

Wesentlich leichter ist der Nachweis des Acetylens 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. 2⁸). 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 Acetylensilber 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 Acetylengehalts 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 Acetylensilber 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 über einige Versuche über die Explosivität von Mischungen von flüssigem Sauerstoff mit Acetylen, Schmieröl und Petroläther berichtet, aus denen hervorgeht, daß erstere Gemische durch Reibung oder lebhafte 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 Acetylens 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. 28.3. 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

an, die einzelnen Körperklassen als solche zu isolieren und zu bestimmen. Bezuglich 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 Formolitreaktion von Nastjukoff kann ebenfalls wegen der undefinierten Zusammensetzung des Formolitkörpers 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 Taub.² 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 Eggertzröhren 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 Taub 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.

	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
Faktion 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.			
Faktion 40—100° wie aus A-Kohle.			
Faktion 100—150°:			
Gesättigte Kohlenwasserstoffe .	72,8	”	61
Ungesättigte ”	27,2		27,2
Aromatische ”			11,8
Faktion 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].

²⁾ Die Wahl der richtigen Entnahmestelle ist sehr wesentlich, da man an jeder anderen Stelle keine oder eine nur geringe Anreicherung an Acetylen erhält.

³⁾ 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 Nachspülluft erforderlich ist.

3. Teerbenzin S. P. bis 150°:				
	Hg-Acetat- methode	Ges. Paraffin- kohlen- wasserstoffe	Dimethyl- sulfat	%
Gesättigte Kohlenwasserstoffe .	69,2	”	65	
Ungesättigte ”	30,8		30,8	
Aromatische ”			4,2	
Fraktion 150—200°:				
Gesättigte Kohlenwasserstoffe .	78	”	68,5	
Ungesättigte ”	22		22	
Aromatische ”			9,5	
4. Teer.				
Fraktion 200—250°:				
Gesättigte Kohlenwasserstoffe .	65,5	”	53,5	
Ungesättigte ”	35,2		35,2	
Aromatische ”			11,3	
Fraktion 250—300°:				
Gesättigte Kohlenwasserstoffe .	86	”	52	
Ungesättigte ”	24		24	
Aromatische ”			24	
Fraktion 300—350°:				
Gesättigte Kohlenwasserstoffe .	90	”	54	
Ungesättigte ”	20	”	20	
Aromatische ”		”	28	

Wie man aus diesen Bestimmungen sieht, findet in den Teerfraktionen ein regelmäßiger Anstieg der aromatischen Anteile mit steigendem Siedepunkt statt, während die ungesättigten Anteile in den Fraktionen über 250° stark abfallen. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem Befund von Ruhemann²⁾, der ebenfalls bei den höheren Fraktionen einen zunehmenden Gehalt an Paraffinkohlenwasserstoffen fand. Auch Weißgerber und Moehrle³⁾ haben auf anderem Wege ähnliche Werte an ungesättigten Kohlenwasserstoffen gefunden, während ihre Zahlen für aromatische Kohlenwasserstoffe höher sind, was vielleicht auf den verwendeten Urteer zurückzuführen ist.

Besonders auffällig aber ist das Verhalten des Gasbenzins, je nachdem es mittels aktiver Kohle gewonnen oder mit Waschöl ausgewaschen ist. Es zeigt sich nämlich, daß bei den Anteilen über 100° die ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe in dem mit Waschöl ausgewaschenen Benzin wesentlich höher sind. Daraus ergibt sich einmal, daß die ungesättigten Kohlenwasserstoffe von Waschöl leichter festgehalten werden und, zweitens, daß aromatische Kohlenwasserstoffe aus dem Waschöl beim Abtreiben in das Benzin hineingehen. Es zeigt sich also, insbesondere wenn man berücksichtigt, daß die aktive Kohle die niedrigsiedenden Benzine unter 100° wesentlich besser festhält als das Waschöl, daß das Verfahren mittels aktiver Kohle dem Waschölverfahren überlegen ist. Zu dem gleichen Schluß, daß Anteile aus dem Waschöl in das Benzin hineingehen, ist auch Aicher⁴⁾ auf Grund der von Thau⁵⁾ veröffentlichten Siedekurven gelangt. Es sei übrigens bemerkt, daß selbst bei Verwendung der gleichen Kohle der Gehalt an ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen Schwankungen unterliegt, die insbesondere beim Benzin recht erheblich sein können. Wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, sind diese Schwankungen sicherlich nicht allein auf den Ofengang zurückzuführen, sondern auch auf das Waschöl selbst. So habe ich kürzlich in einem Durchschnittsgasbenzin 80% aromatische und ungesättigte Anteile mit Dimethylsulfat festgestellt, als gerade frisches Waschöl zur Verwendung gelangt war.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß man mit Hilfe der beiden leicht auszuführenden Bestimmungen sich schnell einen Überblick über die gesättigten Paraffinkohlenwasserstoffe, die aromatischen Kohlenwasserstoffe und die ungesättigten Anteile verschaffen kann, wenn auch möglicherweise die Trennung für einzelne besondere Körperfassen keine ganz scharfe ist.

Herr Verstraeten hat mich bei Ausführung der Versuche in schätzenswerter Weise unterstützt. [A. 62.]

Rundschau.

Gegen den Leerlauf im Apothekenbetrieb lautet ein Aufsatz, den Dr. Konrad Stich, Leipzig, in der Pharmazeutischen Zeitung vom 21. 4. veröffentlicht. Es wird hier Klage geführt über die ungeheure Belastung, die das unübersichtliche Taxwesen für jede einzelne Apotheke mit sich bringt. Erfordert doch heute das Rezepttaxieren

²⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 36, 154 [1923].

³⁾ Brennstoff-Chemie 1923, IV, Seite 82.

⁴⁾ Brennstoff-Chemie 1923, IV, Seite 92.

⁵⁾ Glückauf 1923, 59.

häufig das Mehrfache an Zeit, die auf die Anfertigung des Rezeptes selbst verwendet werden muß!

Bei jedem Laien, der einen Einkauf in einer Apotheke betätigt, hat es sicherlich schon höchste Verwunderung erregt, daß ihm dort Beträge, wie M 1321 oder ähnliche abgefördert werden, während heute doch bei jedem Krämer oder Bäcker die einzelne Papiermark längst der Geldentwertung entsprechend als Zahlungsmittel abgeschafft ist. Schon die Bezahlung solcher Beträge macht dem kaufenden Publikum wie der Kassenstelle der Apotheke mangels des hierzu erforderlichen, aber gänzlich wertlos gewordenen Kleingeldes erhebliche Schwierigkeiten.

Bedenkt man nun noch, daß auch die Krankenkassen eine Menge Beamte jahraus, jahrein lediglich mit der Nachprüfung der Rezeptberechnungen beschäftigen müssen, so wird einem jeden klar, welche ungeheure Vergeudung wertvoller Zeit mit dem heutigen Unwesen im Rezepttaxieren verbunden ist.

Konrad Stich fordert deshalb mit Recht zunächst Abrundung der Preisliste der Arzneimittel bis M 100 auf M 5, über M 100 auf M 10, weiterhin aber Einführung von Grundzahlen und Schlüsselzahlen, welch letztere mindestens allmonatlich festzusetzen wären. Für Stoffe mit hohen Valutaschwankungen (Jodpräparate, Alkaloide) könnte eine Sonderbehandlung vorgesehen werden. Im Hinblick auf die bei dem jetzigen Zustande höchst gefährdete Ausbildung des Nachwuchses an Apothekern, aus denen ja auch eine große Zahl unserer eigenen Standesgenossen hervorgeht, möchten wir auch im Interesse des Chemikerstandes diese Forderungen unterstützen.

Scharf.

Neue Bücher.

Einführung in die Chemie. Ein Lehrbuch zum Selbstunterricht und für höhere Lehranstalten. Von Wilhelm Ostwald. 3. Auflage. Stuttgart, Franckhs Technischer Verlag, Dieck & Co. 1922. VIII + 238 S. 74 Abbild.

Das Buch zeigt die Vorzüge aller Werke Ostwalds: klare, dem Verständnis des Lesers entgegenkommende Darstellung. Als Schulbuch kann man es eigentlich nicht ansehen. Es ist ausgesprochen auf Wissenschaftliche gestellt und läßt die praktische Bedeutung der Chemie im Hintergrunde.

Die späteren Ausgaben haben offenbar keine Neubearbeitung erfahren. Man sucht vergeblich nach einer Erwähnung des Radiums und der Ammoniaksynthese. Auch sonst entsprechen manche Einzelheiten nicht mehr dem heutigen Stande. Alfred Stock. [BB. 267.]

Grundzüge einer Flächennomographie. Von P. Schreiber. Ergänzungsband. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1922.

Dies Buch will eine Anleitung zum praktischen Zahlenrechnen mit Hilfe der Potenzpapiere und der Produktentafel geben. Im wesentlichen sind es wohl zwei Gesichtspunkte, die das graphische Rechenverfahren rechtfertigen, die oftmalige Wiederholung einer und derselben Operation, also z. B. die Berechnung von Tabellen und die näherungsweise Lösung von algebraisch unzugänglichen Funktionen.

In diesen beiden Fällen erweisen sich die vom Verfasser beschriebenen Methoden als recht zweckmäßig. Sie verwenden in erster Linie die logarithmischen Doppelpapiere, die in der Praxis noch viel zu wenig eingeführt sind. Mit ihrer Hilfe lassen sich ganze Gruppen von Funktionen verhältnismäßig leicht darstellen, kurz, sie verhalten sich zu den Linearpapieren etwa wie ein Rechenschieber zum Rechenbrett der Vorschulen.

Die Darstellung ist klar, wenn auch bisweilen reichlich breit. Wenn die Methode z. B. zur Ausführung einfacher Additionen usw. herangezogen wird, so kann dies wohl nur einem gewissen Vollständigkeitsbedürfnis zugute gerechnet werden. Derartige Operationen lassen sich tatsächlich auf die bewährten Methoden schneller und sicherer bewältigen, als unter der häufig gar nicht so einfachen Herstellung und Ablesung von Kurvenzügen. Außerdem werden hohe Anforderungen an die Sehkraft gestellt, die durch die verhältnismäßige Ungenauigkeit des Ergebnisses nicht gerechtfertigt werden.

Ganz anders liegt der Fall bei Auswertung problematischer Funktionen; und in deren Behandlung liegt der Hauptwert des vorliegenden Buches. Jeder, der mit derartigen Aufgaben zu tun hat, wird hier Anregungen und Hinweise zur Vereinfachung finden. Die Ausstattung ist mustergültig.

Dr. K. Bennewitz. [BB. 108.]

Chemisch-technische Bibliothek. Wien u. Leipzig. A. Hartlebens Verlag. Bd. 67: Das Holz und seine Destillationsprodukte. Ein Handbuch für Waldbesitzer, Forstbeamte, Fabrikanten, Lehrer, Chemiker, Techniker und Ingenieure. Von Dr. Georg Thenius. 74 Abb. 3. Aufl. 1921. — Bd. 151: Die Fabrikation künstlicher plastischer Massen sowie der künstlichen Steine, Kunststeine, Stein- und Zementgusse. Von Johannes Höfer. 32. Abb. 4. Aufl. 1921.

Die bekannten Bücher der Hartlebenschen Sammlung zeichnen sich im allgemeinen weniger durch strenge Wissenschaftlichkeit als durch eine auf den Praktiker zugeschnittene Anschaulichkeit aus und erfüllen, von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, durchaus ihren Zweck. Sie würden noch mehr an Wert gewinnen, wenn ihre Autoren einer exakten Belegung ihres reichen Tatsachenmaterials mit Literaturzitaten