

die Abspaltung des Phosphors geht aber langsam vor sich: bei 250° während einer Stunde wurden ungefähr 5,5 % Phosphoroxchlorid erhalten. Bei Abwesenheit von Kohle erhält man keine Spur von Phosphorsäure in der Vorlage.

Analoge Resultate gab Aluminiumphosphat.

Zusammenfassung.

1. Die Anwendung der Näherungsgleichung von Nernst bei Reaktion zwischen Calciumphosphat und Phosgen zeigt, daß diese Reaktion praktisch nicht umkehrbar in Richtung der Bildung von Phosphoroxchlorid auf dem ganzen thermischen Gebiete der Existenz des Phosgens vor sich geht.

2. Die Reaktion ist bei der Einwirkung eines äquimolekularen Chlor- und Kohlenoxydgemenges ebenso nicht umkehrbar; bei höheren Temperaturen muß sich anstatt Phosphoroxchlorid Phosphortrichlorid bilden.

3. In Abwesenheit von Katalysatoren wirkt das Gemenge von Chlor und Kohlenoxyd auf Calciumphosphat nicht, wohl aber wirkt Phosgen ein.

4. Die anormale Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Phosgen und den Phosphaten von der Temperatur kann durch Bildung inaktiver Formen von Metaphosphat erklärt werden.

5. Bei Erhöhung der Temperatur bis zu 600° und höher tritt wieder eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit ein.

6. Der langsame Gang der Reaktion auf dem Gebiete niedrigerer Temperaturen kann ein Hindernis für die technische Verwirklichung dieser Reaktion sein.

7. Es wurde die Wirkung von Phosgen auf HPO_3 , Ag_3PO_4 und AlPO_4 untersucht. In keinem Falle wurde ein schneller Verlauf der Reaktion konstatiert.

[A. 177.]

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung mittels Dampfdruckthermometer.

Von F. A. HENGLEIN, Danzig.

(Eingeg. 16./10. 1924.)

Nachstehend wird die Frage geprüft, ob die von A. Stock¹⁾ beschriebenen Dampfdruckthermometer sich auch zur Messung von geringen Temperaturdifferenzen eignen. In den allermeisten Fällen handelt es sich um Temperaturdifferenzen etwas unterhalb der Zimmertemperatur wie bei den Molekulargewichtsbestimmungen mit Benzol und Eisessig als Lösungsmittel.

Theoretischer Teil: Für die Bestimmung des Molekulargewichts durch Gefrierpunktserniedrigung gilt die Formel: $M = \frac{g \cdot 1000 \cdot E}{b(t_1 - t_2)}$, worin bedeuten: g = Gramm gelöster Stoff; E = molekulare Gefrierpunktserniedrigung, bezogen auf 1 Mol pro 1000 g Lösungsmittel; b = Gramm Lösungsmittel; t_1 = Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels, t_2 = Gefrierpunkt der Lösung.

Im Dampfdruckthermometer entspricht der Temperatur t_1 der Dampfdruck p_1 und t_2 der Dampfdruck p_2 , wofür die Beziehung gilt²⁾:

$$\log p_1 - \log p_2 = \frac{\lambda}{4571} \times \frac{(T_1 - T_2)}{T_1 \times T_2}, \quad T_1 = 273,2 + t_1, \quad T_2 = 273,2 + t_2$$

Die molekulare Verdampfungswärme λ kann für das in Betracht kommende kleine Temperaturgebiet als konstant angesehen werden; ebenso ist $T_1 \times T_2$ praktisch konstant, so daß: $T_1 - T_2 = k (\log p_1 - \log p_2)$, d. h. $t_1 - t_2$,

¹⁾ A. Stock: Z. Elektroch. 29, 354 (1923).

²⁾ Abgeleitet aus der Clausiusschen Formel:

$$T \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{v_{\text{Gas}} - v_{\text{flüss.}}}$$

die Gefrierpunktserniedrigung ist direkt proportional der Differenz der Logarithmen der Drucke; daher:

$$M = \frac{g \cdot 1000 \cdot E}{b \cdot k (\log p_1 - \log p_2)}$$

In der Formel zur Berechnung des Molekulargewichtes treten somit keine Temperaturen, sondern nur die gemessenen Dampfdrucke auf.

Experimenteller Teil. (Nach Versuchen von G. Hähnel.) Für die Messung von Temperaturen unterhalb Zimmertemperatur empfiehlt A. Stock das Schwefelkohlenstoffdampfdruckthermometer. Größere Empfindlichkeit besitzt jedoch ein Thermometer mit Ätherfüllung; bei +5° entsprechen einer Temperaturänderung von 1°: bei Schwefelkohlenstoff: 7 mm; bei Äthyläther: 10 mm. Nach der von A. Stock für einige Stoffe beschriebenen Methode³⁾ ist die Einfüllung von sorgfältig⁴⁾ gereinigtem Äther ganz einfach; es genügt hierzu eine Wasserstrahlpumpe. Zweckmäßig vermeidet man einen großen Verdampfungsraum im Thermometer, so daß bei Temperaturerniedrigung wenig Äther kondensiert wird. In dem einen Manometerschenkel schafft man über dem Quecksilber ein Vakuum, um unabhängig vom Barometerstand zu sein.

Wir bestimmten zunächst die Dampfdrucke des Äthers durch Ablesen mit Kathetometer bei den Temperaturen:

Temp.	p mm gem.
0°	red. auf 0° u. Schw.
5,280	186,10 ± 0,05
(schmelz. Benzol)	236,85 ± 0,05

In neuerer Zeit haben R. S. Taylor und B. Smith die Dampfdrucke von Äthyläther gemessen⁵⁾; unsere Messungen fügen sich gut in diese hinein.

Die Ablesegenauigkeit beträgt an der graduierten Röhre ohne Hilfe des Kathetometers ± 0,1 mm.

λ berechnet sich aus unseren experimentellen Werten bei 0—5° zu 6880 cal, $k = 50,52$. Somit gilt bei Anwendung eines Ätherdampfdruckthermometers bei Temperaturen um 0°:

$$M = \frac{g \cdot 1000 \cdot E}{b \cdot 50,52 (\log p_1 - \log p_2)}$$

In der Zahlentafel werden einige mittels des Ätherdampfdruckthermometers ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen wiedergegeben.

Lösungsmittel	b	E	Gelöster Stoff	g	p_1 (red.) mm Hg	p_2 (red.) mm Hg	M gef.	M theor.
Benzol	16,80	5,12	Naphthalin	0,3831	236,8	226,9	125	128,1
"	16,80	5,12	"	0,1624	236,6	232,4	126	128,1
"	16,86	5,12	"	0,2434	236,6	230,1	121	128,1
"	16,86	5,12	"	0,3799	236,6	226,8	124	128,1
"	16,80	5,12	p-Toluidin	0,2178	236,8	230,1	105	107,1
"	16,86	5,12	"	0,2332	236,9	229,6	103	107,1
"	16,86	5,12	"	0,5050	236,9	222,4	111	107,1
Wasser	21,29	1,86	Harnstoff	0,5284	186,3	179,7	58,4	60,1

Die Abweichungen zwischen Mol.-Gew. gef. und dem theoretischen Wert betragen durchschnittlich 3,5 %. Bei größeren Mengen des gelösten Stoffes erhöht sich noch die Genauigkeit.

Ebenso wie für Temperaturen etwas unterhalb Zimmertemperatur lassen sich auch bei wesentlich tieferen

³⁾ A. Stock, Henning u. Kuß, B. 54, 1124 [1921].

⁴⁾ Käuf. Äther wird mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung, sodann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, abdestilliert, über Na-Draht getrocknet und nochmals destilliert.

⁵⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 44, 2450 [1922].

Temperaturen Differenzen ermitteln, wobei gleichfalls gilt: $\log p_1 - \log p_2 = k(t_1 - t_2)$. Hierin liegt ein weiterer Vorzug der Dampfdruckthermometer, von der Billigkeit und Einfachheit der Herstellung ganz abgesehen.

[A. 232.]

Fortschritte und Änderungen auf dem Gebiete des Erdöls.

Von Fabrikdirektor ED. W. ALBRECHT, Braila.

(Eingeg. 25./8. 1924.)

Unter dieser Überschrift berichtet auf S. 357 und folgende des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift W. Franckenstein in sehr interessanter Weise über die Entwicklung dieses wichtigen Gebietes der chemischen Großindustrie.

Es sei mir gestattet, zu einer Stelle dieses Aufsatzes eine kurze Bemerkung zu machen.

Auf Seite 359 a. a. O. schreibt Dr. Franckenstein:

„Die rohe Behandlungsweise der früheren Raffination mittels Schwefelsäure entfernte wohl in gewissem Grade die lästigen schweren Kohlenwasserstoffe, Harze und sonstige Verbindungen, aber das geschah unter Verlust der aufgewandten Säure und Lauge und auf Kosten eines beträchtlichen Teiles des zu raffinierenden Materials. Bei dem *Edeleanu*-Verfahren hingegen wird nicht nur das flüssige Schwefeldioxyd bis auf geringe Mengen vollständig zurückgewonnen, sondern die in den Schwefeldioxydextrakten enthaltenen Kohlenwasserstoffe können als solche, sei es als aromatische oder als ungesättigte Verbindungen gewonnen und weiter verwertet werden.“

Ohne die Vorzüge des *Edeleanu*-Verfahrens im geringsten zu bestreiten, möchte ich doch bemerken, daß auch bei dem alten Raffinationsverfahren der Erdölprodukte mit konzentrierter Schwefelsäure weder die aufgewendete Säure und Lauge, noch die mit abgehenden Kohlenwasserstoffe verloren gingen.

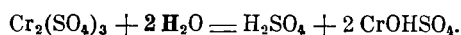
Bereits vor 28 Jahren, als ich Betriebsleiter eines größeren Mineralölwerkes in Rußland war, habe ich dort die sauren und alkalischen Raffinationsabfälle fast restlos aufgearbeitet, und zwar wurde aus den ersteren die Schwefelsäure (als 66er Säure) wiedergewonnen, und der bis zur Neutralität ausgewaschene Säureasphalt kam als Kunstasphalt in den Handel. Gemischt mit echtem (Trinidad-)Asphalt, wurde er in erheblicher Menge zu Straßenpflasterungen verwendet.

Die alkalischen Abwässer wurden in der angegliederten Seifenfabrik mit verarbeitet, so daß die in den Fluß abgelassenen Abwässer keinerlei wertvolle Bestandteile mehr enthielten.

Eingehender habe ich hierüber bereits in der Chemiker-Zeitung (1920, Nr. 44) berichtet. [A. 197.]

Berichtigung.

In dem Aufsatz von E. Stiasny: „Neue Anschauungen über Chromgerbung“¹⁾ muß Fußnote ⁴⁾, Seite 914, heißen: Collegium 1921, 353; und nicht: Brennst.-Chem. 5, 123 [1924]. Ferner soll die Gleichung Seite 915, linke Spalte, Zeile 14 von unten heißen:



¹⁾ Vgl. Z. ang. Ch. 37, 914 [1924].

Auslandsrundschau.

Vergiftungen bei der Herstellung von Tetraäthylblei, das als Zusatz zu Motorbrennstoffen verwendet wird.

Von Ernst Behrle, Berlin-Wilmersdorf.

Schon während des Krieges wurden in den Vereinigten Staaten ausgedehnte Untersuchungen zur Erzielung eines Zusatzes zu Gasolin ausgeführt, der dessen Wirksamkeit in mit Motoren betriebenen Fahrzeugen erhöhen und die Abscheidung von Kohle auf ein Minimum beschränken könnte. Bei Explosionsmotoren, die unter starker Belastung oder mit minderwertigem Brennstoff arbeiten, tritt bekanntlich ein Klopfen auf (knocking oder pinking). H. R. Ricardo zeigte, daß die das Klopfen verursachenden Geräusche von der chemischen Zusammensetzung der Brennstoffe abhängig sind. Hierbei detonieren die Paraffine meistens, die Naphthene des russischen Petroleum weniger, die aromatischen Kohlenwasserstoffe gar nicht.

Die Detonationen lassen sich durch eine Reihe von Stoffen vermeiden. In England wurde ein Shell-Gasolin auf den Markt gebracht, das durch Zusatz von an aromatischen Kohlenwasserstoffen reicheren Fraktionen des Borneopetroleum verbessert worden war. In andern Fällen wurde Benzol oder auch Alkohol zugegeben. Midgeley und seine Mitarbeiter im Laboratorium der General Motors Corporation fanden, daß Anilin und Xylidin in einer zugefügten Menge von 1–5 % genügen, um die Detonationen zu verhüten, während bei Diäthylselenid und Diäthyltellurid schon 1–1/10 % ausreichen. Da aber z. B. die Menge des in Amerika verfügbaren Tellurs, das als unverwendbares Nebenprodukt von Kupferraffinerien abfällt, nur ein Prozent der zur Befriedigung der Nachfrage nötigen Quantität ergeben hätte, wurde schließlich allen oben angegebenen Verbindungen das Tetraäthylblei, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, vorgezogen, das zudem noch die stärkste Wirkung zeigte.

Zum Verständnis der Art und Weise, wie der Zusatz von Tetraäthylblei praktisch ausgeführt wird, und zur Vermeidung von Verwirrung ist folgendes auseinanderzuhalten:

Die reine Verbindung Tetraäthylblei ist kein Gas, wenn auch leicht flüchtig. Sie wird hergestellt durch Reaktion eines Bleisalzes (Chlorid oder Oxyd) mit einer äthylhaltigen Verbindung (Äthylbromid oder Äthylchlorid). Tetraäthylblei als solches wird nicht im Gasolinhandel vertrieben, sondern wird in der Form von „ethyl fluid“ geliefert.

Ethyl fluid ist eine Mischung von Tetraäthylblei (60–75 %) mit einem Träger. Dazu wurde zeitweise Kohlenstofftetrachlorid verwendet wegen seiner Eigenschaft, das Blei zu lösen, das sich öfters an verstopften Punkten im Laufe der Verbrennung des Äthylgasolins vorfand. Dieser Träger ist wenigstens teilweise ersetzt durch eine Alkylhalogenverbindung (z. B. Äthylendibromid) mit etwas Anilinöl. Die Mischung ist bei mangelnder Sorgfalt gefährlich in der Handhabung. Sie ist kein Gas und enthält kein Äthylgasolin.

„Äthylgasolin“ (ethyl gasoline), auch (sehr schlecht abgekürzt) als Äthylgas (ethyl gas) bezeichnet, ist der das Klopfen verhindernde Brennstoffzusatz. Er wird dargestellt durch Zumischen von 5 ccm ethyl fluid (die zwischen 3 und 4 ccm Tetraäthylblei enthalten) zu jeder Gallone Gasolin beim Einfüllen in den Tank des Automobils, was einem Zusatz von etwa 1 % Tetraäthylblei entspricht. Bis zum heutigen Tage waren die Leute auf den Vertriebsstellen die einzigen Hersteller des Äthylgasolins. Zur Vermeidung von Schaden durch giftige Dämpfe war an mehr als 10 000 „manufacturer of ethyl gasoline“ Ethyl fluid in besonderen Behältern zum leichten Zumischen zu Gasolin geliefert worden. Es ist bei den Händlern bisher auch noch kein einziger Vergiftungsfall bekannt geworden.

Im August begann nach der Bildung einer Gesellschaft, die die Interessen sowohl der Standard Oil Co. of New Jersey als auch der General Motors Research Corporation verknüpfte, erstere Gesellschaft in ihrer Bayway-Raffinerie bei Elizabethville, New Jersey, die technische Synthese von Tetraäthylblei