

Körpers, sondern eine Zustandseigenschaft. Derselbe Stoff kann kristallisiert und amorph vorliegen. Der Zustand ist aber nicht, sicher nicht ausschließlich, von der Art der vorliegenden Verbindung abhängig, sondern von Faktoren, die nichts mit dem Wesen des Stoffes zu tun haben: Der kristallisierte Körper kann in ein Sol übergeführt, und aus diesem kann ein Gel gewonnen werden. Die Gelform ist dann das Harz, dessen Beständigkeit von geringen Mengen von Beimischungen (die etwa als Schutzkolloid wirken) abhängig sein kann. Dann ist der Harzcharakter überhaupt nicht von dem betreffenden Stoff, sondern von Fremdstoffen abhängig, also sicher keine Wesenseigenschaft.

Nur wenn eine chemische Gruppe aber bestimmd für eine W e s e n s e i g e n s c h a f t eines Stoffes ist, können wir von einer ... phoren Gruppe sprechen (wie eben bei den chromophoren Gruppen). Der Träger des Harzcharakters liegt aber, eben weil es sich um einen Zustand handelt, nicht im Stoffe selbst, sondern in äußeren Bedingungen oder sogar im Vorhandensein von Beimischungen.

Wenn Herzog und Kreidl ihre Verbindungen in einer Form erhielten, die man gefühlsmäßig als Harz bezeichnen würde, so kann man daraus nicht schließen, daß etwas anderes absolut unmöglich ist. Wer will z. B. sagen, daß es nicht einem besonders Geschickten oder Glücklichen gelingt, den einen oder anderen dieser Stoffe zur Kristallisation zu bringen, womit wohl jede Berechtigung, von einem Harz zu reden, aufhören würde. Vielleicht, daß hier eine gewisse Entscheidung durch röntgenspektrographische Methodik möglich wäre. Aber die prinzipielle Frage wäre davon wohl kaum betroffen,

da wir von Harzen auch dann sprechen würden, wenn ein Stoff sowohl als wohldefinierte kristallisierte Verbindung vorliegen kann, wie als harzartiges Material, wenn eben der letzte Zustand statthat.

Wenn Herzog und Kreidl zu Harzen gelangen, so ist das schon verständlich. Sie gehen von Körpern aus, aus denen bei der Kondensation recht hochmolekulare Stoffe werden. Je höher das Molekül ist, desto wahrscheinlicher wird der kolloide Zustand, desto eher tritt der Zustand ein, den wir gefühlsmäßig als harzartig zu bezeichnen pflegen.

Im Sinne der Herstellung solcher Körper, als heuristisches Prinzip, mag man die Bezeichnung „resinogene Gruppe“ benutzen, aber als Grundlage für eine Theorie ist ein so wenig definierter oder undefinierbarer Begriff nicht geeignet. Die „resinogenen“ Gruppen sind dann nichts anderes, als reaktionsfähige Gruppen, die zur Bildung hochmolekularer Verbindungen führen.

Ob ich mit meinen Ausführungen das Rechte getroffen habe oder nicht, jedenfalls würde es zweckmäßig sein, eine genaue Definition zu geben (wenn es überhaupt möglich ist) und nicht einen Begriff weiter zu benutzen, dessen Merkmal das Undefinierbare zu sein scheint. Sonst laufen wir Gefahr, gelehrt zu erscheinen, wo wir uns in Wirklichkeit damit begnügen müssen, uns so ungefähr zu verständigen.

Auch, wenn ich widerlegt werde, haben meine Ausführungen vielleicht dann ihren Zweck gehabt, die Diskussion über diesen Punkt ins Rollen gebracht zu haben, die Diskussion über die begriffliche Seite der Frage, die mir über der chemischen hier etwas vernachlässigt zu sein schien.

[A. 3.]

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Die Wasserbestimmung in Benzol-Spiritus-Gemischen.

Von Dr. D. Peters.

Laboratorium der Firma E. Merck, Darmstadt.

(Eingeg. 17. Dezember 1926.)

Die Bestrebungen, für Spiritus neue Absatzgebiete zu schaffen, werden im In- und Auslande immer allgemeiner. In diesem Zusammenhange ist besonders die Frage der großtechnischen Herstellung von wasserfreiem Alkohol actuell geworden. Sie geschieht fast ausschließlich durch Destillation von Spiritus mit Benzol nach dem Verfahren von Young<sup>1)</sup>. Dieses Verfahren gilt heute als das wirtschaftlichste. Neuerdings wurde nach dem Vorschlage v. Keussler's dieses Verfahren wesentlich verbessert dadurch, daß die Destillation des Benzol-Spiritus-Gemenges unter einem Überdruck von 6—10 atm. vorgenommen wird<sup>2)</sup>. Eine von der Firma E. Merck, Darmstadt in Gemeinschaft mit der Reichsmonopolverwaltung für Branntwein erstellte Großapparatur<sup>3)</sup> arbeitet nach diesem Prinzip und vermag den hochprozentigen Alkohol billiger zu liefern, als es bisher nach dem alten Verfahren der Fall war. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, den Alkohol als Lösungsmittel und Extraktionsmittel in der Industrie in größerem Maßstabe zu verwenden. Mit Benzin gemischt gibt der wasserfreie

Alkohol einen guten Motorenbetriebsstoff, wie er ähnlich schon seit Jahren in Schweden und Frankreich in großem Maßstabe verbraucht wird. Mit oben erwähnter Apparatur unterhält eine große Berliner Omnibusgesellschaft bereits seit längerer Zeit einen ausgedehnten Versuchsbetrieb.

Anläßlich der Ausarbeitung des Druckdestillationsverfahrens war es erforderlich, den Wassergehalt von Spiritus-Benzol-Gemischen jederzeit schnell und mit hinreichender Genauigkeit bestimmen zu können. Das von Young angewandte Verfahren<sup>4)</sup> besteht darin, durch Auswaschen mit Wasser Benzol und Spiritus voneinander zu trennen. Aus dem spiritushaltigen Waschwasser wird dann der Alkohol herausfractioniert und seine Menge und sein spezifisches Gewicht bestimmt. Die daraus errechnete Menge absoluten Alkohols wird dem ausgewaschenen Benzol zugezählt, und die Differenz dieser Summe gegen die ursprünglich angewandte Menge des Benzolspiritusgemisches ergibt das in diesem vorhanden gewesene Wasser. Dies Verfahren ist schon aus dem Grunde ungeeignet, weil es zu viel Zeit beansprucht und die laufende Überwachung und Regulierung der Destillation unmöglich macht. Nun löst sich bekanntlich abs. Alkohol in Petroleum bei Zimmertemperatur, während Feinsprit es nicht tut. Crismer hat gezeigt,<sup>5)</sup> daß

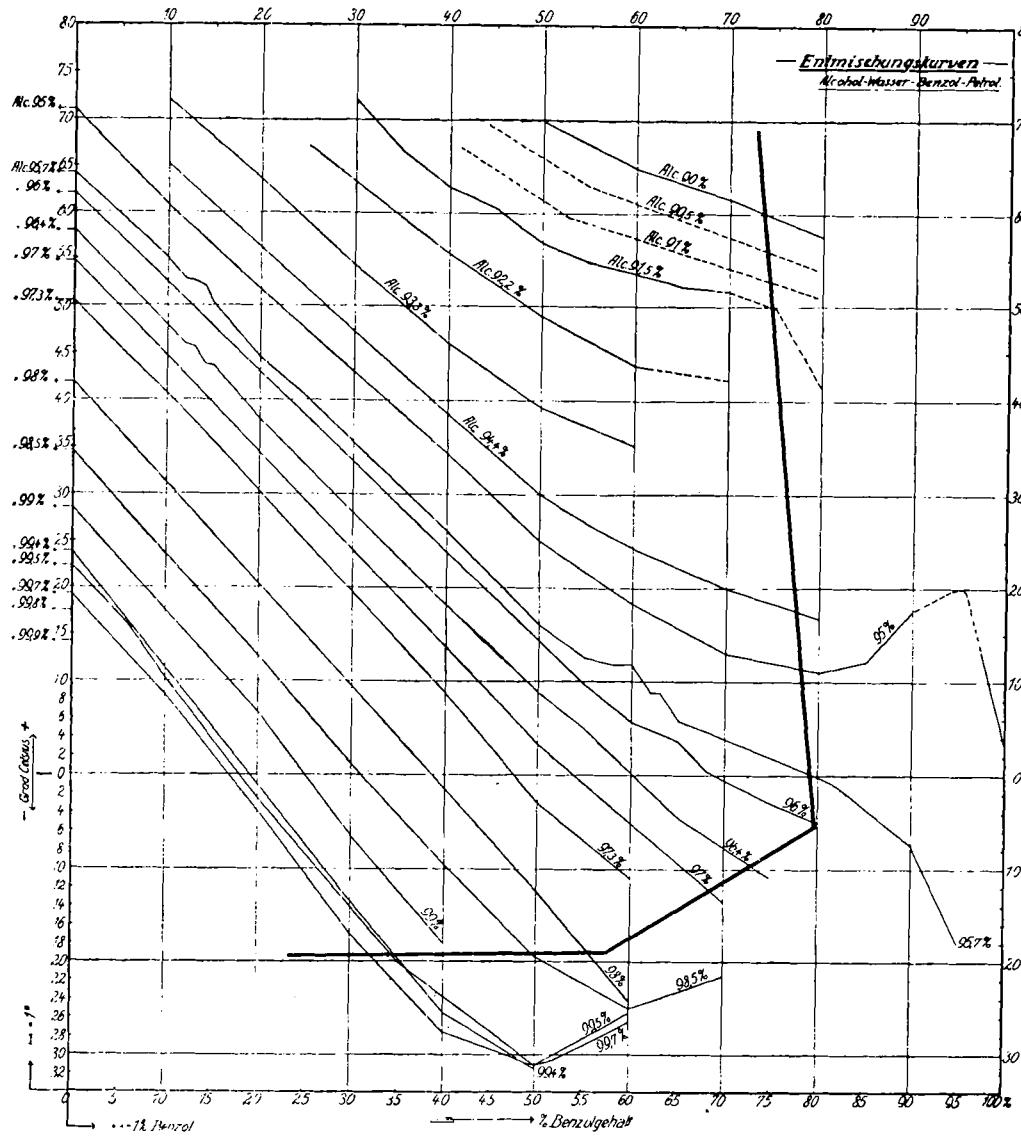
<sup>1)</sup> Preparation of absolute alcohol from spirit, Journ. chem. soc. 1902, 81, I, 707.

<sup>2)</sup> Dissertation Darmstadt, 1926. Die technische Erzeugung von absolutem Alkohol durch Druckdestillation.

<sup>3)</sup> Ztschr. Spiritusind. 1926, Heft 43, Erzeugung von absolutem Alkohol.

<sup>4)</sup> A. a. O. Seite 743. <sup>5)</sup> Chem. Ztbl. 1904, I, 1479.

jeder hochprozentige Alkohol eine ihm eigentümliche und durch seinen Wassergehalt bedingte „kritische Lösungstemperatur“ aufweist, wenn man ihn mit dem gleichen Volumen Petroleum mischt. Er bestimmte die Lösungstemperatur von Mischungen aus einer gegebenen Petroleumsorte mit verschiedenen hochprozentigen Alkoholen und legte diese Temperaturen einer Tabelle zu Grunde, mit deren Hilfe er nun den Prozentgehalt eines unbekannten Alkohols bestimmen konnte. Indessen hat sich diese Bestimmungsmethode nicht eingebürgert, weil sich die Lösungstemperaturen einerseits bei ver-



schiedenen Petroleumsorten, andererseits bei langem Stehen desselben Petroleumvorrates etwas verschieben.

Außerdem hat man ja in der Mohrschen Wage und in der Senkspindel zwei einfache Hilfsmittel, die niemals bei reinem Spiritus versagen. Diese beiden Bestimmungsmittel sind aber in dem vorliegenden Falle nicht anwendbar, weil es sich hier um die Bestimmung der Grädigkeit eines Alkohols handelt, der in den verschiedensten Verhältnissen mit Benzol vermischt ist. Das spez. schwerere Benzol verwischt in den Mischungen die geringen Unterschiede im spez. Gewicht des Alkoholanteils vollständig. Es mußte daher eine neue und genügend genaue Methode gesucht werden, die außerdem ein schnelles Arbeiten ermöglicht. Ich griff auf die Methode der kritischen Lösungstemperatur zurück. Der Nachteil der erwähnten geringen Änderung bei verschiedenen Petroleumsorten und eventuell beim Lagern

erschien vorläufig von minderer Bedeutung. Als Kriterium wählte ich aber die Entmischungstemperatur, weil sie bequemer zu beobachten ist. Es war nur die Frage, ob die Bestimmung derselben hinreichend genau durchzuführen ist und ob die Beziehungen zwischen Entmischungstemperatur, Benzolgehalt und Wassergehalt des Alkohols stetiger Art sind, so daß es möglich ist, darauf eine Wasserbestimmungsmethode zu gründen.

um so geringer, je mehr Wasser die Alkohole enthalten und natürlich liegen die Entmischungstemperaturen überhaupt höher, je niedrigerprozentig der Alkohol ist.

Die Grenzen dieser Methode liegen einerseits im Siedepunkt der angewandten Gemische, also ungefähr bei 70%. Andererseits werden die Bestimmungen bei größerem Benzolgehalt ungenau. Wenn der Alkohol z. B. über 99,4%ig ist, so werden die Bestimmungen bei einem Benzolgehalt von mehr als 30% ungenau. Bei 98,5%igem Alkohol kann man bis 50% Benzol gehen und bei 95%igem Alkohol etwa bis 80% Benzol. Bei 90%igem Alkohol geht dann die Grenze der scharfen Bestimmung wieder auf 70% zurück. Eigentlich ist das scharfe Umbiegen der Kurven für 98,5—99,7%igem Alkohol mit 50—60% (Vol. %) Benzol. Eine ähnliche Erscheinung trifft man auch bei Benzol-Benzin-Spiritusgemischen an.

Die Kurve des 95,7%igen Alkohols weist bei 13 bis 15 Vol. % Benzol und bei 55—64% Benzol ganz eigenartige Abweichungen auf, ebenso der 96,4%ige Alkohol bei 13% bis 14% Benzol. Ich habe diese merkwürdige Erscheinung, die jedenfalls mit der Bildung von sogenannten ausgezeichneten Lösungen zusammenhängt, nicht weiter verfolgt. Sie wurde bei den anderen Prozentgehalten nicht beobachtet, und beeinträchtigte deshalb die Bestimmungsmethode nicht. In der beschriebenen Weise wurden die Entmischungstemperaturen bei den verschiedensten Wasser- und Benzolgehalten bestimmt und in das Koordinatensystem eingetragen. Der geometrische Ort dieser Entmischungstemperaturen stellt sich als eine Schar von Linien dar, mit deren Hilfe nun bestimmt werden kann, wie hochprozentig der Alkohol in einem beliebigen Spritbenzolgemenge ist. Zu diesem Zweck muß vorher der Benzolgehalt des Gemenges bestimmt werden. Das geschieht am besten durch Ausschütteln mit kaltem (12° C) Wasser, da Benzol in stark verdünntem Sprit nicht merklich löslich ist. Dazu verwendet man zweckmäßiger Weise eine 100 ccm Bürette, deren Glashahn gerade (ohne Bogen) angesetzt ist, und deren offenes Ende 2½ cm über dem Nullstrich abgesprengt ist, damit das im toten Ende event. anhaftende Benzol die Genauigkeit der Messung nicht beeinträchtigt. Die Bestimmung wird folgendermaßen ausgeführt: Man füllt einige ccm kaltes Wasser in die Bürette und pipettiert dann 10 ccm des zu bestimmenden Benzolspritgemenges hinein. Darauf wird mit kaltem Wasser auf Null aufgefüllt, die Bürette durch einen Gummistopfen verschlossen und durch mehrfaches Umdrehen (5 mal) das Benzolspritgemenge ausgewaschen. Sind weniger als 10% Benzol vorhanden, so genügt das Auffüllen des Wassers, welches die sehr kleinen Bläschen, die einzeln aufperlen, auswäscht. Wenn (bei schlecht gereinigter Bürette) einzelne Benzolbläschen an den Wandungen hängen bleiben sollten, so läßt man durch vorsichtiges Hineinblasen durch den Hahn ein paar Luftbläschen aufsteigen, welche das hängengebliebene Benzol mit sich fortreißen. Hat das Benzol sich oben abgesetzt, so liest man die seitlichen, oberen Ränder des Meniskus ab, indem man einen dünnen, weißen Karton mit geradem Rand eng

um das Rohr legt. Es wurde festgestellt, daß die Genauigkeit dieser Bestimmung  $\pm 1$  Vol. % Benzol beträgt. Sind nur etwa 2% Benzol vorhanden, so muß Eiswasser zum Auswaschen genommen werden. Wenn der Feinsprit vergällt war, z. B. mit Toluol, so geht die Vergällung mit in das Benzol. Die gefundenen Benzolwerte sind in diesem Falle um 2% zu hoch.

Hat man den Benzolgehalt des zu analysierenden Gemisches bestimmt, so folgt nun die Bestimmung des Entmischungspunktes. Zu dem Zweck versetzt man genau 2 ccm des Gemisches mit 2 ccm Petroleum (aus einer Bürette). Der Entmischungspunkt wird durch langsame Abkühlung mit einem in Zehntelgrade eingeteilten Thermometer bestimmt. Wenn das Gemenge bereits bei Zimmertemperatur entmischt ist, so wird es in einem Wasserbade (Erlenmeyerkölbchen), welches sehr langsam angeheizt wird, bis zur Lösung erwärmt. Dann läßt man in dem Bade unter Umrühren mit dem Thermometer sehr langsam erkalten. Die Entmischung tritt mit einem Schlag ein, so daß die Ablesung ohne große Übung auf  $1/10^{\circ}$  genau erfolgen kann.

Oft genügt auch Erwärmen mit der Hand, um Lösung herbeizuführen. Bei höherprozentigen Alkoholen mit viel Benzol muß man Kältemischungen anwenden, um Entmischung herbeizuführen.

Man sucht dann auf der Tabelle den Alkohol heraus, der zu dem bestimmten Benzolgehalt den gefundenen Entmischungspunkt aufweist. Dadurch ist also der Prozentgehalt des mit Benzol gemischten Alkohols bestimmt. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Genauigkeit dieser Bestimmung  $\pm 0,05\%$  Wassergehalt beträgt. Das angewandte Petroleum hatte  $D^{15} 0,808$ . Die Siedezahlen waren:

1	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	ccm
195	203	205	220	225	229	236,5	243	253	259	270	° C.

Diese Bestimmungsmethode gestattet eine schnelle und genaue Überwachung der Destillationskolonnen und hat sich seit längerer Zeit im praktischen Betriebe durchaus bewährt. Trotzdem wäre es wohl angebracht, statt des mit der Zeit veränderlichen und nicht einheitlichen Petroleums einen chemisch eindeutigen Körper anzuwenden.

[A. 361.]

## Zur Bestimmung der Acetylzahl.

Von Prof. Dr. FRITZ CRONER, Berlin-Schöneberg.

(Eingeg. 19. Juni 1927.)

In dieser Zeitschrift, Jahrgang 1925, H. 43, veröffentlicht die „Deutsche Kommission zur Schaffung einheitlicher Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie“ die von ihr erprobten Untersuchungswege.

Es sei mir gestattet, auf eine Ungenauigkeit bei der Vorschrift für die Bestimmung der Acetylzahl (S. 964) hinzuweisen.

Die Destillation der mit Schwefelsäure freigemachten Essigsäure trägt nämlich, wenn sie nach der Vorschrift ausgeführt wird, eine Fehlerquelle in sich. Wiederholt ist es mir bei dieser Operation begegnet, daß mehr oder weniger große Mengen Schwefelsäure mechanisch mitgerissen wurden, was natürlich ganz falsche Resultate ergab.

Ich hatte in der Weise gearbeitet, daß ich die Verseifung, das Verjagen des Alkohols und die Wasserdampfdestillation der Essigsäure nach Ansäuern mit Schwefelsäure in demselben gewöhnlichen Steh- oder

Rundkolben von etwa 400 ccm Inhalt vornahm, wie sich dies zwangsläufig aus der Vorschrift ergibt. Die Destillation läßt sich aber nur fehlerfrei durchführen, wenn man langhalsige Kolben, die allgemein für die Stickstoffbestimmung benutzten Kjeldahl-Kolben, verwendet, und sie durch einen Kjeldahl-Aufsatz mit dem Kühler verbündet. Erst nach Anwendung dieser Vorsichtsmaßnahme, die sich im Vorversuch als brauchbar erwiesen hatte, erhielt ich einwandfreie Werte für die Acetylzahl. Meine Bemühungen, die durch mitgerissene Schwefelsäure unglücklichen Destillationen durch gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure zu retten, hatten keinen einwandfreien Erfolg.

Der 4. und 5. Absatz der Vorschrift für die Bestimmung der Acetylzahl müßte also folgendermaßen lauten:

„Etwa 2 g des Acetylproduktes (auf Zentigramm gewogen) werden in etwa 5 ccm neutralisiertem Alkohol gelöst und in der Kälte mit alkoholischer  $\frac{1}{2}\text{-n}$ -Kalilauge