

masten nach längerem Einbau beobachtet werden (Fig. 1 und 2). So tiefgehende Imprägnierungen können bei Fichten auch durch Kesseltränkung nur dann erhalten werden, wenn sehr hoher Druck durch lange Zeit angewendet oder überdies ein Anstichverfahren zu Hilfe genommen wird.

In Zusammenfassung der angeführten Erfahrungen kann man wohl behaupten, daß die erzielten Tränkungsergebnisse jedenfalls sehr beachtenswert sind. Es kann hiernach nicht mehr bezweifelt werden, daß die Ausbreitung der Imprägniermittel, namentlich des stark antiseptischen Fluornatriums schon in verhältnismäßig kurzer Zeit vor sich geht, viel früher, als dies anfänglich von vielen Seiten erwartet wurde. Wenn man sich die Tränkungsbilder vor Augen hält, wird es ohne weiteres verständlich, daß das nach dem Cobrav Verfahren imprägnierte Holz sehr gut mit dem nach anderen Methoden geschützten in Wettbewerb treten kann; der gute Zustand der Cobramaste in der bisherigen Verwendungszeit wird auf Grund der vorstehenden Ausführungen leicht erklärlich.

Aus dem Wesen der Cobraimprägnierung folgt nun auch ohne weiteres, daß hier die Verwendung luftgetrockneten Holzes durchaus nicht Bedingung ist wie bei allen übrigen Konservierungsverfahren, wenn man von der Boucherie-Methode absieht. Bei der Cobraimprägnierung ist die Verwendung feuchten Holzes anfangs sogar noch vorteilhafter und erwünscht, weil die Diffusion der Imprägniermittel hier infolge der im Holze vorhandenen Feuchtigkeit sofort einsetzen kann, während ausgetrocknetes Holz erst Bodenfeuchtigkeit und Tagwasser aufnehmen muß, bevor sich eine merkliche Diffusion einstellen kann. Die Möglichkeit, frisches Holz für Cobramaste benutzen zu können, muß jedenfalls als Vorteil bezeichnet werden, weil sich hierdurch bedeutende Beträge für Frachtgebühren ersparen lassen; die Zeit für die Lufttrocknung der Hölzer entfällt, und die Gefahr der Pilzinfektion, die mit jeder längeren Lagerung von Rohholz verbunden ist, wird völlig beseitigt.

Hier möge noch eine Frage berührt werden, die für die Dauerhaftigkeit der nach dem Cobrav Verfahren zubereiteten Hölzer von Bedeutung ist. Diese sind mit wasserlöslichen Stoffen konserviert, weshalb es wichtig sein wird, ob die in das Holz eingebrungenen Fluoridlösungen nicht etwa durch die Bodenfeuchtigkeit und durch Tagwasser verhältnismäßig leicht und in wenigen Jahren wieder ausgelaugt werden könnte. Im allgemeinen überschätzt man diese Gefahr zu sehr. Ich hatte vor kurzem Gelegenheit, Versuchsstempel zu untersuchen, die im Jahre 1909 bei Versuchen der österreichischen Telegraphenverwaltung mit Fluornatrium getränkt und dann eingebaut worden waren²⁾. Ein Kiefernast war mit 2,5%iger Lösung von Fluornatrium nach dem Boucherie-Verfahren durchtränkt worden. Im Querschnitte eines Abschnittes von dem in der Erde gestandenen Teile dieses Mastes ließ sich Fluornatrium mit 0,6%igem Rhodaneisen fast in der ganzen Splintbreite von 4,7 cm noch sehr gut nachweisen. Auch in Fichtenholzabschnitten, die entweder nach Boucherie oder im Troge getränkt worden waren, konnte man das Vorhandensein von Fluorid mit Rhodaneisen nachweisen; am Umfange war noch eine geschlossene Zone vorhanden, stellenweise im Innern ebenfalls. Jedenfalls ist es sehr bemerkenswert, daß noch nach 16jährigem Einbaue Fluornatrium vorhanden war. Es ist daher

auch bei Cobramasten, bei denen sich die Imprägnierstoffe tief im Holze ausgebreitet haben, durchaus nicht zu befürchten, daß diese durch Auslaugen bald wieder entfernt werden könnten. [A. 5.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Über eine Methode zur Bestimmung von gasförmigem Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff.

Von K. HEGEL.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem.
(Eingeg. 2. Febr. 1926.)

Bei der Einwirkung von Säuren auf die aus Cellulose, Natronlauge und Schwefelkohlenstoff entstehende Viscose bilden sich gasförmige Zersetzungsprodukte, welche im wesentlichen aus Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure bestehen. Die quantitative Analyse dieser Abgase ist seit kurzer Zeit Gegenstand mehrerer Veröffentlichungen¹⁾ gewesen, weil man hoffte, auf diesem Wege Einblick in die quantitative Zusammensetzung der von Croß und Bevan entdeckten Celluloseverbindung in ihren verschiedenen Altersstadien, also mit anderen Worten in den chemischen Verlauf des technisch so wichtigen Reifevorganges der Viscose zu gewinnen.

Im nachstehenden wird die Methode beschrieben, die in eigenen Versuchen angewendet worden ist²⁾.

Die Bestimmung der beiden Schwefelverbindungen geschah an zwei gesonderten Proben der gleichen Viscose.

1. Schwefelkohlenstoff.

Der Schwefelkohlenstoff wurde in Form seiner roten, kristallinen Additionsverbindung, die er mit Triäthylphosphin in ätherischer Lösung leicht bildet, gewogen. Um die Reaktion quantitativ verlaufen zu lassen, ist es lediglich erforderlich, die zum Auffangen der Schwefelkohlenstoffdämpfe bestimmte Ätherlösung entsprechend (auf -10°) zu kühlen. Ferner ist es vorteilhaft, die Triäthylphosphinlösung erst kurz vor dem Gebrauch zu bereiten, da das Reagens gegen Luftsauerstoff empfindlich ist, und zum Lösen reinen, trocknen, fettfreien Äther zu benutzen, da andernfalls die entstehenden Kristalle hartnäckig der Wandung des Reaktionsgefäßes anhaften.

Die zur Analyse der Viscoseabgase benutzte Apparatur bestand aus einem etwa 400 ccm fassenden Rundkolben, der mit einem auf den Boden reichenden Einleitungsrohr für Stickstoff, einem Tropftrichter zum Eintropfen der Schwefelsäure und einem mit Rückflußkühler versehenen Gasentbindungsrohr ausgestattet war. Die entweichenden Gase wurden in zwei auf etwa 55° erwärmten Chlorcalciumröhrchen getrocknet und dann durch zwei mit je 45 ccm 1% iger Triäthylphosphinlösung beschickte Waschflaschen geleitet, die mit Eis-Kochsalz gekühlt wurden. (Es empfiehlt sich, die Triäthylphosphinlösung möglichst konzentriert anzusetzen, da die entstehenden Kristalle in Äther nicht vollständig unlöslich sind.) Die entstandenen Kristalle wurden in einem gläsernen Gooch-tiegel gesammelt, im Vakuum etwa 1 Stunde lang bei Zimmertemperatur getrocknet und gewogen.

¹⁾ Vgl. z. B. Leuchs, Ch. Ztg. 1923, S. 801, ferner de Wyß, Ind. and. Eng. Chem. 1925, S. 1043.

²⁾ R. O. Herzog, R. Gaebel, K. Hegel, Kolloidzeitschr. 35, 193 [1924].

²⁾ Z. ang. Ch. 26, 694 [1913] und 38, 125 [1925].

Blindversuche mit ätherischer Schwefelkohlenstofflösung ergaben:

angewandt	gefunden
256,0 mg CS ₂	645,2 mg CS ₂ P(C ₂ H ₅) ₃ = 98,6 %
128,0 mg CS ₂	329,8 mg CS ₂ P(C ₂ H ₅) ₃ = 100,8 %.

Jede Bestimmung wurde mit 10 g Viscose ausgeführt, die auf 100 ccm verdünnt und durch Zutropfenlassen von 50 ccm normaler Schwefelsäure unter Umschwenken zersetzt wurde. Um sicher zu sein, daß die Reaktion vollständig verlief, wurde der Rundkolben im Wasserbad langsam auf 100° erhitzt. Während der Dauer der Reaktion wurde ein langsamer Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet.

2. Schwefelwasserstoff.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs geschah derart, daß die Abgase aus dem Zersetzungskolben, der im übrigen genau dem beschriebenen entsprach, unmittelbar in ein mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Jodlösung und entsprechender Menge Wasser beschicktes Zehnkugelrohr geleitet wurden. Der Jodverbrauch wurde durch Rücktitration mit Natriumthiosulfatlösung ermittelt.

Blindversuche mit chemisch reinem Schwefelnatrium ergaben:

angewandt	verbraucht	wiedergefunden
39,0 mg Na ₂ S	10,03 ccm Jodlösung	100,3 %
78,0 mg Na ₂ S	20,18 ccm Jodlösung	101,0 %.

Jede Bestimmung wurde mit 5 g Viscose ausgeführt, die auf 100 ccm verdünnt und durch Zutropfenlassen von 25 ccm normaler Schwefelsäure zersetzt wurde. Im übrigen wurde, wie oben angegeben, verfahren. [A. 23.]

Ein direktes gewichtsanalytisches Verfahren zur Bestimmung des Perchlorats im Chilesalpeter.

Von GEORG LEIMBACH, Geisenheim a. Rh.

(Eingeg. 20. Jan. 1926.)

Diphenyl-anilo-hydrotriazol (C₂₀H₁₆N₄), das als Nitron bekannte Fällungsreagens auf Salpetersäure, eignet sich nach Fichter und Schmid¹⁾ auch zur gravimetrischen Perchlorsäurebestimmung. Zwar gibt nach Busch²⁾ auch Chlorsäure, die ebenfalls als Salz im Chilesalpeter enthalten ist, ein schwer lösliches Nitronsalz, doch kann sie ebenso wie die Salpetersäure durch mehrfaches Abdunsten mit Salzsäure leicht zerstört werden, während Perchlorat hierbei nicht angegriffen wird, so daß ein Gemenge von Chlorid und Perchlorat entsteht. Im Chilesalpeter ist jedoch weniger als 1% Kaliumperchlorat enthalten, so daß nach dem Abrauchen die Aufgabe zu lösen wäre, kleine Perchloratmengen neben sehr viel Kochsalz zu bestimmen. Orientierende Versuche zeigten, daß die großen Kochsalzmengen die Bestimmung der Perchlorsäure mit Nitron stören. Natriumnitrat hat eine viel größere Löslichkeit als Kochsalz, die es unter bestimmten Bedingungen auch ermöglicht, durch Zusatz von Salzsäure zu einer Natriumnitratlösung Kochsalz auszufällen. So wird aus einer hochkonzentrierten Chilesalpeterlösung durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure der größte Teil des enthaltenen Natriums als Kochsalz ausgeschieden. Beim Versetzen einer Lösung von 10 g Natriumnitrat in 20 ccm Wasser mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure fielen 6,5 g Kochsalz aus, so daß nur noch 0,5 g Kochsalz als Eindampfrückstand verblieben.

Zur Prüfung der sich auf diese Gedankengänge aufbauenden direkten gewichtsanalytischen Bestimmungsmethode des Perchloratgehaltes im Chilesalpeter wurden Versuche mit synthetischen Gemischen ausgeführt.

¹⁾ Z. anorg. Ch. 98, 143 [1916].

²⁾ Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie (9. Aufl.), II. Bd., 383.

10 g Natriumnitrat wurden in 25 ccm einer Standard-Kaliumperchloratlösung (0,05 g Kaliumperchlorat enthaltend) gelöst und mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure langsam versetzt. Der Niederschlag wurde durch Jenaer Glasgoochtiiegel mit porösem Boden filtriert und mit konzentrierter Salzsäure viermal nachgewaschen. Das Filtrat wurde in eine Porzellanschale übergespült und auf einem Wasserbad zu einem kleinen Volumen eingedampft. Das ausgeschiedene Salz wurde in Wasser gelöst, sodann konzentrierte Salzsäure zugegeben, eingedampft und diese Operation 3—4 mal wiederholt. Sodann sind die störenden Säuren entfernt. Es ist zu empfehlen, zum Schluß dieser Operationen zur Trockene einzudampfen, da die überschüssige Salzsäure hierdurch verjagt wird. Nunmehr wurde der Eindampfrückstand in Wasser gelöst, quantitativ in ein Becherglas übergespült und mit Wasser auf ein Volumen von 200—250 ccm gebracht. Sodann wurde die Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und fast zum Sieden erhitzt. Nun wurden 10 ccm Nitron-Acetatlösung (10 g Nitron in 100 ccm 5% iger Essigsäure gelöst) zugefügt, und die Lösung langsam abkühlen gelassen, da bei schnellerem Abkühlen sich das Nitronperchlorat nicht in den gewünschten größeren Kriställchen abscheidet. Nachdem die Lösung einige Stunden bei Zimmertemperatur (15°) gestanden hatte, wurde der Niederschlag durch Glasgoochtiiegel mit porösem Boden filtriert und mit an Nitronperchlorat gesättigtem Wasser einige Male nachgewaschen, schließlich wurde er bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Beleganalysen:

Einwage in Gramm		Gefundene Menge in Gramm	
NaNO ₃	KClO ₄	Nitron-perchlorat	KClO ₄
10	0,050	0,1501	0,050
10	0,050	0,1496	0,050
10	0,050	0,1510	0,0507

Die Tabelle zeigt, daß der Perchloratgehalt des Natriumnitrates nach dieser Methode bis auf hundertstel Prozente genau bestimmbar ist.

Zur Bestimmung des Perchloratgehaltes von Chilesalpeter ist sinngemäß wie beschrieben zu verfahren. Enthält der Salpeter merkliche Mengen Kalium, so ist etwas abweichend zu verfahren *). [A. 14.]

Hochempfindliches Congopapier.

Von F. W. HORST, Neckargemünd.

2. Mitteilung¹⁾.

(Eingeg. 28. Jan. 1926.)

Durch mehrere auf meinen ersten Artikel hin erhaltene Zuschriften, die als Beweis für ein mancherorts vorliegendes Interesse für hochempfindliches Congopapier gelten dürfen, bin ich zu weiteren Versuchen über die Herstellung eines solchen veranlaßt und dabei auf einen wichtigen, mir vorher nicht bekannten Punkt aufmerksam geworden.

Man kann die Empfindlichkeit des Congopapieres noch merklich steigern, wenn man den Farbstoff sensibilisiert durch Abstumpfen (oder Anätzen, wie ich es nennen möchte). Dieses Abstumpfen besteht in einer teilweisen Bindung des einen der beiden Natriumatome in der Molekel des neutralen Farbstoffes durch Säure. Dadurch wird der Farbstoff dem Zustande als blauer Farbkörper, auf dessen Bildung ja die Indicatoreigenschaft des Congos beruht, näher gebracht, so daß weniger Wasserstoffionen zur völligen Umwandlung nötig sind. Die Idealphase wäre dann erreicht, wenn das Mononatriumsalz (die Halbsäure) vorläge, indessen ist dieser

*) Wir machen hierdurch auf den im nächsten Heft erscheinenden Aufsatz von Prof. Hahn, Frankfurt, über: „Die Erkennung und Bestimmung kleiner Mengen von Perchlorat im Chilesalpeter und im Chlorat“, aufmerksam. Die Schriftleitung.

¹⁾ 1. Mitteilung, Z. ang. Ch. 38, 947 [1925].