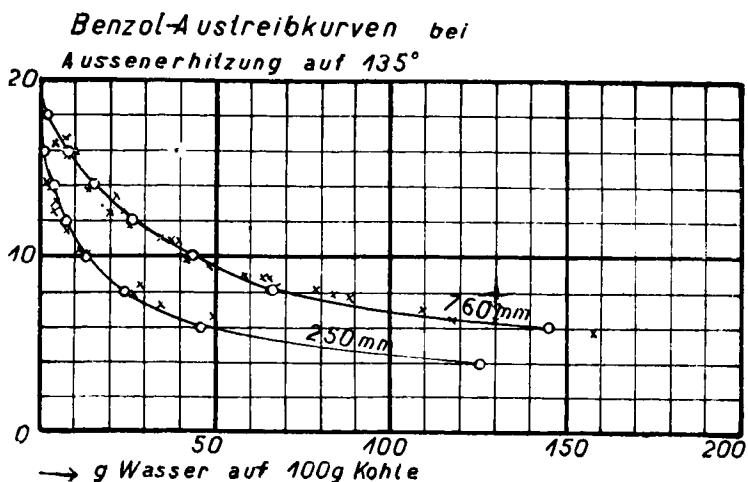


In der folgenden Tabelle sind die zur Berechnung der Kurven verwendeten Konstanten angegeben und in Parallel gesetzt mit den Konstanten, die aus den von Berl und Andress (l. c.) ausgeführten Adsorptionsmessungen berechnet sind.

Tabelle 1.

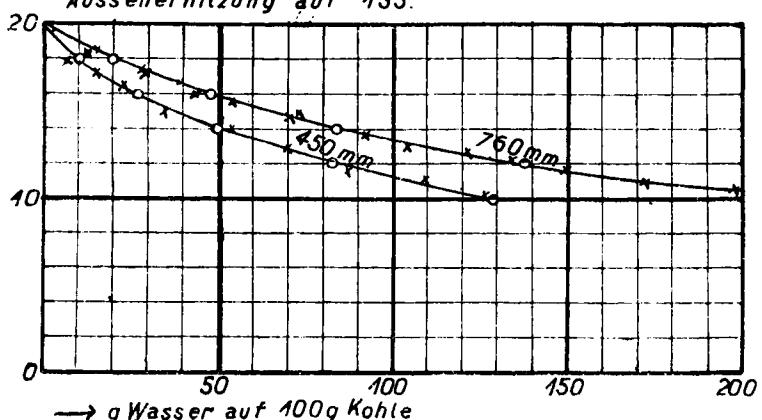
Stoff	Zur Berechnung der Ausstreibkurven verwendete		Aus den Adsorptionskurven errechnete	
	$\alpha$	$n$	$\alpha$	$n$
Alkohol . . . .	0,3	0,6	0,4	0,58
Äther . . . .	2,4	0,3	2,45	0,3
Benzol . . . .	2,72	0,34	2,75	0,33
Tetrachlorkohlenstoff . . . .	3,3	0,45	3,4	0,43

Die Übereinstimmung der Konstanten ist sehr befriedigend, im Hinblick auf die immerhin stark schwankende Adsorptionsfähigkeit der Kohle und die Schwierigkeiten der Messungen. Sie läßt daher die



Richtigkeit der angegebenen Formel und der Annahme, daß der Partialdruck des adsorbierten Materials über der Kohle durch die Anwesenheit des Wasserdampfes bei der Temperatur von 135° nicht wesentlich erhöht werde, erkennen.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Formel (4) ist die Bestätigung der nach ihr zu erwartenden Druckabhängigkeit des Dampf-

Tetrachlorkohlenstoff-Austreibkurven bei  
Aussenerhitzung auf 135°

verbrauches, der, abgesehen von dem in der Formel auftretenden Korrektionsglied  $\frac{0,0000821 \cdot T \cdot g}{M} (x_1 - x_2)$  eine lineare Proportionalität des Dampfverbrauchs und des in der Apparatur herrschenden Druckes voraussehen läßt. Wie aus den Diagrammen hervorgeht, stimmen die nach der Formel errechneten Austreibkurven bei den Vakuumversuchen mit den experimentell gefundenen gut überein.

(Schluß folgt.)

## Über die Bestimmung der ungesättigten und aromatischen Anteile des Urteers.

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

(Eingeg. am 4.5. 1923.)

### 2. Mitteilung.

In dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> habe ich ein Verfahren beschrieben, um die ungesättigten und aromatischen Anteile des Urteers mittels Quecksilberacetat und Dimethylsulfat zu bestimmen. Im Verfolg der Untersuchung erschien es von Interesse, auch noch die Reaktion von Nastjukoff heranzuziehen. Mittels der Formolitreaktion kann man die gesättigten und ungesättigten aromatischen Anteile und die ungesättigten Naphthene bestimmen. Würden die beschriebenen Trennungsmethoden mittels Quecksilberacetat, Dimethylsulfat und Formaldehyd ganz scharfe Werte liefern, so würde man aus den drei gefundenen Zahlen die Paraffine, Olefine, die ungesättigten Naphthene und ungesättigten aromatischen, sowie gesättigten aromatischen Anteile genau bestimmen können. Macht man nun die Probe, so ergibt sich, daß die gefundenen Werte, wenn auch nicht genau, so doch einigermaßen auskommen und man aus den drei Zahlen wenigstens angenähert die einzelnen Körpergruppen bestimmen kann. Besonders gut ist die Auswertung bei den niedrig siedenden Anteilen, während bei den höher siedenden die Werte unsicherer werden. Auch liefert das Formolitverfahren nach Nastjukoff bei den gesättigten aromatischen Körpern keine besonders gut übereinstimmenden Resultate. Beim Naphthalin findet man z. B. gut stimmende Werte mit  $\frac{4}{5}$  der Formolitzahl, beim Benzol hingegen sind die Werte 50%, beim Xylol um 7% zu hoch. Die Bestimmung der Formolitzahl geschah nach der in Holdes „Untersuchung der Kohlenwasserstoffe, Öle und Fette“<sup>2)</sup> gegebenen Vorschrift unter Berücksichtigung der Maßnahmen, die Marcusson jüngst beschrieben hat<sup>3)</sup>. Das aus aktiver Kohle abgeschiedene Benzin ergab folgende Werte für die aromatischen und ungesättigten hydrierten Kohlenwasserstoffe, die nach Nastjukoff  $\frac{4}{5}$  der gefundenen Formolitzahlen betragen:

bis 100°	7 %
“ 150°	10,7 %
“ 200°	11,3 %

Vergleicht man damit die Werte, die ich mittels Dimethylsulfat gefunden habe<sup>4)</sup>, so ergibt sich für Benzin bis 100°:

Paraffine . . . . .	70 %
Olefine . . . . .	23 %
ungesättigte Naphthene . . . .	7 %
aromatische Verbindungen fehlen hier.	

Bei dem zwischen 100 und 150° siedenden Benzin findet man für die Olefine  $33,5 - 10,7 = 22,8\%$ , während sich bei der Quecksilberacetatmethode 28,4% ungesättigte Verbindungen ergeben. Bei dem Benzin bis 200° berechnen sich die ungesättigten olefinischen Anteile zu  $28,5 - 11,3 = 19,2\%$ , während mit Quecksilberacetat 19,0 gefunden wurden. Die Aufstellung würde hier lauten:

Paraffine . . . . .	71,5 %
Olefine . . . . .	19 %
ungesättigte aromatische und cyclische Kohlenwasserstoffe . . . .	0 %
aromatische Kohlenwasserstoffe . . . . .	9,5 %

Bei dem aus Waschöl gewonnenen Benzin sind die aus den Formolitzahlen erhaltenen Werte für die aromatischen und partiell hydrierten Naphthene:

bis 100°	9 %
“ 150°	11,4 %
“ 185°	23 %

Unter Berücksichtigung der früher gefundenen Werte ergibt sich bei Benzin:

bis 100°	Paraffine . . . . .	70 %
	Olefine . . . . .	21 %
	ungesättigte aromatische Körper und Naphthene . . . .	9 %
bis 150°	Paraffine . . . . .	61 %
	Olefine . . . . .	27,2 %
	ungesättigte aromatische Körper und Naphthene . . . .	0 %
	aromatische . . . . .	11,8 %

<sup>1)</sup> Ztschr. f. angew. Chemie 36, 266 [1923].

<sup>2)</sup> 5. Aufl., S. 153.

<sup>3)</sup> Chemiker-Ztg. 47, 251 [1923].

<sup>4)</sup> l. c. Infolge eines Versehens sind dort einige Werte der gesättigten Kohlenwasserstoffe unrichtig wiedergegeben. Sie müssen sich mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu 100 ergänzen.

bis 185°	Paraffine . . . . .	48 %
	Olefine . . . . .	29 %
	ungesättigte aromatische Körper und Naphthene . . . . .	0 %
	aromatische . . . . .	23 %
Beim Teerbenzin sind die aus den Formolitzahlen gefundenen Werte		
bis 150°	13,1 %	
„ 200°	14,5 %	

Die Aufstellung ergibt:

bis 200°	Paraffine . . . . .	65 %
	Olefine . . . . .	21,9 %
	ungesättigte aromatische und cyclische Kohlenwasserstoffe . . . . .	8,9 %
	aromatische . . . . .	4,2 %
bis 200°	Paraffine . . . . .	68,5 %
	Olefine . . . . .	17 %
	ungesättigte aromatische Körper und Naphthene . . . . .	5 %
	aromatische . . . . .	9,5 %

Bei den Teerfraktionen sind die aus den Formolitzahlen berechneten Werte für die aromatischen Körper und ungesättigten Naphthene folgende:

bis 250°	16,4 %
„ 300°	25,2 %
„ 350°	29 %

Für die Teerfraktionen gestaltet sich die Aufstellung wie folgt:

bis 250°	Paraffine . . . . .	53,5 %
	Olefine . . . . .	30,1 %
	ungesättigte aromatische Körper und Naphthene . . . . .	5,1 %
	aromatische . . . . .	11,3 %
bis 300°	Paraffine . . . . .	52 %
	Olefine . . . . .	22,8 %
	ungesättigte aromatische und Naphthene . . . . .	1,2 %
	aromatische . . . . .	24 %
bis 350°	Paraffine . . . . .	54 %
	Olefine . . . . .	17 %
	ungesättigte aromatische Körper und Naphthene . . . . .	3 %
	aromatische . . . . .	26 %

Die Angabe von Ruhemann, daß bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Schwefelgehalt sich anreichert, habe ich bestätigen können. Bei der Lohbergkohle ist der Schwefelgehalt der mit Alkali phenolfrei gemachten Fraktionen folgender:

Benzin	0,61 %
Teeröl bis 160°	0,62 %
„ 250°	0,44 %
über 250°	0,38 %

Die mit Methylalkohol behandelte Fraktion von 250–300° hatte in den gesättigten Anteilen einen Schwefelgehalt von 0,51, in den ungesättigten von 0,78 %. Die mit Quecksilberacetat behandelten Fraktionen hatten folgenden Schwefelgehalt:

40–150° gesättigt . . .	0,17 %
ungesättigt . . .	0,31 %
Teerbenzin bis 200° gesättigt . . .	0,22 %
ungesättigt . . .	0,29 %
Teeröl 200–350° gesättigt . . .	0,44 %
ungesättigt . . .	0,68 %

Die erwähnten Trennungsmethoden sind nun aber, was ausdrücklich erwähnt sei, nicht in Einklang zu bringen mit den gefundenen Jodzahlen. Für Gasflammkohle Lohberg wurden bei den phenolfreien Fraktionen folgende Jodzahlen gefunden:

bis 160°	108,3 %
„ 250°	73,6 %

über 250° je nachdem unter gewöhnlichem Druck oder mit Wasserdampf destilliert 49,2 oder 54,1 %.

Man sollte nun annehmen, daß bei den Ölen, die nach Behandlung mit Quecksilberacetat zurückgeblieben waren, keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe, also keine Jodzahlen vorhanden sein sollten, und das gleiche gilt für die mit Dimethylsulfat behandelten Produkte. Trotzdem habe ich hier noch sehr erhebliche Jodzahlen gefunden, und zwar mit Quecksilberacetat beh. mit Dimethylsulfat beh.

Gasbenzin 40–150°	79,2	81,9
Teerbenzin bis 200°	60,0	
Teeröl 200–300°		68,4
„ 200–350°	32,8	
„ 300–360°		42,8

Gleichzeitig habe ich aber auch die nach dem Verfahren von Ruhemann<sup>1)</sup> mit Methylalkohol mehrfach behandelten Öle auf ihre Jodzahl geprüft, und z. B. bei der Fraktion 250–300° eine Jodzahl von 34,7 festgestellt, während die in Methylalkohol löslichen also un-

gesättigten Anteile eine Jodzahl von 50,1 aufwiesen. Die mit Quecksilberacetat abgeschiedenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe hatten zwar eine Jodzahl, die wesentlich höher lag als die der gesättigten, nämlich:

für Benzin 40–150°	112,7 %
Teer bis 200°	92,1 %
Teeröl 200–350°	54,1 %

Trotzdem aber waren die Unterschiede nicht so groß, wie man an sich hätte erwarten dürfen.

Aus diesen Befunden geht hervor, daß die Jodzahl keine gute Charakteristik der Zusammensetzung des Urteers gibt. Der Grund liegt eben in der sehr komplexen Natur und den vielartigen Körpern, aus denen sich der Urteer aufbaut. Man kann offenbar nicht schlechthin von ungesättigten und gesättigten Anteilen sprechen, sondern muß sich zunächst darauf beschränken, diejenigen Anteile festzustellen, die durch ein bestimmtes Reagens angreifbar sind. Dabei scheint es, daß Quecksilberacetat, Dimethylsulfat und Formaldehyd charakteristischere, ähnliche Körperklassen zusammenfassende Werte geben als Jod. Auffallend ist hier besonders die gute Übereinstimmung der mittels Quecksilberacetat und Dimethylsulfat gefundenen Werte bei der niedrigsten Fraktion des Benzins, die frei von aromatischen Anteilen ist.

[A. 105.]

## Über eine Verdreifachung der Acetaldehydausbeute bei der gew. Darstellung aus Äthylalkohol.

Von R. FRICKE und L. HAVESTADT.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster i. W.

(Eingeg. 7.8. 1923.)

Bei der Laboratoriumsdarstellung von Acetaldehyd durch Oxydation von Äthylalkohol mit Chromsäure erhält man nach den üblichen Methoden von Gattermann, Henle u. a. nur selten über 20 % Ausbeute. Es erschien deshalb von großem Interesse, daß es kürzlich Adams und Williams<sup>1)</sup> gelang, durch Verwendung von nur 25° warmem Wasser im schrägen ansteigenden Liebigkühler der bekannten Henleschen Apparatur und durch energisches mechanisches Rühren des Reaktionsgemisches während des ganzen Prozesses die Ausbeute auf 40–45 % zu steigern. Wertheim<sup>2)</sup> ersetzte das mechanische Rühren der eben Genannten durch Einleiten eines kräftigen Kohlensäurestroms, verwandte einen kleinen Überschuß an Natriumbichromat, nur relativ wenig Schwefelsäure (etwa 1/4 der notwendigen Säure) und an Stelle des Restes der Schwefelsäure Salpetersäure. Durch den aufsteigenden Kühler ließ er mit Eis vorgekühltes Wasser von etwa 5° laufen. Die Vorlage bestand aus zwei hintereinander geschalteten, mit trockenem Äther beschickten und mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten Waschflaschen. Er gibt eine Ausbeute von 70–72 % an.

Zu anderen Zwecken an der rationellen Laboratoriumsdarstellung von frischem Acetaldehyd interessiert, haben wir die neuen Darstellungsarten in rund 25 Versuchen, Schritt für Schritt die Bedingungen variierend, untersucht und folgendes festgestellt: Die Angaben der obengenannten Verfasser sind bis auf die Ausbeute nach Wertheim, die wir etwa 10 % kleiner fanden, zu bestätigen. Jedoch ist die Verwendung der Salpetersäure nach Wertheim überflüssig, da wir, in ähnlicher Weise wie Wertheim vorgehend, bei Verwendung von Schwefelsäure allein und der berechneten Menge Bichromat leicht über 60 % Ausbeute erhielten, während wir genau nach Wertheims Vorschrift auch keine größere Ausbeute zu erhalten vermochten. Die Verwendung von Salpetersäure verlangt außerdem, daß man vor Beginn des Einlaufenlassens der Oxydationsmischung in den Alkohol die Luft durch Kohlendioxyd vollständig aus der Apparatur verdrängt, weil sich sonst leicht größere Mengen von Stickstoffdioxyd bilden und dem Reaktionsprodukt in der Vorlage eine gelbe Farbe erteilen.

Als einfachste und beste Herstellungsmethode fanden wir folgende:

Man verwende die bei Henle<sup>3)</sup> angegebene Apparatur mit folgenden Abänderungen: An Stelle der zwei als Vorlage hintereinander geschalteten, mit wasserfreiem Äther beschickten Saugflaschen verwendet man zwei schlanke Waschflaschen, damit der durch die Apparatur geleitete CO<sub>2</sub>-Strom, der den gebildeten Acetaldehyd schnell aus der Oxydationsmischung in die Vorlage reißen soll, den Äther in hoher Schicht durchperlen muß. Beide Vorlagen sind mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gut zu kühlen. Durch den schrägen aufsteigenden

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 2420 [1921].

<sup>2)</sup> I. c. 44, 2658 [1922].

<sup>3)</sup> Henle „Org. Präp.“ Leipzig 1909, S. 70. Vgl. auch Vannino „Präp. Chemie“ II. 1. Auflage S. 49.