

Zahlung einer angemessenen Vergütung verpflichtet. Ansprüche aus dieser Bestimmung müssen vor dem ordentlichen Gericht geltend gemacht werden.

Nach dem § 8 laufen Lizenzverträge mit der ursprünglichen gesetzlichen Dauer des Schutzrechtes ab, erfahren also keine automatische Verlängerung mit dem Patent oder Gebrauchsmuster. Der Lizenznehmer kann jedoch eine Verlängerung des Lizenzvertrages verlangen. Zu beachten ist, daß der diesbezügliche Anspruch nur bis zum Ablauf von 3 Monaten nach der Veröffentlichung der Verlängerung geltend gemacht werden kann.

Ist zwischen den Parteien eine Einigung bezüglich Leistung und Gegenleistung — hieraus ergibt sich, daß der Lizenzvertrag nicht ohne weiteres zu den alten Bedingungen verlängert zu werden braucht — nicht zu erzielen, so ist auch für diese Festsetzung der Rechtsweg vorgeschrieben.

In § 9 wird der Reichsminister der Justiz ermächtigt, Bestimmungen zur Ausführung dieses Gesetzes zu erlassen. Insbesondere ist er ermächtigt, eine amtliche Erinnerung an die Fälligkeit von Gebühren oder deren Stundung wegfallen zu lassen.

Andererseits bestimmt der Artikel II des neuen Gesetzes, daß jeder, der durch Versäumnis von Zahlungs-, Antrags- oder dergleichen Fristen infolge des Kriegszustandes, durch Naturereignisse oder andere unabwendbare Zufälle geschädigt worden ist, die Wiedereinsetzung in den vorigen Stand beantragen kann. [A. 67.]

## Über eine schnell ausführbare Methode zur Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Leuchtpetroleum und Benzin.

Von W. HESS, Berlin.

Die Frage des Gehaltes der Mineralöle an aromatischen Kohlenwasserstoffen ist bekanntlich von besonderem Interesse, und es ist daher schon eine ganze Reihe von Methoden zur Bestimmung dieses Gehaltes vorgeschlagen worden. Zunächst suchte man nach Lösungsmitteln, welche die aromatischen Kohlenwasserstoffe lösen, die nicht-aromatischen (Paraffin- und Naphthenkohlenwasserstoffe) aber ungelöst lassen sollten.

Valenta<sup>1)</sup> schlug als Lösungsmittel Dimethylsulfat vor, dessen Anwendung aber, worauf Tausz (s. unten, a. a. O.) hinweist, unter anderem seine enorme Giftigkeit hindert hat.

Ferner wurde im Anschluß an das bekannte Edleanu'sche Verfahren der Trennung von aromatischen und fetten Kohlenwasserstoffen durch flüssige schweflige Säure dieses Verfahren zu einer analytischen Bestimmungsmethode ausgebildet<sup>2)</sup>, aber diese Methode hat anscheinend auch wenig Eingang gefunden, wohl wegen gewisser Unbequemlichkeiten beim Manipulieren mit dem flüssigen Schwefeldioxyd im Laboratorium.

Das gleiche gilt für die Methode von J. Tausz<sup>3)</sup>, welcher das Schwefeldioxyd durch Essigsäureanhydrid ersetzt, wobei aber bei einer Temperatur von  $-15^{\circ}$  gearbeitet werden muß. Tausz hat auch weder mit schwefliger Säure, noch mit Essigsäureanhydrid brauchbare Resultate bei der Bestimmung der aromatischen Bestandteile im Benzin erhalten, nur für Leuchtöl waren die Resultate befriedigend.

Auf einem anderen Wege hat man dann das Ziel zu erreichen gesucht dadurch, daß man die aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche sich durch erheblich stärkere Reaktionsfähigkeit im Vergleich zu den Paraffinen und Naphthen auszeichnen, durch Behandlung mit anhydridhaltiger Schwefelsäure in Sulfosäuren oder durch Behandlung mit Salpetersäure in Nitroverbindungen überführte. Hierher gehören die Methoden von Kraemer und Böttcher (Überführung in Sulfosäuren), Zaloziecki und Hausmann (Überführung in Nitroderivate), weiter ausgestaltet von Marcussön. Auch die Formolitreaktion von Nastjukoff kann hier angeschlossen werden. Über alle diese Methoden findet man Näheres in Engler-Höfer, Das Erdöl, Bd. 4, S. 21 ff.

Zum Schluß mag noch hingewiesen sein auf die mehrfachen Vorschläge, den Gehalt der Benzine an aromatischen Kohlenwasserstoffen annäherungsweise auf colorimetrischem Wege zu ermitteln, ausgehend davon, daß gewisse Farbstoffe, desgleichen Pikrinsäure, in Benzol löslich, in Benzin unlöslich sind. Hierher gehören die Veröffentlichungen von Formanek-Knop und Korber<sup>4)</sup>, sowie von Tausz und Schnabel<sup>5)</sup>.

Überblickt man die bisherigen Methoden, so findet man, daß sie teils recht umständlich auszuführen sind, teils nicht für jede Ölorte

zuverlässige Resultate ergeben, auch finden sich wohl beide Nachteile vereinigt.

Im nachfolgenden soll nun eine Methode beschrieben werden, nach welcher man auf einfache und schnelle Weise die Bestimmung der aromatischen Bestandteile mit einem hervorragenden Maße von Genauigkeit ausführen kann.

Sie beruht auf der Überführung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Mononitroverbindungen und deren Trennung von den unveränderten, nichtnitrierten Kohlenwasserstoffen mittels konzentrierter Schwefelsäure, in welcher die Nitroverbindungen löslich, die nicht nitrierten Paraffin- und Naphthenkohlenwasserstoffe dagegen unlöslich sind. Dieses letztere Unterscheidungsmerkmal ist anscheinend in der Mineralölindustrie noch kaum bekannt, während man in der Steinkohlenteerindustrie davon für ähnliche Zwecke schon lange Gebrauch macht.

Der Apparat, in welchem die Bestimmung von Anfang bis zu Ende ausgeführt wird, ist nebenstehend abgebildet.

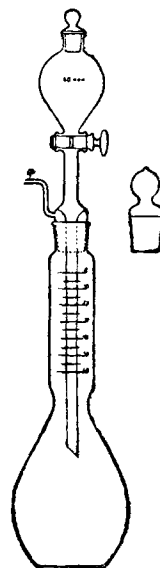
Es ist ein Kolben von einem Gesamtvolumen von 500 ccm, dessen Hals, wie ersichtlich, erweitert und so kalibriert ist, daß daran Volumina bis zu 60 ccm abgelesen werden können. Ein kleiner Tropftrichter von 50 ccm Inhalt ist mittels eines aufgeschliffenen hohlen Stopfens, der gleichzeitig durch ein kleines offenes Röhrchen a mit der Außenluft in Verbindung steht, auf den Kolben aufgesetzt. Außerdem ist noch ein normaler eingeschliffener Stopfen für den Kolben vorhanden. Von Marcussön und Winterfeld ist (Chem.-Ztg. 33, 987 [1909]) zur Bestimmung von Mineralöl in Terpentinöl ein ganz ähnlich gestalteter Apparat vorgeschlagen worden<sup>6)</sup>.

Man verfährt nun folgendermaßen: Abgemessene 60 ccm des zu untersuchenden Mineralöldestillats werden in den Kolben gegossen, dann etwa 200 ccm konz. Schwefelsäure ( $66^{\circ}$  Bé. = 94–95%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) hinzugefügt (man braucht keine reine Säure zu nehmen, die gewöhnliche technische genügt), so daß der Kolben ungefähr zur Hälfte gefüllt ist, der nun 5–10 Minuten in eine Schale mit Eiswasser gestellt wird unter zeitweiligem Umschütteln. Unterdessen hat man 50 g „Nitriersäure“ oder „Mischsäure“, dargestellt durch Vermischen von 1 Teil Salpetersäure  $43^{\circ}$  Bé. (etwa 70%  $\text{HNO}_3$ ) und 2 Teilen Schwefelsäure  $66^{\circ}$ , in den Tropftrichter gegeben, die man nun unter kräftigem Umschütteln so zu dem Kolbeninhalt hinzutreten läßt, daß das Zulaufen 15 bis 20 Minuten dauert. Beim Umschütteln muß der Kolben beständig im Eiswasser bleiben. Die Menge der Mischsäure ist so gewählt, daß sie zur Nitrierung aller aromatischen Kohlenwasserstoffe selbst dann ausreicht, wenn deren Menge 30–33% beträgt. Ein höherer Gehalt kommt nur ausnahmsweise vor, z. B. bei den Borneo-Ölen. Hat man Grund, einen besonders hohen Gehalt zu vermuten, so nimmt man entsprechend mehr Mischsäure, ein Überschuß davon schadet nichts, wenn die angegebenen Versuchsbedingungen, insbesondere die stete Kühlung in Eiswasser, innegehalten werden.

Das Zutropfenlassen der Mischsäure läßt sich bequem so bewerkstelligen, daß man den Stopfen des Tropftrichters aufsetzt und den Hahn ganz öffnet. Da von außen keine Luft in den Tropftrichter eintreten kann, läuft die Säure nur langsam ab. Der Sicherheit halber schließt man trotzdem den Hahn dann und wann für 1 bis 2 Minuten, indem man den Kolben weiterschüttelt. Schon nach kurzem Schütteln bildet der Kolbeninhalt eine emulsierte Masse, so daß leicht innige Verteilung der Nitriersäure stattfindet.

Nach beendetem Einlauf der Nitriersäure nimmt man den Tropftrichter ab, füllt den Kolben bis annähernd zur obersten Marke mit konz. Schwefelsäure (94–95%) an (auch hier genügt gewöhnliche technische Säure), setzt den normalen Glasstopfen auf, schüttelt  $\frac{1}{4}$  Minute lang kräftig durch, ohne zu kühlen, und läßt nun ruhig stehen. Als bald scheidet sich das unangegriffene Öl oben ab, während die Nitroprodukte in der Schwefelsäure gelöst bleiben. Je nach der Reinheit und sonstigen Beschaffenheit des angewandten Öls dauert es kürzer oder länger, bis die Trennung vollständig geworden ist. Zweckmäßig läßt man einige Stunden, am besten über Nacht, stehen und kontrolliert von Zeit zu Zeit, ob sich der Stand der Scheidelinie zwischen Öl und Schwefelsäure noch ändert. Das abgelesene Volumen des unveränderten Kohlenwasserstoffs gibt die Volummenge desselben in den angewandten 60 ccm an, und die Differenz die Menge der vorhanden gewesen, in Nitroverbindungen übergeführten Kohlenwasserstoffe. Dabei zählt man dem abgelesenen Volumen des unveränderten Kohlenwasserstoffs 1 ccm hinzu, dies entspricht der geringen in der Schwefelsäure gelösten Menge desselben.

Die Resultate sind recht genau, und beliebig wiederholte Kontrollanalysen stimmen scharf überein. Der Umstand, daß die ganze



<sup>6)</sup> Der Apparat wird von der Firma Dr. H. Göckel, Berlin NW. 6, geliefert.

Bestimmung und Ablesung in demselben Gefäß vorgenommen wird, hat zur Folge, daß Fehlerquellen nach Möglichkeit vermieden werden.

Es ist zu betonen, daß man sich möglichst genau an die angegebenen Mengenverhältnisse und Säurekonzentrationen zu halten hat. Das Volumen des Apparates ist so gewählt, daß die Gesamtmenge der zuletzt darin befindlichen Schwefelsäure genügt, um die Abschwächung der Konzentration durch den Wassergehalt der Nitriersäure und das beim Nitrieren gebildete Wasser bedeutungslos zu machen. Bei Anwendung von weniger Schwefelsäure würde sich der Wassergehalt in der Art störend bemerkbar machen, daß die Trennung von Nitroprodukten und Nichtnitrierbarem weniger glatt vor sich ginge, indem ein Teil der Nitroprodukte sich der Schwefelsäure entzöge und dem Nichtnitrierbaren beimische.

Die Schwefelsäure soll also möglichst 94–95% ig sein und die Salpetersäure 70% ig. Bei Anwendung stärker konzentrierter Säuren bilden sich leichter Binitrokörper, welche in Schwefelsäure weniger gut löslich sind als die Mononitroverbindungen, und daher im unangegriffenen Öl gelöst bleiben oder sich in festem Zustande ausscheiden und Anlaß zu Emulsionen beim Absetzen geben können. Außerdem würde dadurch die Salpetersäure, deren Menge für die Bildung von im wesentlichen Mononitroprodukten berechnet ist, zu schnell verbraucht, so daß ein Teil der Kohlenwasserstoffe zu weitgehend, ein Teil aber gar nicht nitriert würde.

Davon, daß bei richtig ausgeführter Bestimmung die nichtnitrierten Kohlenwasserstoffe nur ganz geringe Mengen von Nitroprodukten enthalten, kann man sich dadurch überzeugen, daß man dieselben mit einer neuen Menge konz. Schwefelsäure durchschüttelt. Man muß dann längere Zeit, etwa 2 Stunden, absetzen lassen. Hebt man nun die Schwefelsäure ab und gießt sie auf Eis, so entsteht nur eine Trübung, aus der sich höchstens Spuren von Öl absetzen. Auf das eben erwähnte längere Absitzenlassen ist besonders zu achten, denn Petroleum bleibt oft in kleinen Mengen sehr lange in Schwefelsäure emulsiert, auch wenn sich bald eine Scheidelinie bildet, und die Schwefelsäureschicht fast klar aussieht.

Die nichtnitrierten fetten Öle geben die Nastjukoffsche Formolitreaction nicht mehr und ihre Jodzahlist = 0.

Um sich von der Schwerlöslichkeit der fetten Kohlenwasserstoffe in konz. Schwefelsäure und ihrer Indifferenz gegen Salpetersäure auch bei wiederholter Behandlung zu überzeugen, kann man folgenden Versuch machen: Man mißt 60 ccm Nichtnitrierbares, wie es bei diesen Bestimmungen erhalten wurde, ab und unterzieht es einer neuen Operation, genau wie vorher, indem man es also in Eiswasser mit Nitriersäure behandelt, mit Schwefelsäure auffüllt und abliest: von den angewandten 60 ccm wird man etwa 59 ccm zurückerkhalten, entsprechend der geringen Löslichkeit (s. oben).

Was die beim Nitrieren herrschende Temperatur anlangt, so beträgt dieselbe bei Innerehaltung der angegebenen Arbeitsweise nicht über 10–12°. Dabei finden Bildung von Binitroprodukten und andere Nebenreaktionen nur in geringem Maße statt, wenn Leuchtölfractionen nitriert werden. Noch geringer ist diese Gefahr bei Benzinfraktionen, und sogar das Nitrieren bei höherer Temperatur als 10–12° wäre hier weniger bedenklich, aber es ist der Sicherheit halber doch zu empfehlen, sich auch für Benzin an die gegebene Vorschrift zu halten.

Bei Benzin tritt der Vorteil, daß die ganze Bestimmung bis zu Ende in demselben Gefäß ausgeführt wird, insofern noch besonders zutage, als die geführten Verdunstungsverluste beim Umgießen, mit denen man sonst immer zu rechnen hat, wegfallen, so daß die Methode bei Benzin ebenso genaue Resultate ergibt wie bei Leuchtöl.

Bezüglich des Apparates sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß das Ablaufrohr des Tropftrichters die aus der Skizze ersichtliche Länge haben muß, damit die Nitriersäure direkt in die Flüssigkeit eintropft. Bei zu kurzem Ablaufrohr gelangen die Tropfen zuerst in den Hals und reagieren mit heraufgespritzten Flüssigkeitsteilen an diesen von der Hand umfaßten und daher erwärmten Stellen, wodurch Nebenreaktionen stattfinden können.

Die Ergebnisse, welche bezüglich des Gehalts der verschiedenen Petroleumsorten an aromatischen Kohlenwasserstoffen nach der Methode erhalten worden sind, sollen hier nicht im einzelnen wiedergegeben werden.

Sie würden auch aus dem Grunde nicht als beweiskräftig gelten können, weil keine andere genaue Methode zur Bestätigung der Resultate zur Verfügung steht.

Um Beleganalysen zu erhalten, mußte man sich daher künstliche Mischungen aus „Nichtnitrierbarem“ mit „Nitrierbarem“ herstellen. Als Nichtnitrierbares wurde in allen Fällen das aus Petroleum nach der Methode gewonnene Produkt verwandt, als Nitrierbares die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol und Xylol. Bei Anwendung von Cumol, wenn es nicht ganz rein ist, erhält man mitunter Emulsionen, es eignet sich also weniger gut. Dagegen sind bei Nitrierung der Leuchtölfractionen von natürlichen Erdölen niemals störende Emulsionen beobachtet worden, auch nicht bei recht unreinen Destillaten, obwohl in denselben doch auch Cumole enthalten sind. Die Ursache des abweichenden Verhaltens des Steinkohlenteerumols ist wohl gewissen Teerverunreinigungen zuzuschreiben.

Nachstehende zwei Beispiele mögen als Beleganalysen dienen:

1. 54 ccm „Nichtnitrierbares“ aus vorangegangenen Versuchen, 6 ccm Xylol (gleiche Teile Meta- und Paraxylol) geben, mit 45 g Nitriersäure in der beschriebenen Weise nitriert und weiter behandelt, 53 ccm Nichtnitrierbares zurück. Hierzu 1 ccm hinzugezählt, entsprechend der geringen Löslichkeit des Produktes in Schwefelsäure (s. oben) ergibt:

Angewandt: 54 ccm = 90% Nichtnitrierbares, 10% Nitrierbares.

Gefunden: 54 ccm = 90% Nichtnitrierbares, 10% Nitrierbares.

2. 48 ccm Nichtnitrierbares, gleiches wie bei Beispiel 1, und 12 ccm Xylol geben, wie oben behandelt:

46,5 ccm Nichtnitrierbares; hierzu 1 ccm hinzuaddiert, gibt 47,5 ccm Nichtnitrierbares.

Angewandt: 48 ccm = 80% Nichtnitrierbares, 20% Nitrierbares.

Gefunden: 47,5 ccm = 79% Nichtnitrierbares, 21% Nitrierbares.

Die Einfachheit der Ausführung, welche selbst wenig geübten Händen die Erlangung zuverlässiger Resultate gestattet, sowie die allgemeine Anwendbarkeit auf Benzin- und Leuchtölfractionen jeder Provenienz, endlich der geringe Zeitaufwand von 30 bis 40 Minuten für jede Bestimmung (abgesehen von dem mehrstündigen Stehenlassen zur Ablesung), dürften die Erwartung gestatten, daß durch die Methode einem in der Mineralölindustrie schon lange gefühlten Bedürfnis abgeholfen sein wird. [A. 53.]

## Verwendung des Acetyls als Heizquelle im chemischen Laboratorium.

Von Ing. NAUMANN.

Für die Arbeiten im chemischen Laboratorium ist der Bunsenbrenner unentbehrlich. In normalen Zeiten gab es fast überall Steinkohlengas, so daß die bequeme Hitzequelle des Bunsenbrenners in unseren Laboratorien etwas Selbstverständliches war. Erst die neuere Zeit mit der Materialnot auf allen Gebieten, dem Gasmangel und den Gassperrstunden ließ den Bunsenbrenner erst wertvoll erscheinen, als man ihn nicht mehr so wie früher ohne jede Einschränkung gebrauchen konnte. Eine andere gleich bequeme und wirksame Heizquelle gab es nicht.

Das Acetylen, das eine etwa 4 mal so große Heizkraft als das Steinkohlengas hat, war für die Arbeiten im chemischen Laboratorium nicht anwendbar, da die erzeugte Flamme stark rußte, und es eine Einrichtung für bequeme einfache Erzeugung des Acetyls nicht gab. Neuerdings ist aber diesen Mängeln abgeholfen. In dem „Stösselschen Gaserzeuger“, der in zahlreichen Laboratorien wohl bekannt ist, haben wir einen bewährten, in der Praxis erprobten Apparat, der Acetylgas in jedem Raum gefahrlos herzustellen gestattet. Der Apparat besteht aus drei Teilen, dem Wasserkessel, dem Carbidbehälter nebst Traggestell und der Gasauffangglocke mit Hahn. Der Carbidbehälter ist so eingerichtet, daß man nicht mehr auf die früher üblichen Carbidpatronen angewiesen ist, sondern gewöhnliches Stückcarbid benutzen kann; er faßt nur bis zu 2 kg Carbid, so daß die Benutzung des Apparates keinerlei polizeilicher Genehmigung bedarf. Nach Füllung des Carbidbehälters wird die Gas-auffangglocke über ihm befestigt und beide zusammen in den halb mit Wasser gefüllten Wasserkessel nach vorherigem Öffnen des Hahnes eingestellt. Die Luft entweicht aus der Gasglocke infolge des eindringenden Wassers und der einsetzenden Gasentwicklung. Macht sich der Geruch des Acetyls bemerkbar, so wird der Hahn geschlossen. Die weitere Gasentwicklung kann nur solange fortschreiten, als Gas entnommen wird. Bei geschlossenem Hahn drückt das Gas im Innern der Glocke das Wasser heraus, das Carbid wird trocken gelegt, und die Gasentwicklung hört von selbst auf. In diesem Zustand kann der Apparat ohne Gasverlust tage- oder wochenlang stehen bleiben, er liefert sofort wieder Gas, sobald man den Hahn öffnet. Der Apparat wirkt völlig selbsttätig und bedarf keiner besonderen Wartung oder Regulierung. Nur muß man die Wasserstandshöhe während der Gasentnahme beachten, damit sich nicht bei fortschreitendem Carbidverbrauch zu wenig Wasser im Kessel befindet oder Wasser überläuft, wenn bei Abstellung des Verbrauchs Wasser aus der Gasglocke in den Kessel zurückgedrückt wird.

Auch der zweite Mangel, nämlich der an einem für Acetylen geeigneten Brenner, ist behoben. Es ist durch eine besondere Düsenbauart gelungen, einen äußerlich dem gewöhnlichen Bunsenbrenner ähnlichen Brenner herzustellen, der eine völlig rußfreie, entleuchtete Flamme von großer Heizwirkung erzeugt. Der Brenner bedarf dabei keiner besonderen Zuführung von Stickstoff oder gar Sauerstoff, sondern erhält die zum rußfreien Brennen nötige Luftzufuhr allein durch die Bauart der Düse. Seine Flamme läßt sich ohne weiteres durch Hahnstellung regeln. Dasselbe Prinzip ist auch für Kocher angewandt und hat sich auch da bewährt. Ein solcher Acetylenbunsenkocher wird ebenfalls in den chemischen Laboratorien erwünscht sein.

Der Stösselsche Apparat wird auch für die Chemiker von Nutzen sein, die nicht über stetige Gaszufuhr verfügen oder an Orten arbeiten, die keine Gasanstalt haben, z. B. in Zellstoff- und Zuckerfabriken. [A. 58.]