

	1 Stunde auf 70° negativ
weitere 2 Stunden	" 80° "
" 2 " "	90° "
" 2 " "	95° "

während gründlich gewaschenes Nitroglycerin, auf 72° gehalten, meist nach 30 Minuten unter Braunfärbung reagiert. Diese ungewöhnliche Stabilität ist der eigentümlichen Lagerung der Methoxylgruppen um das zentrale quaternäre C-Atom zuzuschreiben, welches nach den neuesten röntgenologischen Untersuchungen an der Spitze eines Tetraeders sitzt, während die vier veresterten C-Glieder auf die vier Ecken der gegenüberliegenden Grundfläche verteilt sind.

Wegen des hohen Schmelzpunktes muß das Pentaerythrit-tetranitrat für jeden sprengtechnischen Gebrauchsweck gepreßt werden. Mit zunehmendem Drucke wird es dabei unempfindlicher und schwerer detonierbar. Nach neueren Versuchen würden Pressungen bis zu 6000 Atm. vertragen, und solche Geschoßfüllungen wären bei Anfangsgeschwindigkeiten bis 800 m/sec. genügend schußsicher. Wenn es gelingt, die ebenso kostspieligen wie gefährlichen Rohrdetonierer gänzlich auszuschalten und reines, hochgepreßtes „Pentaryth“ in größeren Kalibern (über 5 cm) zu verwenden, dann wird nach reichlich 25 Jahren die Geschoß-Sprengtechnik mit einem neuen Abschnitt beginnen.

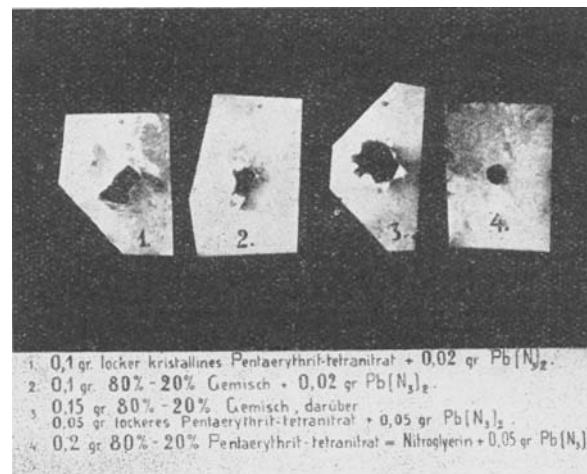
Nitro-penta-erythrit ist in erwärmtem Nitroglycerin etwas löslich und scheidet sich beim Abkühlen wieder aus. Zufolge dieser „Lösungsdhäsion“ können 70—75 Gewichtsteile des festen Esters leicht mit 20—25 Gewichtsteilen Sprengöl zu einem dicken Brei vermengt werden. Nimmt man noch weniger Nitroglycerin, so entsteht eine steife, pastenförmige Masse<sup>2)</sup>, die ohne gefährliche Pressung, bequem in jede Hohlform gedrückt oder gestrichen werden kann und bei entsprechender Plastizität wohl auch für zusammenhängende Detonationschnurfüllungen in Betracht kommt. Im Verlauf dieser Versuche ergab sich nämlich die überraschende Tatsache, daß solche Gemenge erst dann mit der Durchstanzkraft des festen, hochgepreßten Tetranitrats explodieren, wenn ihr Nitroglyceringehalt weniger als 25% beträgt. Am besten geeignet erscheint das Verhältnis: 80 Tetranitrat zu 20 Sprengöl, wobei die Detonation unfehlbar mit der extremen Geschwindigkeit erfolgt. Solch ein Gemisch erreicht die hohe Dichte von ungefähr 1,65 und stellt sich energetisch noch günstiger als das reine Tetranitrat, da der Sauerstoffüberschuß des Nitroglycerins die Explosionsgleichung des ersteren verbessert.

Locker aufgeschüttetes oder schwach gepreßtes Pentaerythrit-tetranitrat kann schon mit wenigen Milli-

<sup>2)</sup> Zum Patent angemeldet.

gramm Bleiazid zur lauten, betäubenden Detonation gebracht werden und eignet sich seiner festen Form wegen weit besser zu Vorlesungsversuchen als das Nitroglycerin, dessen ohrenfällige Wirkung nur eintritt bei meterhohem Herabtropfen auf eine erhitzte Metallplatte von bestimmter Temperatur.

Die nachstehende Abbildung<sup>3)</sup> veranschaulicht Anordnung und Wirkung von vier derartigen Versuchen im kleinen. Während die Blechunterlagen von 1 und 3



1. 0,1 gr. locker kristallines Pentaerythrit-tetranitrat + 0,02 gr. Pb[N<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.
2. 0,1 gr. 80%-20% Gemisch + 0,02 gr. Pb[N<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.
3. 0,15 gr. 80%-20% Gemisch, darüber  
0,05 gr. lockeres Pentaerythrit-tetranitrat + 0,05 gr. Pb[N<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.
4. 0,2 gr. 80%-20% Pentaerythrit-tetranitrat = Nitroglycerin + 0,05 gr. Pb[N<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.

mehr den ausgebreiteten Druckbereich der mittleren Vergasungsschnelligkeiten des locker aufgeschütteten Nitropenta-erythrins zeigen, verraten 2 und 4 die enger begrenzten, dafür aber ungleich heftigeren Stoßwirkungen der höchsten Detonationsgeschwindigkeiten. Zwar ist der Durchschlag bei 2 infolge der nicht ganz genügenden Menge von 0,02 g Zündstoff noch mangelhaft; allein bei 4 findet sich die zähe Unterlage mit einer fast absoluten, zeitlosen Plötzlichkeit durchstanzt: nicht nur, daß jede Verbiegung oder Ausbuchtung am messerscharfen Rande fehlt, sondern auch das Scheibchen wird zerteilt und fliegt von der Höhe des Dreifußes mit schneidender Rasanz durch viele Zeitungslagen Papier hindurch noch einen Zentimeter tief in die harthölzerne Tischplatte. Gleichzeitig sprühen Funken von der Detonationsstelle weg, und ein marternder Knall vervollständigt das Bild einer beispiellosen Brisanz, wie sie mit ähnlichen kleinen Mengen noch nirgends demonstriert worden ist.

[A. 82.]

<sup>3)</sup> Von Urs. Pfenniger, Zürich, zusammengestellt.

## Die Ausbildungsdauer des Chemikerberufs im Vergleich zu anderen akademischen Berufen.

Von Dr. F. SCHARF, Berlin.  
(Eingeg. 8. Juni 1928.)

Durch die landwirtschaftliche Fachpresse sowie durch landwirtschaftlich orientierte Tageszeitungen<sup>1)</sup> gingen vor mehreren Monaten Darlegungen über das Alter der Akademiker, die offenbar von den Organisationen der akademisch gebildeten Landwirte herührten und den Nachweis erbringen sollten, daß die akademischen Landwirte einem Berufe von ganz beson-

ders langer Ausbildungszeit angehörten. Diese Darlegungen stützten sich auf das Buch „Die Hochschulen Deutschlands“ (1926) von Prof. Dr. Karl Remme, dem Direktor des Akademischen Auskunftsamtes der Universität Berlin, also auf eine amtliche Quelle, die den Angaben das Gewicht besonderer Objektivität zu verleihen geeignet ist.

Ich hätte keine Ursache, mich mit diesen Zeitungsaufsätzen und ihrer Quelle zu befassen, wenn nicht darin die uns Chemiker höchst verblüffende Feststellung ge-

<sup>1)</sup> Zum Beispiel „Mitteilungen der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft“; „Landwirtschaftliche Zeitung für Lippe und Umgebung“; „Hallesche Zeitung“; „Kasseler Post“.

troffen würde, daß der Chemikerberuf unter allen akademischen Berufen neben dem des Diplomkaufmannes die kürzeste Ausbildungszeit habe. Es soll nämlich das Lebensalter für die früheste Anstellungsfähigkeit, wenn das Reifezeugnis mit 19 Jahren erlangt worden ist, betragen beim Diplomkaufmann 22, Chemiker 22, Diplom-Handelslehrer 23, Volkswirt 23, Arzt 25, Zahnarzt 23½, Tierarzt 24½, Geistlichen 24, Jurist 25, Lehrer 25, Diplomingenieur 26½, höheren Forstbeamten 26, Tierzuchtbeamten 26, Landwirtschaftslehrer 26, desgl. in Sachsen 27 Jahre. Diese Angaben entsprechen, was die Chemiker betrifft, in keiner Weise der Wirklichkeit. Professor Remm e hat in dem angeführten Buch für die Berechnung der Ausbildungszeit die Prüfungsordnungen zugrunde gelegt, mithin für Chemiker lediglich die für die philosophische Fakultät bestehende Bestimmung, daß die den Abschluß des Universitäts-Chemiestudiums bildende Promotion nach sechssemestrigem Studium erfolgen kann. Der Verein deutscher Chemiker hat Herrn Prof. Remm e sofort darauf hingewiesen, daß eine so rein formale Behandlung in einem der Berufsberatung dienenden Auskunftsbusche nicht am Platze sei und gebeten, in künftigen Auflagen ausdrücklich zu betonen, daß bei den Chemikern die Promotion nach dem Triennium praktisch, wenn überhaupt, so jedenfalls nur als seltene Ausnahme vorkomme, daß vielmehr ein mindest zehnsemestriges Studium heute beim Chemiker die Regel bilde. Prof. Remm e stellte darauf eine statistische Untersuchung über die vom März 1924 bis Februar 1926 bei der Berliner Philosophischen Fakultät erfolgten 98 Chemiker-Promotionen an. Diese Untersuchung ergab laut seiner Mitteilung an den Verein folgendes Resultat: 14 (14,3%) der Promovierten hatten ein Studium von 6 Semestern; 14 (14,3%) ein Studium von 7 Semestern; 20 (20,4%) ein Studium von 8 Semestern; 17 (17,3%) ein Studium von 9 Semestern und 33 (33,7%) ein Studium von 10 bis 14 Semestern zurückgelegt.

Eine Nachprüfung dieser Angaben ist mir nicht möglich; ich möchte nach wie vor eine Promotion nach 6 oder 7 Semestern für eine sehr viel seltenerne Ausnahme halten, als es nach Prof. Remmes Feststellungen den Anschein hat. Ich komme hierauf noch am

Schlusse zurück, wo ich an Hand anderen statistischen Materials nachweise, daß die Verhältnisse betreffs des Studienalters der Chemiestudierenden in Berlin anders liegen als an den übrigen preußischen Hochschulen. Aber auch, wenn wir diese Angaben Remmes als objektiv richtig und für ganz Preußen oder Deutschland maßgebend ansehen, ergibt sich doch, daß mehr als die Hälfte der Chemiestudierenden der Berliner Universität eine Studienzeit von 9 bis 14 Semestern hinter sich hat, daß also die Angaben über die Studiendauer der Chemiker in dem Buch von Remm e und in den darauf fußenden Zeitungsaufsätzen schon auf Grund dieser Feststellungen als irreführend erkennbar sind.

Eine Stütze findet das Gesagte auch in den Unterlagen des „Zentralstellennachweises“. Von den als Anfänger vorgemerkt 27 Bewerbern (die Kriegsteilnehmer wurden bei dieser Betrachtung ausdrücklich beiseite gelassen) hatten nur 3 im Alter zwischen 22 und 23 promoviert, 4 im Alter zwischen 23 und 24, 6 im Alter zwischen 24 und 25, 7 im Alter zwischen 26 und 27 und 1 im Alter von 28½ Jahren. Das Durchschnittsalter dieser Bewerber belief sich am Tage ihrer Promotion auf reichlich 24½ Jahre.

Das gleiche ergibt sich bei Betrachtung des reichen Zahlenmaterials, das uns in der „Preußischen Hochschulstatistik“ geboten wird. Diese Statistik, die vor anderen amtlichen Erhebungen den großen Vorzug schnellen Erscheinens hat (die Ausgabe des Wintersemesters 1927/28 war bereits vor Beginn des neuen Sommersemesters im Buchhandel zu haben!) bietet das Material nach den verschiedensten Gesichtspunkten reich gegliedert. Unter anderem sind die Studierenden der einzelnen Fächer sowohl nach Lebensalter wie nach Studienalter (Semesterzahl) geschieden. Wir beschränken uns bei unseren Betrachtungen auf die reichsdeutschen männlichen Studierenden, und zwar bei Chemie die Studierenden der Universitäten und technischen Hochschulen zusammen, bei Landwirtschaft Universitäten und landwirtschaftlichen Hochschulen zusammen. Es ergibt sich bei einem Vergleich einzelner wichtiger Studienfächer folgendes Bild.

Anteil der Studierenden des Faches in Hundertteilen.  
Gliederung nach Studienalter:

	dgl. Preußen									
	Chemie	ohne Univ. Chemie	Ma- u. T. H. Berlin	schinen- bau	Rechts- und Staatsw.	Veterinär- Medizin	Neu- philol.	Mathe- matik	Land- wirt- schaft	Handels- hoch- schule
1. bis 5. Semester . . .	31,0	29,0	53,5	59,3	60,0	65,7	65,8	68,6	65,8	77,2
6. bis 9. Semester . . .	35,7	32,3	34,0	35,5	30,0	33,9	27,1	26,3	30,9	21,4
10. und 11. Semester . . .	16,9	18,1	8,5	8,5	7,6	—	3,9	3,2	2,1	0,7
12. u. höhere Semester	16,4	20,6	4,0	1,7	2,4	0,4	3,2	1,9	1,2	0,7

Gliederung nach Lebensalter:

unter 22 Jahren . . .	31,8	18,6	42,0	56,7	52,3	47,3	54,4	67,3	22,0	32,2
22 bis unter 25 Jahre .	42,8	43,7	41,2	29,9	34,7	34,5	27,8	21,3	42,3	37,4
25 Jahre und darüber .	25,4	37,7	16,8	13,4	13,0	18,2	18,0	11,4	35,7	30,4

Wir sehen, daß mehr als zwei Drittel aller Chemiestudierenden im 6. bis 12. oder höheren Semester stehen, ein volles Drittel 10 und mehr Semester und noch 16,4% 12 und mehr Semester aufweisen. Es ergibt sich also aus diesen Zahlen, wie abwegig die Behauptung ist, daß der Chemiker sein Studium nach 6 Semestern abschließe. Ebenso ergibt sich aus der Gliederung nach dem Lebensalter, daß mehr als zwei Drittel der Chemiestudierenden über 22 Jahre alt und noch ein reichliches Viertel über 25 Jahre alt sind, so daß also die Promotion eines Zweizwanzigjährigen in Chemie zu den großen Seltenheiten gehören muß.

Allerdings machen die Chemiestudierenden an der Berliner Universität und Technischen Hochschule eine gewisse Ausnahme. Lassen wir die Ziffern der beiden Hochschulen aus der Betrachtung heraus, so treten für die übrigen preußischen Hochschulen, wie aus der zweiten Kolumne ersichtlich, die höheren Semester und höheren Lebensalter noch viel stärker in Erscheinung. Man muß also wohl sagen, daß die Feststellungen Prof. Remmes hinsichtlich des Studienalters der neu promovierten Chemiker für Berlin wohl zutreffen mögen, daß sie aber für das übrige Preußen und wohl auch für Süddeutschland keineswegs typisch sind. Um einen Ein-

wand gegen vorstehende statistische Zahlen vorwegzunehmen, sei betont, daß der Anteil der einzelnen Alterskategorien sich selbstverständlich bei zunehmendem Andrang zu einem Studienfach in Richtung der jüngeren Kategorien, bei abnehmendem Andrang in Richtung der älteren Kategorien verschiebt. Für das Fach der Chemie ist ebenso wie für das des Maschinenbaus das letztere der Fall. Wenn dadurch also auch die höheren Alters- und Semesterstufen über die Norm hinaus erhöht sind, so behalten die Ziffern doch auf jeden Fall ihre Beweiskraft für das, was hier in Frage kommt. Sie zeigen auch im Vergleich zu den anderen Studienfächern, daß das Chemiestudium durchschnittlich heute längere Zeit erfordert als irgendein anderes Fach, mindestens so viel mehr, daß das praktische Jahr, das sich bei den Medi-

zinern und der Vorbereitungsdienst, der sich bei Juristen, Philologen usw. an das Studium anschließt, dadurch ausglichen werden. Es kommt noch hinzu, daß heute ein sehr erheblicher Teil der jungen Chemiker nach der Promotion, um überhaupt Aussicht auf Stellung in der Praxis zu haben, durch eine Hochschulassistentenstellung hindurchgehen muß, die auch als eine Art Vorbereitungsdienst aufzufassen ist. Wenn wir also aus den vorstehenden Betrachtungen eine Lehre von dauerndem Werte ziehen wollen, so ist es die, daß der Chemiker auf Grund seiner Ausbildung beanspruchen darf, im Staatsdienst nicht hinter Juristen, Philologen usw. eingereiht zu werden, nur etwa aus dem formalen Grunde, weil er nicht durch eine oder mehrere Staatsprüfungen abgestempelt ist.

[A. 113.]

## Das Verhalten des Calciumcarbids gegenüber freiem Halogen und Schwefel.

Von Dr. ERNST BIESALSKI und Dr. HENDRIK VAN ECK.

Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 21. Mai 1928.)

Nachdem wir in einer vor kurzem in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> erschienenen Abhandlung gezeigt haben, daß der Kohlenstoff des Calciumcarbids auch mit anderem Wasserstoff als dem des Wassers in zum Teil größerem Umfange Acetylen, also organische Verbindungen bilden kann, suchten wir durch Einwirkung von freiem Chlor, Brom, Jod und Schwefel auf das Carbid einen analogen Reaktionsablauf zu erreichen.

### I. Einwirkung von Chlor auf Carbid.

Nach Moissan<sup>2)</sup> reagiert trockenes Chlor bei 250° unter Erglühen des Carbids und Bildung von Calciumchlorid und Kohlenstoff. Nach seinen Angaben sind aber die Mengen des letzteren kleiner als die des Carbides, und daraus läßt sich wohl trotz aller Kürze die Bildung einer organischen Substanz vermuten.

Wir ließen zuerst gasförmiges Chlor bei gewöhnlichem Druck auf Calciumcarbid in einer Versuchsanordnung einwirken, die ganz aus Glas bestand und mit Glasschliffen versehen war. Das Reaktionsgefäß in Gestalt eines U-Rohres glich dem in unserer schon erwähnten ersten Arbeit, in dem wir Wasserdampf auf Carbid einwirken ließen, nur befand sich im unteren Raume des breiten Schenkels eine Lage Porzellankügelchen in Höhe von 2 cm, die mit zwei passenden Porzellansiebchen bedeckt waren. Alle Teile waren sorgfältig von Feuchtigkeit befreit, dann wurde scharf getrocknetes Chlor eine Stunde lang durch die ganze Versuchsordnung geleitet; jetzt erst wurde Calciumcarbid, das wie früher die gleiche Zusammensetzung, nämlich 85,3% Calciumcarbid, 11,2% Calciumoxyd, 2,26% in Salzsäure unl. Rückstand und 1,24% nicht bestimmte Anteile aufwies, auf die Siebchen geschüttet und neue Chlormengen langsam durchgeleitet.

Erst bei dreitägiger Erhitzung auf 50° in einem Wasser-, späterhin in einem Paraffinbad, waren weiße Kriställchen in einem hinter dem Reaktionsgefäß angegeschmolzenen Kühlrohr, das in eine lange Kühlslange auslief, zu bemerken, desgl. vorne im Reaktionsrohr, wenn auf 100° erhitzt wurde. Sie gaben sich durch ihren kampferartigen Geruch als Hexachloräthan zu erkennen.

Höhere Temperaturen, beispielsweise eine dreitägige Einwirkung bei 160°, bewirkte nur, daß eine immer größer werdende Kohlenstoffausscheidung eintrat, die, wie folgendes Analysenbeispiel zeigt, bis zu 51% steigen konnte.

Angewendetes CaC,	1,5530 g
Ausgeschiedenes C	0,2540 g
In noch unz. Carbid vorh. C	0,2220 g
	-----
Sa.:	0,4760 g

In angew. Carbid vorh. C der Theorie . 0,4970 g

Bei diesen Verhältnissen erfolgt also zwar die Einwirkung von Chlor auf das Carbid weit unter 250°, doch bewegt sich der Reaktionsablauf sehr langsam und in Richtung einer starken Kohlenstoffabscheidung, so daß für die organische Kohlenstoffverbindung nur ein geringes Ausmaß übrig bleibt, das sich auch nicht bemerkenswert ändert, wenn flüssiges Chlor auf Carbid bei gewöhnlichem Druck einwirkt, was wir in einer entsprechenden abgeänderten Versuchsanordnung vornahmen.

Bessere Resultate aber ergaben sich wiederum erst, wenn wir das verdichtete Chlor unter Druck mit dem Carbid in kleinen, dickwandigen Gläsern zur Reaktion brachten.

Tabelle I.  
Einwirkung von flüssigem Chlor auf Calciumcarbid unter Druck.

Ver- suchs- nummern	Carbid- einwage in g	Gewicht fl. Chlors in g	Einwir- kungs- dauer	Tempe- ratur	Gew.-% unzer- setztes Carbid	C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Ausbeu- te l. Gew.-%	Gew.-% abge- schiede- ner C	Gew.-% C als org. Verb.
1	0,7915	1,0410	6 Mon.	20°	91	3,2	5,8	36,0
2	0,8740	1,6470	6 "	20°	81,1	4,85	14,0	25,6
3	0,3735	1,7410	6 "	20°	82,7	3,4	13,9	20,2
4	1,0060	1,5640	21 Tage	50°	69,4	0,6	30,0	1,8
5	0,3242	0,4030	30 "	100°	40,5	1,1	58,4	1,8

Wie die Tabelle I lehrt, ist die Einwirkung auch hier eine sehr langsame; bei höherer Temperatur verläuft sie zwar etwas schneller (vergl. Spalte 5), doch wird die Ausbeute an Hexachloräthan dann geringer (vergl. Spalte 6 u. 8), d. h. es wird ein immer kleiner werdender Prozentsatz von Kohlenstoff an der Bildung von Hexachloräthan beteiligt; auch bei gewöhnlicher Temperatur läßt sich ein teilweises Ausscheiden von Kohlenstoff nicht verhindern. Hexachloräthan löst sich in flüssigen Chlor, und da es selber verhältnismäßig leicht verdampft, sind geringe Mengen Hexachloräthan sehr schwer aus der Lösung zu isolieren; doch gelang die Bestimmung des Schmelzpunktes zu 186° (statt 187° theoretisch), im übrigen war unter dem Mikroskop die Ausbildung rhombischer Tafeln zu erkennen, weiterhin war der charakteristische campherartige Geruch stark und deutlich.

<sup>1)</sup> 41, 278 ff.

<sup>2)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 118, 501.