

wenigen Ausnahmen nicht geweckt hat. Es gilt daher zunächst, dies zu erkennen und für die entscheidenden Kreise der Regierungen die Umformung des chemischen Unterrichtes auch nach dieser Seite hin nachdrücklich zu fördern. Wenn die Fachgeschichte den Chemieunterricht der höheren Schulen und Hochschulen mit ihrem Geiste durchdringt — keine Hauptsache, kein Schmuckwerk, keine Bedeutungslosigkeit —, so gereicht dies dem Unterricht zum Segen und den Schülern bzw. den Studierenden zum vielfachen und dauernden Gewinn. Aus diesem Gesichtspunkte heraus glaubte ich, den gehaltvollen Stock'schen Gedankengängen diese Ausführungen ergänzend nachtragen zu sollen.

1. In B. G. Teubner „Slg. naturw.-pädagog. Abhdlg.“, Bd. 1 Heft 4, Leipzig und Berlin.
2. Progr. d. Großherz. Gymn. u. d. Großh. Realschule zu Worms 1893, S. 17, nach W i n d e r l i c h, 1913, S. 26 s. unten.
3. Jahresber. d. Ver. f. wissenschaftl. Pädagogik 1894, 211.
4. In Berlin bei Jul. Springer.
5. Beiträge aus der Geschichte der Chemie, Leipzig und Wien 1909, XV, 652 S.
6. Erinnert sei an sein 4 Bände umfassendes Hauptwerk „Die Naturwissenschaften in ihrer Entwicklung und in ihrem Zusammenhange“, Leipzig 1910—1913, das sich allseitiger Beliebtheit erfreut.
7. In Leipzig bei B. G. Teubner.
8. In Leipzig bei Quelle & Meyer.
9. Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterr. 1910, 193 (nach W i n d e r l i c h 1913, S. 26).
10. Bei Leopold Voß in Leipzig.
11. Verlag B. G. Teubner in Leipzig.
12. In Berlin bei Jul. Springer.
13. Diese Zeitschrift wird von K. S u d h o f f und S. G ü n t h e r im Auftrage der „Dtsch. Ges. f. Gesch. d. Med. u. d. Naturw.“ herausgegeben und erscheint jetzt im 18. Jahrgang und Band, in erster Linie als berichterstattendes Organ. Verlag L. Voß in Leipzig.
14. Aus der nordischen und romanischen Literatur ist mir zum Thema nichts zu Gesicht gekommen.

#### Zusammenfassung.

Die eingehenden Ausführungen zur Neugestaltung des Chemieunterrichtes an höheren Schulen von Prof. Alfred Stock in Berlin-Dahlem in dieser Zeitschrift werden durch Betrachtungen über den geschichtlichen Einschlag in diesen Unterricht ergänzt. Es wird auch eine Reihe hierher gehöriger Arbeiten hauptsächlich aus der Feder anerkannter und erfahrener Schulmänner besprochen, die für die Belebung des geschichtlichen Elementes im chemischen und überhaupt naturwissenschaftlichen Schulunterricht begründend eintreten und Wege zu dessen Verwirklichung weisen. Möchte dieselbe durch die entscheidenden Stellen bald herbeigeführt werden, auch zu Nutz und Frommen unseres Chemikernachwuchses! [Zu A. 110.]

## Zur gewichtsanalytischen Schnellbestimmung des Phosphorgehaltes.

Von M. SCHMIDT, Cöthen.

(Eingeg. 24./3. 1919)

Der Phosphorgehalt in Eisen und Stahl läßt sich nach verschiedenen Methoden ermitteln. Als genaueste Bestimmungsart hat sich wohl das gewichtsanalytische Verfahren bewährt. Der Phosphor wird als gelber Niederschlag von Ammoniummolybdänphosphat nach seiner Lösung durch Ammoniak in bekannter Weise mit Magnesiamixtur als Magnesiumammoniumphosphat quantitativ gefällt, um sodann gegläht und gewogen zu werden. Manche Chemiker vernachlässigen jedoch bei gewöhnlichen Bestimmungen die zweite Fällung mit Magnesiamixtur und glühen nur den ausgewaschenen, abfiltrierten Molybdänphosphatniederschlag.

Die Ausführung dieser Bestimmungen weist jedoch für den laufenden Stahlwerksbetrieb verschiedene Nachteile auf, die trotz der guten Ergebnisse sehr in Betracht kommen. Als Haupthinderungsgrund gegen die allgemeine Anwendung im Hüttenlaboratorium spricht die etwas lange Ausführungsdauer der Analyse. Es wird dieser Zeitverlust besonders durch das langsame Absetzen der gelben Ammoniummolybdänphosphatniederschläge und der Magnesiumammoniumphosphatniederschläge verursacht. Die Bildung des Molybdänphosphatniederschlages läßt sich dadurch beschleunigen, daß der Zusatz der Ammoniummolybdatlösung zur salpetersauren Lösung der Einwage bei einer Temperatur von 65—75° auf dem Sandbade erfolgt. Nach kurzem Stehen (etwa  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde) hat sich dann

der gesamte Phosphorgehalt der Einwage als gelber Niederschlag in einer für betriebsanalytische Zwecke vollkommen genügenden Vollständigkeit abgesetzt. Das Absitzen des gesamten Magnesiumammoniumphosphatniederschlages erfordert jedoch mehr Zeit; hierfür sind nach Ansicht des Verfassers mindestens 4 Stunden nötig. Dieser Umstand läßt die Bestimmungsart für regelmäßige hütten-technische Betriebsanalysen nicht geeignet erscheinen. An die Stelle der Gewichtsanalyse sind hier andere Methoden, sogenannte Schnellmethoden getreten. Der Molybdänphosphatniederschlag wird durch Zentrifugieren in besonders konstruierten, graduerten Glasgefäßen binnen wenigen Minuten erhalten. Nach dem Volumen des erhaltenen gelben Niederschlages wird dann die Höhe des Phosphorgehaltes der Einwage bestimmt.

Obwohl diese Schnellmethode in ihren verschiedenen Abarten auf fast allen Hütten eingeführt ist, so wird trotzdem in sehr vielen Fällen, wo es auf die Dauer der Ausführung nicht ankommt, die erst-erwähnte gewichtsanalytische Methode benutzt. Es ist nun schon eine Reihe von Bestrebungen entstanden, die ältere Bestimmungsart auch als schnellanalytische Methode auszugestalten. Um jedoch möglichst rasch vollkommenes Absitzen der Niederschläge zu erzielen, genügt nicht allein das Anwärmen der Lösung, sondern es muß auch hier zur Zentrifuge gegriffen werden. Und das ist der Punkt, an dem die Versuche bisher scheiterten; denn es sollen ja bei dieser gewichtsanalytischen Bestimmung die kostspieligen und leicht zerbrechlichen Sedimentierröhrchen der volumenometrischen Schnellmethode umgangen und durch gewöhnliche Bechergläser ersetzt werden. Auch soll der Inhalt der einzelnen Becher nicht genau abgemessen zu werden brauchen, sondern es ist der bei allen Labo-ranten üblichen Arbeitsweise des Fällens durch Zusatz von Fällungsreagenzien nach dem Gefühl Rechnung zu tragen. Hierdurch erhalten jedoch die einzelnen Sedimentierbecher verschiedene Flüssigkeitsmengen. Es läßt sich zwar bei dieser, das Ergebnis durchaus nicht beeinträchtigenden Arbeitsweise eine gewisse Toleranz von 50 ccm  $\pm$  sehr gut innehalten; jedoch entstehen hieraus an den einzelnen Zentrifugenarmen bei der sehr hohen Umdrehungszahl äußerst große, wirksame Zentrifugalkräfte, die bisher die Konstruktion geeigneter Laboratoriumszentrifugen erschwerten.

C. H ü t t e r - C ö t h e n ist nun trotz der Konstruktionsschwierigkeiten der Bau einer Zentrifuge gelungen, die den an sie zu stellenden Anforderungen Rechnung trägt<sup>1)</sup>.

Auf einer senkrechten Welle hängen, in den Ausschnitten einer Stahlplatte pendelnd, vier Eimerchen aus ungefähr 4 mm starkem Stahlblech. Die Aufhängung erfolgt in kräftigen, gefederten Schlitten, um beim Anlauf des Apparates ein Durchschlagen der Sedimentierbechergläser oder ein Abscheren der Aufhängzapfen zu verhüten. Die Bechergläser können aus gewöhnlichem Jonaer Material bestehen und werden in die Stahlköpfe eingehängt oder gestellt. Um während des Ganges ein Durchschlagen oder Zerdrücken der Glasböden zu verhindern, sind die Stahlblechköpfe bis zu  $\frac{1}{4}$  ihrer Höhe mit Wasser gefüllt, das sich den Unebenheiten der Glasböden in vollkommenster Weise anpaßt. Das ganze innere System ist sorgfältigst in allen Teilen berechnet, und die Gehängezapfen bestehen aus bestem Rundstahl von 25 mm Durchmesser. Die Zentrifugalkräfte der Gehängewichte sind nur für die Berechnung der Pendelzapfen auf Scherfestigkeit in Betracht zu ziehen. Eine Lagerbelastung kann durch sie nicht eintreten, da sich zwei gegenüberliegende Gehängeeimerchen in ihren Zentrifugalkräften gegenseitig die Wage halten. Eine etwa auftretende Belastung der Halslager kann also auch nur aus der Differenz der Zentrifugalkräfte der verschiedenen Flüssigkeitsmengen in je drei gegenüberliegenden Bechern entstehen, für die eine Volumtoleranz von 50 ccm  $\pm$  gestattet ist. Zur Lagerung der senkrechten Welle sind drei starke Kugellager der deutschen Waffen- und Munitionsfabriken verwendet, von denen die beiden oberen Halslager zur Aufnahme der bedeutenden Radialdrucke eine Tragfähigkeit von einigen 100 kg besitzen. Die Laufribsysteme sind staub- und säuredicht im Fuß der Zentrifuge eingebaut. Um die Luftreibung des ganzen inneren Systems auf ein Mindestmaß herabzusetzen, ist die gesamte Anordnung noch von einem mitrotierenden Blechmantel umgeben. Nach außen hin zeigt die Zentrifuge den bekannten Aufbau einer jeden anderen Laboratoriumstypen, ein Gußgehäuse mit breitem Fuß und Gußdeckel. Der einzige Unterschied gegenüber ähnlichen Konstruktionen, wie sie für volumenometrische Niederschlagszwecke zur Phosphorbestimmung im Hüttenlaboratorium oder andere Arbeiten in der Medizin für Anwendung gefunden haben, liegt

<sup>1)</sup> Herstellung und Verkauf: Fa. Dr. H. Goeckel, Berlin NW. 6, Luisenstraße 21.

in der genau berechneten, äußerst schweren und gedungenen inneren Bauart. Der Antrieb erfolgt entweder durch Vorgelege und Rundriemen oder mittels eines eingebauten Spezialelektromotors für regelbare Umlaufzahl. Der Konstruktion ist bei der Berechnung eine Höchstumlaufrzahl von 4000 Umläufen in der Minute zugrunde gelegt, um die Zentrifuge auch für andere analytische Zwecke, als lediglich zur hüttentechnischen Phosphorbestimmung verwerten zu können. Da durch Verwendung von Kugellagern die Reibung in den Lagerstellen äußerst klein ist, so ist auch der Kraftbedarf ein dementsprechend sehr geringer.

Durch Verwendung einer derartigen Zentrifuge läßt sich vielleicht erwarten, daß die Anwendung der bewährten älteren gewichtsanalytischen Methode auch für Schnellbestimmungen größere Verbreitung finden wird. Das rasche Arbeiten wird hier durch Vermeidung jeden genaueren Abmessens von Flüssigkeiten und durch Zentrifugieren der Niederschläge erreicht, als einziger Übelstand gegenüber der volumetrischen Methode kommt das Filtrieren und Glühen der Niederschläge, sowie das Auswiegen in Betracht. Dieses dürfte jedoch der Verbreitung der älteren Methode nicht ernstlich hindernd in den Weg treten, da solche Arbeiten von geübten Laboranten bekanntlich in wenigen Minuten ausgeführt werden.

Von mancher Seite könnten jedoch Bedenken auftreten, daß durch hohe Umlaufzahlen der Zentrifuge ein festeres Absetzen der Niederschläge im Sedimentierbecher erreicht wird, als wünschenswert ist, und daß sich dadurch ein leichtes Entfernen und Übertragen derselben auf ein Filter zwecks Auswaschens und nachträglichen Glühens nicht erreichen läßt. Diese Zweifel sind jedoch nicht gerechtfertigt, da die Niederschläge nicht bei der Konstruktion zugrunde gelegten Höchstumlaufrzahl (4000 in der Minute) ausgeschleudert werden, sondern mit einer empirisch bestimmten, niedrigeren Umdrehungszahl. Die Niederschläge lassen sich dann in bekannter Weise leicht durch Gummifähnchen zusammenwischen und nach einmaliger Dekantation mittels Spritzflasche auf ein Filter spülen.

Somit wäre die Möglichkeit geboten, die gewichtsanalytische Bestimmungsweise des Phosphorgehaltes in Eisen und Erzen als Schnellmethode zu vervollkommen. [A. 49.]

## Beiträge zur Chemie der Kohlenwasserstoffe.

Von JENÖ TAUSZ.

(Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe).  
(Eingeg. 12./4. 1919).

### I. Über das Vorkommen des Äthylens in der Natur.

Ob die Erdöl-gase Olefine enthalten, konnte mit den bisher bekannten Methoden nicht mit Sicherheit entschieden werden. Mit Hilfe des von mir ausgearbeiteten Verfahrens, wobei zur Nachweisung und Bestimmung der gasförmigen Olefine deren Verhalten zu Quecksilberacetat benützt wird, konnte E. Cz a k ó<sup>1)</sup> nachweisen, daß in den Pechelbronner und Welser Erdöl-gasen mit Quecksilberacetat reagierende Stoffe vorhanden sind. Er zeigte auch schon, daß die regenerierten Bestandteile die Sauerstoffabsorption des Phosphors beeinflussen. Da aber auch andere Stoffe, welche dieselben Reaktionen geben, in den Erdöl-gasen vorkommen können, konnte aus diesen Versuchen nicht mit Sicherheit auf Olefine geschlossen werden. Dieser Nachweis war nur durch nähere Identifizierung zu erbringen. Die folgenden Versuche zeigen exakt, daß im Pechelbronner Erdöl-gase Äthylene vorkommen, allerdings, wie festgestellt werden konnte, nur in Mengen von ungefähr 0,005%, das selbst nicht von Spuren höherer Olefine begleitet ist. Die Beurteilung der Bedeutung dieser Ergebnisse für die Frage der Genesis des Erdöls soll bis zu dem Abschluß der Versuche gleicher Richtung aufgeschoben werden. Im allgemeinen darf darauf hingewiesen werden, daß bis jetzt keine pyrogene Reaktion bekannt ist, bei der Äthylene allein, frei von seinen Homologen, entsteht, weshalb wir, bis der Beweis für das Gegenteil erbracht ist, annehmen müssen, daß auch in der Erde das Äthylene mit seinen höheren Homologen zusammen gebildet wurde. Bei der relativ großen Beständigkeit des Äthylens im Vergleich zu seinen Homologen, welche sich bei Druckerhitzung verhältnismäßig leicht und rasch polymerisieren und nach Engler<sup>2)</sup> namentlich

Naphthene und Schmieröle bilden, war dieses Resultat ohne weiteres erklärlich. Nur ganz kleine Reste von Äthylene konnten noch im Laufe der Jahrtausende im Gleichgewichte erhalten bleiben.

### Experimenteller Teil.

Mitbearbeitet von E. Schnabel und K. Jochem.

Quantitative Bestimmung der im Pechelbronner Erdöl-gas mit Quecksilberacetat reagierenden und regenerierbaren Bestandteile.

Zwei evakuierte zugeschmolzene Kolben *a* und *b* von je etwa 5 l Inhalt wurden an der Quelle (Bohrloch Nr. 1053) mit Erdöl-gas gefüllt und dann im Laboratorium durch Kühlung des Kolbeninhaltes mit kaltem Wasser je 25 ccm konz. Quecksilberacetatlösung eingesaugt. Die Kolben wurden nach 3 Stunden lang dauerndem Schütteln evakuiert, um die in der Flüssigkeit enthaltenen physikalisch gelösten Gase zu entfernen. Die chemisch gebundenen Gase wurden aus der Quecksilberacetatlösung in einem zu diesem Zwecke konstruierten Apparate quantitativ wiedergewonnen.

Versuchsanordnung. Ein Kolben von 1/2 l Inhalt mit einem eingeschliffenen Tropftrichter trug einen seitlichen Ansatz, der mit zwei hintereinander geschalteten Waschflaschen verbunden war. Die erste stand verkehrt, um ein Zurücksteigen der Waschflüssigkeit von der zweiten Waschflasche in den Kolben zu verhindern. Die zweite Waschflasche war zur Hälfte mit Kalilauge gefüllt und an die Quecksilberluftpumpe angeschlossen. An der Quecksilberluftpumpe war ein Dreiweghahn angebracht, so daß sie durch diesen mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden werden konnte. Die Quecksilberluftpumpe war außerdem mit einer Bürette zum Auffangen der regenerierten Gase verbunden.

Ausführung der Regeneration. Der Kolben wurde mit 30 g gekörntem Calciumchlorid und 5 ccm Eisessig beschickt. Dann wurde die Wasserstrahlpumpe angeschlossen und der Kolben evakuiert. Durch Umdrehung des Dreiweghahnes wurde die Wasserstrahlpumpe gegen die Quecksilberluftpumpe ausgetauscht und dann die Quecksilberacetat-Kohlenwasserstofflösung quantitativ durch den Tropftrichter in den Kolben gefüllt und mit frisch ausgekocht destilliertem Wasser nachgespült. Im Kolben entwickelten sich jetzt die Olefine, die durch die Quecksilberluftpumpe abgesaugt wurden. Ein vollständiges Absaugen war notwendig, denn sonst hätte etwa vorhandenes Isobutylene im weiteren Verlaufe der Regeneration durch die Salzsäure in Isobutylene-Chlorid überführt werden können.

Nach dem Absaugen wurden 10 ccm 15% iger Salzsäure durch den Trichter in den Kolben gebracht, wodurch die Regeneration quantitativ zu Ende geführt wurde. Die entwickelten Gase wurden wieder mit der Quecksilberluftpumpe abgesaugt. Um zu verhindern, daß die Salzsäuredämpfe zu den Dämpfen des allenfalls entwickelten Isobutylens gelangten, war die zweite Waschflasche mit einer 15% igen Kalilauge halb gefüllt. Jetzt wurden die entwickelten Gase gemessen und näher untersucht.

	Angew. Gasmenge in ccm	Aus d. Hg-Verb. ausgesch. Gas in ccm	Von r. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> absorb. Gas in ccm	Gefundene % Olefine
a)	10 230	1,25	0,51	0,005
b)	10 000	5,2	0,4	0,004
c)	10 000	13,4	0,5	0,005

Daraus ergibt sich ein Mittelwert von Olefinen im Pechelbronner Erdöl-gas von 0,0047%.

### Identifizierung der durch Quecksilberacetat absorbierten Bestandteile des Pechelbronner Erdöl-gases.

Zu dieser Bestimmung war die Verarbeitung einer weit größeren Gasmenge notwendig. Eine 10 l-Flasche wurde an derselben Quelle mit Pechelbronner Erdöl-gas gefüllt und mit 100 ccm kalt gesättigter Quecksilberacetatlösung 15 Minuten lang geschüttelt. Danach wurde das Gas in der Flasche durch frisches ersetzt und wieder 15 Minuten lang geschüttelt. Nach 10 maliger Wiederholung wurde die nun mit 100 l Erdöl-gas geschüttelte Absorptionsflüssigkeit zerlegt und dabei 8,72 ccm Gas gewonnen. Es wurde ein Teil des mit alkalischer Pyrogallollösung behandelten Gases, 2,59 ccm, in einen Drehschmidt-Apparat gebracht und nach Ubbelohde-de Castrean<sup>3)</sup> bei starker Rotglut über Kupferoxyd verbrannt.

<sup>3)</sup> J. f. Gasbel. 1911, S. 810.

<sup>1)</sup> Dissertation. Karlsruhe 1913.

<sup>2)</sup> Engler und Rotala, Ber. 42, 4626 [1909]. Siehe auch O. Aschan, Ann. 324, S. 1.