

Exaktheit und Eindeutigkeit wurde als wichtigste Richtschnur für die fachlichen Beratungen festgesetzt.

Als literarisches Material der zu beratenden Vorschläge stehen der Kommission außer den bekannten Standardwerken der Fettanalyse und der laufenden Fachliteratur die revidierten Vorschläge der italienischen Sektion [vgl. Z. d. Dtsch. Öl- u. Fettindustrie 44, 253 u. 403 (1924)] sowie die Korrekturbogen der 6. Auflage des „Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette“ zur Verfügung. Hierzu kamen als Ergebnis einer innerhalb der einzelnen Industrien angestellten Umfrage betr. Zusammenfassung der in der Praxis bereits erprobten Verfahren folgende der Kommission vorgelegte Ausarbeitungen:

Dr. Goldschmidt, Untersuchungsmethoden für die Rohstoffe und Fabrikate der Seifenfabrikation.

Dr. Stadlinger, Unterlagen zur Ausarbeitung einheitlicher Untersuchungsmethoden für Öle und Fette (vom Standpunkte der Abfallfett- und Stearinindustrie).

In Aussicht stehen noch Vorschläge für die Untersuchung von Produkten der Ölmüllerei und Speisefettindustrie seitens Dr. Greitemanns. Unter Zuhilfenahme des vorstehenden Materials arbeitet der Sekretär der Kommission für jede Sitzung die zur Beratung kommenden Entwürfe aus.

Durch die Gemeinschaftsarbeit der wissenschaftlichen und industriellen Kreise ist die Gewähr gegeben, daß für die Praxis brauchbare Untersuchungsmethoden geschaffen werden. Diesem Gedanken wird weiterhin durch die Hinzuziehung besonders erfahrener Fachleute zu den Beratungen spezieller Fragen Nachdruck verliehen. So wird z. B. der seitens der Glycerinindustrie geäußerte Wunsch, durch einen Delegierten an der späteren Beratung des Punktes „Glycerinuntersuchung“ beteiligt zu sein, berücksichtigt werden.

Ergebnisse der bisherigen wissenschaftlichen Beratungen.

Als Direktive für die Reihenfolge der zu beratenden Gegenstände wurde bestimmt, daß die speziellen Methoden der Fettuntersuchung (Probenahme, Gesamtfett, Verunreinigungen usw.) zunächst in zwangloser Reihenfolge einzeln beraten werden sollten. Nach mehrmaliger Lesung ist bisher die Fassung folgender Abschnitte der „Rohfettuntersuchung“ angenommen worden: 1. Probenahme. 2. Ätherextrakt, a) ohne Vorbehandlung mit Salzsäure, b) unter Vorbehandlung mit Salzsäure, c) im Extraktionsapparat bestimmt. 3. Unverseifbares. 4. Gesamtfettsäuren, a) einschließlich Oxysäuren, b) ausschließlich Oxysäuren.

Erst nach Festlegung der Vorschläge für die so formulierten Arbeitsvorschriften werden vom Sekretär im Benehmen mit den Vertretern der speziellen Industriezweige Sammelvorschläge zur Anpassung des Methodenmaterials an die jeweiligen Erfordernisse der Einzelindustrien entworfen und zur Beratung vorgelegt werden.

Voraussichtlich gegen Ende dieses Jahres wird der erste größere Abschnitt der Beratungen: „Rohfettuntersuchung“ und „Chemische Kennzahlen“ von der wissenschaftlichen Kommission erledigt sein und der Gesamtkommission zur Beschlußfassung vorgelegt. Durch Veröffentlichung in den einschlägigen Zeitschriften wird der Fachwelt Gelegenheit zur Stellungnahme gegeben und das Ergebnis der Diskussionen gegebenenfalls bei der endgültigen Aufstellung der deutschen Vorschläge für die internationalen Verhandlungen über Einheitsmethoden berücksichtigt werden.

Holde.

Die öffentlichen Untersuchungsämter Gotha und Altenburg

sind durch Verfügung des Reichsministers des Innern in das Verzeichnis der Anstalten aufgenommen worden, an denen die nach § 16 der Prüfungsvorschriften für Nahrungsmittelchemiker vorgeschriebene eineinhalbjährige praktische Tätigkeit in der technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln zurückgelegt werden kann.

Aus Vereinen und Versammlungen.

Glastechnische Tagung in Dresden am 28. 11. 1924.

Sitzung der Fachausschüsse Donnerstag, 27. 11. 1924, nachm. 4 Uhr, im Hotel Continental, Dresden. — Vorträge, Freitag, 28. 11. 1924, vorm. 10 Uhr, im Hörsaal Nr. 80 der Technischen Hochschule, Dresden: Dr.-Ing. W. Friedmann, Frankfurt a. M.: „Geblasene Gaserzeuger.“ Chemiker K. Hesse, Penzig: „Mikroskopische Struktur der Oberfläche matterer Gläser.“ Ing. H. Knoblauch, Freiberg (Sa.): „Bau und Wesen eines neuen Vielflammen-Hafenofens.“ Geh. Rat Dr. Wendler, Berlin: „Vollautomatisches Glasblasen.“ Ing. F. Maule, Ingelstad: „Messung hoher Gastemperaturen zwecks richtiger Bemessung der Ofenelemente.“ Geh. Rat Dr. Cramer, Cottbus: „Der Glasmacherstar und seine Verhütung.“ Obering. O. Graf, Stuttgart: „Beobachtungen über die Elastizität und Festigkeit von Glas.“ Prof. Dr. W. Eitel, Königsberg: „Der physikalisch-chemische Zustand des Glases.“ Prof. Dr. G. Gehlhoff, Weißwasser: „Über maschinelles Röhrenziehen.“

Aus der Tagung der Schweizerischen naturforschenden Gesellschaft in Luzern am 3. 10. 1924.

Prof. Dr. A. Schaarschmidt, Charlottenburg: „Über die Explosionskatastrophe in Bodio.“

Votr. hat experimentelle Belege für die Annahme erbracht, daß die Explosion in Bodio auf Additionsprodukte von Stickstofftetroxyd an ungesättigte Kohlenwasserstoffanteile im Kühlbenzin zurückgeführt werden muß¹⁾. Diese Additionsprodukte enthalten stickoxydhaltige, selbstzersetzliche Körper, deren Entstehung durch niedere Temperaturen begünstigt wird. Die bei niederen Temperaturen langsam verlaufende Selbstersetzung dieser Körper steigert sich bis zu explosionsartigen Erscheinungen, wenn die Produkte nicht gekühlt werden. Gesättigte Benzinkohlenwasserstoffe zeigen demgegenüber auch bei monatelangem Stehen derartige Erscheinungen nicht. Hier treten lediglich sehr langsam verlaufende Oxydationsreaktionen ein, die auch beim Erhitzen unter Druck auf Temperaturen von ca. 100° keine Explosion auslösen. Zudem tritt in der Kälte bald eine Entmischung der Lösung ein, wodurch der Oxydationsprozeß nahezu zum Stillstand kommt. Votr. entwirft auf Grund der experimentellen Befunde von den Vorgängen in Bodio folgendes Bild: Die Mischung von 1500 kg Benzin und 4500 kg N₂O₄ lagerte sechs Tage in einem Vorratsbehälter und wurde von da einem „Zwischengefäß“ („Meßgefäß“) zugeführt, von wo sie den Verdampfern zufließt. In den „Verdampfern“ wurde durch Anwärmen derselben mit lauwarmem Wasser das Stickstofftetroxyd abdestilliert und in die Absorptionstürme geleitet, während das zurückbleibende Benzin von Zeit zu Zeit abgelassen wurde. Nachdem zwei Drittel der Mischung so gefahrlos aufgearbeitet worden waren, erwärmte sich plötzlich der Inhalt des „Zwischengefäßes“, in dem sich die letzten 2000 kg der Mischung befanden, auf 60° unter Entwicklung großer Mengen roter Dämpfe. Trotzdem sofort versucht wurde, das Zwischengefäß zu kühlen, erfolgte ein Moment später die Explosion dieses Gefäßes, die sich einen Augenblick später auch auf das Lagergefäß übertrug. Nach der Ansicht des Votr. ist durch äußere Erwärmung an dem ungewöhnlich heißen Unglückstage die Mischung im „Zwischengefäß“ auf Temperaturen über dem Siedepunkt des Stickstofftetroxyds erhitzt worden. Die Zersetzungswärme der stickoxydhaltigen Körper speicherte sich hierbei auf, da sie nicht durch verdampfendes Stickstofftetroxyd und auch nicht genügend durch den isoliert aufgestellten Behälter abgeführt wurde. Sie eilte der äußeren Erwärmung jetzt voraus, erreichte 60° und höhere Temperaturen und führte schließlich zur Explosion. Es ist nun weiterhin sehr wahrscheinlich, daß im Lagergefäß Schichtung eingetreten war und dadurch im letzten Drittel der Mischung eine Anreicherung an Stickstofftetroxyd-Kohlenwasserstoff-Additionsprodukten stattgefunden hatte. Der hohe Gehalt an Nitrosaten im letzten Anteil würde dann im Zwischengefäß

¹⁾ S. a. Z. ang. Ch., 36, 565 [1923].

die abnorm hohe Zersetzungstemperatur eingeleitet haben. Die Selbstzersehung kann direkt zur schließlich explosionsartigen Zersetzung geführt haben oder dieselbe durch mechanische Einflüsse, wie Deformationen, Funkenbildung an den Metallteilen u. a. eingeleitet haben.

Die Versuche, die Berl²⁾ in Hochdruckschießröhren anstellte, sind irreführend, daher abzulehnen, da in Bodio derartige Bedingungen nie maßgebend sein konnten. Ebenso sind diese Schießrohrversuche vom chemischen Standpunkt abzulehnen, da Gemische von Normal- oder Schwerbenzin oder flüssigem Paraffin auch unter den Berlschen Bedingungen nicht explodieren, wie Vortr. mit von Bojan nachweisen konnte. Fernerhin ist auch der Berlsche Vorschlag für die Aufarbeitung des Bodiogemisches abzulehnen, da der von Berl mit 8 ccm der Mischung angestellte Laboratoriumsversuch ungeeignet ist, eine entsprechende Bearbeitung von 6000 kg im Betriebe zu rechtfertigen.

Auf Grund der experimentellen Befunde kann gesagt werden, daß die Anordnungen der Chemiker in Bodio durchaus zweckmäßig und dem damaligen Stande unserer Kenntnisse auf den fraglichen Gebieten sowie den gegebenen Umständen angepaßt waren.

Prof. Dr. A. Schaarschmidt, Charlottenburg:
„Untersuchungen mit Stickstofftetroxyd.“

Die Technik liefert in Zukunft Stickstoffoxyd als primäres Produkt sowohl bei der Luft- als auch bei der Ammoniakverbrennung. Andererseits stehen aliphatische Kohlenwasserstoffe in größten Mengen zur Verfügung. Dies veranlaßte den Verfasser, die Verwendung des Stickstofftetroxydes oder Stickstoffdioxydes für Oxydations- und Nitrierzwecke zu untersuchen.

Gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe werden in der Kälte bei einem Mischungsverhältnis von 3 Teilen N_2O_4 und einem Teil Kohlenwasserstoff erst bei wochenlangem Stehen in wesentlichen Mengen oxydiert. Die Angreifbarkeit nimmt ab in der Reihe flüssiges Paraffin, Schwerbenzin, Normalbenzin. Das letztere wird also am schwersten oxydiert. Die primären Einwirkungsprodukte werden rascher weiter verändert wie das Ausgangsmaterial. Man erhält Fettsäuren und gleichzeitig bereits Oxalsäure und Kohlensäure. Infolge Bildung der Reduktionsprodukte des N_2O_4 tritt bald eine wesentliche Volumenabnahme und nach kurzer Zeit bereits Schichtenbildung ein, wodurch der überaus langsame Oxydationsprozeß nahezu zum Stillstand kommt.

In der Wärme verläuft der Prozeß rascher. Verfasser arbeitete mit von Bojan in einer besonderen Apparatur unter Druck. Auf Durobax-Schießröhren (von Schott u. Genossen, Jena) von etwa 50 cm Länge und 45 ccm Inhalt wurde aufgeschmolzen ein Hochdruck-Capillarrohr von etwa der gleichen Länge und auf dieses mittels einer Metallhülse ein Metallrohr mit einem Hochdruckmanometer aufgesetzt. Das mit der Mischung 3 Teile Stickstofftetroxyd und 1 Teil Kohlenwasserstoff gefüllte Rohr wurde mittels Paraffinbad erhitzt und durch Spiegel beobachtet. Die Apparatur ermöglicht die Kontrolle von Druck, Temperatur und Färbungen in der Reaktionsmasse. Es wurde Schwer- und Normalbenzin benutzt. Die anfänglich braungelbe Farbe der Mischung wird allmählich dunkeloliv und schließlich tief schwarzgrün unter Entwicklung von Stickstofftrioxyd, welches sich im oberen Teil der Röhre kondensiert. Bei weiterer Reduktion des Stickstofftrioxydes zu Stickoxyd, Stickoxydul und Stickstoff tritt starke Drucksteigerung ein. Bei Temperaturen zwischen 90 und 150° und Drucken von etwa 120–150 Atmosphären platzten regelmäßig die Rohre. Explosion tritt nicht ein. Die Versuche sind wichtig für die Beurteilung der Katastrophe in Bodio.

Komplizierter verläuft die Einwirkung des Stickstofftetroxydes auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Man muß hier unterscheiden:

1. Bildung von isomeren Nitrosaten verschiedener Stabilität.
2. Bildung von Pseudonitrositen unter gleichzeitiger Oxydationswirkung.
3. Polymerisationsreaktionen.

²⁾ Z. ang. Ch., 36, 90 [1923] und 37, 164 [1924].

Verfasser konnte nachweisen, daß die Nitrosate um so zersetzlicher sind, je niedriger die Temperatur bei ihrer Bildung war und führt die Ursachen der Katastrophe in Bodio auf derartige Additionsprodukte zurück.

Eindeutiger verläuft die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf aromatische Kohlenwasserstoffe. Benzol und Toluol treten nur sehr langsam in Reaktion und werden dabei z. T. weitgehend verändert unter Bildung von Pikrinsäure bzw. Trinitrotoluol, in dem ein Teil der Nitrogruppen in Form von leicht verseifbaren Nitrit- oder Nitratresten vorhanden ist. Auf die Bildung derartiger Körper hat Verfasser die Explosion in Zschornowitz zurückgeführt. Verfasser fand, daß Stickstofftetroxyd auch an aromatische Kohlenwasserstoffe glatt addiert wird bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid. Es bilden sich Additionsprodukte, bestehend aus: $(2 AlCl_3 \cdot 3 C_6H_5 \cdot 3 N_2O_4)$ oder $(FeCl_3 \cdot 2 C_6H_5 \cdot 2 N_2O_4)$. Die neuen Komplexe zerfallen nach Wegnahme des Aluminium- oder Eisenchlorids mit Wasser in Nitrobenzol und salpetrige Säure.

Personal- und Hochschulnachrichten.

Dr. C. Baumann feierte als Vorsteher des Untersuchungsamtes in Recklinghausen am 1. 11. sein 25 jähriges Dienstjubiläum.

Dr. H. Müller blickte am 1. 10. auf eine 35 jährige Tätigkeit bei der „Adler“ Deutsche Portland-Zementwerke A.-G., Kalkberge (Mark) zurück.

Berufen wurden: Dr. W. Eitel auf den Lehrstuhl für Mineralogie an der Universität Freiburg; Dr. Dix, Leiter der Saatbauabteilung der Schlesischen Landwirtschaftskammer Breslau auf den Lehrstuhl für landwirtschaftlichen Pflanzenbau an der Universität Kiel.

Dr. G. Grube, o. Prof. für physikalische und Elektrochemie an der Technischen Hochschule Stuttgart, hat die Berufung an die Technische Hochschule Hannover abgelehnt.

Ernannt wurden: Zu Ordinarien: die Prof. F. Angelico für pharmazeutische und I. Bellucci für allgemeine Chemie an der Universität Messina, G. Bargellini für organische Chemie an der Universität Rom, B. Oddo für pharmazeutische Chemie an der Universität Pavia; Dr. H. Braun, Privatdozent für Elektrochemie an der Technischen Hochschule Hannover zum a. o. Prof.; J. P. Cockcroft, M. Sc., zum Dozent für Elektrochemie an der Technologischen Abteilung der Universität Manchester; Dr. A. E. Dunstan zum Chefchemiker der Anglo-Persian Oil Company, Ltd.; Dr. F. Grosse, bisher erster Stadtchemiker und stellvertretender Direktor des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Chemnitz zum Direktor dieses Amtes ab 1. 11.; Dr. R. O. Howell zum Dozent für Chemie, C. A. Kerr zum Assistenten am University College, Dundee; Prof. Dr. C. Kippenberger, Vorstand der Technisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn, zum o. Prof.; H. Lambourne, M. A., M. Sc., zum Vorstand der Chemischen Abteilung am Borough Polytechnischen Institut; Dr. A. T. Mouilpied von der British Dyestuffs Corporation zum Prof. of Science an der Royal Academy, Woolwich; S. G. P. Plant, B. Sc., M. A., zum Lektor für organische Chemie an der Universität Oxford; J. R. Withrow zum Prof. für chemisches Ingenieurwesen und zum Vorstand der neuen Abteilung für chemisches Ingenieurwesen an der Universität Ohio.

Gestorben sind: Dr. J. Bertrand, Direktor der Zuckerraffinerie Tirlémont, im Alter von 54 Jahren. — H. H. Dains, früher Prof. der Chemie beim Maharajah's College, Vizianagram, im Alter von 56 Jahren, in Highgate. — E. Falbe, Direktor der Asphaltfabrik F. Schlesing Nachf. A.-G., Berlin, am 30. 10. — Geh. Hofrat Dr. R. Gottlieb, langjähriger Ordinarius der Pharmakologie an der Universität Heidelberg im 60. Lebensjahre. — Dr. E. König, Leiter der photographischen Abteilung der Höchster Farbwerke, im Alter von 55 Jahren, am 29. 10. — Dr. C. W. Moulton, seit 1894 Prof. der Chemie am Vassar College, New York, im Alter von 65 Jahren. — J. W. Spencer, langjähriges Mitglied der Society of Chemical Industry.