

Spektra der gleichen Sterne erschlossene „Spektraltemperatur“. Eine absolute Übereinstimmung ist nicht zu erwarten. Allein der Druck, dessen Kenntnis für die Berechnung des Gleichgewichts nötig ist, kann nur ganz schätzungsweise eingesetzt werden. Weiterhin müßte für eine genaue Rechnung berücksichtigt werden, daß immer eine sehr große Anzahl von Elementen gleichzeitig in verschiedenen Ionisierungsgraden vorhanden ist, welchen allen ein Bestandteil, nämlich das Elektron, gemeinsam ist. Und schließlich ist es ja gar nicht bewiesen, ob wirklich die Bedingungen des Gleichgewichtszustandes vorhanden sind: ja, es lassen sich Gründe dafür geben, daß die Berücksichtigung der Strahlung, welche ihrerseits auch ionisieren und angeregte Zustände schaffen kann, im einzelnen starke Modifikationen der nach der einfachen Annahme des thermischen Gleichgewichts berechneten Zustände bringen wird. Aber das ist vorerst unwesentlich im Vergleich zu dem sicher Erreichten: der Aufklärung des Zusammenhangs von Temperatur und Spektralemission der Sterne; der Ermittlung der physikalischen Zustände der Sterne durch die Analyse ihrer Spektra unter Zugrundelegung experimentell wohlbegründeter Vorstellungen über die Entstehung der Spektra und einfachster physikalisch-chemischer Überlegungen<sup>1)</sup>.

Wir mußten uns auf diese wesentlichsten Punkte beschränken; es ließe sich noch manches aus der Druckverschiebung der Spektrallinien, aus ihrer Breite, aus Polarisationserscheinungen über die Bedingungen auf fernen Weltkörpern sagen. Doch führt dies zu allzu speziellen Fragen. Aber es ist zu erwarten, daß die weitere Durchforschung der Sternspektra in Verbindung mit der Atom- und Spektralthorie wesentlich eingehendere Angaben über die Zustände der Sterne zutage fördern wird. [A. 41.]

## Zur Frage der Zusammensetzung des Urteerbenzins<sup>1)</sup>.

Von Prof. F. FRANK, Berlin und Dr. H. ARNOLD, Mülheim (Ruhr).

(Eingeg. 24./2. 1923.)

Die vorliegende Veröffentlichung ist auf folgende Weise zustande gekommen:

Die Maschinenfabrik Thyssen & Co. A.-G., Mülheim (Ruhr) hat an F. Frank auf seinen Wunsch eine Probe Urteerbenzin gesandt. Bei der Unterhaltung über die Untersuchungsergebnisse wurde eine weitgehende Übereinstimmung mit den Befunden des Mülheimer Laboratoriums festgestellt. Aus diesem Grunde haben die Autoren sich entschlossen, die Resultate gemeinsam zu veröffentlichen.

Das zur Untersuchung gelangte Benzin entstammt der Drehofenanlage der Maschinenfabrik Thyssen & Co. A.-G., Mülheim (Ruhr). Die durchgesetzte Kohle war von Zeche Lohberg bei Dinslaken geliefert worden. Der Drehofen hat einen Durchsatz von 100 t Kohle in 24 Stunden und eine Schweltemperatur von 400—500°.

Das rohe Gasbenzin stellt eine stark nach Basen und Schwefelverbindungen riechende, gelblichbraune Flüssigkeit dar, die zum Teil leicht verdunstet, auf Papier jedoch einen deutlichen Fettfleck hinterläßt. Es hat ein spezifisches Gewicht von 0,783 und enthält 2% Basen und 3% saure Öle. Nach Entfernung der basischen und sauren Anteile ist das spezifische Gewicht 0,767. Beim Schütteln mit Dimethylsulfat zeigt sich, daß das Urteerbenzin nur 20% benzinartige Paraffinkohlenwasserstoffe enthält, während 80% aus aromatischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen bestehen.

Zur näheren Untersuchung wurde das von Basen und sauren Ölen befreite Urteerbenzin<sup>2)</sup> einer sorgfältigen Fraktionierung mit dem Birektifikator (Bauart Golodetz) unterworfen. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. 27—60°	24%	spez. Gew. 0,682
2. 60—80°	14%	" " 0,720
3. 80—120°	24%	" " 0,766
4. 120—180°	32%	" " 0,866
5. 180—220°	5,6%	" " 0,936
Verlust	0,4%	

<sup>1)</sup> Ausführliche Angaben über die Sahaschen Untersuchungen siehe bei M. N. Saha, Ztschr. für Physik, Bd. IV, 40—55 [1921], sowie R. Emden, Physikal. Ztschr. 23, 490 [1922], wobei die Figuren entnommen sind; bzw. des ersten Teiles des Vortrages siehe W. Gerlach, Die experimentellen Grundlagen der Quantentheorie, Sammlung Vieweg, Bd. 58 [1921], sowie das bei Steinkopff-Dresden im Erscheinen begriffene Buch: Materie, Elektrizität und Energie (Entwicklung der modernen Atomistik).

<sup>2)</sup> Mitteilung aus dem Laboratorium der Maschinenfabrik Thyssen & Co., Mülheim, und dem Laboratorium für Handel und Industrie, Berlin.

<sup>3)</sup> Ein Teil des so behandelten Robbenzins wurde je einmal mit 1,2 und 3% Schwefelsäure gewaschen. Es ergaben sich 12% unlösliche und 13% lösliche Harze, die beim Abblasen zurückblieben. Dieselben sind balsamartig, trocknen gut bei dünnem Anstrich. Sie unterscheiden sich aber vom Cumaronharz.

Die erste Fraktion ist schwach gelblich. Sie ist leicht mit wenig Schwefelsäure wasserhell zu erhalten und verliert bei der Wäsche ein wenig am spezifischen Gewicht.

Die zweite Fraktion von 60—80° wurde mit rauchender Schwefelsäure gewaschen. Dabei wurde ein wasserhelles, wie Normalbenzin riechendes Produkt erhalten. Spezifisches Gewicht bei 15° 0,712, Brechungsexponent  $n_D^{20}$  1,400. Normalbenzin hat ein spezifisches Gewicht von 0,700, Brechungsexponent 1,3942/15° C.

Die dritte Fraktion von 80—120° wurde weitergehend mit Schwefelsäure gewaschen. Die Wäsche verlief normal mit 2% Säure ohne besondere Erwärmung, jedoch färbt sich die Säure besonders bei der ersten Wäsche stark rothbraun. Der Waschverlust beträgt noch nicht ganz 7%. Das Produkt wurde weiter, nach vorherigem Abblasen vom gelösten Harz, fein fraktioniert. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

75—90°	13,11%	Benzin			
90—95°	16,40%	"	spez. Gew. 0,8376	Brechungs-	exponent 1,4564
95—100°	20,50%	"			
100—105°	16,40%	"			
105—110°	12,00%	"	" " 0,840	"	1,4423
110—115°	11,40%	"	" " 0,841	"	1,4510
115—120°	4,0%	"			

Von diesen Fraktionen wurden besonders diejenigen geprüft, die Benzolkohlenwasserstoffe enthalten konnten. Es wurde festgestellt, daß keine Spur Benzol in dem Urteerbenzin nachweisbar war, ebenso wenig ließ sich Toluol identifizieren. Lediglich eine eben wahrnehmbare Färbung mittels Dracorubin trat in der Fraktion um 110° ein, wenn diese Fraktion durch dreimalige Destillation aus einem Vigreuxkolben angereichert war. Obwohl 10 l Gasbenzin mit einem Siedepunkt von 80—120° in dieser Weise aufgearbeitet wurden, gelang es weder das Toluol als Sulfosäure noch als Nitroderivat oder als Bromid zu isolieren. Diese Befunde stehen im Gegensatz zu den Angaben, die Schütz<sup>3)</sup> in einer jüngst erfolgten Veröffentlichung gemacht hat. Schütz hat ebenso wie wir die Feststellung gemacht, daß die Kohlenwasserstoffe des Urteerbenzins zum großen Teil aromatischen und naphthenischen Charakter haben. Er hat aus dem bei seinen Arbeiten erhaltenen Teerbenzin sowohl Benzol als auch Toluol als solche isolieren können. Der Unterschied gegenüber unseren Befunden dürfte auf die bei Schütz etwas höhere Temperatur beim Schwelvorgang zurückzuführen sein. Die um 100° höher liegenden Schweltemperaturen können bereits einen erheblichen Anstieg der einfacheren aromatischen Kohlenwasserstoffe bewirken<sup>4)</sup>.

Die nächste Fraktion von 120—180° war deswegen besonders interessant, weil das spezifische Gewicht in diesem Anteil ganz besonders in die Höhe schnellte. Nach der Wäsche mit Schwefelsäure hatte das Produkt ein spezifisches Gewicht von 0,872. Es beginnt jetzt bei 128° zu sieden. Bis 150° gehen 55% des gewaschenen Produkts oder 36% der Rohfraktion über. Der Rest siedet bis 180°, und zwar in beachtlichem Maße zwischen 150 und 160°.

Der erste Anteil bis 150° wurde für sich aufgearbeitet. Der Gehalt an Paraffinkohlenwasserstoffen, nach der Schwefelsäuremethode bestimmt, beträgt nur noch 8%. Ein weiterer Teil dieser Fraktion wurde sulfuriert, das erhaltene Produkt über das Barium- und Natriumsalz in das Sulfamid verwandelt. Hierbei wurde in der Hauptsache Metaxylol-Sulfamid mit einwandfreiem Schmelzpunkt und Stickstoff gewonnen.

Außer dem Metaxylol ist aber auch Paraxylol und Orthoxylol vorhanden. Diese wurden auf folgende Weise nachgewiesen<sup>5)</sup>:

Aus einem Liter Gasbenzin wurde durch dreimalige Fraktionierung im Vigreuxkolben der von 136—145° siedende Anteil herausfraktioniert. Er hatte ein spezifisches Gewicht von 0,836, während Meta- und Paraxylol ein spezifisches Gewicht von 0,86—0,87 haben. Die angereicherte Fraktion wurde mit Permanganat oxydiert und so in bekannter Weise Phthalsäuren gewonnen. Diese wurden nach dem Verfahren von Emil Fischer mit 3% Chlorwasserstoff enthaltenden Methylalkohol in die Methylester übergeführt. Hierbei schied sich zunächst der Methylester der Terephthalsäure ab, der weiter gereinigt scharf den Schmelzpunkt, 140°, aufwies. Aus der Mutterlauge wurden bei weiterem Einengen der Ester der Isophthalsäure (Schmelzpunkt 64°) und die Orthophthalsäure gewonnen. Die letztere läßt sich mit wässriger Lauge vom Ester trennen und durch Überführung in ihr Anhydrid und in Fluorescein identifizieren. Die Menge der Xylole in dem Gasbenzin ist nicht groß, beträgt vielmehr nur 0,6% auf Gasbenzin bezogen. Das Verhältnis der Xylole zueinander stellt sich etwa wie folgt: o-Xylol 17, m-Xylol 45 und p-Xylol 38.

<sup>3)</sup> Ber. 56, 162.

<sup>4)</sup> F. Fischer, Brennstoffchem. 4, 50.

<sup>5)</sup> Arnold.

Es ist auf diesem Gebiet noch erhebliche Aufklärungsarbeit zu leisten. Einen interessanten Anhaltspunkt nach dieser Richtung hin geben die Formolitzahlen und die oben erwähnten Harze. Während das bis 100° siedende Benzin nur eine Formolitzahl von 11,6 aufweist, hat das Benzin von 100–200° eine Formolitzahl von 65. Dieses zeigt, daß in den schweren Benzinen sehr erhebliche Mengen an ungesättigten aromatischen und partiell hydrierten Kohlenwasserstoffen enthalten sind, an deren Aufklärung weiter gearbeitet wird.

Zum Schluß noch eine Bemerkung über das Aceton<sup>6)</sup>. Schütz hat in der Fraktion von 28–45° nicht weniger wie 14% Aceton gefunden. In dem von uns aus Lohbergkohle erhaltenen Gasbenzin waren hingegen nur 0,02% in der entsprechenden Fraktion nachzuweisen, während das Schmelzwasser des Drehofens einen Gehalt von 0,01% aufwies (Arnold).

Man sieht hieraus, wie außerordentlich weit sich die Produkte unterscheiden, die bei schonender Verschmelzung aus verschiedenartigen Kohlen gewonnen werden können. Auch in bezug auf die Carbonsäure unterscheiden sich unsere Befunde wesentlich von den Schützenschen, der einen Gehalt von 1,35% Carbonsäure in seinem Urteer nachweist, während wir uns innerhalb der von Franz Fischer festgestellten Grenzen von unter 0,1% bewegen (Arnold).

Aus alledem ergibt sich die außerordentliche Labilität des Schmelzvorganges in bezug auf die Zusammensetzung der aus demselben entstehenden Produkte. Daneben muß aber auch die Zusammensetzung der verarbeiteten Kohle noch mehr Berücksichtigung finden. Es ist erfreulich, daß die systematische Aufklärung von verschiedenen Seiten in Angriff genommen ist. [A. 45.]

## Über die Anwendung der Kleemannschen Aufschließungsmethode im Brauereilaboratorium.

Von Dr. ROBERT HEUSS.

Mitteilung aus dem Betriebslaboratorium der Berliner

Kindl-Brauerei-A.-G., Neukölln.

(Eingeg. 14./3. 1923.)

Im Brauereibetrieb dient neben äußeren Eigenschaften, wie Farbe, Geruch, Tausendkorn- und Hektolitergewicht, Sortierung usw. vielfach der Eiweißgehalt der Gerste als Gradmesser für ihren Brauwert. Die Stickstoffbestimmung hat daher für das Brauereilaboratorium besonderes Interesse.

Die Aufschließung der feingemahlten Gerste (etwa 2–3 g) erfolgt für gewöhnlich mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure (1,84) unter Zusatz von Quecksilber als Sauerstoffüberträger und Zugabe von Kalium- oder Natriumsulfat zur Erhöhung der Siedetemperatur. Die Destillation geschieht aus dem gleichen Kolben mit 100 ccm 30% iger Natronlauge, die bei Mitverwendung von Quecksilber zu dessen Ausfällung einen Zusatz von Schwefelkalium enthält, unter Vorlage von 25 ccm  $\frac{N}{5}$  Schwefelsäure. Titriert wird unter Verwendung von Methyl-

rot als Indikator mit  $\frac{N}{5}$  Ammoniak. Aus der Differenz zwischen vorgelegter und freier Schwefelsäure wird der Stickstoff- oder Eiweißgehalt berechnet.

Bei Beginn der Kampagne pflegen sich die Stickstoffbestimmungen zu häufen. Soweit die Einkäufe der Gerste nach Eiweißgehalt getätigt werden, besteht größtes Interesse an möglichst rascher Erlangung des Ergebnisses. Da der Aufschließungsprozeß aber allein schon etwa 1½ Stunden in Anspruch nimmt, ist die Bestimmung unter 2¼ bis 3¼ Stunden nicht durchzuführen. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, Schnellmethoden für diese Bestimmung zu finden, doch konnten sich diese Arbeitsweisen wegen mangelnder Genauigkeit nicht durchsetzen.

Eine Erleichterung in der Vorbereitung, sowie eine Beschleunigung des Aufschließungsprozesses bei dem gewöhnlichen Verfahren läßt sich erzielen, wenn man von dem Gerstenmehl 1,75 g auf der Schnellwaage abwägt und zu dem Mehl etwa 7–8 g schwere Stängchen eines Präparates zugibt, das durch Zusammenschmelzen und Paraffinieren von 1 kg stickstofffreiem Kaliumbisulfat mit 10 g Kupferoxyd erhalten wird (Kahlbaum).

<sup>6)</sup> Die Anwesenheit des Acetons im sogenannten Urteer ebenso wie im gewöhnlichen Gas- und Kokereiteer ist ein weiterer Beweis für den bei weitem nicht mehr primären Charakter dieser Teereinhaltsstoffe. Der Beweis liegt außerdem noch darin, daß das Aceton als Abbaustoff sich stets in den Produkten befindet, die bei den verschiedenen Hydrierungsverfahren der sauerstoffhaltigen Teere und der Phenolhomologen erhalten werden. Um diesen Abbau weiter aufzuklären, sind weitere Arbeiten eingeleitet (Frank).

Bei Verwendung von 1,75 g Gerstenfeinmehl stellt nämlich die Differenz zwischen vorgelegter Menge  $\frac{N}{5}$  Schwefelsäure und bei der Titration verbrauchter Menge  $\frac{N}{5}$  Ammoniak sofort den Prozentgehalt an lufttrockenem Eiweiß dar, wodurch man sich die Berechnung oder das Aufschlagen von Tabellen erspart.

Anläßlich der Hauptversammlung landwirtschaftlicher Versuchstationen in Hamburg am 9. September 1921 erstattete Kleemann, Triesdorf, einen Bericht „Über die Wirkung des Wasserstoffsperoxyds bei der Aufschließung pflanzlicher und tierischer Stoffe“, der in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> zum Abdruck gelangte. Er weist darin auf die Übelstände hin, an denen die beiden vom Verband landwirtschaftlicher Versuchstationen nach Brauchbarkeit und Sicherheit gleichwertig erachteten und zugelassenen Ausführungsformen der Kjeldahlschen Stickstoffaufschließung, nämlich:

1. das Phosphorsäure-Schwefelsäure-Quecksilber-Verfahren,
2. die Gunningsche Modifikation,

noch kranken. Zu Beginn des Aufschließungsprozesses tritt nämlich je nach Art der zu untersuchenden Substanz oft derart starkes Schäumen ein, daß sehr viel Zeit für die Durchführung und ständige Beobachtung nötig wird. Ferner ist zu beanstanden, daß der Aufschließungsprozeß 2–3 Stunden Kochzeit in Anspruch nimmt.

Diese beiden Mängel, die namentlich in Zeiten großer Beanspruchung störend und durch großen Gasverbrauch verteuern wirken, suchte Kleemann zu beheben. Theoretische Erwägungen über die bei der Aufschließung stattfindenden Vorgänge wie auch über das Wesen des Schaumes, die im Original nachzulesen sind, führten ihn zur Verwendung von Wasserstoffsperoxyd, das nicht nur das lästige Schäumen verhütet, sondern auch beschleunigend auf den Aufschließungsprozeß wirkt.

Nach entsprechenden Versuchen über das zweckmäßige Verhältnis zwischen aufzuschließender Substanz, konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffsperoxyd kam er schließlich<sup>2)</sup> zu folgender Arbeitsweise:

5 g frischer pflanzlicher oder tierischer Substanz (= etwa 1 g lufttrocken) und 1 Tropfen Quecksilber werden in einem 500 ccm fassenden, mit Marke versehenen Rundkolben aus Jenenser Glas mit 25 ccm 30% igem Wasserstoffsperoxyd übergossen, gut durchgeschüttelt und dann 40 ccm konzentrierte Schwefelsäure (1,84) in dünnem Strahl — mit kurzer zeitweiser Unterbrechung, je nach Heftigkeit des Oxydationsprozesses — zugesetzt.

Nach Beendigung der oft stürmisch verlaufenden Oxydation erhitzt man die erhaltene dunkelbraune Flüssigkeit zunächst 15 Minuten bei voller Flammenhöhe, gibt 15–20 g Kaliumsulfat zu und kocht bis zum völligen Klarwerden der Flüssigkeit. In der Regel ist dies nach 25–30 Minuten langer Gesamtkochdauer erreicht, um aber sicher die Maximalstickstoffausbeute zu erhalten, dehnt man die Gesamtkochdauer auf etwa 45 Minuten aus. Nach Abkühlung füllt man zur Marke auf und führt die Ammoniakdestillation mit aliquoten Teilen aus.

Mit Hilfe dieser Arbeitsweise konnte Kleemann die für den Aufschließungsprozeß sonst notwendige Zeit um etwa 75% abkürzen und damit gleichzeitig auch den Gasverbrauch wesentlich herabsetzen.

Die beiden letzten Punkte veranlaßten mich, die Brauchbarkeit der Kleemannschen Methode für das Brauereilaboratorium, und zwar vorwiegend für die Untersuchung der Braugerste auf ihren Eiweißgehalt nachzuprüfen. Die Schaumbildung beim Aufschließen des Gerstenmehls ist bei geeigneter Flammenregulierung nicht so beträchtlich, daß sie eine Änderung des Gunningschen Verfahrens unerläßlich gemacht hätte.

Die Versuche, über die an anderer Stelle ausführlicher berichtet wird, führten zu vollem Erfolg. Es gelang nicht nur, die Aufschließungszeit tatsächlich auf 45 Minuten zu reduzieren, man konnte auch ohne Nachteil das von Kleemann für seine Zwecke gewählte Verhältnis zwischen den einzelnen Anteilen reduzieren und den Zusatz des Kaliumsulfats gleich zu Beginn vornehmen, was wesentlich bequemer ist als die Zugabe in die heißen Kolben.

Erwähnt sei, daß die Bestimmungen jeweils in zwei Schottkolben durchgeführt wurden, was sicherer erscheint als die Verwendung eines Kolbens und Abmessung aliquoter Teile zur Destillation.

Über die Versuchsergebnisse der einzelnen Modifikationen unter sich und im Vergleich zu dem gewöhnlichen Gunningschen Verfahren gibt folgende Tabelle Aufschluß. Die Zahlen bedeuten Prozent Eiweiß.

Die erhaltenen Werte stimmen gut überein. Die Kleemannsche Methode der Aufschließung bringt also auch für das Brauereilaboratorium große Vorteile, da sie die Zeitdauer der Bestimmung wesentlich abkürzt und damit eine raschere Orientierung über den Eiweißgehalt einer Gerste ermöglicht, als dies bisher möglich war. Wie aus der Tabelle hervorgeht, kann man bei Verwendung von 1,75 g Gersten-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. angewandte Chemie 34, 625 [1921].

<sup>2)</sup> A. a. O., S. 627.