

Die am Schlusse letzterer notwendige **E v a k u i e - r u n g**, welche am besten durch schnelle Verbindung des Plumboxan-Behälters mit einem hinreichend großen Vakuumkessel erfolgt, braucht nur etwa fünf Sekunden in Anspruch zu nehmen, denn fast im Augenblick sind dadurch alle Stickstoffreste aus dem schädlichen Raum und den Poren des Materials entfernt.

Der durch das Plumboxan gegangene sauerstoffhaltige, auf etwa  $550^{\circ}$  erhitzte Dampf kann ebenso wie der abziehende Stickstoff infolge seines Gehalts an Wärmeenergie in einem Rekuperator oder sonstigem **Wärmeaustauschapparat** zur **Wiedergewinnung** oder zur Wiedereinführung eines großen Teiles der in ihnen enthaltenen Wärme in den Apparat ausgenützt werden, wenn man nicht etwa diese heißen Reaktionsgase in Schlangenrohren oder Heizkörpern zum Heizen und Trocknen anderer Objekte verwenden will, ehe man die gekühlten Produkte Sauerstoff und Stickstoff je für sich in den zugehörigen Behältern auffängt.

Somit ist beim Plumboxan-Verfahren theoretisch eigentlich wenig mehr Wärme erforderlich, als zur Erzeugung des benötigten Dampfes, zur Deckung der Strahlungsverluste der Apparatur und der Verluste bei der Rekuperation der Reaktionsgase gebraucht wird. Die Luft ist vor Eintritt in den Apparat von **Kohlensäure** zu befreien, doch sind die Kosten hierfür geringer als bei der Erzeugung von flüssiger Luft, da eben im Plumboxan-Verfahren aller gereinigter Sauerstoff gewonnen wird, während im Gleichgewicht bei der flüssigen Luft mit dem abziehenden Stickstoff mehrere Prozent Sauerstoff (meist wohl bis acht) entweichen und somit verlorengehen, für die man also auch die **Reinigung** umsonst aufgewendet hat.

Um die bei der **Wiedergewinnung** der Wärme, der Rekuperation, in Betracht zu ziehenden Umstände und Unterschiede richtig zu bewerten, wird man sich vor Augen halten müssen, daß z. B. zur Erzeugung von je 1 cbm Sauerstoff erforderlich sind

- in Brins Bariumsuperoxyd-Verfahren wenigstens 10 cbm Luft,
- in Lindes und den übrigen physikalischen, auf Luftverflüssigung beruhenden Verfahren mindestens  $7\frac{1}{2}$  cbm Luft, und
- im Plumboxan-Verfahren nur 5 cbm Luft, d. h. die theoretische Menge.

Dazu kommt, daß im Plumboxan-Verfahren die Wärmeenergie des Brennstoffs direkt auf die Reaktionsmasse und die Reaktionsgase, also die Luft, übertragen wird, und daß sie in Lindes Verfahren erst nach mehrfacher, verlustbringender Umformung, also indirekt zur Erzeugung der erforderlichen Kältegrade benutzt wird. Es ist auch im Plumboxan-Verfahren nach c) immer nur die Wärme von 5 cbm Luft zu rekuperieren, während im Kälteaustauschvorgange nach Lindes jedesmal wenigstens  $7\frac{1}{2}$  cbm Luft rekuperiert werden müssen. Der im Plumboxan-Verfahren erforderliche Dampf kann bei zweckmäßiger Gestaltung des Systems und bei der Wahl der günstigsten Temperatur recht niedrig bemessen werden. Im übrigen ist sein Energieinhalt nach dem Durchgang durch das etwa  $500^{\circ}$  heiße Plumboxan erhöht statt vermindert und daher noch zur Ausnutzung auf mehrfache Weise geeignet. Die vorstehend auseinander gesetzten wesentlichen Bedingungen für einen glatten und wirtschaftlichen Betrieb des Plumboxan-Verfahrens fasste ich kurz noch einmal in folgenden Sätzen zusammen:

- Das Plumboxan muß in seiner ganzen Menge möglichst gleichmäßig auf der Reaktionstemperatur von  $500 - 550^{\circ}$  erhalten werden;

daher erfolgt der Betrieb vorerst am besten mit röhrenförmigen Behältern oder Retorten, welche in **A b h i t z e r ä u m e**, z. B. von Koksöfen u. dgl. hineingebaut werden und nicht in Öfen, welche zu große Hitzeunterschiede aufweisen.

- Der mit Plumboxan gefüllte Behälterraum muß mit einem Vakuum verbunden werden können und wenigstens immer nach dem Regenerieren auf die Dauer von wenigen Sekunden dessen Einfluß unterworfen werden.
- Um das Vakuum am besten auszunutzen, darf der schädliche, nicht vom Plumboxan erfüllte Raum nicht groß sein.
- Luft und Dampf sind vor dem Zutritt zum Plumboxan von Kohlensäure zu befreien.
- Beim Regenerieren wird immer nur soviel Luft zum Plumboxan gelassen, als etwa dem fünfachen Volumen des vorher erzeugten Sauerstoffs entspricht. Ein Überschuss von Luft ist nicht erforderlich und auch unwirtschaftlich.
- Der auf diese Weise übriggebliebene Stickstoff wird bei Bedarf daran in einem besonderen Behälter aufgefangen, nachdem man zur völligen Beseitigung etwa noch vorhandener Sauerstoffreste ihn zweckmäßig noch durch einen, von dem übrigen Apparat abgetrennten Behälter mit Plumboxan hat gehen lassen, welches hierfür durch längeres Durchleiten von Dampf bei etwa  $500^{\circ}$  stets in einem sauerstoffhaltigen Zustande erhalten wird. Das Plumboxan ist nämlich nicht bloß eine Substanz zur Gewinnung von Sauerstoff, sondern in abgetriebenen Zustande auch eine solche zur Reinigung (und Gewinnung) von Stickstoff.
- Bei der anfangs mit der Zeit steil abfallenden Kurve der Sauerstoffausbeuten dürfen zur Erzielung größter Tagesproduktion immer nur die den Spitzen der Kurven entsprechenden Sauerstoffmengen abgefangen werden, d. h. es darf das Plumboxan in der Regel nicht länger als fünf bis höchstens zehn Minuten mit Dampf und etwa immer nur halb so lange mit Luft behandelt werden.
- Es sind Vorrichtungen für eine möglichst hochgradige Rekuperation oder Regenerierung der in den heißen Reaktionsgasen enthaltenen Wärme anzubringen.

[A. 11.]

## Die elektrometrische Titration unter Verwendung von Chinhydron.

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Hochschule Weihenstephan.

Von Prof. Dr. H. NIKLAS und Dr. A. HOCK.

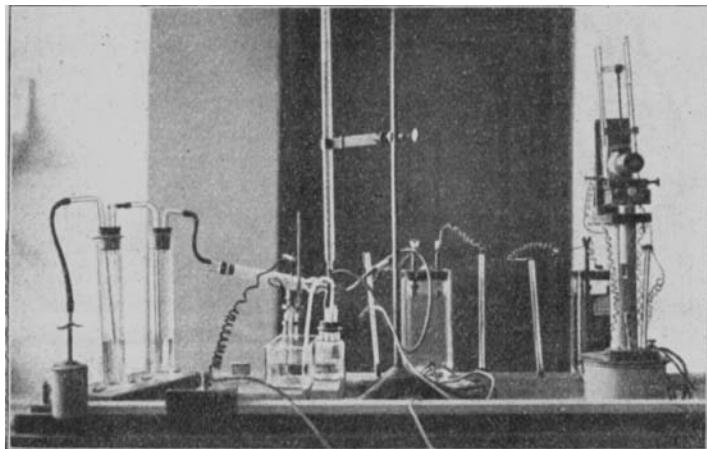
(Eingeg. 18.3. 1925.)

Die von Haber und Ruß<sup>1)</sup> vor über 20 Jahren gemachte Beobachtung, daß der metallische Wasserstoff der Platin-Wasserstoffelektrode durch Chinhydron ersetzbar ist, wurde vor ein paar Jahren durch die Arbeiten von Biilmann<sup>2)</sup> und seiner Mitarbeiter so erweitert, daß die Wasserstoffionenkonzentrationsbestimmung auf elektrometrischem Wege in den verschiedensten Lösungsmitteln mit Chinhydron heute möglich ist. In alle dafür einschlägigen Gebiete der Wissenschaft ist diese vorteilhafte Bestimmungsmethode eingedrungen und verdrängt allmählich die alte Methode. Wenn auch das An-

<sup>1)</sup> Z. physik. Ch. 47, 305 [1904]. Int. M. f. Bodenkunde 1924, Heft 1/2.

<sup>2)</sup> Ann. de Ch. 9, Serie Bd. 15 u. 16 [1921]. Int. M. f. Bodenkunde 1924, Heft 1/2.

wendungsbereich auf  $p_{\text{H}}$  2,05 bis etwa  $p_{\text{H}}$  8,0 beschränkt ist, so genügt dies in vielen Fällen für die vorkommenden Reaktionsgebiete in den einzelnen Wissenszweigen. Eine wesentliche Vereinfachung durch dieses Chinhydronverfahren hat auch die elektrometrische Titration erhalten. Das bisherige Verfahren in Anlehnung an die Platin-Wasserstoffelektrode war äußerst zeitraubend und manchmal sehr empfindlich gegen äußere Einflüsse; das Platinieren der Elektrode, das Sättigen derselben beim Versuch mit Wasserstoff, das mühsame Einstellen des Potentials kommt bei dem neuen Verfahren in Wegfall. Bei diesem benutzt man nämlich eine blanken Platin-Elektrode (am besten Blechelektrode), welche in die zu messende Flüssigkeit eingetaucht wird; zu der Flüssigkeit gibt man vorher etwas Chinhydron (etwa eine Messerspitze) dazu. Nach erfolgter Durchmischung ist das Potential messbar; dasselbe stellt sich im Gegensatz zu dem alten Verfahren sehr rasch ein; in etwa 1—2 Minuten ist die Spannung konstant, während man früher gut eine halbe Stunde und darüber dazu brauchte. Als Vergleichselektrode benutzt man bei der Chinhydronmethode entweder eine Kalomelektrode oder eine Chin-



hydronnormalelektrode, die eine 0,01 normal HCl und 0,09 normal KCl-Lösung enthält nebst etwas Chinhydron und einer blanken Platin-Elektrode. Bei Anwendung der letzteren erfolgt die  $p_{\text{H}}$ -Berechnung nach folgender Formel<sup>3)</sup>:

$$p_{\text{H}} = 2,04 + \frac{\pi}{0,0577},$$

wobei  $\pi$  das gemessene Potential bedeutet, das in Volt angegeben wird. Sonst ist die Apparaturenanordnung, sowie der Meßvorgang der gleiche wie bei der alten Methode.

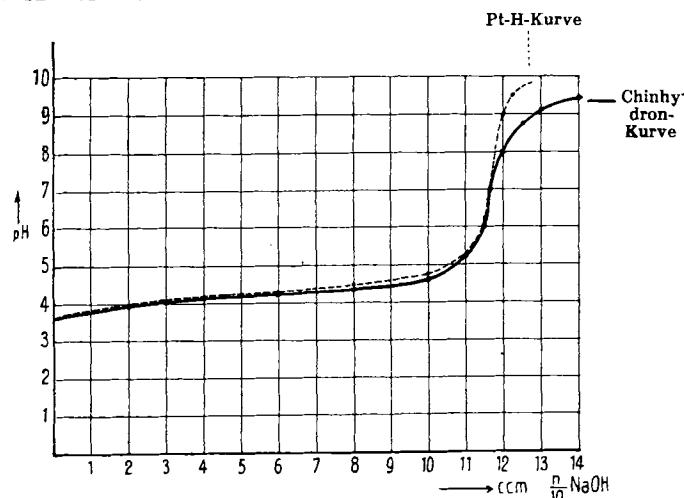
Das Prinzip der Methode beruht bekanntlich darauf, daß sich Chinhydron in der zu messenden Lösung in seine Komponenten Chinon und Hydrochinon in äquivalenten Mengen spaltet, wobei Wasserstoff von bestimmtem Partialdruck entsteht.



Nach Biilmann<sup>4)</sup> ist der Wasserstoff-Partialdruck einer gesättigten Chinhydronlösung  $10^{-24,40}$  Atm., also praktisch = 0; dies ist bei der Messung kohlensäurehaltiger Lösungen wichtig, da hier keine Verluste an Kohlendioxyd wie bei dem alten Verfahren mit Wasserstoffdurchleitern entstehen.

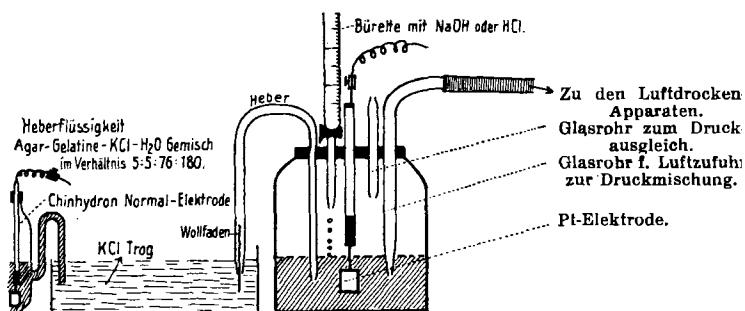
Zur elektrometrischen Titration mittels Chinhydron stellten wir uns eine geeignete Titriervorrichtung zu-

sammen, die in anliegender Skizze schematisch dargestellt sei. Die Anordnung selbst geht aus beigefügtem Lichtbild hervor.



In einer Glasflasche mit weitem Hals befindet sich die zu messende Flüssigkeit; ein fünfach durchbohrter Gummipropfen dient als Verschluß und enthält folgende zur Messung erforderlichen Bestandteile: 1. die Chinhydron-Elektrode, 2. einen Heber zur Herstellung der Verbindung zwischen der zu titrierenden Flüssigkeit und dem Kaliumchloridtrog; der Heber ist mit einem Agar-Gelatine - Chlorkalium - Wasser - Gemisch im Verhältnis 5 : 5 : 76 : 180<sup>5)</sup> gefüllt und verhindert das Überdiffundieren von Kaliumchloridlösung des Troges in die zu messende Flüssigkeit, 3. eine Bürette mit Lauge oder Säure zur Titration, 4. ein Glasrohr zum Einleiten von Luft, die vorher getrocknet und von Kohlendioxyd befreit wurde; dadurch wird eine gute Durchmischung der Flüssigkeit bezieht, 5. ein Glasrohr zum Druckausgleich. Während wir zuerst die übliche Glockenelektrode (nur mit ausnehmbarer Elektrode und an Stelle des Platin-drahtes ein Platinblech) wie beim Platinwasserstoffverfahren mit offenem Gefäß unter Mischen der Flüssigkeit mittels Glasstab benutzt haben, hat sich die oben beschriebene Anordnung als zweckdienlicher und vorteilhafter erwiesen.

Die elektrometrischen Messungen mittels Chinhydron werden im alkalischen Gebiet ungenau, und zwar erhält man etwa über  $p_{\text{H}}$  8,0 zu saure Werte. Dies hängt von folgenden Gründen ab<sup>6)</sup>: 1. Hydrochinon ist eine schwache Säure von den Dissoziationskonstanten  $1 \times 10^{-10}$  und  $4 \times 10^{-12}$ . In alkalischer Lösung wird



die Dissoziation merkbar, und das eingangs angeführte Gleichgewicht nach der linken Seite hin verschoben, indem sich also mehr Hydrochinon bildet; 2. Hydrochinon erhöht auch tatsächlich die Wasserstoffionenkonzentration infolge seiner Säurenatur; 3. durch die alkalische Reak-

<sup>3)</sup> Int. M. f. Bodenkunde 1924, Heft 1/2.

<sup>4)</sup> Ebenda.

<sup>5)</sup> Landw. Jahrb. 1924, S. 688.

<sup>6)</sup> Ber. über d. ges. Physiologie 1924, S. 291.

tion wird das Hydrochinon oxydiert, wodurch ebenfalls wieder das angeführte Gleichgewicht von rechts nach links verschoben wird; dies ist auch die größte Fehlerquelle, die hier hereinspielt.

Es ist deshalb wichtig, festzustellen, bis zu welchem  $p_H$ -Wert die elektrometrische Titration mit Chinhhydrone identisch geht mit dem alten Verfahren unter Benutzung von gasförmigem Wasserstoff, das auch für das alkalische Gebiet richtige Werte liefert. Wir haben dies durchgeführt, und zwar benutzten wir unter anderem eine 1%ige Aluminiumchloridlösung, die aus unseren früheren Studien über elektrometrische Titration genau bekannt ist. Aus beiliegender Kurve ist der Verlauf der elektrometrischen Titration nach dem Platinwasserstoffverfahren (mit Hilfe der Glockenelektrode) und mittels Chinhhydrone unter Benutzung der angegebenen Anordnung ersichtlich. Man sieht, daß bis  $p_H$  7,7 fast vollkommen gleicher Verlauf der beiden Kurven vorhanden ist; von  $p_H$  8,0 ab jedoch verläuft die Chinhhydronekurve viel flacher wie die Wasserstoffkurve. Aus folgender Tabelle sind die entsprechenden Titrationswerte ersichtlich.

ccm zugesetzter $\frac{1}{10}$ -n. NaOH	$p_H$ Pt.-H.-Elektrode	$p_H$ Chinhhydronelektrode	Differenz zwischen Pt.-H. Elektrode und Chinhhydronelektrode
0	3,62	3,60	+ 0,01
2	3,97	3,93	- 0,04
4	4,2	4,18	- 0,02
6	4,3	4,3	- 0,0
8	4,48	4,33	- 0,15
10	4,77	4,62	- 0,15
11	5,22	5,20	- 0,02
11,5	6,20	6,10	- 0,10
12,0	8,95	8,0	- 0,95
12,5	9,70	8,75	- 0,95

Bis zu 6 ccm Laugenzusatz fallen die beiden Kurvenwerte fast vollkommen zusammen. Bei 8 und 10 ccm Natronlauge weichen die Chinhhydronewerte um - 0,15 und bei dem Laugenpunkt 11,5 um - 0,10 von der Wasserstoffkurve ab. Die Abweichungen können zum Teil auch durch Analysenfehler mehr oder weniger bedingt sein. Von 12,0 ccm jedoch weichen die entsprechenden Werte erheblich voneinander ab — nach unserer Tabelle um 0,95  $p_H$ -Einheiten. Die Titration wurde nur bis zu  $p_H$  9,5 ausgeführt, da der weitere Verlauf bei Chinhhydrone durch die eingangs erwähnten Fehler unsicher wird; besonders macht sich die Oxydation des Hydrochinons in alkalischer Lösung durch einen merklichen Gang des Potentials mit der Zeit bemerkbar; nach La Mer, Victor K. und Pr. Parsons<sup>7)</sup> um etwa 0,2 Millivolt pro Minute. Auch äußerlich schon ist die Zersetzung des Chinhydrons an der Farbe der Lösung erkennbar, die im alkalischen gelb bis braun sich färbt.

Daß die elektrometrische Titration mittels Chinhhydrone brauchbare Ergebnisse liefert, geht aus der Identität des Kurvenverlaufes bis zu etwa  $p_H$  8,0 und aus den Titrationenneutralwerten beider Kurven mit den durch gewöhnliche Titration erhaltenen Werten hervor (siehe folgende Tabelle).

Die Übereinstimmung der Titrationswerte ist bis auf den Phenolphthalein-Neutralitätswert bei Chinhhydrone gut. Die elektrometrische Titration mit Chinhhydrone, die wir speziell bei bodenkundlichen und pflanzenphysiologischen Untersuchungen anwenden, hat in dem Titrationsgebiet bis  $p_H$  8,0 bei vielen ausgeführten vergleichenden Untersuchungen brauchbare Ergebnisse geliefert. Es erübrigts sich noch zu erwähnen, daß elektrometrische Mes-

Neutralitäts- grenze	ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH			Differenz zwischen		
	elektrometr. Pl.-H.- Elekt.	Chin- hydr.	ge- wöhnl. Titra- tion	Chinhydr. u. Pt.-H.- Verfahren	Chinhydr. u. gew. Titration	Pt.-H.- Verf. u. gew. Titr.
chem. Neutralität aus der Kurve ( $p_H$ 7,07) oder Bromthymolblau-Umschlagspunkt	11,65	11,65	11,60	0	0,05	0,05
Methylrot Neutralität ( $p_H$ 6,25)	11,50	11,55	11,40	0,05	0,15	0,10
Phenolphthalein Neutralität ( $p_H$ 8,3—8,4)	11,85	12,20	11,90	0,35	0,3	0,05

sungen mit Chinhhydrone unter  $p_H$  2,05 nicht ausgeführt werden können, was in der Natur der Methode liegt (vergleiche die angegebene Formel). Wo es also genügt, mit Titrationenkurven in diesem Gebiet zu arbeiten, leistet die Chinhhydrontitrationsmethode wertvolle Dienste und kann infolge der großen Vorteile, die sie gegenüber der alten Methode besitzt — vor allem rasche Ausführung, Wegfall des Elektrodenplatinierens, des Wasserstoffleitens, keine Beeinflussung der Elektrode durch die zu messende Flüssigkeit — nur empfohlen werden.

Besonders geeignet ist sie nach unseren Erfahrungen für die Ermittlung von elektrometrischen Titrationenkurven von Böden (Säure- oder Pufferungskurven), um dadurch in die Art der Bodenacidität oder der Stärke des Pufferungsvermögens eines Bodens Einblick zu bekommen. Wir verweisen hier auf unsere Veröffentlichung hierüber in dieser Zeitschrift<sup>8)</sup>. Aber auch zum Studium anderer Fragen wird sie in manchen Gebieten unserer Wissenschaft Verwendung finden können. [A. 45.]

## Die Betäubung mittels „Narcylen“ bei operativen Eingriffen in sicherheitstechnischer Hinsicht.

Von W. RIMARSKI.

Aus der Chemisch-Technischen Reichsanstalt.

(Eingeg. 1./2. 1925.)

In den letzten Jahren wird für die Betäubung bei operativen Eingriffen in einer Anzahl von Kliniken ein Mittel mit gutem Erfolg verwendet, das unter der Bezeichnung „Narcylen“ in die Praxis eingeführt worden ist. Dieses Mittel ist ein nach einem besonderen Verfahren gereinigtes, insbesondere von Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff befreites Acetylen. Es wird, abgesehen von der sehr sorgfältigen Reinigung, im übrigen ebenso hergestellt und in gleicher Form in den Verkehr gebracht wie das allgemein bekannte, hauptsächlich zum Schweißen und Schneiden benutzte gelöste Acetylen, d. h. das gereinigte Acetylen wird bei einem Fülldruck von 15 Atm. in Stahlflaschen gedrückt, die mit einer „porösen Masse“ und Aceton gefüllt sind. Während Aceton infolge seiner großen Lösefähigkeit eine starke Aufspeicherung von Acetylen im Gasbehälter ermöglicht (die Flaschen üblicher Größe von 40 l Inhalt enthalten rund 5 cbm Gas), hat die poröse Masse fast ausschließlich den Zweck, infolge ihrer capillaren Beschaffenheit eine durch irgendwelche ungünstige Umstände, z. B. infolge eines Flammenrückschlags eingeleitete explosionsartig verlaufende Zersetzung des endothermen, also unter Wärmeabgabe zerfallenden Acetylens aufzuhalten.

<sup>7)</sup> Ebenda, S. 292.

<sup>8)</sup> Z. ang. Ch. 38, 195 [1925].