

kurz. Am schwierigsten liegen ohne Frage die Verhältnisse für die Leiter großer Institute, deren geschäftliche Verwaltung noch ein weiteres Übermaß an Arbeit bringt. Daß Zincke in diesem schweren Kampf niemals unterlegen ist, werden alle seine Schüler und Fachgenossen anerkennen; und es scheint mir besonders erwähnenswert, daß er — gewiß eine seltene Erscheinung — auch in den Zeiten ärgster Arbeitsüberlastung nie unmutig war, nie sich in Klagen erging, wie überhaupt weise Mäßigung und Zurückhaltung zu den bedeutendsten Eigenschaften seines Wesens und Charakters gehören. Das alles haben wir, seine alten Schüler, dankbar empfunden, die älteren Generationen vom ersten Tag ihrer Tätigkeit in Zinckes Laboratorium an, denn so lange es die Frequenz des Instituts irgend zuließ, hat Zincke, obgleich ihm außergewöhnlich tüchtige Assistenten zur Seite standen, täglich mit jedem Praktikanten die im Gange befindlichen Arbeiten besprochen, ihm dabei weit besser als es das beste Lehrbuch vermag, das Verständnis für das Wie und Warum des chemischen Arbeitens vermittelt und den Erfolg des Vorlesungsbesuchs kontrolliert. Vom ersten Tage der persönlichen Unterweisung an schärfte Zincke uns ein, daß höchste Ordnung und Sauberkeit die unerläßlichen Voraussetzungen für erfolgreiches Schaffen, schärfste Beobachtung und kritisches Denken die notwendigen Grundlagen für wissenschaftliches Arbeiten sind; Verstöße gegen diese Forderungen wurden von ihm scharf, aber nie heftig gerügt; durch Hinweise auf treffliche Beispiele, z. B. auf Scheele, hat er auch im Praktikum unser historisches Interesse geweckt. Den Doktoranden ist Zincke ein Wegweiser und Kritiker gewesen, wie nicht viele ihn gefunden haben; entsprechend der Handhabung des Vorbereitung-unterrichts zielte auch hier alles auf höchste Zuverlässigkeit. Eisänlich war Zinckes Gedächtnis für die Einzelheiten unserer Arbeiten; er wußte oft besser damit Bescheid als wir selbst; ja, wenn wir im Hochbetrieb der mit ihm gemeinschaftlich angestellten Versuche das eine oder andere übersehen oder später vergessen hatten — von ihm bekamen wir sicheren Aufschluß, obgleich mehr als ein Dutzend von Doktorarbeiten gleichzeitig im Gange war.

Ebenso vollkommen wie Zinckes Einzelunterricht im Praktikum, der das Wichtigste lehrte: Die Methode wissenschaftlichen Forschens, war auch der Massenunterricht bei ihm gestaltet: in seinen Vorlesungen fesselten die Klarheit der Disposition und der Darstellung, die absolute Sicherheit des auch ästhetisch in jeder Richtung befriedigenden Experiments; Ungenauigkeiten oder Übereilungen im Ausdruck gab es ebensowenig wie unschönen Aufbau der Experimente oder unvollkommene Hilfsmittel. Wer die ausführende Disposition, die Zincke für jede Vorlesung mit Sorgfalt an die Tafel schrieb, sich notierte, besaß ein ausgezeichnetes Repetitorium der speziellen Chemie mit Angaben über Verhalten, Darstellung, Eigenschaften und Erkennung der Stoffe mit geschichtlichen Daten u. a.

Aus Zinckes reicher Forscherarbeit kann ich nur einzelne besonders wichtige Leistungen hervorheben. Ich erwähne zunächst die bedeutungsvollen Untersuchungen, die sich mit den Problemen der Addition und der Substitution, insbesondere mit dem Verlauf der Chlorierung von Phenolen und primären aromatischen Aminen beschäftigen und uns eine überaus gründliche Kenntnis der Oxoderivate hydroaromatischer chloresubstituierter Verbindungen vermittelt haben, die Zincke als „Ketochloride“ bezeichnet hat. Diese Arbeiten lieferten gleichzeitig wichtiges Material für die Kenntnis der Spaltung von Benzolderivaten und des Abbaues der Spaltungsprodukte. Im Zusammenhang mit diesen Studien stehen eingehende Untersuchungen über Chinone (vor allem o-Chinone) über die von ihm entdeckten Chinole, Chinitrole, Phenolpseudohalogenide und Chinonmethine („Methylenchinone“). Ein großer Teil der Arbeiten Zinckes beschäftigt sich mit der Aufklärung von Isomeriefällen; nach den gemeinschaftlich mit Kekulé ausgeführten Studien über die Natur der verschiedenen Aldehydmodifikationen, ihre Bildungsweisen und ihre Beziehungen zueinander folgten ausführliche Arbeiten über die Isomerie bei Hydrobenzoinen, bei Azimidobenzolen u. a. Zincke verdanken wir auch die Entdeckung der ersten Fälle von monotropem Polymorphismus (am Benzophenon und p-Tolylphenylketon). Im letzten Jahrzehnt hat Zincke die Chemie der aromatischen Schwefelverbindungen durch zahlreiche Arbeiten über Oxy- und Aminomerkaptane bereichert, vor allem durch die Entdeckung einer neuen, durch außerordentliche Reaktionsfähigkeit ausgezeichneten Klasse von Schwefelverbindungen, der Arylschwefelhalogenide. Sehr beachtenswert sind auch Zinckes Arbeiten über die aus bestimmten Pyridiniumverbindungen und aromatischen Aminen darstellbaren Farbstoffe, die als Abkömmlinge des Glutakonaldehyds erkannt wurden.

Zinckes hohe Auffassung von den Pflichten und Aufgaben des Lehrers und Forschers kennzeichnete sich auch in der Einrichtung und Instandhaltung des von ihm geleiteten Instituts, das durch zweckmäßige Raumverwertung ebenso bestrickte wie durch peinlichste

Ordnung und Sauberkeit bis in die letzte Ecke hinein. Äußerste Schonung jeglichen mobilen und immobilien Inventars, größte Sparsamkeit mit Chemikalien, Gas, Wasser u. a. wurden jedem Institutsmitglied zur Pflicht gemacht. Gewiß sollten alle Institutsleiter nach den gleichen Zielen streben und die nämlichen Forderungen stellen; unbefangene Kollegen werden jedoch zugeben, daß es eines nicht gewöhnlichen Maßes von Energie und pädagogischer Begabung bedarf, um ein Institut auf solcher Höhe zu halten, wie es Zincke gelang.

Wie ausgezeichnet Zinckes Lehrtätigkeit und Forscherbeispiel seine Schüler bildete und förderte, werden alle freudig anerkennen, die in Industrie oder Wissenschaft ehemalige Zinckeschüler zu ihren Mitarbeitern zählten oder noch zählen. Und wenn am 19. Mai die Gedanken seiner Schüler bei dem hochverehrten Meister weilen, werden sie erfüllt sein von aufrichtiger Dankbarkeit dafür, daß er sie in strenger Schule zu tüchtigen Männern herangebildet hat, wie sie unser Vaterland mehr denn je in diesen harten Zeiten braucht. Gewiß steht unter dem, was wir dem hochverehrten Jubilar an seinem 80. Geburtstag für seine weiteren, wie wir innig hoffen, noch recht zahlreichen Lebensjahre wünschen, an erster Stelle beste Gesundheit; daneben aber der heiße Wunsch, daß es ihm bald vergönnt sein möge, den Wiederaufstieg unseres Volkes aus tiefer Not mit zu erleben; und unser alter Meister, der uns pflichtbewußtes Schaffen lehrte, darf versichert sein, daß wir das Unsere dazu beitragen wollen, in treuer Befolgung der Mahnung, die von einer holländischen Insel zu uns herüberklang: „Sein deutsches Vaterland in all seiner Not und Erniedrigung werktätig lieben, heißt heute: Arbeiten und wieder arbeiten.“ [A. 93.]

Über Explosionen an Apparaten zur Verflüssigung und Zerlegung von Luft.

Von F. POLLITZER, Höllriegelskreuth bei München.

(Eingeg. 20./2. 1923.)

Bei der technischen Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff nach dem Luftverflüssigungsverfahren haben sich mehrfach Explosionen der Verflüssigungs- bzw. Zerlegungsapparate ereignet, deren Ursache zunächst nicht gefunden werden konnte. Zur Aufklärung der Sachlage habe ich im Jahre 1911 im Laboratorium der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G., Abteilung Gasverflüssigung, in Höllriegelskreuth einige Versuche ausgeführt, die das Schicksal mancher Arbeiten in industriellen Laboratorien geteilt haben, daß sie nach den ersten Ergebnissen aus äußeren Gründen abgebrochen werden mußten, und die beabsichtigte Fortsetzung „in rubigerer Zeit“ nicht verwirklicht werden konnte; aus diesem Grunde unterblieb seinerzeit eine Veröffentlichung, und man beschränkte sich auf Mitteilung der Ergebnisse an die Interessenten. Trotz weitgehender Klarstellung der Verhältnisse haben sich seither noch bedauerlich viele Explosionen ereignet. Mit Rücksicht auf die große und dauernd zunehmende Anzahl von Luftverflüssigungs- und Zerlegungsanlagen — es dürften heute in der ganzen Welt schätzungsweise 1000 solcher Anlagen aufgestellt sein — halte ich eine nachträgliche Veröffentlichung der Versuche nicht für überflüssig und folge daher gern einer Anregung des Aufsichtsbeamten Nürnberg der Berufsgenossenschaft für die chemische Industrie, nachstehend über die Ursachen der fraglichen Explosionen nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse zusammenfassend zu berichten.

I.

Bei der Verwertung der über die Explosionen vorliegenden Beobachtungen ist zu berücksichtigen, daß im praktischen Betrieb von Luftverflüssigungsanlagen, die aus einer Reihe von Maschinen und Apparaten zusammengesetzt sind, an verschiedenen Teilen und aus gänzlich verschiedenen Ursachen Explosionen auftreten können. Zur Vermeidung von Unklarheiten und zur schärferen Umgrenzung des hier zu behandelnden Gegenstandes seien diese verschiedenen Möglichkeiten zunächst kurz angeführt.

1. Werden bei der Kompression der Luft bestimmte Temperaturen im Kompressor überschritten, so entstehen durch Verdampfung des verwendeten Schmieröls explosive Öl-Luft-Gemische, die zu einer Explosion im Kompressorzylinder oder in den anschließenden Leitungen führen können. (Verwendung guter Schmieröle mit hohem Flammpunkt und Erniedrigung der Kompressionsendtemperatur durch Unterteilung der Kompression in eine größere Anzahl von Stufen mit Zwischenkühlung sind die Maßnahmen, die die Gefahr solcher Explosionen beseitigen.)

2. Beim Abfüllen von Sauerstoff in Stahlflaschen haben sich Knallgasexplosionen ereignet, wenn z. B. infolge Flaschenverwechslung Sauerstoff in Wasserstoff enthaltende Flaschen hineinkomprimiert wurde¹⁾.

¹⁾ Das Auftreten von Wasserstoff-Sauerstoff-Mischungen vor der Kompression kommt nur bei der Sauerstoffgewinnung durch Elektrolyse in Frage.

3. Auch Stoffe, welche unter gewöhnlichen Bedingungen nicht leicht entzündbar sind, insbesondere alle Arten von Ölen, können beim Zusammentreffen mit komprimiertem Sauerstoff explosionsartig verbrennen. Auch Gummidichtungen haben bei Berührung mit Sauerstoff unter 150 Atm. Druck zur Selbstentzündung geführt. Deshalb soll komprimierter Sauerstoff mit brennbaren Stoffen grundsätzlich nicht in Berührung kommen.

4. Mit brennbaren Stoffen gemischt, bildet flüssiger Sauerstoff bekanntlich Explosivstoffe (Sprengluft, Oxyliquit). Werden zur Isolation der Verflüssigungsapparate brennbare Stoffe, wie z. B. Kork, verwendet, so bietet sich im Falle von Undichtheiten des Sauerstoffbehälters Gelegenheit zur Bildung eines solchen explosiven Gemisches, das durch eine Flamme oder einen glühenden Gegenstand von außen entzündet werden kann und in der Praxis zu schweren Explosionen geführt hat³⁾. Aber auch die früher als Wärmeschutz allgemein angewendeten Woll- oder Seideabfälle, die für sich schwer verbrennlich sind und mit flüssigem Sauerstoff getränkt bei Zündung ohne Explosion rasch abbrennen, können unter Umständen, wenn sie nämlich in größeren Mengen stark zusammengepreßt sind, hoch explosive Mischungen geben. Zur Vermeidung von Explosionen sollen daher nur unverbrennliche Stoffe für die Isolation der Trennungsapparate verwendet werden.

5. Außer diesen sämtlich auf der oxydierenden Wirkung des konzentrierten Sauerstoffs beruhenden Explosionsmöglichkeiten seien der Vollständigkeit halber noch die aus rein mechanischer Ursache auftretenden explosionsähnlichen Erscheinungen erwähnt, die an den zahlreichen, in Luftverflüssigungsanlagen verwendeten Behältern für hochkomprimierte Luft sowie den zum Transport der komprimierten Gase verwendeten Stabflaschen unter Umständen auftreten können, wenn infolge von Materialfehlern oder bei Überbeanspruchung solche Behälter unter Druck platzen.

II.

Die vorstehend aufgeführten Erscheinungen sollen als genügend geklärt im folgenden nicht weiter berührt, und es soll lediglich eine weitere, sechste Gruppe von Explosionen behandelt werden, die an den Verflüssigungs- oder Zerlegungsapparaten aufgetreten sind, ohne daß eine der vorstehend genannten Ursachen in Frage gekommen wäre.

Das äußere Bild dieser letzteren Explosionen ist folgendes:

Der Explosionsherd liegt stets an der Stelle, an welcher die flüssige Luft oder der durch Rektifikation hieraus gewonnene Sauerstoff verdampft wird, also in dem Sauerstoffverdampfungsgefäß oder — bei Apparaten, bei welchen die Verdampfung des Sauerstoffs im Gegenstromwärmeaustauscher erfolgt — in der untersten Windung des letzteren.

Ein unmittelbarer äußerer Anlaß konnte kaum jemals beobachtet werden. Die Betriebsdauer der Apparate zeigte sich ohne Einfluß; es haben sich Explosionen ereignet an Apparaten, welche erst wenige Stunden in Betrieb waren, wie auch an solchen, die wochenlang ununterbrochen gearbeitet hatten. Zumeist traten die Explosionen im Betrieb auf, zuweilen auch nach Stillsetzen des Apparates, gelegentlich sogar beim Abfüllen des flüssigen Sauerstoffs aus dem Apparat. Anlagen in allen Ländern und nach verschiedener Bauart — nach System Claude ebenso wie nach System Linde und deren Varianten — sind von Explosionen betroffen worden. In der Stärke der Explosionen sind alle Abstufungen, von ganz leichten Fällen, die zunächst als Explosionen gar nicht bemerkt wurden und erst nachträglich durch Undichtheiten im Trennungsapparat sich bemerkbar machten, bis zu außerordentlich schweren, mit starker Schallwirkung und Feuererscheinung verbundenen Explosionen vorgekommen, denen ganze Gebäude und leider auch Menschenleben zum Opfer gefallen sind.

Eine nähere Untersuchung der beschädigten Teile weist stets die Spuren einer örtlich streng begrenzten, brisanten Explosion auf. Der häufig kleine Explosionsherd ist sofort dadurch kenntlich, daß die äußeren Wandungen (die z. B. den Sauerstoffverdampfer umschließen) stark aufgetrieben oder aufgerissen sind, während die im flüssigen Sauerstoff liegenden Rohre zusammengepreßt werden. Starkwandige Hochdruckrohre aus Kupfer für 200 Atm. Arbeitsdruck sind hierbei vollkommen plattgedrückt worden. Nicht selten finden sich mehrere Explosionsherde, wie auch in verschiedenen Fällen mehrere zeitlich getrennte Explosionsschläge beobachtet worden sind. Ein Teil der Explosionswirkung sowie das Auftreten eines Brandes als Folge der Explosion ist in vielen Fällen zweifellos auf sekundäre Einflüsse, nämlich auf die Anwesenheit von brennbarem Isolationsmaterial zurückzuführen, das mit dem infolge der Explosion auftretenden flüssigen Sauerstoff Explosivstoffe bildet, wie unter IV ausgeführt.

³⁾ Zwei solcher Explosionen beschreibt, ohne die Ursache genügend klar zu stellen, W. Bramkamp; vgl. Anm. 4.

III.

Als Ursache der beobachteten Explosionen ist mehrfach zunächst eine Drucküberschreitung mit nachfolgendem Aufreißen von Druckluftrohren und rapider Verdampfung von flüssiger Luft vermutet worden. Diese Annahme steht jedoch mit den Beobachtungen in Widerspruch, insbesondere mit der Feststellung, daß die Explosion nicht im Innern der Hochdruckrohre, sondern stets außerhalb derselben einsetzt und vielfach an einer Stelle stattgefunden hat, wo gar keine Hochdruckrohre vorhanden waren.

Da flüssiger Sauerstoff für sich allein zu Explosionen solcher Art keinen Anlaß geben kann, mußte nach einem Fremdstoff als Explosionsursache gesucht werden, der als Beimengung zum flüssigen Sauerstoff auftreten konnte. Auf dem Wege durch die Verflüssigungsanlage kommt die atmosphärische Luft lediglich mit Alkalien (zur Absorption der Kohlensäure), mit Chlorcalcium (zur Trocknung) und mit Schmieröl (im Kompressorzylinder) in Berührung, kann hierbei also nichts anderes als geringe Spuren von Ölnestern oder Öldestillaten⁴⁾ mit in den Trennungsapparat hineinführen. Die Verunreinigung mußte daher bereits in der angesaugten Luft bei ihrem Eintritt in die Anlage vorhanden sein.

Die Aufmerksamkeit wurde bald auf zwei Stoffe gelenkt, die beide für sich stark explosiv sind: Ozon und Acetylen. Das letztere Gas war bei einigen der betroffenen Anlagen zweifellos als Verunreinigung in der Luft der Umgebung vorhanden. Von Ozon war die außerordentliche Reaktionsfähigkeit beim Zusammentreffen mit organischen Stoffen auch in großer Verdünnung bekannt, und die Hypothese, daß die fraglichen Explosionen auf die Anwesenheit von Ozon im flüssigen Sauerstoff zurückzuführen seien, wurde von verschiedenen Seiten vertreten. Das Ozon sollte der Nähe von Hochspannungsleitungen sowie den an den Treibriemen der Maschinen infolge der Reibung auftretenden hohen Spannungen seine Entstehung verdanken, ferner den beim Durchtritt der Luft durch die Entspannungsventile auftretenden elektrischen Ladungen. Auch die spontane Bildung von Ozon im siedenden Sauerstoff infolge von starken elektrischen Ladungen, die durch die Reibung der stark bewegten Flüssigkeit entstehen sollten, ist für möglich gehalten worden⁵⁾.

Die Meinung, daß das Zusammentreffen von Ozon und Acetylen für das Zustandekommen einer Explosion erforderlich sei, wurde durch G. Claude vertreten, der durch Versuche darzutun suchte, daß flüssige Luft mit Acetylen allein harmlos sei, ebenso wie flüssige Luft mit Ozon für sich, während bei Mischen beider sofort eine Explosion eintritt.

Auch an die Möglichkeit der Bildung von Acetylen-Kupfer, dessen Explosionsgefährlichkeit von Acetylenherstellungsanlagen her bekannt war, ist gelegentlich gedacht worden.

IV.

Als ich bei dieser Sachlage an die experimentelle Bearbeitung der Frage herantrat, schien es mir zweckmäßig, zunächst das Verhalten von Acetylen gegenüber flüssigem Sauerstoff bei Abwesenheit von Ozon zu untersuchen. Ferner waren auch Öl und Petroläther mit in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, weil diese Stoffe (Petroläther bei Anlagen mit Expansionsmaschinen) häufig im Trennungsapparat anzutreffen sind.

Zur Ausführung der Versuche wurden gemessene Mengen von Acetylen, mit gasförmigem Sauerstoff verdünnt, in flüssigen Sauerstoff oder in ein etwa 50%iges Sauerstoff-Stickstoffgemisch eingeleitet. Es kamen 2–10 g Acetylen auf 0,3–1 l Flüssigkeit, welche letztere im Laufe des Versuchs häufig bis auf einen kleinen Bruchteil eindampfte.

Der flüssige Sauerstoff befand sich in einem offenen Metallblechzylinder, der zur Wärmeisolation und zur Dämpfung der Explosion in eine mit Asbestflocken gefüllte Holzkiste von etwa 50 cm Kantenlänge eingebettet war.

Entgegen der Erwartung waren diese Gemische durch Funken von 15 mm Länge, die mittels eines Funkeninduktors erzeugt wurden und zwischen Zylinderwand und einem isolierten Draht in der Flüssigkeit oder unmittelbar darüber übersprangen, nicht ohne weiteres zur Explosion zu bringen. Erst nach mehrmaligem Funken traten schwache lokale Explosionen auf und nur ein einziges Mal wurde eine starke Explosion der gesamten Masse bewirkt.

⁵⁾ Über die Rolle, die Zersetzungsprodukte von Öl spielen können, vgl. S. 264. unter V.

⁴⁾ W. Bramkamp, Chem. Industrie 1914, Heft 4. abgedruckt in Ztschr. f. kompr. u. flüss. Gase XVI, 203 [1914]; als weitere Erklärungsmöglichkeit wird in dieser Arbeit auf eine Verstopfung der Apparate durch festes Argon (das in Wirklichkeit in flüssiger Luft weitgehend löslich ist und sich daher nie ausscheidet) hingewiesen und ein explosionsartiger Zerfall von Argon-Atomaggregaten diskutiert! — Von den bei Bramkamp beschriebenen Explosionen sind die erste und dritte als Korkmehl-Sauerstoffexplosionen nach IV., die zweite als Acetylenexplosion anzusprechen.

Bei Ersatz des Acetylen durch in feinem Strahl eingespritzten Petroläther oder durch Schmieröl (Hochdruckzylinderöl von über 300° Flammpunkt) konnte durch Funken keine Explosion erzielt werden. Ließ man den Funken im oberen, wärmeren Gasraum des Gefäßes überspringen, wo ein explosives Gemisch von gasförmigem Petroläther und Sauerstoff vorhanden war, so brannte das flüssige Gemisch mit lebhafter Flamme; das Öl brannte bis zuletzt ab, dagegen trat bei Petroläther vorher eine starke Explosion ein. Die Ergebnisse dieser Versuche sind zweifellos durch die ungleichmäßige Verteilung der Stoffe im flüssigen Sauerstoff entsteht. Das Acetylen ballte sich manches Mal zu festen Brocken zusammen, und eine Zündung konnte nur dann eintreten, wenn der Funke gerade ein Stück Acetylen traf. Auch das Schmieröl war in größeren Tropfen vorhanden, und bei genügend feiner Verteilung sind auch hier Explosionen zu erwarten.

Von größerem Interesse war eine zweite Reihe von Versuchen, die Zündung auf rein mechanischem Wege herbeizuführen. Bei Gemischen von Acetylen und Sauerstoff gelang es, die Explosion auszulösen, wenn mit einem Kupferstab, der mit Wolle oder mit öldurchtränktem Asbest umwickelt war, kräftig an der metallischen Zylinderwand gerieben wurde. Auch hier erfolgte die Explosion manchmal erst nach längerem starken Reiben, und mehrfach wurden zunächst schwache Teilexplosionen beobachtet. Wurde mit Asbest ohne Öl oder nur Metall an Metall gerieben, so trat keine Explosion ein, ebensowenig, wenn das Acetylen durch Petroläther oder durch Schmieröl ersetzt wurde.

Bezüglich der letzteren beiden Stoffe konnte also aus beiden Versuchsreihen geschlossen werden, daß sie als Explosionsursache nicht in Frage kommen.

Nachdem mit Acetylen die Möglichkeit einer Zündung auf mechanischem Wege erwiesen war, wurde in weiterer Annäherung an die Verhältnisse des praktischen Betriebs versucht, durch rasche Wärmezufuhr und dadurch bedingte rasche Verdampfung und starke Bewegung der Flüssigkeit eine Explosion herbeizuführen. Es wurde zu diesem Zweck durch eine Kupferschleife, die in dem Gemisch von flüssigem Sauerstoff mit Acetylen lag, stoßweise ein kräftiger Luftstrom geschickt. Trotz recht oftmaliger Wiederholung, zum Teil bei Anwesenheit von Eisstückchen und Brocken fester Kohlensäure konnte auf diese Weise kein einziges Mal eine Explosion hervorgerufen werden. Auch beim plötzlichen Aufgießen von flüssigem Sauerstoff auf festes Acetylen trat keine Reaktion ein, ebensowenig durch plötzliches Eingießen von Wasser, das den flüssigen Sauerstoff zu rascher Verdampfung brachte. Es wurde nun ein Gefäß von nebenstehender Form benutzt. Durch ein zentral bis auf den Boden geführtes Kupferrohr konnte gasförmiger Sauerstoff durch die Flüssigkeit geblasen werden. Hierdurch wurde diese heftig gegen den

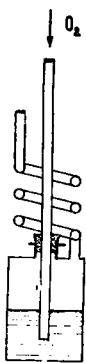


Fig. 1.

Deckel geschleudert, der nur durch ein Spiralrohr dem Gase den Austritt gestattete. Es war ferner dafür gesorgt, daß festes Acetylen an dem Deckel und dem oberen Teil des Gefäßes sich befand. Mit diesem Gefäß wurde der Versuch mehr als 30mal ausgeführt, mit und ohne Gegenwart von Eis und festem Kohlendioxyd, zunächst ohne Erfolg; schließlich trat bei nochmaliger Wiederholung eine heftige Explosion ein.

Diese Versuche, insbesondere der letzte, beweisen, daß die Gegenwart von festem Acetylen in flüssigem Sauerstoff unter den Bedingungen, wie sie in den Sauerstoffverdampfungsgefäßen der Lufttrennungsanlagen stets vorhanden sind, zu Explosionen führen kann. Sie lehren ferner, daß die Explosion nicht sofort eintritt, sobald die beiden Stoffe miteinander in Berührung gebracht werden, sondern, daß das Gemisch unter Umständen sehr lange aufbewahrt werden kann, ehe eine Explosion eintritt.

Es sei noch erwähnt, daß die Mehrzahl dieser Explosionen trotz der verhältnismäßig geringen Mengen Acetylen, die zur Anwendung kamen, mit außerordentlicher Heftigkeit erfolgte. Bei der Explosion wurde nicht nur das Metallgefäß in Stücke zerrissen, sondern es wurden oft auch die 2 cm starken Holzwände der Kiste, trotz der 25 cm dicken Polsterung mit Asbest, zersplittert.

Bezüglich des Zustandekommens der Explosionen mag es dahingestellt bleiben, ob die unmittelbare Ursache in elektrischen Entladungen zu suchen ist, die durch die Reibung der festen Teilchen bei rascher Bewegung der Flüssigkeit entstehen. Ebert und Hoffmann⁵⁾ haben nachgewiesen, daß hierbei in der Tat starke Ladungen infolge des hohen Isolationsvermögens der flüssigen Luft auftreten können. Daß dabei eine Ozonbildung stattfindet und bei den Explosionen eine auslösende Rolle spielt, ist denkbar, für die praktischen

Schlußfolgerungen jedoch belanglos, da dann die Bedingungen für die Ozonbildung stets vorhanden sind und das wesentliche Moment für die Möglichkeit einer Explosion in jedem Fall in dem Hinzutreten von Acetylen liegt.

Daß die beobachteten Erscheinungen mit der Bildung von explosivem Acetylenkupfer in keinerlei Zusammenhang stehen, war von vornherein sehr wahrscheinlich, konnte aber unzweideutig erwiesen werden durch einen Versuch, bei welchem das Kupfergefäß durch ein solches aus Weißblech ersetzt wurde.

V.

Durch die Versuche wird die Annahme nahegelegt, daß die in der Praxis beobachteten Explosionen durch die Anwesenheit von Acetylen im flüssigen Sauerstoff hervorgerufen worden sind. Zur Prüfung dieser Annahme mußte die Anwesenheit von Acetylen in den von Explosionen betroffenen Trennungsapparaten nachgewiesen werden. Naturgemäß ist eine Untersuchung nach erfolgter Explosion vielfach nicht mehr möglich. Trotzdem konnte dieser Nachweis in der Tat in zahlreichen Fällen einwandfrei erbracht werden, wovon ich nur einige typische Beispiele herausgreifen möchte.

In einer Stickstoffherstellungsanlage war zufällig $\frac{1}{4}$ Stunde vor der Explosion eine größere Menge flüssigen Sauerstoffs aus den Apparaten abgezapft worden, um einen Sprengversuch auszuführen. Noch ehe letzteres möglich war, ereignete sich eine Explosion des einen Trennungsapparates, dem bald die des zweiten in Betrieb befindlichen Apparates folgte. Der noch in genügender Menge vorhandene flüssige Sauerstoff konnte sofort im Laboratorium untersucht werden und es ergab sich in der Tat ein besonders starker Gehalt an Acetylen.

In einem anderen Fall ließ sich nach erfolgter Explosion Acetylen in der Natronlauge nachweisen, durch welche die Luft während der Betriebszeit hindurchgegangen und die noch unverändert in dem Waschgefäß vorhanden war. Da die Waschung der Luft mit der Lauge unter 20 Atm. Druck erfolgte, mußte auch bei größerer Verdünnung des Acetylen in der Luft ein merklicher Teil desselben in der Lauge vorhanden sein. Durch sorgfältige Destillation der Lauge in eine Lösung von ammoniakalischem Silbernitrat konnte eine schwache, aber einwandfreie Acetylen Silberreaktion erhalten werden.

In einem dritten Fall, in welchem ein direkter Nachweis von Acetylen nach der sehr heftigen Explosion nicht mehr möglich war, ließen die Umstände vermuten, daß die im Boden verlegte Luftansaugleitung undicht geworden und acetylenhaltige Nebenluft angesaugt worden war. Eine nähere Untersuchung ergab, daß die aus Tonrohren bestehende Saugleitung gebrochen war, und zwar an einer Stelle, an welcher die Abwässer einer Acetylenentwicklungsanlage im Erdreich versickerten. In der Tonrohrleitung fand man dann später eine dicke Schicht von Carbid Schlamm.

Auf die eine oder andere Weise konnte so die Anwesenheit von Acetylen in zahlreichen Fällen nachgewiesen, in anderen Fällen wenigstens die Möglichkeit eines Auftretens von Acetylen zur kritischen Zeit festgestellt werden.

Unter den Fällen, in welchen eine nachträgliche Prüfung auf Acetylen nicht mehr möglich war, finden sich nur vereinzelte leichter Art, bei denen jeder Anhaltspunkt für die Anwesenheit von Acetylen fehlte. Es besteht also die theoretische Möglichkeit, daß in diesen Fällen eine andere Explosionsursache vorhanden war, wenn auch die Wahrscheinlichkeit hierfür nicht groß ist. Von entscheidender Bedeutung ist die Tatsache, daß eine Wiederholung von Explosionen stets ausgeschlossen werden konnte, wenn für die Abwesenheit von Acetylen in der zu verarbeitenden Luft mit Sicherheit Sorge getragen wurde.

Was die Quellen für das in den Luftverflüssigungsanlagen beobachtete Acetylen betrifft, so ist die Anwesenheit dieses Gases in der Umgebung von Sauerstoff- oder Stickstoffanlagen keine Seltenheit, denn die Gewinnung und Verarbeitung von Sauerstoff und Stickstoff ist mit der von Acetylen in mehrfacher Weise eng verknüpft. Calciumcarbid und Stickstoff werden in Anlagen größten Maßstabes zu Kalkstickstoff vereinigt; die bisher bedeutendste chemische Anwendung des Sauerstoffs besteht in der Synthese von Essigsäure aus Acetylen, Wasser und Sauerstoff, und bei der autogenen Metallbearbeitung, wofür die weitaus größten Mengen Sauerstoff bisher verbraucht wurden, treffen gleichfalls Sauerstoff und Acetylen zusammen. Acetylenherstellungsanlagen sind daher häufig Nachbarn von Anlagen zur Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff.

Eine weitere Möglichkeit für das Auftreten von Acetylen ist die gelegentlich beobachtete Zersetzung von Ölen in den Zylindern von Luftkompressoren. Manche Schmieröle, besonders leichter flüchtige und geringer wertige Sorten, erfahren bei Temperaturen von über 150°, wie sie im Zylinder der Luftkompressoren auftreten können, unter der Einwirkung der komprimierten Luft eine Zersetzung, die unter Um-

⁵⁾ Sitzungsbericht der bayer. Akademie d. Wiss. 1900, S. 7.

ständen zur Abspaltung von Acetylen-Kohlenwasserstoffen führt und es konnte durch besondere Versuche die Bildung von Acetylen in geringen Mengen hierbei unmittelbar nachgewiesen werden.

VI.

Über die Mengen Acetylen, welche für das Zustandekommen einer Explosion erforderlich sind, lassen sich bestimmte Angaben nicht machen; sie sind in erster Linie von der Verteilung des Acetylens abhängig. Mengen von einigen Gramm genügen unter Umständen, um eine kräftige lokale Explosion herbeizuführen. Eine einfache Rechnung lehrt, daß auch bei einem minimalen dauernden Gehalt an Acetylen in der verarbeiteten Luft bei längerer Betriebszeit sich ganz erhebliche Mengen Acetylen im Trennungsapparat ansammeln können. Die Anreicherung wird offenbar so lange vor sich gehen, als der Partialdruck des Acetylens in der verarbeiteten Luft größer ist als der Dampfdruck bei der tiefsten im Apparat herrschenden Temperatur. Dampfdruckmessungen liegen für tiefe Temperaturen nicht vor. Aber aus den Beobachtungen von Mac Intosh bei höheren Temperaturen lassen sich — mit einer allerdings weitgehenden Extrapolation — die gesuchten Werte wenigstens der Größenordnung nach ermitteln.

In untenstehendem Diagramm ist der Dampfdruck in logarithmischer Teilung als Funktion von $1/T$ (T = Temperatur in absoluter Zählung) aufgetragen, wobei man nach van der Waals bekanntlich fast gerade

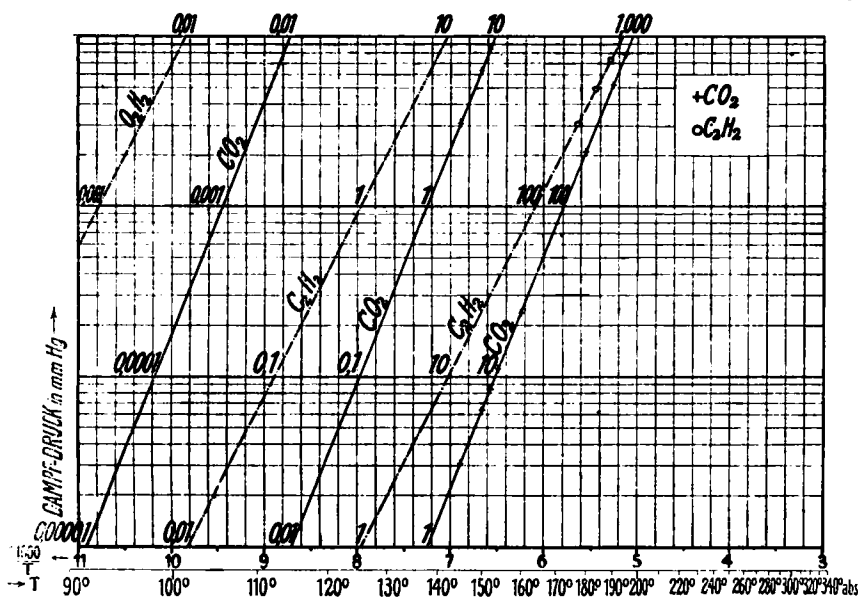


Fig. 2.

Linien erhält; diese Geraden sind, zweimal abgebrochen, nach unten verlängert worden, und zwar sind zum Vergleich außer den Werten für Acetylen auch die für festes Kohlendioxyd eingetragen.

Für $T = 90^\circ$ ergibt sich ein Acetylendampfdruck von 0,0006 mm Hg⁶⁾.

Die Konzentration des gesättigten Acetylendampfes beträgt bei der tiefen Temperatur also jedenfalls nicht mehr als 1 Millionstel Atm. und bei diesem kleinen Wert würden bei einer Verdünnung des Acetylens in der Luft von 1:200000 noch 80% im Apparat zurückbleiben. Bei einer Anlage, welche z. B. 100 cbm Sauerstoff stündlich erzeugt und hierfür 600 cbm Luft ansaugt, werden bei einer solchen Verdünnung des Acetylens während einer 14tägigen Betriebsperiode im ganzen rund 1 kg Acetylen in den Apparat eintreten und hiervon etwa 0,8 kg im Apparat zurückbleiben. Man sieht also, daß infolge der großen Mengen der verarbeiteten Luft und der fast quantitativen Anreicherung des Acetylens im Verflüssigungsapparat auch bei einer Verdünnung des Acetylens, die sonst als äußerst geringfügig vernachlässigt zu werden pflegt, gefährliche Ansammlungen des Stoffes im flüssigen Sauerstoff eintreten können.

VII.

Bei der Wahl der Verhütungsmaßregeln muß mit Rücksicht auf diese große Verdünnung eine einigermaßen quantitative Entfernung des Acetylens durch Absorption in einem Lösungsmittel oder durch chemische Zerstörung von vornherein als ziemlich aussichtslos ausscheiden, wenn man nicht die Aufstellung ganz unverhältnismäßig umfangreicher und kostspieliger Reinigungsapparate in Kauf nehmen will.

⁶⁾ Eine Berechnung des Wertes nach der Dampfdruckformel von Nernst mit dem aus Mac Intoshs Messungen entnommenen Konstanten

$$\log p = -\frac{1313}{T} + 1,75 \log T - 0,0076 T + 7,28$$

führt zu $p = 3,10^{-4}$ mm Hg bei $T = 90^\circ$ abs.

Wie schwierig die Entfernung der letzten Hundertstel und Tausendstel Prozente ist, ist ja bekannt und erhellt aus einem Vergleich mit der Entfernung der Kohlensäure aus der Luft. Obgleich man hier in wässriger Natronlauge ein vorzügliches, rasch und vollständig reagierendes Absorptionsmittel zur Verfügung hat, gelingt es mit den besten technischen Reinigungsvorrichtungen, die unter mehreren Atmosphären Druck arbeiten, nicht, den Kohlendioxydgehalt von etwa 1 g im Kubikmeter der Frischluft unter $\frac{1}{100}$ dieses Wertes herabzudrücken, das ist auf einen Gehalt von rund 1:200000 dem Volumen nach. Eine solche Konzentration wäre bei Acetylen noch viel zu groß, und man müßte hier mit der Reinigung noch eine Zehnerpotenz weiterkommen.

Verzichtet man somit auf eine Entfernung des Acetylens aus der Luft, so bleibt zur Verhütung von Explosionen nur der Ausweg, die Luft von einer Stelle anzusaugen, wo sie sicher acetylenfrei ist. Durch Verlegung einer Ansaugleitung über genügend große Entfernung von den Acetylenentwicklungsstellen, eventuell durch Anlegung von 2 Saugleitungen zum abwechselnden Gebrauch je nach der Windrichtung (die ständig zu beobachten ist) kann vollkommene Abhilfe geschaffen werden. Den Druckabfall in der Saugleitung gleicht man durch Aufstellung eines Ventilators aus und ordnet diesen zweckmäßig an der Saugseite der Leitung an, so daß diese unter geringem Überdruck steht, wodurch im Falle von Undichtheiten ein Ansaugen acetylenhaltiger Nebenluft ausgeschlossen ist.

Eine weitere unerläßliche Vorsichtsmaßregel ist die regelmäßige Prüfung der Luft auf einen Gehalt an Acetylen, worüber weiter unten berichtet wird. Ergibt sich ein merklicher Acetylengehalt, so kann einer gefährlichen Anreicherung im Verflüssigungsapparat dadurch begegnet werden, daß man einen Teil des flüssigen Sauerstoffs mit dem darin suspendierten Acetylen abläßt und dies in regelmäßigen Zwischenräumen wiederholt. Durch diese Maßnahme wird der Anreicherung des Acetylens im Apparat eine Grenze gesetzt, und es läßt sich hierdurch häufig unter Aufwand eines zusätzlichen Energiebetrages zur Deckung der Flüssigkeitsverluste der Betrieb aufrechterhalten. Treten größere Mengen Acetylen auf, so muß man die gesamte im Apparat enthaltene Flüssigkeit ablassen und im äußersten Fall den Betrieb vollständig abstellen, bis die Möglichkeit, reinere Luft zu verarbeiten, gegeben ist.

In einzelnen Anlagen hat man nach dem Auftreten von Explosionen den unteren Teil der Trennungsapparate mit Panzermänteln umgeben. Es ist aber klar, daß eine wirksame Bekämpfung der Explosionsgefahr nur durch Beseitigung der Ursache erfolgen kann. Die gewissenhafte Beobachtung der vorstehenden Maßnahmen, die Verlegung einer geeigneten Luftansaugleitung und ständige Kontrolle der Reinheit der Luft hat in allen mir bekannt gewordenen Fällen ein Auftreten oder eine Wiederholung der früher vorgekommenen Explosionen verhütet und die Durchführung eines störungsfreien Betriebes der Anlage ermöglicht.

VIII. Über den Nachweis von Acetylen in Luft.

Besonders charakteristisch für Acetylen sind die schwerlöslichen Verbindungen, die beim Einleiten des Gases in ammoniakalische Cupro- und in Silbernitratlösung entstehen. Erstere Reaktion ist durch die tiefrote Farbe des Acetylenkupfers besonders empfindlich, wird jedoch durch die gleichzeitige Anwesenheit von Sauerstoff beeinträchtigt, welcher das Kupfer zur wenig empfindlichen Cuprverbindung oxydiert. Es ist hier also der Zusatz eines Reduktionsmittels — Hydroxylamin — erforderlich⁷⁾, und für die laufenden Betriebsanalysen erscheint diese Methode nicht besonders geeignet. Einige Versuche mit anderen Komplexverbindungen des einwertigen Kupfers haben nicht den gewünschten Erfolg gebracht. Lösungen von Kupferchlorür in Ammoniumthiosulfat und besonders in Ammoniumsulfat erwiesen sich zwar als relativ beständig gegen den Sauerstoff der Luft und ergaben auch beim Einleiten von geringen Mengen von Acetylen schön rotgefärbte Verbindungen; jedoch kann sich aus den Lösungen unter Umständen auch bei Abwesenheit von Acetylen rotes Cuprooxyd abscheiden, so daß Verwechslungen möglich wären. Es wurde deshalb stets die Silberlösung für den Nachweis von Acetylen benützt, welche Reaktion in bezug auf Einfachheit der Ausführung, Eindeutigkeit und Empfindlichkeit allen Anforderungen einer technischen Betriebsanalyse gerecht wird.

Bei der Untersuchung von sehr stark verdünntem Acetylen ist ein längeres Durchleiten der Luft durch die Lösung (z. B. 1 Stunde) notwendig, wobei zweckmäßig für Ammoniaküberschuß zu sorgen ist.

Die Reaktion gewinnt erheblich an Schärfe durch Beobachtung der auftretenden Trübung im Nephelometer oder einer leicht zu improvisierenden Vorrichtung, bei welcher die in einem Reagensglas befindliche Lösung seitlich mit teilweise abblendbarem Licht beleuchtet wird, während man von oben beobachtet.

⁷⁾ Vgl. Illosvay, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2697 [1899].

Wesentlich leichter ist der Nachweis des Acetylen nach der Anreicherung desselben in der Flüssigkeit des Trennungsapparates. Man entnimmt flüssige Luft oder flüssigen Sauerstoff an der Stelle, wo die letzte vollständige Verdampfung desselben stattfindet (vgl. II, Abs. 2)⁸⁾. Acetylen ist meist in der ganzen Masse der lebhaft siedenden Flüssigkeit verteilt; bei gleichzeitiger Anwesenheit größerer Mengen von Schnee oder fester Kohlensäure pflegt das Acetylen an diesen festen Stoffen adsorbiert zu sein.

Im letzteren Falle kann man die festen Bestandteile durch ein Faltenfilter abfiltrieren. Man führt das Filter mit dem Niederschlag vor dem völligen Abtropfen des flüssigen Sauerstoffs — um eine Vorverdampfung von Acetylen zu vermeiden — in einen Kolben oder eine von Wasser umspülte Glocke ein, verdampft vollständig unter ausgiebigem Nachspülen mit reiner Luft und leitet die Verdampfungsprodukte durch einige Kubikzentimeter ammoniakalischer Silbernitratlösung⁹⁾.

Ist der flüssige Sauerstoff klar, so dampft man eine größere Menge (3–10 l) auf einen Rest von einigen Kubikzentimetern ein, der in der gleichen Weise behandelt wird.

Geringe Spuren von Acetylen in der Ansaugluft machen sich bei dieser Prüfung als Trübung der Silbernitratlösung oder als flockiger Niederschlag von Acetylen Silber bemerkbar. Zur Beobachtung zeitlicher Änderungen des Acetylengehaltes ist es empfehlenswert, eine Reihe von Vergleichslösungen mit bestimmtem, steigendem Acetylengehalt zu einer Skala zusammenzustellen und hiernach die jeweilige Stärke des Acetylengehaltes abzuschätzen. Man gibt z. B. zu je 4 ccm einer 2%igen mit Ammoniaküberschuß versetzten Silbernitratlösung bzw. 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 1,0, 2,0 ccm gesättigten Acetylenwassers und schmilzt die Röhren sodann zu. Die Untersuchung des flüssigen Sauerstoffs muß naturgemäß stets mit gleicher Menge und in gleicher Weise ausgeführt werden, um Vergleiche zu ermöglichen.

Daß der erhaltene Niederschlag Acetylen Silber ist, läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen durch seine Explosivität nachweisen.

Zusammenfassung.

1. Nach einer Übersicht über die verschiedenen in Luftverflüssigungsanlagen vorkommenden Explosionsmöglichkeiten (I) wird eine bestimmte Klasse von Explosionen beschrieben, die spontan an den Verflüssigungsapparaten aufgetreten sind (II); frühere unbefriedigende Versuche einer Aufklärung ihrer Ursachen werden angeführt (III).

2. Es wird übereinige Versuche über die Explosivität von Mischungen von flüssigem Sauerstoff mit Acetylen, Schmieröl und Petroläther berichtet, aus denen hervorgeht, daß erstere Gemische durch Reibung oder lebhaft Verdampfung zur Explosion zu bringen sind (IV).

3. Durch Betriebsbeobachtungen wurde bestätigt, daß die fraglichen Apparateexplosionen durch Anwesenheit von Acetylen im flüssigen Sauerstoff verursacht worden sind (V). Die Quellen für das Auftreten von Acetylen wurden erörtert, und es wurde an Hand der Dampfdruckkurve gezeigt, daß eine fast quantitative Anreicherung des in der verarbeiteten Luft enthaltenen Acetylen im Verflüssigungsapparat stattfindet (VI).

4. Als Verhütungsmaßregeln werden Verlegung geeigneter Luftansaugleitungen zur Heranschaffung acetylenfreier Luft, Ablassen von flüssigem Sauerstoff zur Begrenzung der Acetylenanreicherung im Apparat, sowie ständige Prüfung der Luft auf Acetylengehalt empfohlen (VII).

5. Die Methoden zur Untersuchung der Luft auf Acetylengehalt werden besprochen (VIII). [A. 43.]

Über die Bestimmung der aromatischen und ungesättigten Anteile im Urteer.

Von Dr. H. ARNOLD, Mülheim (Ruhr)-Saarn.

(Eingeg. 26./3. 1923.)

Bekanntlich unterscheidet sich der Urteer hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung wesentlich von allen bisher untersuchten Teersorten. Seine Zusammensetzung ist komplexer, da er, abgesehen von sauerstoffhaltigen Verbindungen, wie Phenolen, Carbonsäuren, Ketonen u. dgl., Kohlenwasserstoffe der verschiedensten aliphatischen und aromatischen Reihen enthält.

Die Aufklärung der einzelnen Individuen stößt naturgemäß beim Urteer auf besondere Schwierigkeiten. Es kam daher zunächst darauf

⁸⁾ Die Wahl der richtigen Entnahmestelle ist sehr wesentlich, da man an jeder anderen Stelle keine oder eine nur geringe Anreicherung an Acetylen erhält.

⁹⁾ Es ist darauf zu achten die Hauptmengen Acetylen, die erst nach vollständiger Verdampfung des Sauerstoffs und Erwärmung des Restes um etwa 100° verdampfen, vollständig in das Absorptionsgefäß zu bringen, wozu ein erheblicher Überschuß von Nachspül Luft erforderlich ist.

an, die einzelnen Körperklassen als solche zu isolieren und zu bestimmen. Bezüglich der sauren Anteile, also der Phenole und Carbonsäuren tut man dieses schon längst durch Ausschütteln mittels Alkali. Anders aber liegen die Verhältnisse bei der Bestimmung der aromatischen und ungesättigten Anteile. Überprüft man hier die bisher bekanntgewordenen Verfahren, so findet man, daß für die quantitative Bestimmung zunächst das Edeleanuverfahren mittels schwefliger Säure besonders einladend erscheint, da dieses im normalen Erdöl die Abscheidung der aromatischen und cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffe gestattet. Leider stellt sich aber heraus, daß dieses Verfahren auf Urteer nicht anwendbar ist¹⁾. Sämtliche Fraktionen, von Benzin bis zur höchsten Schmierölfraktion, lösen sich vollständig in flüssiger, schwefliger Säure, mit Ausnahme geringer Abscheidungen fester Paraffine bei den höchsten Fraktionen. Die Formolreaktion von Nastjukoff kann ebenfalls wegen der undefinierten Zusammensetzung des Formolalkohols nicht herangezogen werden. Es bleiben demnach nur zwei Verfahren übrig, einmal die Bestimmung der aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Dimethylsulfat, und zweitens die Bestimmung lediglich der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mittels Quecksilberacetat nach Engler und Taus. Die Differenz der beiden Methoden ergibt sehr annähernd den Gehalt an aromatischen und ungesättigten Anteilen für sich.

Die Dimethylsulfatprobe wurde in der üblichen Weise ausgeführt, indem die betreffende Fraktion, aus der die Phenole, Säuren und Basen zuvor abgeschieden waren, mit der doppelten Menge Dimethylsulfat geschüttelt wurde. Für die Ausführung dieser Bestimmung fand ich die Verwendung von Eggertzröhrchen von 30 ccm Inhalt mit $\frac{1}{10}$ -Teilung zweckmäßig. Will man die Phenole nicht vorher entfernen, so muß man beachten, daß sie bei der Bestimmung in die Dimethylsulfatschicht hineingehen.

Die Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mittels Quecksilberacetat wurde in der von Taus in seiner Dissertation beschriebenen Weise ausgeführt. 100 ccm der betreffenden, von Säuren, Phenolen und Basen befreiten Fraktion wurden 3 mal je 5 Minuten mit 130–150 ccm gesättigter Quecksilberacetatlösung geschüttelt. Nach dem letzten Schütteln wurde 3 Stunden zum Sieden erhitzt und die unverändert gebliebenen gesättigten Kohlenwasserstoffe bei den niedrigen Fraktionen wurden mittels Wasserdampf abgetrieben, bei den höheren nach dem Ausäthern bestimmt. Phenole würden hier in der Hauptsache bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen bleiben.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Feststellungen wurden an Teer und Benzin aus Thyssenscher Gasflammkohle Lohberg gemacht.

1. Gasbenzin, aus A-Kohle abgetrieben, Siedep. 40–100°.

| | Hg-Acetat- methode % | Ges. Paraffin- kohlen- wasserstoffe | Dimethyl- sulfat % |
|---------------------------------|----------------------------|---|--------------------------|
| Gesättigte Kohlenwasserstoffe . | 70 | " | 70 |
| Ungesättigte " | 30 | " | 30 |
| Aromatische " | | | fehlen |
| Siedep. 100–150°. | | | |
| Gesättigte Kohlenwasserstoffe . | 81,6 | " | 66,5 |
| Ungesättigte " | 28,4 | " | 28,4 |
| Aromatische " | | | 5,1 |
| Fraktion 150–200°: | | | |
| Gesättigte Kohlenwasserstoffe . | 81 | " | 71,5 |
| Ungesättigte " | 19 | " | 19 |
| Aromatische " | | | 9,5 |
| Durchschnittsgasbenzin 40–200°. | | | |
| Gesättigte Kohlenwasserstoffe . | 65,4 | " | 61,5 |
| Ungesättigte " | 27,6 | " | 27,6 |
| Aromatische " | | | 5,9 |

2. Benzin aus Waschöl.

Fraktion 40–100° wie aus A-Kohle.

Fraktion 100–150°:

| | | | |
|---------------------------------|------|---|------|
| Gesättigte Kohlenwasserstoffe . | 72,8 | " | 61 |
| Ungesättigte " | 27,2 | " | 27,2 |
| Aromatische " | | | 11,8 |

Fraktion 150–185°:

| | | | |
|---------------------------------|------|---|----|
| Gesättigte Kohlenwasserstoffe . | 71,0 | " | 48 |
| Ungesättigte " | 29,0 | " | 29 |
| Aromatische " | | | 23 |

Durchschnittsbenzin 50–190°:

| | | | |
|---------------------------------|----|---|----|
| Gesättigte Kohlenwasserstoffe . | 57 | " | 32 |
| Ungesättigte " | 28 | " | 28 |
| Aromatische " | | | 17 |

¹⁾ Vgl. auch Ruhemann, Ztschr. f. angew. Chemie 36, 153, [1923].