

stoffverbindung gibt. Bisher ist es noch nicht gelungen, die Verbindung darzustellen, indessen erhielt R. W. Lawson Anzeichen für ihre Bildung, als er die Ionisationskurve (Bragg'sche Kurve) für Polonium in Wasserstoff bestimmte. Es ergaben sich dabei abnormale und verhältnismäßig rasche Anstiege des Ionisationsstromes. Durch die Anwesenheit von Poloniumatomen, die durch Rückstoßatome des RaG aus ihrer Schicht herausgerissen wurden, können diese Abnormitäten ebensowenig erklärt werden, wie durch größere Flüchtigkeit des Poloniums in einer Wasserstoffatmosphäre gegenüber der in Luft. Am plausibelsten ist es, anzunehmen, daß eine Verbindung von Polonium mit Wasserstoff gebildet wird, die durch den in der Luft infolge der starken  $\alpha$ -Strahlung ionisierten Sauerstoff leicht zersetzt wird und bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismäßig hohen Dampfdruck besitzt.

Die Uranradium-Reihe sieht danach zurzeit so aus:

	Halbwertszeit	Strahlung	Reichweite d. $\alpha$ -Strahlen cm in Luft
U I (Uran . . . . .)	$5 \times 10^9$ Jahre	$\alpha$	2,5
↓ U X <sub>1</sub> . . . . .	24,6 Tage	$\beta + \gamma$	—
↓ U X <sub>2</sub> . . . . .	1,7 Minuten	$\beta$	—
↓ U II . . . . .	$2 \times 10^8$ Jahre (?)	$\alpha$	2,9
↓ U Y . . . . .	25,5 Stunden	$\beta$	—
↓ Ionium . . . . .	$1,45 \times 10^5$ Jahre	$\alpha$	2,95
↓ Radium . . . . .	1690 Jahre	$\alpha + \beta$	3,3
↓ Ra-Emanation . . .	3,85 Tage	$\alpha$	4,16
↓ Radium A . . . . .	3 Minuten	$\alpha$	4,74
↓ Radium B . . . . .	26,8 Minuten	$\beta + \gamma$	—
↓ Radium C <sub>1</sub> . . . . .	19,5 Minuten	$\alpha + \beta + \gamma$	6,94
↓ Radium C <sub>2</sub> . . . . .	1,4 Minuten	$\beta$	—
↓ Radium D (Radioblei)	16,5 Jahre	$\beta$	—
↓ Radium E . . . . .	5 Tage	$\beta + \gamma$	—
↓ Radium F (Polonium)	136 Tage	$\alpha$	3,66

(Schluß folgt.)

## Neues aus der Draht- und Glühlampentechnik.

Von Oberingenieur OTTO SCHALLER.

(Eingeg. 28./2. 1917.)

Zur Herstellung von Metalldraht werden je nach dem Material, aus dem er besteht, verschiedene Verfahren angewendet. Eisen- und Stahldraht wird im allgemeinen gehämmert, gewalzt und dann gezogen, Kupferdraht gewalzt und gezogen, Bleidraht gepreßt. In neuerer Zeit wird auch Kupfer- und Messingdraht gepreßt. Das angewärmte Metall kommt in eine hydraulische Presse und wird durch eine Öffnung unter sehr starkem Druck durchgespritzt. Sieht man ab vom Schneiden drahtförmiger Gebilde aus Blech oder von der Herstellung gegossenen Drahtes, so gibt es in der Technik bisher keine anderen als die erwähnten Verfahren, Draht herzustellen. Auch der in der Glühlampenfabrikation früher verwendete, aus feinem Metallpulver und bei hoher Weißglut zusammengesinterte Metallfaden kann nicht mit Draht bezeichnet werden, weil er nicht die Eigenschaft hat, die man von einem Draht verlangt, als da sind große Zugfestigkeit, Biegsamkeit und so große Geschmeidigkeit, daß man ihn auf einen verhältnismäßig engen Ring aufwickeln kann. Die für die Glühlampen daraus hergestellten Fäden waren so brüchig, daß sie schon bei der geringsten Erschütterung zerstört wurden. Fast alle nach den bisher bekannten Verfahren hergestellten Metalldrähte bestehen aus vielen, unendlich kleinen Krystallen, die durch den Bearbeitungsprozeß gestreckt und in der Längsrichtung des Drahtes geordnet sind, wodurch der Draht, wenn man ihn anätzt, langfaserig erscheint.

Durch einen Vortrag von Professor Dr. Böttger von der Universität Leipzig, den er in der Versammlung der Deutschen Bunsengesellschaft im Dezember v. J. in Berlin hielt\*), wurde ein ganz neues, fast in allen Ländern patentiertes Verfahren, drahtförmige Gebilde herzustellen, bekannt, das die Firma Julius Pintsch A.-G., Berlin, bei der Herstellung der Leuchtörper für ihre neuen Sirius-Metallampen verwendet. Dies Verfahren besteht darin, Leuchtfäden aus Wolfram mit einem geringen Zusatz von Thoroxyd herzustellen, die weder gegossen noch gehämmert oder gewalzt, noch gezogen oder gepreßt sind und doch die Festigkeit des besten Stahldrahtes besitzen. Bei dem hierbei angewendeten Herstellungsverfahren preßt man aus sehr fein verteiltem Metall einen Faden und bewegt ihn durch eine kurze, sehr hoch erhitze Heizzone von etwa 2500° langsam hindurch. Seine feinen Metallteilchen lagern sich dabei zu einem einzigen, den ganzen Querschnitt des Fadens ausfüllenden Krystall um, der entsprechend der Geschwindigkeit, mit der der Faden durch die Heizzone geführt wird, weiterwächst. Dieser Krystall hat eine Zugfestigkeit von 164 kg pro Quadratmillimeter und eine so große Geschmeidigkeit, daß man ihn kalt um die feinste Nadel wickeln kann. Verwendet man ihn als Glühfaden in einer Glühlampe, so behält er diese Eigenschaft auch bei sehr langer Brenndauer noch bei, während der nach den bisher gebräuchlichen Methoden hergestellte Draht in den Lampen schon nach kurzer Brenndauer wieder brüchig wird. Dieses Zurückgehen der Festigkeit des gezogenen Drahtes rührt daher, daß die während des Herstellungsverfahrens beim Hämmern, Walzen und Ziehen des Drahtes zertrümmerten, miteinander nur äußerlich verbundenen, kleinen Krystalle wieder eine ihrem Krystallsystem entsprechende Form annehmen, rekristallisieren, und dadurch ihren gegenseitigen Zusammenhalt verlieren. Der Krystallfaden besteht, wie schon erwähnt, nur aus einem einzigen Krystall. Er hat ohne gewaltsame Einwirkung seine Form angenommen, und da sie die einfachste und stabilste ist, behält er sie auch bei.

Über das Verhalten der von der Julius Pintsch A.-G. in Berlin mit solchen Krystallfäden hergestellten Glühlampen hat die Prüfstelle der wirtschaftlichen Vereinigung von Elektrizitätswerken eingehende Untersuchungen angestellt. Direktor Ely vom Elektrizitätswerk in Nürnberg hat sie vor kurzem veröffentlicht. Danach zeigten diese Lampen gegenüber den unter gleichen Bedingungen untersuchten Lampen mit gezogenem Draht sehr vorteilhafte Eigenschaften. Die Lampen schwärzten sich nicht, und der Leuchtfaden behielt auch nach sehr langer Brenndauer noch große Stoßfestigkeit; er war nach 1950 Brennstunden noch so fest, daß man nach Öffnen der Lampe das ganze Gestell der Lampe an ihm aufhängen konnte, während die durch Ziehen hergestellten Drähte schon nach verhältnismäßig wenig Brennstunden spröde und brüchig werden.

Infolge des Vortrages des Professors Dr. Böttger haben auch wissenschaftliche Kreise reges Interesse an der Herstellung derartiger langer Krystalle genommen. Eine große Anzahl von Gelehrten und Fachleuten hat Einblick in den Gang des Verfahrens bekommen. Es steht zu erwarten, daß es gelingen wird, nach dem beschriebenen Verfahren auch aus anderen Stoffen Krystalle von großer Länge zu züchten.

[A. 22.]

## Zur Titration von Jod mit Thiosulfat.

Von Dr. RICHARD KEMPF.

(Eingeg. 16./12. 1916.)

Bekanntlich darf man Jod mit Thiosulfat nicht in zu stark mineralaurer Lösung titrieren. Die Kenntnis dieser Tatsache ist z. B. praktisch wichtig, wenn man Fe<sup>+++</sup>-Ion jodometrisch nach der Mohr'schen Methode (Titration der mit Jodkalium versetzten, salzsauren Eisenlösung mit Thiosulfat) bestimmen will<sup>1)</sup>. Man muß hierbei jeden größeren Überschuß von Salzsäure vermeiden. Außerdem ist es aber angebracht — und hierüber habe ich in der einschlägigen Literatur nirgends einen Vermerk gefunden —, während des Zutropfens der Thiosulfatlösung das Reaktionsgemisch dauernd in lebhafter Bewegung zu halten. Über die Fehler, die bei Nichtbeachtung dieser letzteren Vorschrift sich einstellen können, unterrichten die folgenden Beobachtungen, die zwar nicht den Anspruch darauf

\*) Vgl. Angew. Chem. 30, III, 54 [1917].

<sup>1)</sup>Vgl. z. B.: C. R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl. [1900], Bd. I, S. 291; Braunschweig. Fr. Vieweg und Sohn.

machen, wesentlich Neues zu bringen, aber vielleicht doch hier und da bei dem praktischen Analytiker Interesse finden werden.

Bei der Titerstellung einer etwa 0,1-normale Natriumthiosulfatlösung erhielt ich etwas verschiedene Werte, je nachdem ich metallisches Eisen oder reines, mehrmals sublimiertes Jod als Ursubstantz benutzte. Es wurde Krupp'sches Flußeisen verwendet, das 99,74% reines Eisen enthielt.

Gegen dieses Eisen unter Berücksichtigung seines Reingehalts eingestellt, entsprach 1 ccm der Thiosulfatlösung bei drei gesonderten Einwägen:

$$\begin{array}{l} 0,0057_1 \text{ g Fe} \\ 0,0057_2 \text{ g Fe} \quad \text{im Mittel: } 0,0057_1 \text{ g Fe.} \\ 0,0057_0 \text{ g Fe} \end{array}$$

Dagegen erwies sich die Thiosulfatlösung beim Einstellen gegen eine genau 0,1-normale, durch direktes Abwägen reinen Jods hergestellte Jodlösung pro Kubikzentimeter 0,0056<sub>4</sub> g Fe äquivalent. Der Unterschied der beiden Titerwerte beträgt also über 1%.

Als Ursache dieser Unstimmigkeit stellte sich, wie gleich vorweg bemerkt sei, die Arbeitsweise bei der Titerstellung mit metallischem Eisen als Ursubstantz heraus. Es wurde hierbei folgendermaßen verfahren<sup>2)</sup>. Eine genau abgewogene Menge des Flußeisens (etwa 0,2–0,3 g) wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Chlorsäure oxydiert, dann mehrmals unter Zusatz von Salzsäure zur Trockene gedampft, mit wenig Salzsäure und mit überschüssigem Jodkalium versetzt und endlich das ausgeschiedene Jod mit der einzustellenden Thiosulfatlösung titriert, am Schluß unter Erwärmen auf 50–60°. Bei der Absättigung der Hauptmenge des Jods ließ ich absichtlich die Thiosulfatlösung in sehr langsamen Tropfen zur Jodlösung fließen, damit ein quantitatives Nachrinnen der an der Bürettenwandung adhären den Flüssigkeitsschicht gewährleistet sei. Auf gutes Umschütteln der Reaktionsflüssigkeit wurde dagegen infolge der langen Dauer der Titration weniger Wert gelegt, und in diesem Umstand ist die Fehlerquelle zu suchen. Es bildete sich zeitweise über der schweren, jodhaltigen Lösung eine getrennte, dünne Schicht der hineingetropften Thiosulfatlösung aus, in diese Schicht diffundierte die Salzsäure rascher als das Jod, und der Erfolg war — trotz der bekanntlich äußerst großen Geschwindigkeit der Umwandlung von Thiosulfat durch Jod in Tetrathionat — eine teilweise Zersetzung des Natriumthiosulfats nach der folgenden Gleichung:



Hierfür sprach die Beobachtung, daß das Reaktionsgemisch am Schluß der Titration in der Tat eine schwache Opalescenz infolge ausgeschiedenen Schwefels zeigte. Das gleichzeitig gebildete Schwefeldioxyd reagiert natürlich alsbald mit dem vorhandenen Jod nach der folgenden Gleichung:



Da hiernach also ein Molekül  $\text{SO}_2$ , entstanden aus einem Molekül  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , bei der Oxydation zu Schwefelsäure 2 Atome Jod, ein Molekül Thiosulfat beim Übergang in Tetrathionat dagegen nur 1 Atom Jod verbraucht:



<sup>2)</sup> Vgl. z. B.: J. Rothe und F. W. Hinrichsen, Über die Bestimmung des Eisens in der Tinte. Mitteil. Materialprüfungsamt 24, 285 [1906].

so mußte sich infolge der angeführten Reaktion ein geringer Fehlbetrag an verbrauchtem Thiosulfat ergeben, und demgemäß der Eisentiter der Lösung etwas zu hoch ausfallen.

Daß es bei sonst gleichen Versuchsbedingungen nicht bloß von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung, sondern auch von der Geschwindigkeit der Durchmischung der reagierenden Stoffe, also von der Arbeitsweise abhängt, in welchem Grade sich die miteinander konkurrierenden Reaktionen einerseits der Gleichungen (1) und (2), andererseits der Gleichung (3) abspielen, bestätigten die folgenden zwei, bei gleicher Salzsäurekonzentration angestellten Parallelversuche.

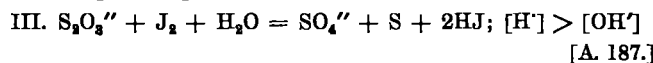
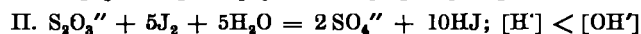
0,2601 g und 0,2500 g des Flußeisens wurden wie oben zur Titerstellung vorbereitet und nach der Oxydation des Eisenchlorürs in 2,0 ccm Salzsäure ( $D. = 1,10$ ) und 100 ccm Wasser gelöst. In beiden Fällen erfolgte das Zutropfen der Thiosulfatlösung in möglichst gleichem Tempo in langsamer Tropfenfolge, jedoch wurde im Versuch A nur zeitweise gelinde, im Versuch B andauernd kräftig geschüttelt. Im ersteren Fall wurden 45,65 ccm ( $= 43,88$  ccm bezogen auf 0,2500 g Einwäge), im zweiten Fall 44,05 ccm der Thiosulfatlösung verbraucht. Hiernach berechnet, entspricht 1 ccm Thiosulfatlösung nach Versuch A: 0,0056<sub>3</sub> g Fe,

nach Versuch B: 0,0056<sub>3</sub> g Fe.

Die Differenz, die nur aus dem verschiedenen starken Schütteln zu erklären ist, da alle anderen Versuchsbedingungen genau gleich gehalten waren, beträgt in diesem Falle etwa 0,4%. Das Reaktionsgemisch des Versuches A zeigte auch hier nach Beendigung der Titration eine schwache Opalescenz, während sich die Flüssigkeit in dem anderen Versuch nicht im geringsten wahrnehmbar getrübt hatte.

Die oben gegebenen Darlegungen werden auch bei anderen jodometrischen Bestimmungen, die in saurer Lösung vorgenommen werden müssen, gelegentlich praktisch von Interesse sein, z. B. bei der jodometrischen Chlorkalkbestimmung nach Bunsen<sup>3)</sup>. Da die Thiosulfatlösung bei Anwendung dieser Methode laut Vorschrift ohne jedes Rühren zugesetzt werden muß, ist hier auf Abwesenheit eines größeren Säureüberschusses jedenfalls besonders zu achten. —

Stellt man die vorstehend behandelte Umsetzung zwischen Thiosulfat und Jod, die zur Bildung von Schwefelsäure und Schwefel führt, zusammen mit der bekannten Tatsache, daß Thiosulfat in alkalischer Lösung durch Jod quantitativ in Sulfat übergeführt werden kann, so beherrschen die folgenden drei summarischen Grundgleichungen (I–III) die titrimetrisch wichtigen Reaktionen zwischen Thiosulfat und Jod, und zwar spielt sich in der Hauptsache die eine oder andere Umsetzung ab, je nachdem die Lösung neutral, alkalisch oder sauer reagiert, je nachdem also — in der Sprache der Ionentheorie ausgedrückt — die Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung gleich, kleiner oder größer ist als die Hydroxylionenkonzentration:



<sup>3)</sup> Liebig's Ann. 86, 265 [1853]; vgl. G. Lunge und E. Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 6. Aufl. [1910], 1. Bd., S. 592. Jul. Springer, Berlin.