

Symmetrie als wahrscheinlich in Frage kommen. Er geht von einer Annahme *Paulings* aus, nach der je zwei Gruppen (Tetraeder oder Oktaeder) nur je eine Ecke, nie aber eine Kante oder Fläche gemeinsam haben, und entwickelt dabei einerseits Formeln, die sich mit der Auffassung von *Rosenheim* decken, und diskutiert andererseits auch Modelle, die der Annahme *Pfeiffers* entsprechen, und Konstitutionsmöglichkeiten für die nach der Ansicht von *Jander* in einzelnen Fällen in Frage kommenden Zusammensetzungen und die Konstitution einiger schwer einzuordnender Verbindungen, natürlich ohne eine Entscheidung bringen zu können.

Die *Jandersche* Auffassung fußt auf Versuchen, die an Lösungen vorgenommen wurden, die *Rosenheimsche* Ansicht ist dagegen im wesentlichen auf die Untersuchung des Verhaltens der kristallisierten Verbindungen begründet. Es ist nun für die Beurteilung der Frage nach der Konstitution der Heteropolysäuren und ihrer Salze von großem Interesse, was röntgenographische Untersuchungen ergeben haben, die an solchen Verbindungen vorgenommen wurden.

Die bisher hierüber vorliegenden Ergebnisse wurden von dem Engländer *Keggin*, einem Schüler von *Bragg*, und von dem Amerikaner *Hoard* (20) und neuerdings von *Signer* und *Groß*, ebenfalls im *Braggschen* Institut, erbracht und stehen in einem gewissen Zusammenhang mit den schon früher entwickelten Anschauungen von *Pfeiffer* und von *Pauling*.

Die röntgenographischen Untersuchungen, die *Keggin* an der 1-Phosphor-12-Wolframsäure ausführte, und die etwa zur gleichen Zeit, angeregt durch die Raumberechnungen von *Pauling*, *Hoard* an 12-Molybdänsäurephosphaten und 12-Molybdänsäuresilicaten vornahm, führten diese Forscher dazu, eine zentrale $[\text{PO}_4]$ - bzw. $[\text{SiO}_4]$ -Gruppe anzunehmen, und daß diese z. B. von 12 WO_6 -Gruppen umgeben ist, die zu je dreien einige Sauerstoffatome gemeinsam haben. Weitere Versuche von *Keggin* (21) und von *Signer* und *Groß* (22) haben nun kürzlich ergeben, daß, wie das Pentahydrat der 1-Phosphor-12-Wolframsäure und wie die 1-Phosphor-12-Molybdänsäure, auch die einer Reihe anderer Heteropolysäuren, z. B. der 12-Silico-, 12-Bor- und der Metawolframsäure, ganz analoge Röntgendiagramme ergeben mit der gleichen Linienfolge und den gleichen Intensitätsverhältnissen, daß also wohl in den Anionen der gleiche Bau vorliegt. Somit besitzen die untersuchten Säuren alle eine zentrale tetraedrische RO_4 -Gruppe, in der $\text{R} = \text{Si}, \text{B}, \text{P}$ oder H_2 ist. Um diese herum gelagert sind die 12 WO_6 -Oktaeder, von denen jeweils je zwei vier Sauerstoffatome gemeinsam haben und je drei an einer O-Stelle des $[\text{RO}_4]$ zusammentreffen, so daß sich im ganzen für das Anion die Formel $\text{RO}_4 + 4 \cdot 3(\text{WO}_3)$ bzw. $\text{R}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4$ ergibt. Mit dieser Formel $\text{R}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4$ ist auch die Basizität der jeweiligen Säure festgelegt. Bei der Silicowolframsäure muß sie 4 sein

(8—4), bei der Phosphorwolframsäure 3, bei der Borwolframsäure 5 und die Metawolframsäure muß 6 saure H besitzen. Interessanterweise sind das gerade die Wertigkeiten, die *Copaux* als die häufigsten festgestellt und als die normalen bezeichnet hat.

Diese neue Anschauung stimmt nun mit keiner der vorher entwickelten Hypothesen vollständig überein, läßt sich aber mit allen zu einem Teil in Einklang bringen. Mit der *Rosenheimschen* Auffassung hat sie die Koordinationsformel und den Kernwasserstoff bei der Metawolframsäure gemeinsam, so daß diese tatsächlich gewissermaßen auch als Heteropolysäure aufgefaßt werden kann. In Übereinstimmung mit der Ansicht von *Pfeiffer* und von *Pauling* hat man es nach den neuen Befunden nicht mit einem Zentralatom, sondern mit einem Zentralradikal zu tun, und schließlich gibt die neue Anschauung *Jander* darin recht, daß keine Pyroradikale vorliegen. Vielleicht kann auch *Jander*, der ebenfalls röntgenographische Untersuchungen an Heteropolyverbindungen vornehmen wollte, demnächst noch weitere Aufschlüsse geben. Es bleibt ja noch die Frage ungeklärt, wie man sich die Salze, die weniger als 12 Wolframsäureradikale enthalten und die Konstitution einer alkalireicheren Verbindung, wie z. B. des $4 \text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 10 \text{WO}_3 \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$, vorzustellen hat.

Literatur.

- (1) *P. Pfeiffer*, Z. anorg. allg. Chem. **105**, 26 [1918]. — (2) *L. Pauling*, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2868 [1929]. — (3) *J. F. Keggin*, Nature **131**, 908 [1933]; **132**, 35 [1934]. — (4) *A. Miolati*, J. prakt. Chem. [2], **77**, 417 [1908]. — (5) *A. Rosenheim* u. *A. Wolff*, Z. anorg. allg. Chem. **193**, 47 [1930]. — (6) *A. Rosenheim*, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 73 [1934]. — (7) *A. Struve*, J. prakt. Chem. [1] **61**, 449 [1854]. — (8) *F. Hoermann*, Z. anorg. allg. Chem. **177**, 145 [1928]. — (9) *L. Svanberg* u. *H. Struve*, Journ. prakt. Chem. [1] **44**, 257 [1848]. — (10) *G. Jander*, K. F. Jahr u. *W. Heukeshoven*, Z. anorg. allg. Chem. **194**, 383 [1930]. *G. Jander* u. *H. Witzmann*, Z. anorg. allg. Chem. **214**, 145, 275 [1933]; **215**, 310 [1933]. — (11) *G. Jander* u. *K. F. Jahr*, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 49 [1933]; **212**, 1 [1933]. *G. Jander*, *K. F. Jahr* u. *H. Witzmann*, Z. anorg. allg. Chem. **217**, 65 [1934]. *K. F. Jahr* u. *G. Jander*, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 201 [1934]. — (12) *A. Rosenheim* u. *M. Pieck*, Z. anorg. allg. Chem. **98**, 223 [1916]. — (13) *A. Rosenheim* u. *J. Pinsker*, Z. anorg. allg. Chem. **70**, 73 [1911]. — (14) *H. Copaux*, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **156**, 71 [1913]. — (15) *J. Ch. Marignac*, Ann. Chim. **3**, 5 [1864]. — (16) *Debray*, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **66**, 704 [1868]. — (17) *Copaux*, Ann. Chim. et Phys. [8] **17**, 217 [1909]. — (18) *G. Jander* u. *K. F. Jahr*, Z. anorg. allg. Chem. **219**, 263 [1934]. *G. Jander* u. *Heukeshoven*, Z. anorg. allg. Chem. **201**, 361 [1931]. — (19) *E. H. Riesenfeld* u. *M. Tobiank*, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 287 [1935]. — (20) *J. L. Hoard*, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **84**, 217 [1933]. — (21) *J. F. Keggin*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **144**, 75 [1934]. — (22) *R. Signer* u. *H. Gross*, Helv. chim. Acta **17**, 1076 [1934]. [A. 47.]

Probleme der Torfverwertung.

Von Dr. ERICH BOYE, Darmstadt.

(Eingeg. 20. April 1935.)

Der Torfvorrat in Deutschland wird auf etwa 7 Milliarden t geschätzt. Es dürfte daher nicht uninteressant sein, die Möglichkeiten und Fragen einer ausgiebigen und vor allem auch einer wirtschaftlich lohnenden Ausbeutung dieses Rohstoffes von chemisch-technischer Seite her zu beleuchten. Der Torf hat zu mannigfachen Verarbeitungen Verwendung gefunden, doch stehen der Verwertung technische Schwierigkeiten entgegen, die darin begründet liegen, daß der frische Torf einen äußerst hohen Wassergehalt bis etwa 90% aufweist. In diesem Zustande das Rohmaterial zu verarbeiten ist unwirtschaftlich, ebenso

gestaltet sich auch der Transport infolge der geringen Nutzlast und der Sperrigkeit des Materials zu teuer. Das Trocknen auf künstlichem Wege durch Wärme, Elektroosmose, Druck und dgl. ist zu teuer; durch Lagerung an der Luft während des Sommers, was aber Wochen und Monate dauern kann, sinkt der Wassergehalt auf etwa 30%. Der Wasserentzug wird ungeheuer erschwert durch die Kolloidstruktur des Torfes und die damit verbundene äußerst starke Haftfestigkeit der Wasserteilchen.

Trotzdem hat es nicht an Versuchen gefehlt, Verwendungsmöglichkeiten für dieses Naturprodukt aufzufinden.

Hierbei interessierte in erster Linie das Problem der Verwertung als Heizmaterial. Der Heizwert eines etwa 30 % Wasser enthaltenden Torfes beträgt ungefähr 3500 cal, während der Heizwert eines nur 50 % Festsubstanz enthaltenden Materials nur noch etwa 2500 cal beträgt. Wasserfreier Torf kann bis 5500 cal erzeugen, doch steht hier die Wärmeentwicklung in wirtschaftlich höchst ungünstigem Verhältnis zu der Energie, die zur 100 %igen Entwässerung des Torfes aufgewendet werden müßte.

Zwei Werke erzeugen Elektrizität direkt aus Torf; das Werk Wiesmoor verarbeitet jährlich etwa 0,5 Millionen t Torf zu elektrischer Energie von ungefähr 35 Millionen kWh, während das Werk Rühle obige Zahlenwerte noch etwas übertrifft (1).

Zur Erzeugung eines **Heizmaterials** wurde vorgeschlagen, den Torf, der 75 % Wasser enthalten kann, mit Ölen oder verflüssigten Fetten zu durchmischen, so daß eine Emulsion entsteht, die über 50 % der Zusätze enthalten muß. Während der Behandlung wird die Masse fest, so daß daraus Briketts geformt werden können (2). Eine andere Verarbeitung besteht darin, den feuchten Torf unter besonderen Bedingungen in eine gekörnte Masse überzuführen, mit Holzmehl, Kohlenstaub u. ä. zu verpressen und als Heizmaterial zu verwenden (3). Auch kann der Torf feucht mit Zellpech oder Naphtholpech und anderen Stoffen vermahlen und getrocknet werden (4), oder es werden Zusätze von Kalk, Stärke, Alaun, Melasse und einer sauerstoffabgebenden Substanz wie KNO_3 beigegeben und die Masse zerkleinert, durchmischt und an der Luft getrocknet (5), wodurch ein dichter und fester Brennstoff entsteht. Ein anderes Verfahren imprägniert gepulverten Torf mit Öl (6), oder das Rohmaterial wird bei 80° unter Druck mit Öl behandelt und das Reaktionsprodukt schwach verkocht (7). Auch können an Stelle der Öle flüssige Kohlenwasserstoffe verwendet werden, worauf dann die Masse in Röhren bei 25 at und 500° geleitet wird und von dort in eine Kammer, wo der größte Teil der Flüssigkeit wieder abgegeben wird, so daß ein fester Rückstand verbleibt (8). Zur Verwertung des Torfes für Staubfeuerung hat sich gezeigt, daß man auf einfache Weise eine feste Masse erzeugen kann, die sich in dieser Form leicht transportieren läßt, am Verwendungsort jedoch durch einfache mechanische Einwirkung in den zur Feuerung benötigten Staub zerfällt. Das Material wird zu diesem Zwecke erwärmt, bis es brüchig wird, und nach dem Zerkleinern in Formen gepreßt (9).

In Form von **Briketts** hat der Torf zu gleichen Zwecken Verwendung gefunden. Infolge der physikalischen Eigenschaften des Torfmaterials und auch der Tatsache des geringen Bitumengehaltes läßt sich eine Brikettierung nicht allein durch hohen Druck erreichen. Wird aber solcher Torf, der etwa 65 % Wasser enthält, fein vermahlen unter Zufügung von Sulfitablauge (bis 10 %), Carbolineum (etwa 1 %) und einem Bindemittel (etwa Steinkohlenpech in Mengen von 6 %) und kurze Zeit auf etwa 400° erhitzt, so läßt sich anschließend bei Drucken von 100–400 at die Brikettierung restlos durchführen (10). Ohne Anwendung von Wärme und Druck läßt sich wasserhaltiges Material formen durch Zugabe von 10–20 % eingedickter Sulfitablauge und etwa 15 % Talk. Diese Substanz hat den Zweck, die Hygroskopizität des übrigen Gemisches bedeutend zu reduzieren. Die Masse wird durchmischt und an der Luft in Formen getrocknet. Durch geeignete Behandlung bildet sich um die Briketts eine gleichmäßige Schicht von eingetrockneter Sulfitlauge, wodurch ein guter Abschluß der Briketts von der Luftfeuchtigkeit und damit ein gutes Zusammenhalten der Masse erreicht wird (11). Nach einem anderen Verfahren wird der Torf, auch mit geringem Gehalt an Wasser, mit Kohlenstaub, Koksstaub, Sägemehl oder ähnlichem gemischt und der Wassergehalt der Masse auf

etwa 65 % gebracht. Die Mischung wird dann in der Wärme mit Sulfitablauge behandelt, auch mit phenolhaltigen Stoffen, und ein Bindemittel, etwa Teer, zugesetzt. Nach nochmaliger Durchmischung wird die Masse bei 100–400 at verpreßt (12). Auch im Gemisch mit Anthracen, Naphthalin und deren Rückständen läßt sich eine gute Brikettierung erreichen. Nach dem Verfahren wird noch eine bestimmte Menge Nitrobenzol zur Geruchsverbesserung zugegeben (13). Eine andere Brikettierungsmethode besteht darin, daß der Torf bei 250–500° zu Halbkoks verschwelt wird. Die Teerdestillationsprodukte werden alsdann getrennt unterhalb 500° erhitzt, so daß Oxydierung und damit eine Verdickung und Verfestigung dieser Produkte eintritt. Diese und der im ersten Arbeitsgang gewonnene Halbkoks werden dann gemischt, kalt gepreßt und unter langsamer Erwärmung auf 400° längere Zeit auf dieser Temperatur belassen. Die so gewonnenen Briketts eignen sich besonders für Gas-erzeugung zum Betriebe von Kraftfahrzeugen und dgl. im Gegensatz zu denjenigen Briketts, die aus Kohlen gewonnen werden. Bei diesen haben sich verschiedene Mängel gezeigt. Ihre Dichte ist gering, die Masse ist gegen Erschütterungen nicht widerstandsfähig genug, außerdem stört ein hoher Aschengehalt, der Heizwert ist gering, die frei werdenden Gasmengen sind ungenügend und oft tritt starke Beladung mit Teerdämpfen auf. Diese Nachteile werden bei den nach obiger Methode erhaltenen Materialien vollkommen vermieden (14). Ein Brikett, das in der Beschaffenheit dem aus Steinkohlen ähnlich ist, läßt sich in einfacher Weise durch Mischen von zerkleinertem Torf mit Wasserglaslösung herstellen; das Material ist nach der Trocknung von großer Härte (15).

Die Verwertungsmöglichkeit des Torfes zu **Koks** ist ebenfalls reichlich untersucht worden. Es läßt sich aus Hochmoortorf ein sehr guter Koks darstellen, der praktisch frei von Schwefel und Phosphor ist und einen Aschengehalt von 2–4 % besitzt. Der Koks ist weiter sehr reaktionsfähig, besitzt eine Entzündungstemperatur von etwa 200° und eignet sich sehr gut für metallurgische Zwecke. Daneben wird ein methanreiches Gas mit einem Heizwert von 1400 cal gewonnen (16). Besonders dicht und fest läßt sich Koks herstellen durch elektroosmotische Entwässerung des Torfes und folgende Verschmelzung (17). Wird bei der Verkokung des Torfes Fe_2O_3 oder ein anderes Metallsalz zugesetzt, so lassen sich bedeutende Vorteile erzielen, die sowohl in einer erheblich niedrigeren Verkokungstemperatur zum Ausdruck kommen als auch in besserer Ausbeute an Koks (18). Torfkoks besitzt wertvollere Eigenschaften als Hüttenkoks und Holzkohle. Die Ausbeute beträgt zwischen 20 und 40 %, je nach Art des Verfahrens (19). So werden auf dem Kokswerk Elisabethfehn aus 100 kg Torf mit einem Wassergehalt von 30 % an Koks 33 kg gewonnen. Daneben entstehen noch 3 m³ Gas mit einem unteren Heizwert von 1300 cal und etwa 4 kg Teer, dessen Verarbeitung auf Paraffin, NH_3 usw. nicht lohnend sein dürfte (20). Allgemein wurde gefunden, daß bei der Verschmelzung von Torf die Menge des Kokes mit steigender Temperatur abnimmt, während die Gasabgabe steigt. Die Teere ähneln bei hohen Verkokungstemperaturen denen der Kokereien, während die Tieftemperaturteere hohen Paraffin- und Phenolgehalt aufweisen (21). Bei der Darstellung von CaC_2 hat sich Torfkoks derart bewährt, daß eine Ersparnis an elektrischer Energie von über 10 % erzielt wurde. Ebenso, wenn auch in etwas geringerem Maße, war der Verbrauch an Koks um etwa 4 % gesunken, wie auch weiterhin ungefähr 6 % Kalk weniger benötigt wurden als bei den üblichen Verfahren. Dem steht jedoch ein erhöhter Verschleiß der Elektroden von 50 % gegenüber (22).

Bei der Verschmelzung des Torfes fallen neben Koks und brennbaren Gasen auch noch Schmelzwasser und Teere

an. Bei Erhöhung der Verschmelzungstemperatur nimmt mit der mengenmäßigen Zunahme der Gase auch deren Gehalt an Olefinen, hauptsächlich Äthylen, zu. Er beträgt bei 700° etwa 1% (23). Aus einem Torf von etwa 35% Gehalt an Wasser soll unter besonderen Bedingungen ein Gas bis 4200 cal Heizwert zu gewinnen sein (24). Ein Verfahren schlägt vor, den Torf zur Wasserstoffgewinnung heranzuziehen, indem das Rohmaterial unter Beimischung von Wasserdampf in dem Generator bei Einwirkung unzureichender Mengen von Sauerstoff vergast wird. Der unreine Wasserstoff wird dann weiter gereinigt, nach Entfernung des CO₂ getrocknet und durch flüssigen Stickstoff aus den zur Vergasung notwendigen mitgeführten Luftmengen gewonnen (25). Auch nach dem für Stein- und Braunkohlen bekannten Verfahren nach *Mond* wurde Torf unter Gewinnung von Ammonsulfat verarbeitet (26).

Das **Schmelzwasser**, das in Mengen von 40–50% anfallen kann, enthält hauptsächlich NH₃ in Mengen von etwa 0,2%, dann Essigsäure (0,2–1%) und Methanol (etwa 0,1%), Konzentrationen, die eine praktische Verwertung dieser Stoffe nicht erlauben (27).

Der **Teer** fällt in Mengen von 2–12% an. Die Ausbeute ist abhängig von der Durchführung des Prozesses und von der Temperatur (28). Aus dem Teer läßt sich ein Gasöl gewinnen, das stark phenolhaltig ist. Das aus dem Teer in geringen Mengen gewonnene Paraffin ist sehr weich, der Rest des Teeres besteht aus Pech, so daß sich auch hier eine praktische Auswertung dieser Produkte bis jetzt nicht recht lohnte. Wohl aber läßt sich aus dem Teer durch Cracken bei höchstens 700° Äthylen gewinnen in Mengen von etwa 10% (29), während ein anderes Verfahren folgenden Weg zur wirtschaftlichen Verarbeitung vorschlägt. Der Teer wird bei etwa 150° mit überhitztem Wasserdampf destilliert, so daß die leichten Kohlenwasserstoffe und Phenole übergehen. Aus dem Rückstand werden durch Zugabe von Benzin die Asphalte abgeschieden. Die letzten Reste Asphalt werden durch verdünnte Schwefelsäure entfernt, ebenfalls auch die Pyridinbasen. Bei Abkühlung ergibt die Teerlösung wachsartige Produkte, die durch Adsorptionskohle oder Silica-Gel entfärbt werden können. Die noch im Teer befindlichen hochmolekularen festen Säuren in Mengen von 5–6% werden mit wäßrigen Laugen extrahiert und weiterverarbeitet (30). Eine restlose Aufarbeitung des Teeres wird nach einer anderen Methode zu erreichen versucht, indem zunächst der Teer mit Salzen behandelt wird. Hierdurch wird infolge osmotischer Wirkungen ein Teil des Wassers ausgeschieden. Die Masse wird nun mit Salzen, die als Katalysatoren dienen, in besonderen Öfen erhitzt, wobei ein paraffinreicher Teer überdestilliert und außerdem NH₃. Der Rückstand, der aus Kohle, Carbonaten und Salzen besteht, wird in demselben Ofen stickstoffhaltigen Gasen ausgesetzt bei etwa 950° und 1–2 at. Ein großer Teil der Masse wird in Cyanid übergeführt, während der Rückstand nach dem Auswaschen noch als Aktivkohle Verwendung finden kann (31). Auch zur unmittelbaren Verarbeitung des Torfes auf Aktivkohle sind Versuche angestellt worden. Nach einem Verfahren wird der Torf in schwebendem Zustande aktiviert. Die fertigen Produkte sind unter der Bezeichnung Supranorit bekannt (32). Eine Aktivierungsmethode besteht darin, daß der Torf zerkleinert, getrocknet und dann mit ZnCl₂-Lösung bestimmter Konzentration gemischt wird. Die Masse wird auf 350° erhitzt anschließend gewaschen mit 1%iger HCl, dann unter Zufügung des 5 fachen Gewichtes an HCl erhitzt. Dadurch werden Fremdstoffe in Chloride übergeführt, die alsdann mit heißem Wasser ausgewaschen werden. Um letzte Spuren Säuren zu entfernen, wird die Masse mit Ca(OH)₂ behandelt, dann zerkleinert und getrocknet (33).

Zur Gewinnung des **Bitumens** durch Extraktion wird folgender Weg vorgeschlagen. Infolge der kolloiden Struktur des Ausgangsmaterials und der damit verbundenen hohen Haftfestigkeit des Wassers wird das Eindringen von organischen Lösungsmitteln sehr erschwert, wozu noch außerdem eine äußerst starke Verdünnung der Extraktionsflüssigkeit durch den hohen Wassergehalt des Torfes tritt. Diese Nachteile werden jedoch vollkommen ausgeschaltet, wenn der Torf zunächst unter Zusatz von Elektrolyten, auch unter Druck, erhitzt, dann durch Pressen von Wasser bis auf einen Gehalt von 35% befreit wird. Dann erst wird die Extraktion durchgeführt, wozu sich Flüssigkeiten wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone besonders eignen. Im Vergleich zu den Extraktionsmethoden ohne diese Vorbehandlung sind Erhöhungen der Extraktionsmengen um 50–200% erzielt worden (34).

Bei der **Abwasserbeseitigung** spielt der Torf im Zusammenhang mit dem Begriff der Kohlebreiwäsche eine gewisse Rolle. Hierbei werden Salze von Eisen oder Aluminium mit etwa 3 kg gemahlenem Torf versetzt und auf je 1 m³ Abwasser eingetragen. Durch diese Methode sollen die Schwierigkeiten der Schlammabseitung einigermaßen überwunden werden, außerdem werden auch die gelösten Stoffe zum Teil mit niedergeschlagen. Auch haben sich die adsorptiven Eigenschaften des Torfes bei Farbstoffabwässern vorteilhaft ausgewirkt; sowohl bei sauren als auch bei neutralen Abwässern war völlige Entfärbung nach Behandlung mit Torf eingetreten (35).

Die Verarbeitung von Torf zu minderwertigen **Papierarten**, Pappen und dgl. ist auf verschiedene Weise versucht worden. Zu diesem Zweck wird der Torf durch Erhitzen in Wasser, auch unter Zusatz von Ca(OH)₂, aufgeschlossen und nach dem Waschen ebenso mit Säuren behandelt. Die Masse wird alsdann einem Bleichprozeß unterworfen und unter Zusatz von Zellstoff und ähnlichen Materialien auf Papier verarbeitet (36). Eine andere Aufschlußmethode besteht darin, den Torf 5–6 h mit HNO₃ angefeuchtet stehenzulassen. Die Masse wird dann gewaschen, getrocknet und weiterverarbeitet auf Papier, Pappe, auch Watte (37), oder der Torf wird mehrere Stunden mit Wasserdampf behandelt, dann mit Sulfita-blaue gekocht und nach dem Auswaschen zerkleinert und weiter verarbeitet (38). Nach anderen Methoden hat man nach Aufschluß des Torfes die Cellulosesubstanz in lösliche Form übergeführt und dann nach Methoden, die im Prinzip bekannt sind, weiter verwendet (39). So wird Torf mit NH₃ unter Druck gekocht, dann nach Zuführung von Säure im Überschuß längere Zeit stehengelassen. Nach der Neutralisation wird die Masse gewaschen und verestert oder direkt durch Lösungen von Kupfer-Ammoniak-Verbindungen in lösliche Form übergeführt (40). Die so erhaltenen Lösungen sind verspinnbar. Durch Behandeln mit NaOH und NaHCO₃ läßt sich Torf ebenfalls aufschließen; darauf folgt eine Bleichung mit Chlorkalk, dann wird das erhaltene Produkt acetyliert. Dazu wird die Masse in einem Gemisch aus Eisessig, Glycerin und Ricinusöl gelöst und in ein Fällungsbad geleitet, das eine Lösung aus NaCl, NaOH, Na₂SO₃ und Glycerin darstellt. Die erhaltenen Fäden werden nochmals in Chlorkalk gebleicht. (41).

Plastische Massen lassen sich aus Torf herstellen, indem dieser gemahlen mit Petroleum oder mit Lösungen von Firnis, Colophonium, Fetten oder Mineralölen in Petroleum gut durchmischt, erhitzt und gepreßt wird (42). Ein anderes Verfahren stellt eine Suspension oder eine Lösung von Torf in Alkalien her und mischt mit Aldehyden oder Phenolen. Es bildet sich eine lösliche und schmelzbare Masse, die so lange erhitzt wird, bis das Produkt in eine unschmelzbare und unlösliche Modifikation übergegangen ist (43). Ein formbarer Stoff läßt sich auch darstellen durch

Erhitzen von Torf mit alkalischen Lösungen von Na-, K- oder Ammoniumoleat unter Zusatz von Aluminiumsulfat. Die festen Stoffe werden abgeschieden und in Formen gepreßt, was auch nach vorheriger Zumischung von Kautschuk, polymerisierten oder oxydierten Ölen geschehen kann (44).

Auch die Darstellung **schwarzer Farben** durch verschiedenartige Behandlung von Torf ist in einigen Verfahren dargelegt. In einfachster Weise wird das bei der trocknen Destillation des Torfes erhaltene Material gepulvert und in dieser Form benutzt (45). Oder der Torf wird mit Al-Salzen behandelt und dann in Alkalisalzlösungen eingetragen. Die Masse wird nach der Abtrennung von der Flüssigkeit mit Goudron vermischt, einer trocknen Destillation unterworfen und der Rückstand in vermahlenem Zustand als Farbstoff verwendet (46). Ähnlich ist auch ein Verfahren, das den Torf mit wäßrigen Lösungen von Alkalien und Aluminiumsalzen zusammenbringt und die Masse trocknet. Nach der trocknen Destillation wird der Rückstand naß vermahlen und mit verdünnter HCl erhitzt, der ungelöste Teil wird darauf abgetrennt und getrocknet (47). Etwas umständlich arbeitet eine Methode, die den Torf zunächst mit verdünnter Soda- und Ätznatronlösung oder Lösungen von K_2CO_3 und KOH versetzt. Nach Abtrennung vom Unlöslichen wird im Filtrat eine Ausfällung der Huminsäuren vorgenommen. Diese Säuren werden darauf mit Sulfiden oder Polysulfiden der Alkalien, gegebenenfalls unter Zusatz von Salzen des Cu, Zn, Fe, auf 200° erhitzt, worauf dann weitere beliebige Reinigung der entstandenen Farben stattfinden kann (48).

Die Herstellung von **Steinen** aus Torf und gewissen Bindemitteln ist ebenfalls mit Erfolg durchgeführt worden. So kann Torf, auch mit Sägemehl vermischt, durch Behandlung mit Na_2SiO_3 -Lösung bei $40-60^\circ$ und Beimischen von Magnesia, Terpentinöl, auch KOH, nachfolgendes Pressen und plötzliche Abkühlung mit anschließendem Trocknen in eine formungsfähige Masse übergeführt werden (49). Eine Masse für Bausteine läßt sich auch herstellen aus feuchtem Torf und einer Bindemasse aus Wasserglas, Kalkstaub, Gips und Zement (50). Ein anderes Verfahren schlägt vor, den Torf vor der Vermischung mit dem entsprechenden Bindestoff zu trocknen, dann in einer wäßrigen Zement- oder Kalkmischung oder in einem Gemenge beider aufquellen zu lassen. Dann wird die Masse in Formen gepreßt, wodurch der Überschuß an Wasser entfernt wird, alsdann tritt Erstarrung der Masse ein. Durch Anwendung von trockenem Torf werden die einzelnen Teilchen des Bindemittels besser in die Poren des Füllmaterials aufgenommen, wodurch ein inniger Verband entsteht und eine sehr große Haftfestigkeit und Haltbarkeit des erzeugten Materials bewirkt wird (51).

Auch als **Ersatzmittel** für **Kork** soll sich Torf in getrockneter, gereinigter und feinstverteilter Form sehr gut eignen, besonders für Herstellung von Linoleumarten (52).

Isolierkörper für Wärme und Elektrizität und zur Schalldämpfung werden reichlich aus Torf allein oder in Mischung mit anderen Substanzen und Bindemitteln hergestellt. Der Torf wird zunächst einer thermischen, dann einer mechanischen Behandlung unterworfen, welche eine Lockerung des Gefüges bewirken. Nach Auswaschung wertloser Stoffe wird das Material zu Platten gepreßt und weiter verwendet (53). Auch kann man Torf mit Kieselgur, $Ca(OH)_2$ und Wasser mischen und auf die gepreßten Materialien eine Schicht Mörtel auftragen. Die aufgetragene Masse verleiht dem Isoliermaterial nach der Erhärtung eine gewisse Festigkeit (54). Eine andere Methode besteht darin, einem aus Wasser und Torf hergestellten Brei bestimmte Mengen CaO und Gips zuzusetzen. Während des Löschvorgangs wird nun die Masse unter starkem Druck in die gewünschte Form gepreßt und längere Zeit darin be-

lassen. Die daraus hergestellten Gegenstände sind leicht, billig herzustellen, zeigen gute Isolierfähigkeit und ebensolche Schallsicherheit (55). Ein weiteres Verfahren, das sich rasch durchführen läßt und ebenfalls billig ist, vermischt frischen Torf mit einem Al-Salz, läßt die Masse kurze Zeit lagern, setzt dann ein Borsalz, etwa Borax, hinzu und formt das Material. Es können außerdem noch Pech oder ähnliche Stoffe beigegeben werden. Diese Isoliermassen eignen sich sowohl bei Wärme als auch Elektrizität (56). Zumischung von Kork zu zerkleinertem Torf und einem Bindemittel verleiht der entstandenen Isoliermasse gleichfalls gute Eigenschaften für Wärme- und Kälteschutz (57). Eine andere Darstellungsmethode solcher Isolierkörper besteht noch in der Durchmischung von Torf mit Stärke, Kalk, $NaNO_3$, Zucker und Alaun, Pressen und anschließendem Trocknen an der Luft (58), während ein weiteres Verfahren den Torf erst verkocht und dann unter Zusatz von bindenden Stoffen wie Zement, Bitumen, Kalk, auch unter Beimischung von Korkmehl, Kieselgur u. a., zu Körpern mit den gewünschten Eigenschaften formt und verarbeitet (59). Ein Wärmeisoliermaterial zur Verwendung bei hohen Temperaturen läßt sich gleichfalls aus Torf darstellen, indem dieser eine bestimmte Schwelfestigkeit erteilt bekommt. Es geschieht dies durch Kochen des Rohmaterials mit Lösungen von H_3PO_3 oder auch deren Salzen unter Druck. Dann wird das Produkt weiterverarbeitet (60).

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, durch geeignete Behandlung des Torfmaterials eine Hydrolyse bis zur **Zuckerbildung** durchzuführen. Die Aufarbeitung auf Zucker in fester Form ist hier weniger lohnend und erwünscht als die weitere Verwendung der verdünnten Lösungen auf mannigfache Weise. Man hydrolysiert die Torfsubstanz mit Säuren und neutralisiert die Lösung, wobei die Humusstoffe ausfallen. Die abgetrennte Zuckerlösung wird anschließend mit oxydierenden Mitteln behandelt und findet dann weitere Verwendung, wie z. B. zur Darstellung von Hefe (61). Eine andere Verwendung solcher Zuckerlösungen besteht darin, durch geeignete Bakterienkulturen höhere Alkohole, Acetone und dgl. herzustellen. So arbeitet ein Verfahren derart, daß stark wasserhaltiger Torf mit Rohphosphaten und konzentrierter H_2SO_4 auf etwa 130° erhitzt wird. Die erhaltene Zuckerlösung wird abgepreßt, neutralisiert und filtriert. Nach Verdünnen mit Wasser wird $(NH_4)_2HPO_4$ zugefügt und die betreffende Bakterienkultur. So wurde bei Verwendung eines Butanol-Bazillus ein Produkt erhalten, das aus etwa 68% Butanol, 16% Iso-propanol und 16% Aceton bestand (62). Ein anderer Aufschluß besteht darin, daß der wasserhaltige Torf in feiner Verteilung mit 4% H_2SO_4 im Autoklaven bei $110-120^\circ$ behandelt wird, wobei teilweise Verzuckerung eintritt. Der Rückstand kann mit Bindemitteln nach bekannten Methoden zu Briquets verarbeitet werden (63). Um die Hydrolyse möglichst vollständig zu gestalten, sind bei Anwendung verdünnter Säuren oft Temperaturen bis 180° und Drucke bis 8 at notwendig. Doch wurde festgestellt, daß man die gleiche Wirkung erzielen kann bei normalen Drucken und Temperaturen bis 120° . Es muß hierbei nur dafür gesorgt werden, daß die Konzentration der angewandten Säure bestimmte obere und untere Grenzen nicht überschreitet. Dieselbe Forderung muß auch bezüglich der Temperaturen erfüllt werden, und außerdem muß für gute Durchmischung Sorge getragen werden. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen darin, daß die Apparaturen sich vereinfachen, da keine Überdrucke und hohe Temperaturen notwendig sind. Außerdem kann die heiße verdünnte Zuckerlauge zum erneuten Aufschluß weiterer Torfmengen benutzt werden, da ja bei den angewandten niederen Temperaturen bei langer Einwirkungsdauer keinerlei Zersetzungserscheinungen der Lösungen eintreten, wie dies beim Arbeiten bei hohen Tempe-

raturen der Fall sein würde. Entsprechend diesen Tatsachen verringert sich auch der Verbrauch an Brennstoffen (64).

Brauchbare **Gerbstoffe** lassen sich ebenfalls aus Torf durch verschiedene Aufschlußmethoden herstellen. Hierzu kann der Torf zunächst einer Chlorierung unterworfen werden. Der unlösliche Rückstand wird alsdann mit Wasser behandelt, mit NaOH neutralisiert und dann mit einer Lösung von Na_2SO_3 und NaOH gekocht. Es entsteht ein in Wasser lösliches Produkt von rotbrauner Farbe, das nach weiterer Reinigung als Gerbstoff Verwendung finden kann (65). Nach einem anderen Verfahren wird der Torf zunächst mit 10%iger HNO_3 unter Rückfluß 1 h erhitzt. Der vom Filtrat getrennte Rückstand wird dann 1 h unter denselben Bedingungen mit 20%iger HNO_3 gekocht. Nach nochmaliger Trennung vom Filtrat wird der Rückstand nun 20 h mit 96%iger HNO_3 gekocht. Die Säure wird dann im Vakuum bei 70° abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird bei 100° eingedampft, gegebenenfalls unter Neutralisation der noch vorhandenen Säure durch Alkali. Das so erhaltene Produkt zeigt gute Gerbeeigenschaften (66). Ein weiteres Verfahren behandelt das Rohmaterial direkt mit 50%iger HNO_3 . Der Rückstand wird abfiltriert, auch mit Wasser extrahiert, die Flüssigkeit darauf neutralisiert und kann dann weiterverarbeitet werden (67). Eine andere Vorschrift vermischt den Torf unter nasser Vermahlung mit Wasser. Im Verlaufe von mehreren Stunden werden nun bei 100° $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und HCl zugegeben. Hat vollkommene Reduktion des Bichromats stattgefunden, wird der Rückstand abgetrennt und das Filtrat eingedampft. Es entsteht ein in Wasser lösliches Gerbeprodukt mit einem Gehalt von etwa 30% Cr_2O_3 (68).

Schließlich findet der Torf noch Verwendung in der Landwirtschaft in Form von **Düngemitteln**. Meist erfährt für diese Zwecke der Torf eine Vorbehandlung physikalischer oder chemischer Art, auch werden andere Stoffe beigelegt und in dieser Mischung dann dem Boden zugeführt. Die Vorbehandlungen verfolgen den Zweck, das Torfmaterial bis zu einem bestimmten Grad aufzuschließen, um dem Boden und auch dessen Bakterien die Verarbeitung der Torfsubstanz zu ermöglichen und wesentlich zu erleichtern. Außerdem kann auch bei den chemischen Aufschlüssen noch eine Anreicherung wertvoller Stoffe wie Kalk, NH_3 , P stattfinden, was den Düngewert des Materials noch bedeutend erhöht. Ein Verfahren zerstört das feste Torfgefüge durch Gefrierenlassen der Masse, worauf dann die Substanz mit den in bestimmten Wässern suspendierten oder gelösten Stoffen gesättigt wird. Anschließend findet Trocknung und Gärung statt (69). Auch kann der bakterielle Abbau des Torfes so geleitet werden, daß dem Torf zunächst solche Mineralstoffe zugeführt werden, die die betreffenden Bakterien zu ihrem Aufbau benötigen. Das Gemisch wird alsdann ebenfalls der Gärung überlassen (70). Nach anderer Vorschrift wird Torf mit Kalk und Wasser versetzt unter Beimischung von bestimmten Mengen bakterienhaltiger Erde, weiter NaH_2PO_4 und wenig Al-Sulfat. Bei 40° wird 48 h Luft durchgeleitet, wodurch eine Vergärung und Aufschließung des Materials stattfindet (71). Andere Verfahren benutzen hohe Drücke und hohe Temperaturen, außerdem noch gewisse chemische Stoffe zum Aufschluß. So wird z. B. die Torfmasse bei 100 at und über 300° mit NH_3 behandelt (72), während nach einer anderen Vorschrift gleichzeitig mit der Einwirkung von NH_3 eine Druckoxydation mit Sauerstoff stattfindet bei Temperaturen von 200–250° und Drucken von etwa 50 at. Es wurde nämlich festgestellt, daß nach den üblichen Verfahren bei der Einwirkung von NH_3 auf Torf die Anreicherung nur in geringem Maße stattfinden kann, da die Bindung des NH_3 in äquivalentem Verhältnis steht zu den geringen in den Rohstoffen

vorhandenen Säuren. Bei diesem Verfahren wird jedoch durch die Oxydation unter Druck erreicht, daß unter weiterer Bildung organischer Säuren in dem Rohmaterial eine entsprechende größere Menge von NH_3 gebunden werden kann (73). Dieses Verfahren wird noch erweitert, indem die Oxydation auch ohne Druck durchgeführt werden kann, und zwar mit Luft, sauerstoffhaltigen Gasen u. ä. Zweckmäßig ist es, die Einwirkung von NH_3 und die Oxydation gleichzeitig stattfinden zu lassen, wobei die Oxydation durch Katalysatoren unterstützt und die gesamte Reaktion selbst bei Temperaturen von 50–250° durchgeführt werden kann. So läßt sich durch Behandlung von vorgetrocknetem Torf innerhalb 6 h bei etwa 200° mit einem Gemisch aus 12% NH_3 und 88% Luft ein Stickstoffgehalt in organischer Bindung in dem Endprodukt erreichen von etwa 19% (74). Auch gleichzeitige Anwendung von CO_2 und NH_3 kann stattfinden (75). Da bei Einwirkung von NH_3 bei hohen Temperaturen und Drucken Stickstoff bis 20% an den Torf gebunden werden kann, dieser aber dann in schwer assimilierbarer Form vorhanden ist, so wurde vorgeschlagen, die Torfmasse zuerst mit Kalk bei Temperaturen von 50–300° zu behandeln und anschließend mit Ammonsalzen, die in organische NH_4 -Verbindungen übergeführt werden. Die so erhaltene Masse läßt sich in Staubform allein oder im Gemisch mit anderen Düngemitteln benutzen (76). Andere Aufschlüsse bestehen darin, daß der Torf zunächst in der Siedehitze bei 1–8 at mit Mineralsäuren behandelt wird. Die Säure wird abgetrennt und die Masse dann unter besonderen Bedingungen mit Alkalihydroxyden oder -carbonaten behandelt. Dann wird die Flüssigkeitsmasse durch Zerstäuben getrocknet und ist verwendungsfähig (77). Auch kann der Torf mit roher, verdünnter H_3PO_4 bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck behandelt werden. Die Masse wird alsdann mit NH_3 neutralisiert, getrocknet und weiter verwendet. Bei diesem Verfahren wird kein vollständiger Aufschluß bezweckt, da schon die teilweise Hydrolyse bereits genügt, die so behandelte Masse für die Bodenbakterien verarbeitungsfähig zu gestalten. Weitere Vorteile bestehen noch darin, daß durch den Säureaufschluß die Acidität des Düngegemisches auf die jeweilige Acidität des zu behandelnden Bodens eingestellt werden kann, daß weiter durch die Neutralisation mit NH_3 erhebliche Mengen von Stickstoff in den Dünger eingehen und daß das endgültige Produkt eine gute Streufähigkeit besitzt (78). Ein Düngemittel mit P- und N-Gehalt läßt sich aus Torf darstellen durch Beladung des Rohmaterials mit phosphorhaltigen Hochofen-Verbrennungsgasen, wodurch ein hoher P-Gehalt erreicht werden kann. Die Masse wird anschließend mit NH_3 bis zur Neutralisation behandelt (79). Auch kann der Torf mit nitrosen und phosphorhaltigen Gasen beladen werden, worauf Neutralisation mit konzentrierter K_2CO_3 -Lösung stattfindet (80). Beide Düngestoffe können dann in getrockneter Form verwendet werden. Wieder ein anderes Verfahren versucht, nur die Huminsäuren des Torfes zu genannten Zwecken nutzbar zu machen, indem diese zunächst isoliert, dann mit Alkalicarbonat oder -hydroxyd oder NH_3 behandelt und schließlich in Pulverform übergeführt werden (81). Schließlich ist noch vorgeschlagen worden, Schlamm- und Abwässer aus Bergwerksschächten über Torf rieseln zu lassen, so daß deren kolloide Substanzen und Schwebestoffe, die für den pflanzlichen Wuchs von Vorteil sind, in dem Torfgefüge absorbiert und so auf einfache Weise nutzbar gemacht werden. Das gesättigte Torfmaterial wird anschließend getrocknet (82).

Schrifttum.

- (1) Z. Ver. dtsch. Ing. 79, 400 [1935]. — (2) Brit. Pat. 206 889. — (3) Brit. Pat. 223 929 (Prior. Deutschl.). — (4) Brit. Pat. 267 154 (Prior. Deutschl.). — (5) Brit. Pat. 254 994.

Franz. Pat. 611477. Amer. Pat. 1584965. — (6) Dän. Pat. 48912. — (7) Holl. Pat. 6693 (Prior. Deutschl.). — (8) D. R. P. 389620. — (9) D. R. P. 407768. — (10) D. R. P. 459086 (Prior. Holl.). — (11) D. R. P. 339401. — (12) Ung. Pat. 89568. Holl. Pat. 18987. — (13) D. R. P. 249639. — (14) D. R. P. 513731 (Prior. Frankr.). — (15) D. R. P. 400251. — (16) Stahl u. Eisen 46, 631 [1925]. — (17) D. R. P. 435305. — (18) Brit. Pat. 208725 (Prior. Deutschl.). — (19) Petroleum 20, 1891 [1924]. — (20) Z. Ver. deutsch. Ing. 79, 400 [1935]. — (21) Brennstoff-Chem. 13, 401 [1932]. — (22) J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 10, Nr. 3, S. 24 [1933]. — (23) Chemie der festen Brennstoffe 3, 743 [1932]. — (24) ebenda S. 755. — (25) Poln. Pat. 11212. — (26) Papierfabrikant 23, 408 [1924]. — (27) Petroleum 20, 1891 [1924]. — (28) siehe: (27). — (29) siehe: (23). — (30) J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 6, 1118 [1929]. — (31) Chim. et Ind. 17, Sondernummer 269 [1927]. — (32) D. R. P. 412508. Chemiker-Ztg. 52, 7 [1928]. — (33) Franz. Pat. 766091. — (34) D. R. P. 538078. — (35) Gesundheitsing. 53, 185 [1930]. — (36) Papier-Ind. [russ.: Bumashnaja Promyshlennost] 4, 42 [1932]. — (37) Russ. Pat. 23932. — (38) Holl. Pat. 13771. — (39) Franz. Pat. 712856 (Prior. Deutschl.). — (40) Franz. Pat.

677479. — (41) Rev. univ. Soies et Soies artific. 6, 1807 [1931]. — (42) Russ. Pat. 23933. — (43) Amer. Pat. 1681155. — (44) Brit. Pat. 293578. — (45) Poln. Pat. 16973. — (46) Russ. Pat. 15251. — (47) Franz. Pat. 660185. — (48) Österr. Pat. 99926. — (49) D. R. P. 570777. — (50) Poln. Pat. 11147. — (51) D. R. P. 498891. — (52) Kunststoffe 18, 62 [1927]. — (53) Schweiz. Pat. 160453. — (54) Ung. Pat. 109352. — (55) D. R. P. 401866. — (56) D. R. P. 499640 (Prior. USSR.). — (57) Schwed. Pat. 64800. — (58) Amer. Pat. 1564965. — (59) Brit. Pat. 226522 (Prior. Deutschl.). — (60) Brit. Pat. 339076. — (61) Brit. Pat. 318649 (Prior. Deutschl.). Brit. Pat. 318649, 330275, 332235. — (62) Brit. Pat. 322029. — (63) Franz. Pat. 644440. Schweiz. Pat. 126185. — (64) D. R. P. 396380. — (65) Brit. Pat. 323784. — (66) D. R. P. 420593. — (67) D. R. P. 405799. — (68) D. R. P. 406364, 410878. — (69) D. R. P. 526885. — (70) D. R. P. 536461. — (71) Franz. Pat. 762752 (Prior. Belg.). — (72) D. R. P. 514510. — (73) D. R. P. 507320, 545924. — (74) D. R. P. 527313. — (75) D. R. P. 581558. — (76) D. R. P. 599801. — (77) D. R. P. 559145. — (78) D. R. P. 573036. — (79) D. R. P. 519992. — (80) D. R. P. 518792. — (81) Poln. Pat. 9246. — (82) D. R. P. 429479. [A. 49.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Röntgengesellschaft in Berlin.

26. Tagung in Berlin vom 28. bis 30. April 1935.

Glocker, Stuttgart: „Schnelle Elektronenstrahlen und ihre Bedeutung für die Strahlentherapie.“

Da jede physikalische und chemische Wirkung der Röntgenstrahlen auf den in der Materie sekundär ausgelösten Elektronen beruht, muß es einerlei sein, ob das auf die Zelle treffende Elektron einem Kathodenstrahlenbündel entstammt oder erst in dem Gewebe durch einfallende Röntgenstrahlung ausgelöst wird. Eindringungstiefen der Kathodenstrahlen von einigen Millimetern erreicht man allerdings erst mit Spannungen von etwa 2 Millionen Volt. Die ersten Versuche von *Brasch* und *Lange*¹⁾ ergaben Anzeichen dafür, daß die räumliche Verteilung der absorbierten Energie innerhalb der absorbierenden Schicht bei Kathodenstrahlen und bei Röntgenstrahlen in charakteristischer Weise verschieden sei. Die Wirkung der Kathodenstrahlen war in einer gewissen Eindringungstiefe stärker als in den darüberliegenden Schichten.

Von *Glocker*, *Kugler* und *Langendorf*²⁾ wurde mit einer magnetisch homogenisierten Kathodenstrahlung von 1,6 Millionen Volt die Abhängigkeit der Schädigung von Drosophila-embryonen von ihrer Tiefenlage innerhalb der von den Kathodenstrahlen durchsetzten Schicht aufgenommen. Die Eindringungstiefe dieser Strahlung beträgt in Wasser 7,5 mm. Das bestrahlte Phantom bestand aus aufeinandergelegten Platten von wechselndem Material, von denen jede in der Mitte eine Vertiefung trug (0,3 mm tief), in die jeweils 80–120 Eier hineingebracht wurden. Durch genaue Zentrierung wurde erreicht, daß die Eier in den verschiedenen Tiefenlagen sich genau im gleichen Teil des Strahlenbündels befanden. Reduziert man die Versuchsergebnisse auf eine Laufstrecke der Elektronen in Wasser und entnimmt aus der in den verschiedenen Tiefen beobachteten Schädigung die jeweils dort applizierte Dosis, so ergibt sich, daß 1–2 mm unterhalb der Oberfläche ein Maximum der Dosis auftritt, das bis zu dem 1½-fachen der an der Oberfläche wirksamen Dosis betragen kann. Nach dem Überschreiten dieses Maximums fällt die Dosis dann sehr schnell ab, so daß sie in 5 mm Tiefe 50% und in 7 mm Tiefe nur noch 8% der Oberflächendosis beträgt. Die Kathodenstrahlen hoher Spannungen erfüllen also automatisch die Grundforderung der Tiefentherapie, in der Tiefe mehr Energie abzugeben als an der Oberfläche. Zu weitgehender praktischer Anwendung reicht allerdings die Spannung von 1,6 Millionen Volt wegen der absolut geringen Eindringungstiefe der Elektronen noch lange nicht aus.

¹⁾ A. Brasch u. F. Lange, Z. Physik 70, 10 [1931]; A. Brasch, Strahlentherapie 44, 505 [1932].

²⁾ R. Glocker, G. A. Kugler u. H. Langendorf, Strahlentherapie 51, 129 [1934].

An anderer Stelle hat *Glocker*³⁾ das Auftreten dieses Maximums auf halb empirischem Wege als eine Folge des Überganges eines parallelen Strahlenbündels in ein völlig diffuses erklärt. Die Lage des Maximums in einem Viertel bis einem Drittel der Reichweite stimmt größenordnungsmäßig mit dem Ergebnis der Berechnung überein. —

Brüche, Berlin: „Die geometrische Elektronenoptik unter besonderer Berücksichtigung des Elektronenmikroskopes.“

Die Zweckmäßigkeit des Elektronenmikroskopes ergibt sich daraus, daß die *de Broglie*-Wellenlängen⁴⁾ langsamer Elektronen soviel kleiner als die Wellenlängen des sichtbaren Lichtes sind, daß bei einem zur Vergrößerung führenden Strahlengang das Auflösungsvermögen etwa um 3 Zehnerpotenzen gegenüber dem des gewöhnlichen Lichtmikroskopes gesteigert werden kann. Der Bau eines Elektronenmikroskopes stützt sich auf die Möglichkeit, Elektronenstrahlen durch elektrostatische oder elektromagnetische Steuerung ähnlich verlaufen zu lassen, wie Lichtstrahlen in vergrößernden Vorrichtungen verlaufen. In Falle elektrostatischer Steuerung ergibt sich hierbei ein den optischen Formeln analoges Formelsystem („Elektronenlinse“). Praktisch ist allerdings das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskopes noch nicht übertroffen, ja mit den meisten Anordnungen noch nicht erreicht. Trotzdem hat das Verfahren schon praktische Bedeutung, da es neue Objekte der Beobachtung erschließt, z. B. die lokale Verteilung der Photoelektronenemission auf einer Metallfläche⁵⁾, aus der auf die Struktur der Metalloberfläche geschlossen werden kann. Bei dieser Beobachtungsmethode treten auch durch hochgradige Erwärmung des Objektes keine grundsätzlichen Schwierigkeiten auf, so daß dadurch hervorgerufene Veränderungen sehr genau festgestellt werden können.

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

Südwestdeutsche Bezirksgruppe.

Darmstadt, 15. Mai 1935.

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. W. Brecht.

Dr. Th. Höpner, Aschaffenburg: „Totalhydrolyse von Zellstoffen.“

Vortr. erörtert die Frage, ob die Totalhydrolyse für die Betriebskontrolle in der Zellstoffindustrie geeignet ist. Hierfür ist die Festlegung eines vereinfachten Analysenganges erforderlich. Das Flußsäureverfahren nach *Fredenhagen* hat bis jetzt nicht zu brauchbaren Ergebnissen geführt. Das Schwefelsäureverfahren liefert ein sehr verdünntes Hydrolysat, das mit Bariumcarbonat von der Schwefelsäure befreit werden

³⁾ R. Glocker, Physik. Z. 35, 774 [1934].

⁴⁾ Man erhält die einem bewegten Elektron entsprechende Wellenlänge in Zentimeter, indem man die Zahl 7,28 durch die Geschwindigkeit des Elektrons in cmsec⁻¹ dividiert.

⁵⁾ Vgl. z. B. E. Brüche u. W. Knecht, diese Ztschr. 47, 703 [1934].