

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:

	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 Ruhemann⁵⁾ 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 schlechtweg 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./6. 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 Williams¹⁾ gelang, durch Verwendung von nur 25° warmem Wasser im schräg ansteigenden Liebigkühler der bekannten Henleschen Apparatur und durch energisches mechanisches Rühren des Reaktionsgemisches während des ganzen Prozesses die Ausbeute auf 40–45% zu steigern. Wertheim²⁾ ersetzte das mechanische Rühren der eben Genannten durch Einleiten eines kräftigen Kohlensäurestroms, verwandte einen kleinen Überschuß an Natriumbichromat, nur relativ wenig Schwefelsäure (etwa $\frac{1}{4}$ 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 obgenannten 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 Herstellungsart fanden wir folgende:

Man verwende die bei Henle³⁾ angegebene Apparatur mit folgenden Abänderungen: An Stelle der zwei als Vorlage hintereinander geschalteten, mit wasserfreiem Äther beschickten Saugflaschen verwende man zwei schlanke Waschflaschen, damit der durch die Apparatur geleitete CO₂-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 schräg aufsteigenden

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 43, 2420 [1921].

²⁾ l. c. 44, 2652 [1922].

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

Liebigkühler, der eine Länge von mindestens 70 cm haben soll (der aber auch durch einen großen, etwa 50 cm langen, wegen der Kugeln entsprechend steiler aufsteigenden Kugelmühler ersetzt werden kann), lasse man 5–10° warmes Wasser fließen. (D. h. im Winter und Frühjahr einfach Leitungswasser, das in den anderen Jahreszeiten vermittle Durchleiten durch ein in Eis liegendes längeres Bleirohr vorzukühlen ist.) Der absteigende Kühler kann durch ein einfaches Rohr ersetzt werden. Der Reaktionskolben trägt entweder einen dichten dreifach durchbohrten Korken oder in Hals und zwei besonderen Ansätzen je einen einfach durchbohrten Korken. Durch die erste Öffnung führt der Vorstoß zum schräg aufsteigenden Liebigkühler, durch die zweite das Rohr des Tropftrichters und durch die dritte ein bis auf die Bodenmitte des Gefäßes reichendes gewöhnliches dünnes Biegerohr zum Einleiten der Kohlensäure⁴⁾. Vollkommenste Dichtheit der Apparatur ist erforderlich.

Der Kolben wird nun mit der zu oxydierenden Menge Alkohol beschickt, letzterer mit kleiner Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt und durch Einleiten eines kräftigen Kohlensäurestroms (Blasen nicht mehr zu zählen) geführt. Als dann lasse man aus dem Tropftrichter das Oxydationsgemisch, bestehend aus der berechneten Menge Natriumbichromat, Schwefelsäure und Verdünnungswasser langsam einlaufen, wobei wegen des spontanen Weitersiedens die Flamme meist weggenommen werden kann. Nach dem Einlaufen lassen wird noch einige Zeit weiter gekocht.

Auf 27 g Alkohol von 93 % wurden hierbei z. B. verwandt 54 g Natriumbichromat, gelöst in 160 ccm Wasser unter Zusatz von 70 g Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84. Die erste Waschflasche enthielt 150, die zweite 125 ccm wasserfreien Äther. Das Zulaufen des ganzen Oxydationsgemisches geschah in einer Zeit von 20 Minuten. Danach wurde unter Weiterleiten von Kohlensäure noch 10 Minuten gekocht.

Die Ausbeute war leicht 60–62 %, wenn der Kohlensäurestrom genügend kräftig war, sank aber bei tragem Strom auf 40 % und weniger. Dabei braucht man anscheinend nicht sehr ängstlich zu sein, daß man durch kräftiges Durchleiten von Kohlendioxyd viel Acetaldehyd mit Äther zusammen aus den vorgelegten Waschflaschen verjagt, da einem schon als sehr deutlich empfundenen Acetaldehydgeruch offenbar nur minimale Mengen des Stoffes entsprechen.

Durch Einlaufenlassen von 150 % anstatt 100 % Oxydationsmischung vermag man die Ausbeute um einige Prozent weiter, d. h. auf 65–68 % zu steigern. Beim Einlaufenlassen von nur 50 % Oxydationsmittel dagegen erzielt man 41–44 % Ausbeute.

Die Wirkung der Kohlensäurerührung beruht außer auf der schnellen Verteilung des zulaufenden Oxydationsgemisches im Alkohol vor allem auf dem sofortigen Herausreißen des gebildeten Aldehydes aus der ihn sonst weiter oxydierenden Oxydationsmischung, einem Prinzip, dem man bei der Gewinnung von anderen Aldehyden bekanntlich vermittle Durchblasen von Wasserdampf folgt, und durch welches speziell die Methode von Wertheim der von Adams und Williams überlegen ist.

Durch besondere Leerversuche mit siedenden Alkohol-Wassergemischen wurde festgestellt, daß bei einer Temperatur von 8–10° im aufsteigenden Liebigkühler in dem oben besprochenen Versuch mit 27 g Alkohol sicher nicht mehr als 1 g Alkohol mit in die Vorlage übergeht.

Für die Gewinnung von anderen Aldehyden wie Isovalentaldehyd aus Isoamylalkohol, deren Ausbeute an sich schon ganz gut ist (etwa 60 %⁵⁾), schien das Prinzip der Kohlensäurerührung nur eine geringe Verbesserung zu bedeuten.

Erwähnt sei hier aber noch die bisher wenig beachtete Methode von Ipatiew⁶⁾ zur Herstellung von Acetaldehyd aus Äthylalkohol durch Überleiten über erhitztes feinverteiltes metallisches Kupfer (Dehydrierung). Wie mir Herr Prof. Ott vom hiesigen Institut freundlichst mitteilte, ergibt diese Methode nach Versuchen seines Mitarbeiters H. Finken etwa 12% Ausbeute an Acetaldehyd neben größeren Mengen von Zersetzungsprodukten und Äthylen. Ipatiew erhielt z. B.⁷⁾ aus 140 g Alkohol 12 g Acetaldehyd und etwa 2 g Äthylen. Weitere etwa 31 g Alkohol zersetzten sich. Der Rest des Alkoholes geht unverändert über und kann von neuem demselben Prozeß unterworfen werden. [A. 136.]

⁴⁾ Der bei Wertheim (l. c.) angegebene besondere Einleitungsmodus durch das Zulaufrohr der Oxydationsmischung hindurch erwies sich als überflüssig.

⁵⁾ Vgl. z. B. Bouveault et Bousset Bull. Soc. chim. de France Série 3 11, 300 [1894].

⁶⁾ Berichte 35, 1048 [1902] und 36, 1992 [1903].

⁷⁾ Berichte 35, 1048 [1902].

Bemerkung zu dem Aufsatz „Verlauf der Enzym-Reaktionen“.

Von Dr. Dr.-Ing. F. MOLL, Berlin.

(Eingeg. 8./9. 1923.)

Herr Arrhenius nimmt auf Grund der Arbeiten von Knafl und anderen an, daß der Verlauf der Reaktionen, was den Quotienten $x:t$ betrifft, gleichmäßig ist. Ich habe aus anderen Studien gegen diese Gleichförmigkeit gewisse Bedenken, und die mitgeteilten Tabellen scheinen meine Anschauung auch zu unterstützen. Es läßt sich nämlich mit Ausnahme der 1,5-ccm-Lipase-Tabellen feststellen, daß der Wert $x:t$ für t -Minimum und $t \rightarrow \infty$ den geringsten Wert hat, und von diesen beiden Enden nach der Mitte zu ein Maximum zeigt. Auf Grund meiner Abhandlung über „Untersuchungen über Gesetzmäßigkeiten in der Holzkonservierung“ (Die Giftwirkung anorganischer Verbindungen auf Pilze), erschienen im Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde, 1920, II. Abt., Seite 257 ff. vertrete ich die Anschauung, daß es sich bei der Kurve für den Wert $x:t$ um eine sehr flache Wahrscheinlichkeitskurve handelt. Ich möchte diese Fragen zur Diskussion stellen. [A. 184.]

Von Rhein und Ruhr.

Zu dem Urteil des französischen Kriegsgerichts in Landau vom 1. 10. 1923, das über Herrn Dr. F. Raschig, Ludwigshafen, mit 5 Jahren Gefängnis und 500 Francs Geldstrafe verhängt wurde, können wir in Ergänzung der Berichte der Tageszeitungen folgendes mitteilen: Als am 3. März die deutschen Eisenbahner durch französische Soldaten von ihrem Dienst verjagt wurden, ließen sie im Gelände der Fabrik von Dr. Raschig zwei Rangierlokomotiven, die Waggons mit Rohstoffen angebracht hatten, stehen, ebenso auch eine größere Anzahl von Eisenbahnwagen. Wegen der Lokomotiven wurde Dr. Raschig von der Besatzungsbehörde verantwortlich gemacht; das Kriegsgericht erblickte in deren Anwesenheit in der Fabrik den Tatbestand der Hehlerei und erkannte auf die höchste zulässige Strafe. Zu unserer Freude und Beruhigung der zahlreichen Freunde unseres Kollegen Raschig können wir mitteilen, daß er vorsichtig genug war, sich rechtzeitig aus dem Machtbereich der Besatzungsbehörde zu entfernen, so daß die Verurteilung nur in contumacia erfolgen konnte.

Aus Vereinen und Versammlungen.

Vom 17.–22. Sept. fand in Erfurt die Herbsttagung (38. Wanderversammlung) der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft statt. In der

Düngerabteilung

berichtete Dr. Nolte über die im letzten Jahre durchgeführten Versuche. Bei ihnen hat sich der Stickstoff wieder als der Faktor erwiesen, der die Höhe der Erträge bedingt. Ein Phosphorsäurebedürfnis trat bei etwa 50%, der geprüften Böden in Erscheinung. Auch an Kali und Kalk lag in vielen Fällen ein Bedarf vor. Besondere Sorgfalt wurde der Kalkfrage zugewandt. Ob ein Boden der Kalkzufuhr bedarf, läßt sich nicht durch eine Bestimmung der Bodensäure sicher beantworten sondern der Landwirt muß seinen Boden selbst kritisch beobachten, und selbst Versuche anstellen. Entsprechende Versuchspläne gelangen demnächst wieder zur Ausschreibung.

Direktor Dr. Kuhn-Stettin sprach über die

Zweckmäßige Anwendung des Kalkstickstoffs in der Landwirtschaft.

Während im Kriege Kalkstickstoff unter dem Zwang der Verhältnisse in weitestem Maße zur Anwendung kommen mußte, hat sich das Verwendungsgebiet des Kalkstickstoffs im Laufe der letzten Jahre unter der Konkurrenz der übrigen Stickstoffdünger erheblich eingeschränkt. Kalkstickstoff besitzt im Rahmen der Ackerwirtschaft und der betriebswirtschaftlichen Organisation insofern eine besondere Bedeutung, als er mit Rücksicht auf die schwere Löslichkeit und den dadurch bedingten Schutz vor Auswaschung in der zeitlichen Anwendung weniger beschränkt ist als die übrigen Stickstoffdünger. Auf allen Böden, mit Ausnahme der ganz leichten Sandböden, kann Kalkstickstoff ein oder mehrere Wochen vor der Aussaat, also längere Zeit vor Beginn der eigentlichen Bestellungsarbeit, gestreut werden, was eine entsprechende Arbeitsteilung im Rahmen der Ackerwirtschaft ermöglicht. Im besonderen Maße gilt dies bei der Winterung, insofern nämlich, als Kalkstickstoff in einer erheblichen Anzahl von Fällen bereits im Herbst gereicht werden kann, ohne daß die bei allen nicht

¹⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 62, 455 [1923].