

der eigentümlichen Quellformen in anderer Weise erklärt; eine endgültige Entscheidung hierüber steht noch aus.

In dem uns hier interessierenden Zusammenhang ist jedenfalls die Tatsache wichtig, daß die Bildung der die Filtration hemmenden scheibchenförmigen Gebilde durch einen stärkeren oxydativen Abbau unterbunden werden kann.

Der oxydative Abbau, der bei der in irgendeiner Weise geführten Vorreife eintritt, ist also nicht nur ein notwendiges Übel, um die Viscosität der Viscose in technisch tragbare Grenzen herabzudrücken, sondern er dient auch dazu, das Material für den Prozeß der Sulfidierung zu präparieren und — besonders in der Ausführungsform der oxydativen Alkalisierung — es zu vergleichmäßigen.

Bei den kurz besprochenen Anwendungsgebieten der Oxydation, nämlich der Kunstfaserzellstoffbleiche und der Vorreife im Viscoseprozeß, ist der Abbau ein unentbehrlicher Faktor. Berechtigt sind dagegen jene Einwände, die erhoben werden gegen einen oxydativen Abbau an Materialien, deren Fasereigenschaften unmittelbar zur Auswirkung kommen sollen. Aus den Arbeiten von *Staudinger* sind die Zusammenhänge zwischen Polymerisationsgrad und Festigkeit der Cellulose bekannt. Sowohl bei Papierzellstoffen als auch bei anderen natürlichen und künstlichen Cellulosefasern sind oberhalb des Polymerisationsgrades von etwa 600 die Fasereigenschaften vom Polymerisationsgrad weitgehend unabhängig. Unterhalb

dieser Grenze jedoch macht sich jede Senkung des Polymerisationsgrades durch Absinken der Festigkeit bemerkbar. Während aber native Fasern schon bei Polymerisationsgraden zwischen 150 und 200 den Nullwert der Festigkeit erreichen und zu Staub zerfallen, ist dies bei Fasern aus regenerierter Cellulose erst unterhalb 100 der Fall, und bei 200 können noch recht gute textile Eigenschaften vorliegen infolge des ganz andersartigen Aufbaues der künstlichen Fasern. Auch diese sind jedoch der Gefahr einer Bleichschädigung ausgesetzt. Um zu vermeiden, daß z. B. Zellwolle durch doppelte Bleiche — einmal beim Produzenten, das andere Mal beim textilen Verarbeiter — geschädigt wird, wurde daher das Bleichen von Zellwolle in der Flocke weitgehend eingeschränkt.

Wir kommen zu dem Schluß, daß fast im gesamten Kunstfaserfabrikationsgang, abgesehen vom Endprodukt selbst, dem oxydativen Abbau eine große Bedeutung als Hilfsmittel für günstige und glatte Verarbeitbarkeit zukommt; daß er dagegen nach Möglichkeit zu vermeiden ist bei Materialien, die auf Festigkeit beansprucht werden, also bei Papieren und sämtlichen Textilien. Der Weg weiterer Arbeit muß in klarer Erkenntnis dieser unterschiedlichen Erfordernisse beschränkt werden, weil ein unsachgemäß angewandter oxydativer Abbau zu erheblichen Schädigungen und damit zu Verlusten an wertvollem Material führen kann, während er, an der richtigen Stelle angesetzt, Zeit-, Maschinen- und Materialersparnisse bedeutet.

Eingeg. 25. Februar 1941. [A 26.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Gasvolumetrische Bestimmung von Chlor und Kohlendioxyd unter Verwendung von Zinkamalgame

Von Dr. HANS HOHN. Aus der Forschungsabteilung der Duisburger Kupferhütte

Die Bestimmung kleiner Mengen Kohlendioxyd in Chlorgas muß in der Technik häufig durchgeführt werden; sie ist durch die Schwierigkeit gekennzeichnet, ein selektives und bequem zu handhabendes Absorptionsmittel für Chlor zu finden. Die meisten Absorptionsmittel nehmen zugleich mit dem Chlor ganz oder teilweise auch das Kohlendioxyd mit auf.

Man muß also nach beendeter Absorption entweder das aufgenommene Chlor, z. B. titrimetrisch nach *Treadwell* u. *Christie*¹⁾, oder die aufgenommene Kohlensäure, z. B. gravimetrisch nach *Hasenclever* u. *Sieber*²⁾, für sich bestimmen und das andere Gas aus der Differenz berechnen. Wie alle Bestimmungen, bei welchen gasvolumetrische mit anderen chemischen Analysen verknüpft sind, haben auch diese Methoden zumindest den Nachteil, daß sie die Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand erfordern und außerdem verhältnismäßig langwierig sind. Rein gasvolumetrische Bestimmungen sind zwar von *Nourisson*³⁾, der das Chlor mit Zinnchloridlösung absorbiert, oder von *Schlötter*⁴⁾, der hierfür Hydrazinsulfatlösungen verwendet, angegeben worden, doch eignen sich diese Arbeitsvorschriften für eine genaue Bestimmung kleiner CO_2 -Mengen neben viel Chlor und wenig Restgas, also für das in erster Linie interessierende Elektrolytchlor, in keiner Weise. Das einzige bisher bekanntgewordene selektive Absorptionsmittel für Chlor scheint Quecksilber zu sein, das erstmalig *Ferschland*⁵⁾ und kurz darauf *Philosophoff*⁶⁾ angewendet hat. Doch werden dabei die Büretten so verschmiert, daß sie zunächst gar nicht abgelesen werden können; außerdem bringt ihre Säuberung viel Arbeit und große Quecksilberverluste.

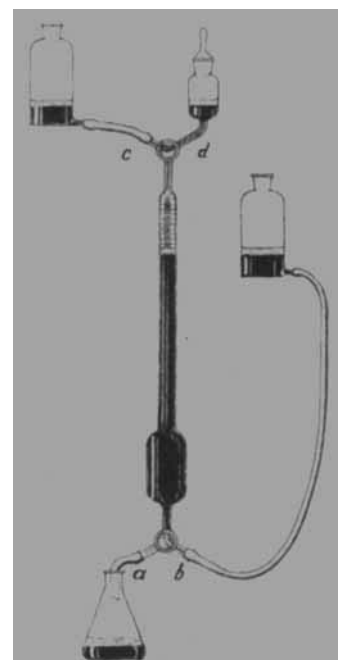
Alle diese Schwierigkeiten werden vermieden, wenn man für die Absorption des Chlors verdünntes feuchtes Zinkamalgame verwendet. Dabei bildet sich lediglich ein wenig konzentrierte Chlorzinklösung, und es treten keinerlei Verstopfungen oder Quecksilberverluste auf. Das verdünnte Zinkamalgame ist einfach und billig herzustellen und dürfte darum durch seine dem Quecksilber gleichende Fließfähigkeit und durch seine chemische Stabilität allen anderen Amalgamen überlegen sein; an sich könnte die Absorption auch etwa mit Cadmiumamalgame durchgeführt werden, nicht aber mit dem in vielen Chlorfabriken zur Verfügung stehenden Natriumamalgame, da dieses sowohl Kohlendioxyd mitabsorbieren als auch durch Wasserstoffentwicklung den Restgasgehalt verfälschen würde.

Am einfachsten läßt sich Zinkamalgame durch Auflösen von Zink in $\sim 80^\circ$ heißem Quecksilber herstellen. Es soll nicht mehr als zwei Gewichtsprozent Zink enthalten, da konzentriertere Amalgame bei Zimmertemperatur bereits breiige Konsistenz besitzen. Das Amalgam würde beim Stehen an der Luft sehr rasch verschlacken, wenn es bei der Herstellung, Verwendung und Aufbewahrung nicht mit ganz verdünnten Säuren überschichtet würde; man überdeckt deshalb mit $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{100}$ -Salz- oder Schwefelsäure, welche die Schlackenbildung vollständig verhindert, ohne das Amalgam anzugreifen. Ist das Amalgam verbraucht, so kann es durch Auflösen von neuem Zink wieder regeneriert werden. Mit einem Ansatz von 350 cm^3 können weit mehr als hundert Bestimmungen durchgeführt werden.

Die Absorption des Chlors durch Zinkamalgame geht nur dann rasch und glatt vor sich, wenn eine kleine Menge Wasser zugegen ist; es sollen jedoch nicht mehr als 1—2 cm^3 verwendet werden, da Kohlendioxyd nur in ganz konzentrierten Chlorzinklösungen völlig unlöslich ist. Bei der Reaktion zwischen Zinkamalgame und Chlor wird Wärme frei.

Die Analyse kann in bekannter Weise mit *Bunte*-Büretten oder *Hempelschen* Kugelpipetten durchgeführt werden. Da jedoch das Schütteln der Absorptionsgefäße infolge der Schwere des Zinkamalgams unhandlich und mit Bruchgefahr verknüpft ist, empfiehlt sich folgende Arbeitsweise:

Die in der Abbildung dargestellte Bürette, die z. B. einen Inhalt von 300 cm^3 haben



¹⁾ Diese Ztschr. 18, 933 [1905].

²⁾ Chemiker-Ztg. 19, 1963 [1895].

³⁾ Ebenda 28, 107 [1904].

⁴⁾ Diese Ztschr. 17, 301 [1904].

⁵⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 13, 114 [1906].

⁶⁾ Chemiker-Ztg. 31, 959 [1907].

kann, wird bei a mit dem zu analysierenden Gas gefüllt, wobei die Luft durch d verdrängt wird. Beide Hähne werden geschlossen und der untere Hahn so gestellt, daß etwas Amalgam aus dem Niveaugefäß durch a in ein untergestelltes Kölbchen austritt und das Gas aus Hahnbohrung und Schlauch verdrängt; das gleiche wird mit dem oberen Bürettenhahn durchgeführt, wobei etwas Amalgam in das Fülltrichterchen gelangt. In dieses Trichterchen wird nun etwas Wasser gegeben und durch vorsichtiges Öffnen von b und d 1—2 cm³ mit dem Amalgam zusammen in die Bürette gesaugt. Nun wird c geöffnet und bei schwachem Unterdruck das Zinkamalgam in dünnem Strahl in die Bürette fließen gelassen, wobei das Chlor mit großer Geschwindigkeit absorbiert wird, ohne daß ein Schütteln der Bürette nötig wäre. Man überzeugt sich von der Konstanz des Meniskusstandes, saugt dann aus dem Trichterchen etwa 10 cm³ 50%ige KOH ein, wodurch die Kohlensäure augenblicklich absorbiert wird, und liest sofort das Restgas ab. An der Berührungsstelle zwischen Chlorzinklösung und Kalilauge fällt ein Ring von Zinkhydroxyd aus, der jedoch die Ablesung und auch später die Reinigung der Bürette in keiner Weise beeinträchtigt. Zur Reinigung gibt man etwas konz. Salzsäure in den Trichter, saugt diese mit dem abfließenden Amalgam in die Bürette und spült schließlich mit Wasser nach. Für technische Analysen braucht die Bürette nicht getrocknet zu werden.

Bei dieser Bestimmung könnten dadurch Fehler entstehen, daß die zur Kohlendioxydabsorption verwendete Kalilauge spurenweise am Amalgam haften bleibt und bei der nächsten Analyse das Kohlendioxyd schon bei der Chlorabsorption mitabsorbiert. Dagegen schützt einerseits die zur Bürettenreinigung verwendete Salzsäure, andererseits aber auch die vorerwähnte Säureüberdeckung des Amalgams in den Niveaugefäßen; es ist zweckmäßig, diese Überdeckungssäure mit einigen Tropfen Methylorange zu versetzen und sie im Falle eines

Farbumschlages zu erneuern. Wie bei allen Bestimmungen mit *Bunte-Büretten* können auch hier Analysefehler durch nicht ganz dichte Hähne entstehen, da sich bei unsachgemäßem Arbeiten in der Bürette oft sehr starke Unterdrucke ausbilden. Es empfiehlt sich darum, immer auf einen möglichst kleinen Unterdruck zu achten und zur Hahnschmierung chloriertes Paraffin zu verwenden, das durch Einleiten von trockenem Chlorgas in eine Paraffinschmelze, Absetzen, Evakuieren und Erstarrenlassen hergestellt wird.

Korrekturen für Temperatur und Wasserdampfension sind bei technischen Analysen nicht erforderlich. Das zu analysierende Gas ist wohl stets mit Wasserdampf gesättigt; im Verlauf der Analyse erniedrigt sich diese Wasserdampfspannung auf die Tension der verwendeten konzentrierten Lösungen, also bei den angewendeten Temperaturen um 6—8 mm. Dadurch würden, wenn die Ablesegenauigkeit groß genug wäre, die Kohlendioxyd- und Restgaszahlen um etwa 1% ihres numerischen Wertes zu niedrig bestimmt werden. Nach Beendigung der exothermen Chlorabsorption ist die Temperatur in der Bürette jedoch meist um 2—3° höher als bei der Bürettenfüllung, so daß dieser ohnehin unwesentliche Fehler sogar noch ziemlich genau ausgeglichen wird.

Mit Hilfe dieser Methode konnten Kohlendioxydgehalte bis herab zu 0,1% genau und völlig reproduzierbar bestimmt werden; bei geringem Arbeitsaufwand dürfte die Genauigkeit der Analyse allen anderen Methoden überlegen sein.

Für experimentelle Mitarbeit und für die Durchführung der Analysen sei Herrn *Adolf Ribbert* auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

Eingeg. 26. April 1941. [A 28.]

ZUSCHRIFTEN

Ergänzung zum Aufsatz:

Synthesen mit Diazomethan¹⁾

Es besteht Anlaß, darauf hinzuweisen daß nicht nur der Nitrosomethylharnstoff, sondern auch das Nitrosomethylurethan, das meistens als harmlos und lagerbeständig angesehen wird, zuweilen spontane Zersetzungen erleidet. Herr Professor

¹⁾ Diese Ztschr. 54, 99, 124 [1941].

C. Weygand, Leipzig, teilte mir freundlichst mit, daß in seinem Institut vor einiger Zeit eine Flasche mit 40 g Nitrosomethylurethan nach mehrjährigem Stehen explosiv zertrümmert wurde²⁾. Es empfiehlt sich also, Nitrosoalkylaminoverbindungen stets bei Temperaturen unterhalb 20° im Dunkeln und in möglichst alkalifreien Flaschen aufzubewahren.

Weitere Ergänzungen zum Aufsatz „Synthesen mit Diazomethan“ bleiben einem späteren Nachtrag vorbehalten.

B. Eistert.

²⁾ Vgl. *C. Weygand*: Organ.-chemische Experimentierkunst, Leipzig 1938, S. 9.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutscher Beton-Verein e. V.

44. Hauptversammlung am 8. und 9. April 1941. in München.

Prof. *O. Graf*, Dir. des Inst. f. d. Materialprüfungen des Bauwesens, Stuttgart: *Gütesteigerung des Betons seit 1918*.

Vortr. beschreibt zunächst die erfolgreichen Bemühungen, die Eigenschaften der Zemente zu verbessern. Von ungefähr 400 kg/cm² Druckfestigkeit der Prüfmörtel ist diese im Jahre 1934 auf 500, 1938 auf 520 kg/cm² gesteigert worden. Für Eisenportlandzement und Hochofenzement ist die Steigerung teilweise noch höher. Außerdem wurden Sonderzemente geschaffen für bestimmte, ganz besonders hochwertige Bauten, bei welchen man mit 700 kg/cm² Betonfestigkeit rechnen kann.

Die Prüfungsweise wurde verbessert durch Einführung der Biegeprismenprüfung DIN 1165 und 1166. Diese Einführung der Biegefestigkeitsprüfung kann als technischer Fortschritt betrachtet werden.

Ein Einfluß des Zementes auf die Aggressivbeständigkeit des Betons ist zweifellos vorhanden, wird aber oft überschätzt. Auch die Einführung der Abbinde temperatur-Prüfung bedeutet einen Fortschritt, da die Abbinde temperatur für viele Großbauten von Vorteil ist.

Für Traßzement wurden neue Normen eingeführt, ebenso wurden Vor-Normen für Mischbinder festgesetzt, welche für untergeordnete Bauzwecke zweifellos in Zukunft Bedeutung haben werden. Die Prüfung des hydraulischen Kalkes, wie sie zurzeit üblich ist, ist unsachgemäß und bedarf einer Erneuerung. Die Prüfung muß sich nach der Art der Bindemittel richten.

Wichtige Fortschritte hat die Klärung des Einflusses des Wasserzement-Faktors auf die Festigkeit und Wasserdichtigkeit gemacht, ebenso die Frage der Kornzusammensetzung.

Als neue Transportart wurde in den letzten Jahren der Pumpbeton eingeführt, aber auch die Förderung mit dem Transportband

ist nach wie vor von Wichtigkeit, wenn der Beton so zusammengesetzt ist, daß er sich nicht entmischt.

Die Verdichtung des Betons hat erhebliche Fortschritte gemacht, ihre Bedeutung wurde erkannt.

Der Notwendigkeit der Verbreitung von Baustoffkenntnissen wurde dadurch Rechnung getragen, daß Lehrgänge eingerichtet und entsprechender Unterricht eingeführt wurden, der nicht wie bisher noch vielfach im Nebenfach betrieben werden darf.

Zusammenfassend kann man sagen, daß Beton im Laufe der Zeit ein Baustoff geworden ist, dessen Eigenschaften vollkommen beherrscht werden. Von den vielen Bauschäden, die in der Praxis angetroffen werden, sind die meisten durch unsachgemäße Anwendung entstanden.

Deutsche Gesellschaft für Kreislaufforschung.

14. Jahrestagung am 17. u. 18. April 1941 in Bad Nauheim.

H. Rein, Göttingen: *Kreislauf und Stoffwechsel*.

Ausgehend von der Tatsache, daß im Verlauf der Entwicklungsreihe der Tiere der Blutkreislaufapparat mit fortschreitender Differenzierung aus den Bedürfnissen des Stoffwechsels der Zellen und Gewebe entstand, wird dargelegt, daß Blut und Kreislauf das wichtigste Stoffwechselorgan des Organismus darstellen. Mit seinem Ausfall kommt aller Stoffwechsel und damit das Zellleben zum Erliegen. Engste funktionelle Beziehungen nach beiden Richtungen sind daher eine Selbstverständlichkeit. Niemals aber ist unter physiologischen Bedingungen der Stoffwechsel passiv vom Kreislauf bestimmt worden, sondern in der Regel bestimmt der Stoffwechsel das Kreislaufgeschehen. Die vom Stoffwechsel beherrschten Kreislaufgrößen sind:

1. das Herz-Minutenvolumen,
2. die Blutverteilung im Körper,
3. die zirkulierende Blutmenge.

Zunächst wird die Auswirkung des sog. „Ruhestoffwechsels“ auf den Kreislauf, die bisher viel zu wenig bekannt ist, besprochen.