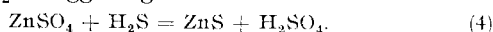


Deutung. Das so gebildete ZnSO_4 wird aber sofort von dem anwesenden H_2S weggefangen nach



Dieser Vorgang wiederholt sich mehrmals, bis alle $3\text{H}_2\text{S}$ verschwunden sind. Somit werden dann tatsächlich auf 1ZnSO_4 4H_2 gebildet, wie es auch das Experiment in allen Fällen ergibt. Das so gebildete ZnS ist aber nun nicht der sehr empfindliche Würtzit, sondern frisch gefälltes Zinksulfid bzw. Blende, die, wie unsere Versuche zeigen, um eine Größenordnung weniger empfindlich ist. Wäre die Blende ganz unempfindlich, so ließe sich durch eine erschöpfende Belichtung, die zum Verbrauch allen Würtzits führt, die Richtigkeit der Hypothese einfach dadurch prüfen, daß am Schluß auf 1 angewendetes Mol Würtzit 1H_2 gebildet werden müßte und sich 3 Mol ZnS im Rückstand als Blende wiederfinden müßten. Da nun aber das frisch gefällte Sulfid seinerseits besonders in ZnSO_4 etwas lichtempfindlich ist, wird dieser Wert, wie die Versuche 4 und 5 zeigen, überschritten. Der Nachweis der Blende auf röntgenographischem Wege, der unsere Anschauung stützen würde, ist gleichfalls nicht möglich, da wohl eine kleine Menge Würtzit in viel Blende nachweisbar ist, nicht aber umgekehrt. Eine Abschätzung der Mengenverhältnisse, die nach unserer Hypothese vorliegen, zeigt, daß ein negativer Ausfall des röntgenographischen Nachweises unsere Hypothese nicht widerlegt. Eine Untersuchung unserer Präparate, für die wir Herrn Prof. Hertel, Bonn, zu großem Dank verpflichtet sind, ließ demgemäß keine Blende in den belichteten Präparaten erkennen. Nun erhält man zwar bei der Belichtung von Würtzit in Gegenwart von Cd -Salzen eine Fällung von CdS , die natürlich nach unserer Hypothese durch ein Herausfangen von H_2S zu deuten ist. Wir möchten diese Reaktion aber nicht als zwingenden Beweis ansehen,

da es ja nicht undenkbar ist, daß sie auch durch eine direkte Umsetzung unter dem Einfluß des Lichts zustande gekommen sein könnte.

Die Schwärzung kommt dann durch einen unvollständigen Verlauf von Gleichung 2 zustande, und das fordert das Auftreten der gleichen Menge Schwefel wie Zink, wie es die Versuche zeigen. Die Aufhellung in inerte Atmosphäre wird durch die schon geschilderte Lösung von Zink in Wasser bewirkt. In Sauerstoffatmosphäre kommen noch Oxydationsreaktionen des Zinks und des Schwefels hinzu, die einen vergrößerten Umsatz zur Folge haben unter abschließlicher Bildung von Zinksulfat.

Damit können wir in großen Zügen die Vorgänge bei der Photolyse des Zinksulfids beschreiben. Wir möchten keineswegs unsere Arbeitshypothese mit dem Anspruch auf eine endgültige Klärung des Vorganges wiedergeben, zumal ja auch das verschiedene Verhalten von Blende und Würtzit durch sie nicht wiedergegeben wird. Wir glauben aber denjenigen Teil des Problems, der dem Chemiker und seinen Methoden zugänglich ist, durch die quantitative Untersuchung der Reaktion einigermaßen erhellt zu haben. Das letzte Wort in dieser Angelegenheit zu sprechen, wird aber wohl dem Physiker vorbehalten bleiben müssen.

Wir möchten an dieser Stelle nicht versäumen, allen denen, die unsere Untersuchung förderten, unseren wärmsten Dank auszusprechen: Herrn Direktor Dr. Kühne, Leverkusen, der die Anregung dazu gab und uns einige technische Lithoponeproben zur Verfügung stellte, sowie Herrn Prof. R. Schwarz, der sie durch sein ständiges lebhaftes Interesse förderte, endlich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die uns durch Gewährung von Mitteln unterstützte.

[A. 102.]

Nebelbildung durch Intaktverschwelen organischer Stoffe.

Von Dr. H. STOLTZENBERG,

Chem. Fabrik Dr. H. Stoltzenberg, Hamburg.

(Eingeg. 6. Juni 1936.)

Unter „Intaktverschwelen“ versteht man das Vergasen oder Verdampfen von Stoffen aus einem Gemisch, in dem sich die Heizquelle in unmittelbarer Berührung mit dem zu verdampfenden Stoff befindet. Meist werden die Stoffe in Form feinsten Pulver gemischt, in mehr oder weniger gepreßte Form gebracht und entzündet. Hierbei verbrennen die leicht oxydierbaren Stoffe mit einem Oxydationsmittel zuerst und verjagen die in ihrer Nähe lagernden schwerer oxydierbaren Teilchen der zu verschwelenden Stoffe durch die aus ihnen bei der Verbrennung entstehenden heißen Gase.

Versuche von britischen und amerikanischen Erfindern sind in dem Aufsatz von Arthur B. Ray „Production of coloured smoke signals“¹⁾ beschrieben.

Die Versuche des Verfassers zur Verbesserung der bestehenden Methoden zielten auf größere Schonung der zu vergasenden Stoffe, Vergrößerung des Volumens der entstehenden Nebelwolke und Abdämpfen der Verbrennungsgefahr, sowie Aufstellung einer Theorie des Verschwelungsvorgangs. Diese Untersuchungen ermöglichten die Ausbildung von Einheitsgeräten für die Erzeugung der Nebel sowie vereinfachte Handhabung.

Geprüft wurden zunächst die verschiedenen Oxydationsmittel (Oxydatoren), die den sauerstoffabgebenden Teil des Heizbettes bilden können. Als geeignet hierfür erwiesen sich in erster Linie Kaliumchlorat, Kaliumbichromat und Mangansuperoxyd. Es wurden auch andere Oxydationsmittel geprüft, wie z. B. Kaliumperchlorat, das sich

aber i. allg. als etwas zu träge erwies, und Kaliumpermanganat, das andererseits zu labil war und in manchen Fällen bereits beim Aufbewahren im Kontakt mit oxydablen Körpern reduziert wurde.

Als verbrennbare Stoffe (Oxydanden) kommen in Frage Metallpulver, Stärke- und Zuckerarten, Holzschliffpulver (evtl. geröstet), Harze und Wachse. Für die Praxis genügen meist Milchkucker und Kolophonium.

Die Mischung von Oxydator und Oxydand ergibt das Schwelbett, dem nunmehr zum Zwecke der Auflockerung, d. h. um den Gasen einen freien Abzug zu gewähren und die Verbrennungstemperatur herabzusetzen, inerte, lockere Pulver, wie Kieselgur, Bimspulver usw. zugemischt werden. (Distanzierungsmittel.)

Wird diesem Heizbett der zu vergasende Stoff (Farbstoff, Reizstoffe usw.) zugesetzt, so wird er zwar bisweilen in brauchbarer Weise verdampft. Aber es kommt häufig vor, daß er am glimmenden Rand entzündet wird. Deshalb benötigen die Sätze noch des Dämpfungsmittels. Hierfür erwiesen sich als geeignet Ammoniumoxalat, Oxalsäure, Harnstoff, Harnstoffoxalat und Ammoniumcarbonat, also Stoffe, die durch Hitze leicht zersetzt werden und dabei Kohlendioxyd, Stickstoff und Wasserdampf in großer Menge ausstoßen. Erst mit Hilfe dieser inerten Gasströme können empfindliche Stoffe aus dem Schwelbett herausgeblasen werden, ohne Schaden zu leiden. Durch die Erhöhung der Gasmenge wird das Volumen des heiß auszublasenden Stoffes vergrößert und ein völliges Herausblasen gewährleistet.

¹⁾ Ind. Engng. Chem. 18, 10 [1926]; s. auch Franz. Pat. 551708.

Diese Volumenvergrößerung des Nebels wird noch verstärkt, wenn dem Schwelsatz leicht sublimierende Salze, in erster Linie Chlorammonium, zugesetzt werden. Letzteres Salz wirkt stark flammendämpfend. Besonders bei Farbstoffen wird die Größe der bunten Nebelwolke durch diesen Zusatz wesentlich erhöht (Augmentator).

Die erforderliche Mengenverteilung von Oxydator, Oxydand, Distanzierungsmittel, Dämpfungsmittel und Augmentator ist für jeden zu verschwelenden Körper verschieden und ist wesentlich für die zu erzielenden Wirkungen. Da es ein Spiel mit 6 Varianten ist, führen oft nur viele Versuche zum Ziel.

Verschwelt können alle Körper werden, die ohne Zersetzung verdampfbar oder sublimierbar sind.

Als Beispiel sei die Vernebelung von Naphthalin angeführt:

Oxydator	10 g	KClO ₃ .
Oxydand.....	1,5 g	Milchzucker.
Distanzierungsmittel ..	8 g	Kieselgur.
Dämpfungsmittel	10 g	Oxalsäure.
Nebelstoff	6 g	Naphthalin.

Praktisch durchgeführt wurde die Verschwelung bei:
aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Vaseline und Paraffin,
Halogenkohlenwasserstoffen der aliphatischen und aromatischen Reihe, z. B. Hexachloräthan und Paradichlorbenzol,
Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Phenolen, z. B. Trioxy-methylen, Glycerin, Phenol, Campher,
Nitroverbindungen, z. B. Paranitranilin, Pikrinsäure,
Aminoverbindungen und organischen Basen, z. B. Anilin, Dimethylanilin, Nicotin, Paraoxychinolin, Indigo,
Carbonsäuren, z. B. Benzoesäure, Phthalsäure.

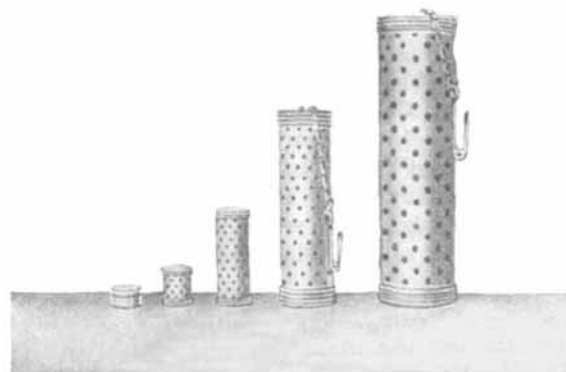
Praktische Verwendung haben in erster Linie Paraffine und Wachse gefunden, die als Frostschutzmittel empfohlen werden, weiterhin Farbstoffe zur Herstellung von Tagesfeuerwerk und optischen Signalen, während die Nebel von Nicotin, Paradichlorbenzol, Naphthalin usw. für die Schädlingsbekämpfung benutzt werden.

Dem Wissenschaftler gibt dies Verfahren die Möglichkeit, eine Reihe von Stoffen im Aerosolzustande zu untersuchen.

Für den Experimentalunterricht gibt die Verschwelung von Nebelstoffen, Farbstoffen, Duftstoffen und Reizstoffen

eine wirksame und anschauliche Demonstrationsmöglichkeit.

Die Laborierung der zu verschwelenden Pulver, der sog. „Schwelsätze“, geschieht in schlanken Kerzen, die perforiert sind und deren größter Durchmesser erfahrungsgemäß bei etwa 8 cm liegen darf, weil bei höherem Durch-



messer ein Teil der Stoffe zersetzt wird und dadurch vor allem bei den Farbkernen die Schönheit des Farbnabls leidet. Die Länge der Kerzen kann beliebig gewählt werden, in praxi geht sie bis zu 2 m. Zur Vergrößerung der Nebelleistung können die Kerzen bündelförmig angeordnet sein. Die Zündung erfolgt durch eine Streichfläche am oberen Ende der Kerze. Die Abbildungen zeigen die 5 im Handel befindlichen Kerzengrößen und eine Kerze Größe V in Tätigkeit.
[A. 131.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Die quantitative Bestimmung des Kaliums mit Hexanitrodiphenylamin (Dipikrylamin).

Von Dr. A. WINKEL und Dipl.-Ing. H. MAAS.

(Eingeg. 25. September 1936.)

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Die quantitative Bestimmung des Kaliums nach den bisher üblichen Verfahren ist noch nicht in jeder Beziehung befriedigend. Die Perchloratmethode liefert zwar gute Ergebnisse, ist aber sehr langwierig und zeitraubend¹⁾. Für Schnellbestimmungen sind schon eher die Methoden brauchbar, die auf der Fällung als Hexanitrokobaltat beruhen, insbes. muß hier die gasvolumetrische Bestimmung von Jander und Faber²⁾ hervorgehoben werden, bei welcher der als Doppelsalz Na₃K₃[Co(NO₂)₆]₂ aus konz. Kochsalzlösung ausgefällte Niederschlag mit Ferrosulfat und Salzsäure umgesetzt und das sich bildende Stickoxydul volumetrisch gemessen wird. Die Brauchbarkeit der Me-

thode ist aber dadurch beeinträchtigt, daß einerseits das Fällungsmittel nicht sehr haltbar ist, und andererseits die Zusammensetzung des Niederschlages von der Konzentration des in Lösung vorhandenen Natriumsalzes abhängt. Nur unter den von Jander und Faber angegebenen Bedingungen dürften definiert zusammengesetzte Niederschläge zu erhalten sein³⁾.

Die Untersuchung schwerlöslicher Kaliumsalze organischer Säuren ergab nun, daß nur wenige für quantitative Bestimmungen geeignet sind, weil die Niederschläge noch zu löslich sind, oder weil andere Alkalien oder Erdalkalien mitgerissen und ausgefällt werden, und infolgedessen keine exakte Trennung erreicht werden kann.

¹⁾ Vgl. jedoch hierzu die abgeänderte Methode von D'Ans und Kanakowsky, diese Ztschr. **47**, 583 [1934].

²⁾ Jander u. Faber, Z. anorg. allg. Chem. **173**, 225 [1928], 181, 189 [1929].

³⁾ F. Alten, H. Weiland u. B. Kurmies, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **32**, 171 [1932].