chloranilin . .	C ₆ H ₄ CINH ₂	27,78	27,48	
o-Chlortoluol . .	C ₆ H ₄ ClCH ₃	28,03	27,74	
		28,03	27,85	
o-Dichlorbenzol . .	C ₆ H ₄ Cl ₂	48,29	48,30	
		48,29	48,00	
p-Chlor-m-kresol (Raschit) . .	C ₆ H ₃ ClOHCH ₃	24,87	24,49	nach Busch in der Ausgabe von Gattermann-Wieland 1930
o-Chlor-m-kresol . .	C ₆ H ₃ ClOHCH ₃	24,87	25,03	
		24,87	24,81	
Dichlor-m-kresol . .	C ₆ H ₂ Cl ₂ OHCH ₃	40,11	40,24	
1-Chlor-2-methyl-anthrachinon . .	C ₁₄ H ₆ O ₂ ClCH ₃	13,81	13,61	

Hinsichtlich der Ausführung der Halogenbestimmung sei nochmals auf folgende Punkte hingewiesen:

Der Katalysator (palladiertes Calciumcarbonat 1%) soll mit frisch gefälltem CaCO₃ bereitet, in reiner Luft getrocknet und in gut schließenden Gefäßen aufbewahrt

werden. Er hält sich dann fast unbegrenzt lange. Obwohl 1 g Katalysator für die Bestimmung meist genügt, nehme man zur Einschaltung eines Sicherheitsfaktors 3 g. (Vgl. die erste Abhandlung.) Man gebe zur äthylalkoholischen Lösung des Halogenids so viel frisch bereitetes

alkoholisches Kali, daß die Konzentration der Gesamt-lösung ca. 3% KOH beträgt. Bei den oben verzeichneten Analysen wurde das Alkalihalogenid stets durch Titration bestimmt; man benötigt dann für die Ausführung einer Halogenbestimmung nur etwa eine Stunde. [A. 85.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure Westdeutsche Bezirksgruppe.

Köln, 22. Mai 1934.

Vorsitzender: Dr. H. Wenzl.

Priv.-Doz. Dr. Max Lüdtke, Bonn: „Über die sauren Gruppen der Zell- und Faserstoffe.“

Zellstoffe und andere Faserstoffe haben bekanntlich sauren Charakter. Nicht diejenigen Säuremengen werden hier in Betracht gezogen, die aus den Aufschließungs- oder Bearbeitungsprozessen in der Faser absorptiv verblichen sind, sondern die mit der Faser fest verbundenen Säuremengen. Vortr. beschränkt seine Untersuchungen zunächst auf gebleichte Stoffe. Da die Säureanteile sehr wahrscheinlich durch Kationen abgesättigt sind, müssen zunächst die Kationen durch HCl-Behandlung entfernt werden. Die dabei etwa in der Faser verbleibenden HCl-Mengen sind sehr viel geringer als die mit der Faser fest verbundenen Säureanteile. Ursache der Säurewirkung sind COOH-Gruppen¹⁾.

Sowohl durch Umsetzung mit Jodid-Jodat-Gemisch als auch durch Umsetzung mit wässriger Calciumacetat- oder alkoholischer Kaliumacetatlösung läßt sich die „Säurezahl“ von Zellstoffen bestimmen¹⁾. Mit Natronlauge lassen sich die sauren Gruppen titrimetrisch nicht erfassen, weil die Reaktion durch Quellungserscheinungen überdeckt wird. Die mit alkoholischer Kaliumacetatlösung ermittelten Säurezahlen dürften den wahren Gehalt an sauren Gruppen ziemlich einwandfrei wiedergeben; sie betragen z. B. bei gebleichtem Sulfitzellstoff 5,37; gebl. Baumwolle 3,59; Kiefernspalt, Cl₂/NH₃ behandelt 9,30; Flachsgarn, techn. gebl. 7,50; Strohstoff, techn. gebl. 8,71. Die geschilderte Reaktion gibt gute Anhaltspunkte über die Vorgeschichte eines Faserstoffes. —

Dipl.-Ing. Reinhold Schulze, Aachen: „Möglichkeiten der Energiekostensenkung und deren Einfluß auf die Gestehungskosten in der Papierindustrie.“

Die Möglichkeiten zur Senkung der Energiekosten sind in der Papierindustrie noch verhältnismäßig groß. Nach statistischen Zahlen, die die Wärmestelle des Dampfkessel-Überwachungsvereines Aachen für die letzten drei Jahre für 21 Papierfabriken gesammelt hat, können folgende Maßnahmen zu einer sehr erheblichen Senkung des Energiekontos in vielen Papierfabriken führen:

Verheizung billiger und geeigneter Kohlensorten. Umbau und Verbesserung vorhandener Kessel und Maschinenanlagen zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit. Ausschließliche Verwendung von Gegendruckdampf oder Zwischendampf für Heizzwecke und Ausnutzung des Vakuumdampfes zur Erzeugung von Warmluft und Fabrikationswasser. Vermeidung der Brüdendampf und Undichtigkeitsverluste in der Kondensatwirtschaft, Verbesserung der Entwässerung und Entlüftung der Trockenpartie. Ersatz des Fremdstrombezuges durch wirtschaftlichere Eigenerzeugung. Steigerung der Papiermaschinen-geschwindigkeit durch Ausschaltung etwa vorhandener Drosselstellen in der Trockenpartie und durch Verbesserung der Filztrocknung. Bei Neuanlagen sorgfältigste Auslegung und Errichtung der Anlage unter Aufwand geringstmöglicher Mittel, um den Kapitaldienst, der einen wesentlichen Bestandteil der Energiekosten darstellt, niedrig zu halten. —

Dr. Johannes Bartsch, Düren: „Filztuchsäädigungen, insbesondere durch Bakterien.“

Die in der Zellstoff- und Papierindustrie gebrauchten Filztücher sind bei ihrer Herstellung und bei ihrem Gebrauch ver-

¹⁾ Vgl. Bericht Südwestdeutsche Bezirksgruppe, diese Ztschr. 47, 520 [1934].

schiedenen mechanischen und chemischen Schädigungsmöglichkeiten ausgesetzt. Die mechanischen Schädigungsursachen, von denen auf der Papiermaschine Frictionswirkungen aller Art und der Pressendruck die wichtigsten sind, dürfen leichter vermeidbar sein als die chemischen und chemisch-biologischen Schädigungen (Einfluß von Alkalien, Wollbakterien und von Schwefelsäure). Alkalireste in Wollfilzen sind oft die Ursache von Bakterienschäden. Auf Grund seiner früheren Untersuchungen erläutert Vortr. an Hand zahlreicher Mikrophotographien seine Kulturversuche. Da die bekannten Desinfektionsmittel und Bakteriengifte eine Reihe von Forderungen zu erfüllen haben, damit die behandelten Wollfilze in der Zellstoff- und Papierfabrikation verwendet werden können, ist die Auswahl unter den bisher für diesen Zweck vorgeschlagenen Mitteln nicht groß. Bei Trockenfilzen liegen zumeist Schädigungen durch Hitze, Wasserdampf und die aus dem Alaun durch Hydrolyse gebildete Schwefelsäure, gelegentlich unter Mitwirkung von Freiarzresten, vor. Während Baumwollfilze rasch in Hydrocellulose umgewandelt werden, können Wollfilze erhebliche Mengen an Schwefelsäure und Alaun speichern, ehe sie in der Hitze der Trockenpartie zu Pulver zermürbt werden. Hierüber geben die gezeigten Kurven der pH-Werte des Extraktionswassers Aufschluß. Das Verharren des pH-Wertes auf 4,9, dem isoelektrischen Punkt der Wolle, kennzeichnet den Erhaltungszustand des Filzmaterials und seine Behandlung während der Laufzeit des Trockenfilzes. Ein mit Schutzmitteln behandelter Trockenfilz zeigt nach dem Gebrauch einen andersartigen Kurvenverlauf.

Verein deutscher Lebensmittelchemiker.

Nachtrag zu dem Bericht, diese Ztschr. 47, 457 [1934].

In der zu Eisenach am 24. Mai 1933 abgehaltenen Sitzung des Vereins war der Vorstand und der Ausschuß seiner Ämter enthoben worden. Als Vorsitzender wurde Prof. Dr. Nottbohm — Hygienisches Staatsinstitut, Hamburg — bestellt. Die Herren Prof. Dr. Bömer, Präsident a. D. Prof. Dr. Juckenack, Prof. Dr. Beythin, Prof. Dr. Fresenius erhielten die Ehrenmitgliedschaft. Der Verein faßte nachstehende Entschließung:

„Die deutschen Lebensmittelchemiker unter nationalsozialistischer Führung.“

Der amtlichen Lebensmittelkontrolle ist mit dem Übergang der Regierungsgewalt in die Hände des Volkskanzlers eine besonders verantwortliche Aufgabe zugefallen. Adolf Hitlers Sorge um Arbeit und Brot legt den Lebensmittelchemikern Pflichten auf, die eine restlose Hingabe an den Beruf erfordern. Sie tragen einen großen Teil der Verantwortung dafür, daß die Lebensmittel, auch wo sie vorübergehend nur knapp zur Verfügung gestellt werden können, wenigstens in einwandfreier, vollwertiger Beschaffenheit und preiswert zur Verteilung kommen.

Die beamteten Chemiker werden die Lebensmittelkontrolle so handhaben, daß dem Ärmsten sein Recht wird, und daß daneben auch die wirtschaftlichen Belange der Erzeuger einen gerechten Ausgleich finden. Diese Aufgabe im Rahmen des Volksganzen kann aber nur dann ihre Erfüllung finden, wenn die Organisation der Lebensmittelkontrolle auf eine einheitliche Grundlage gestellt wird. Bisher ist sie noch unvollkommen, ein Abbild der politischen Zerrissenheit unserer Vergangenheit.

Eine einheitliche, lediglich auf das Wohl der Bevölkerung gerichtete Durchführung der Lebensmittelüberwachung in die Wege zu leiten, ist eine große und dankbare Aufgabe der nationalsozialistischen Führung des Vereins deutscher Lebensmittelchemiker.“