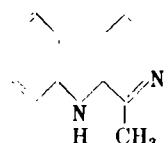


Hierfür wurde Nicotinsäureäthylester mit N-Methylpyrrolidon zur Verbindung 49 kondensiert, diese durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd in das Keton 50 umgewandelt, dann katalytisch zum Alkohol reduziert und hierauf nach Ersatz der Hydroxylgruppe durch Jod zum Pyrrolidinring geschlossen. Das erhaltene Produkt stellt razemisches Nicotin vor und ist tatsächlich mit der aus 1-Nicotin gewinnbaren Razembase identisch.

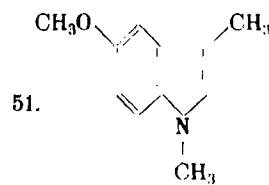
Es ist ein Hauptverdienst Perkins und seiner Schule, die Konstitution der Harmalaalkaloide ermittelt und durch Synthese abgeschlossen zu haben. Diese Basen leiten sich vom Harman ab, dem folgende Formulierung zukommt:



Ich konnte nun zeigen, daß dieser interessante an das Tryptophan erinnernde Typus in der Natur allgemeiner verbreitet ist. Es erwiesen sich das Aribin aus *Araucaria rubra* sowie das Loturin aus der Loturrinde als mit Harman identisch. Auch das mit Stroh untersuchte Calycanthin gehört dieser Verbindungs-klasse an.

Im Zusammenhang mit den erwähnten Alkaloiden vom Indoltypus habe ich mich mit Brunner mit dem Physostigmin, dem Hauptalkaloid der Calabarbohne, beschäftigt. Der Schlüssel zur Konstitution des Physostigmins lag im Aufbau des von Straus bearbeiteten Physostigmols, das ein bekanntes Abbauprodukt dieser Base vorstellt. Durch eine Modifikation der Fischer'schen Indolsynthese waren wir imstande,

eine Verbindung von der Formel 51 darzustellen. Ihre Identität mit dem Methyläther des Physostigmols erlaubte einen tieferen Einblick in die Konstitution des Physostigmins. Schließlich wurde mit Kunz das Pilocarpidin, ein Nebenalkaloid der Jaborandiblätter, als ein am Stickstoff entmethyliertes Pilocarpin erkannt.



carpidin, ein Nebenalkaloid der Jaborandiblätter, als ein am Stickstoff entmethyliertes Pilocarpin erkannt.

Wenn ich nun eine kurze Rückschau über die berichteten Ergebnisse unserer Arbeiten aus den letzten Jahren halten darf, so können wir auf eine Anzahl von etwa 50 aufgeklärten Alkaloiden und 30 gelungenen Synthesen zurückblicken. Einige Alkaloidgruppen wurden fast erschöpfend behandelt, andere mit Erfolg angeschnitten. Wenn wir auch durch diese Untersuchungen einen kleinen Schritt nach vorwärts gemacht haben, kommt uns in Erinnerung der überwundenen Schwierigkeiten so recht zum Bewußtsein, welch große Arbeit die noch unerforschten Naturstoffe, so Enzyme, Vitamine, Hormone und andere, dem Organiker bereiten werden. Da aber erfahrungsgemäß jeder Forscher die Schwierigkeiten leicht vergißt, wenn einiger Erfolg ihn begleitet, kann man durchaus optimistisch sein, daß die in den nächsten Jahrzehnten unternommenen Anläufe die noch ungelösten Probleme der Naturstoffe völlig bezwingen und damit die biologischen Nachbargebiete entscheidend befruchten werden. Die Meisterleistungen eines Emil Fischer und eines Richard Willstätter weisen uns die Wege, die hierbei beschritten werden müssen.

[A. 166.]

Zur Beachtung der Explosionsgrenzen im Betriebe.

Von G. WEISSENBERGER und L. PIATTI, Berlin.

(Eingeg. 19. Juli 1928.)

Für alle Betriebe, welche mit flüchtigen Stoffen arbeiten, ergibt sich die Notwendigkeit, bei Betriebsmaßnahmen zu erwägen, ob die Gefahr der Entstehung explosibler Mischungen der verdampfenden Lösungsmittel mit Luft hinreichend vermieden wird. Wiewohl nun das Verhalten brennbarer Gas-Luftgemische bereits vor Jahren eingehend untersucht worden ist (Eitner, Berlin u. a.), herrschen über die praktischen Folgerungen, welche aus den erhaltenen Ergebnissen zu ziehen sind, und über ihre Anwendungen im Betriebe recht abweichende Anschauungen. Im nachfolgenden sollen an einem besonderen Fall, an der Absaugung flüchtiger Stoffe zum Zwecke der Entfernung oder ihrer Rückgewinnung, die Möglichkeiten besprochen und umgrenzt werden.

Die Absaugung der flüchtigen Stoffe aus den Arbeitsräumen, in welchen sie verdampfen, geschieht sowohl dann, wenn es sich bloß darum handelt, aus gesundheitlichen oder feuertechnischen Gründen die gefährlich gewordene Luft zu entfernen, als auch dann, wenn eine Rückgewinnung der Lösungsmittel beabsichtigt ist. In jedem dieser Fälle liegt die Aufgabe vom Standpunkt der Belüftung anders. Sofern bloß die Entfernung der Dämpfe gefordert wird, ist man in der Luftmenge nach oben hin keinerlei Beschränkung unterworfen; man wird vielmehr bestrebt sein, ein möglichst großes Luftvolumen zu wählen, um mit Sicherheit die gefährlichen oder unangenehmen Dämpfe zu erfassen und in weitgehender Verdünnung ins Freie abzustoßen.

Als Beispiel sei auf die Einrichtungen verwiesen, welche bei Viscosefabriken dazu dienen, die Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff enthaltenden Abgase der Spinnkästen abzuführen und unter möglichster Vermeidung einer Belästigung der Umgebung auszublasen. Große Ventilatoren, die in der Stunde mehrere Hunderttausende von Kubikmetern Luft befördern, regeln den Luftwechsel und schaffen Verdünnungen von weniger als 0,1 g flüchtigen Stoffes im Kubikmeter. Bei solchen Verdünnungen kommt eine Explosionsgefahr nicht mehr in Frage, denn sie liegen weit ab von dem gefährdeten Gebiet.

Ganz anders stellt sich der Fall, wenn die Rückgewinnung der flüchtigen Stoffe beabsichtigt ist, denn nunmehr muß das Bestreben darauf gerichtet sein, mit möglichst wenig Luft eine praktisch vollkommenen Erfassung der Dämpfe zu gewährleisten, damit die Apparate der Rückgewinnungsanlage nicht zu groß und damit zu teuer werden. Als anscheinend zweckmäßigste Lösung bietet sich daher zunächst der Weg, die Luftmenge so weit herunterzusetzen, daß man in der Lage ist, mit Kondensation zu arbeiten und somit kleine und einfache Apparate anzuwenden. Bei dieser Arbeitsweise kommt man aber unvermeidlich, dauernd oder vorübergehend, in den Bereich explosionsgefährlicher Mischungen, und hier setzen demnach die Erwägungen ein, welche Maßnahmen zur Vermeidung der Gefahr und zur möglichsten Sicherung gegen ihr Auftreten zu treffen sind.

Unter den Explosionsgrenzen einer Gasmischung versteht man bekanntlich diejenige Menge an brennbarem Gas in dem Gemisch, bei welcher gerade noch eine explosive Verbrennung stattfinden kann und bei welcher die Explosionsfähigkeit aufhört, sobald das im Überschuß in der Mischung vorhandene Gas um ein Geringes vermehrt wird. Die untere Explosionsgrenze bezeichnet die kleinste Menge an Lösungsmitteldampf, welche die Mischung noch explosionsgefährlich macht; die obere Explosionsgrenze stellt die größte Menge des Lösungsmitteldampfes dar, welche die Mischung enthalten kann, ohne ihre Explosionsfähigkeit einzubüßen. Das Intervall zwischen beiden Grenzen ist der Explosionsbereich.

Die Explosionsgrenzen lassen sich nicht durch völlig unabhängige Zahlenwerte ausdrücken, da verschiedene, in ihrer Bedeutung nicht leicht zu erfassende Umstände auf die Lage der Grenzwerte einen Einfluß ausüben können. So z. B. spielen Größe und Form der in Frage kommenden Behälter eine gewisse Rolle; Leitungen können von Bedeutung sein; ein besonderer Einfluß kommt dem Umstand zu, ob sich das Gasgemisch in Bewegung befindet oder nicht; die Temperatur- und Druckverhältnisse sind zu berücksichtigen usw. Diese Tatsachen dürfen bei den praktischen Überlegungen für den Betrieb nicht übersehen werden. Man muß daher an den Zahlen, die bei Messungen unter bestimmten, genau definierten, dem Verfahrensvorgang im Betriebe möglichst nahe kommenden Verhältnissen erhalten werden, noch einen gewissen Sicherheitskoeffizienten anbringen. Die Abweichungen, welche durch Nebenwirkungen in die Werte der Explosionsgrenzen hineingetragen werden, sind indes, wenn man sich nur auf Verhältnisse bezieht, die im praktischen Betriebe wahrscheinlich sind, und z. B. extreme Temperatur- und Druckbedingungen ausschließt, ziemlich klein; sie betragen nur wenige Prozente. Wenn man also die experimentellen Werte mit einigen Prozenten Sicherheit rechnet, hat man den äußeren Einflüssen auf den Grenzwert hinreichend Genüge getan.

Will man die Bildung explosibler Gemische gänzlich vermeiden — und dies ist aus Sicherheitsgründen zweifellos anzustreben —, muß man somit Sorge tragen, daß im Betriebe nirgends Mischungen von Lösungsmitteldämpfen mit Luft entstehen können, die reicher sind, als es der unteren Explosionsgrenze unter Einbeziehung der eben genannten Korrektur entspricht. Man kommt dabei auf Verdünnungen, welche die Anwendung von Kondensation vollständig ausschließen. Wenn man den Gefahren der Bildung explosibler Gemische ausweichen will, sind sonach für die Rückgewinnung flüchtiger Stoffe nur Absorptions- oder Adsorptionsverfahren anwendbar.

Abgesehen von den Beeinflussungen, welche die Werte der Explosionsgrenzen an sich durch äußere Umstände erleiden, ist aber weiterhin noch zu berücksichtigen, daß im Betriebe selbst Schwankungen eintreten, die geeignet sind, die Konzentration eines Dampf- und Gemisches zu verändern. Wird z. B. an einer Maschine, deren Absaugung auf bestimmte Arbeitsverhältnisse eingestellt ist, rascher gearbeitet, also mehr Lösungsmittel in der Zeiteinheit eingebracht, so steigt die Beladung der Luft mit flüchtigem Stoff. Die Größe der Schwankungen hängt selbstverständlich von der Art des Betriebsvorganges, von der Maschine, von ihrer Bedienung und von ähnlichen Umständen ab. Wenn man aber ganz sicher gehen will, muß man auch solchen Möglichkeiten Rechnung tragen und sie bei der Einstellung der Luft-

menge insofern berücksichtigen, als man einen weiteren entsprechenden Sicherheitsabzug an dem Wert der unteren Explosionsgrenze anbringt. Erst die so erhaltene Zahl kann die Grundlage bieten für die Berechnung der Luftmenge, auf welche die Absaugung eingestellt werden muß.

Im allgemeinen sind die eben gekennzeichneten Betriebsschwankungen sehr gering; man kann sie ohne Gefahr vernachlässigen; doch können auch Fälle vorkommen, wo diesem Umstand Beachtung geschenkt werden muß.

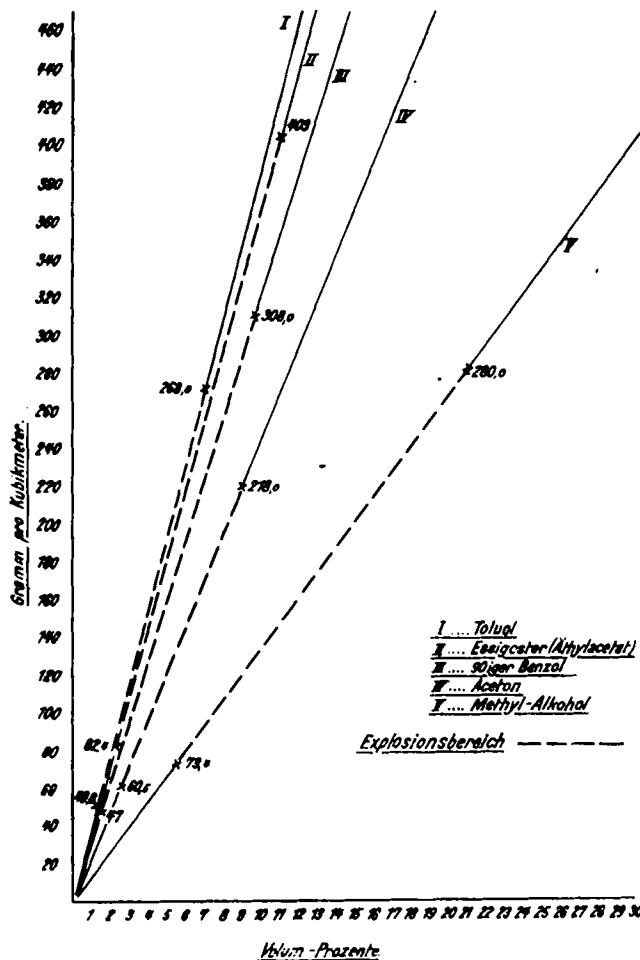
Darüber hinaus wird häufig die Frage aufgeworfen, ob es nicht zweckmäßig wäre, der flüchtigen Stoffe verarbeitenden Industrie in ähnlicher Weise, wie es etwa bei technischen Konstruktionen geschieht, einen allgemeinen Sicherheitskoeffizienten vorzuschreiben, der außer den besprochenen Korrekturen bei Neuausführungen berücksichtigt werden und innerhalb einer gewissen Übergangsfrist bei bestehenden Anlagen erreicht sein soll. Grundsätzlich wäre gegen eine solche Maßnahme nichts einzuwenden, denn sicherlich könnte dadurch manche Gefahr abgewendet werden. Sie aber muß in den Grenzen bleiben, die wirtschaftlich von den Betrieben getragen werden können und technisch gerechtfertigt sind. Es kommen also nicht etwa solche Sicherheitskoeffizienten in Betracht, die bei Beurteilung des zulässigen Betriebsdruckes von Kesseln, der Tragfähigkeit von Baukonstruktionen usw. gefordert werden, denn man käme auf diese Weise zu Verdünnungen und demzufolge zu Luftmengen, die eine beträchtliche Erhöhung der Anschaffungs- und Betriebskosten für eine Rückgewinnungseinrichtung zur Folge hätten. Solche Sicherheitskoeffizienten sind aber auch nicht gerechtfertigt, weil sie mit Rücksicht auf die Abnutzung der betreffenden Einrichtung, z. B. eines Kessels, berechnet wurden, während bei der Berechnung der Explosionsgrenze eine derartige Verschiebung nicht in Frage kommt. Es dürfte hier vollständig genügen, wenn man die angeführten Korrekturen berücksichtigt und sie vielleicht ein wenig nach oben abrundet, also z. B. allgemein fordert, daß eine mindestens 10%ige Sicherheit in bezug auf die Grundwerte für die untere Explosionsgrenze vorhanden sein muß.

Falls man weitere Sicherheitsmaßnahmen ins Auge fassen sollte, so wäre die Möglichkeit gegeben, in die Leitungen, die das Gasgemisch passiert, kleine Mengen der bekannten Flüssigkeiten einzuspritzen, die den Dampfdruck des betreffenden flüchtigen Stoffes energetisch herabsetzen und dadurch seine Explosionsfähigkeit vernichten. Es sind dies die Absorptionsmittel, welche man zur Aufsaugung der flüchtigen Stoffe in den Wiedergewinnungsanlagen verwendet. Schließlich könnte auch noch — allerdings nicht als Sicherheitsmaßnahmen — einer der bekannten Apparate zum Einbau vorgeschrieben werden, die bei Erreichung der Überschreitung einer bestimmten Lösungsmitteldampfmenge in der Luft ein Glockenzeichen geben.

Die umstehende Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Lage des Explosionsbereichs einiger technisch wichtigen flüchtigen Stoffe, wobei die Explosionsgrenzen zur Erleichterung des Gebrauchs der Tabelle sowohl in Volumprozenten als auch in Grammen pro Kubikmeter berechnet und ausgedrückt sind. Die seitlich zugesetzten Buchstaben bedeuten den Autor, von welchem die Messung stammt (E = Eitner, Habilitationsschrift München 1902, RS = Richardson und Sutton, Ind. Engin. Chem. 1928, S. 187).

Lösungsmittel	Untere Explosionsgrenze		Obere Explosionsgrenze	
	in V.-%	in g/cbm	in V.-%	in g/cbm
Benzol (100%ig)	2,65	92	6,5	238 E
Benzol (90%ig)	1,5	48,7	9,5	308 RS
Toluol	1,3	49,8	7,0	268 RS
Methylalkohol	5,5	73,4	21,0	280 RS
Athylalkohol	3,95	81	13,62	280 E
Aceton	2,5	60,5	9,0	218 RS
Athyläther	2,75	89,5	7,7	253 E
Athylacetat	2,25	82,4	11,0	403 RS
Schwefelkohlenstoff	—	81,3	—	E
Benzin	2,4	137	4,9	281 E

Bei Benzin wurde, da es sich im praktischen Betrieb um Lösungsbenzine handelt, ein mittleres Molekulargewicht von 128 (Nonan) zugrunde gelegt. Bei Betrachtung der Tabelle fällt der weite Explosionsbereich von



Athylacetat, einer vielfach verwendeten Lösungsfüssigkeit auf. Bei Athylacetat ist somit besondere Aufmerksamkeit erforderlich. Im allgemeinen rückt der Explosionsbereich beim Ansteigen in einer homologen Reihe immer enger zusammen. Die niedrigen Ziffern, welche

Richardson und Sutton für 90er Benzol und Toluol gegenüber der von Eitner festgestellten Zahl für chemisch reines Benzol gefunden haben, sind daher wahrscheinlich der Gegenwart von Verunreinigungen in den technischen Mustern zuzuschreiben. Immerhin können sie als eine Mahnung zur Vorsicht gelten, da im Betrieb stets mit dem Vorhandensein solcher Verunreinigungen zu rechnen ist. Demnach müssen auch Betriebe, die Benzol verarbeiten, mit Rücksicht auf die tiefe Lage der unteren Explosionsgrenze der betreffenden technischen Lösungsmittel als besonders gefährdet angesehen werden.

Das nebenstehende Schaubild zeigt für einige Lösungsmittel eine übersichtliche Anordnung, aus der man die Lage des Explosionsbereichs und für jede Konzentration die Angabe in g/cbm oder in V.-% ablesen kann.

Gewöhnlich handelt es sich in der Praxis nicht nur um einen flüchtigen Stoff allein; dieser Fall kommt vielmehr sogar recht selten vor. Zumeist arbeitet der Betrieb mit einer Lösungsmittelgemischung, und in den Dämpfen finden sich daher mehrere Stoffe nebeneinander vor. Um in einem solchen Fall die Lage des Explosionsbereiches der Mischung zu bestimmen, kann man sich mit einer für die Bedürfnisse der Praxis hinreichenden Genauigkeit (vgl. Richardson und Sutton, l. c.) der Formel von Le Chatelier bedienen:

$$L = \frac{100}{p_1 + p_2 + p_3 + \dots} \quad N_1 \quad N_2 \quad N_3$$

in welcher N_1 , N_2 , N_3 usw. die Explosionsgrenzen der einzelnen Bestandteile des Gemisches, ausgedrückt in Volumprozenten, und p_1 , p_2 , p_3 usw. den prozentuellen Anteil des betreffenden Bestandteils am Gemisch darstellen.

Mit Hilfe der Formel ist man in der Lage, für gegebene Mischungen die Explosionsgrenzen mit ziemlicher Annäherung zu ermitteln. Tabelle 2 enthält einige Beispiele für die untere Explosionsgrenze von Gemischen:

Tabelle 2.

untere Explosionsgrenze	
Lösungsmittelgemisch	in g/cbm
50 Gew.-% Benzol + 50 Gew.-% Athylacetat	70
60 Gew.-% Benzol + 30 Gew.-% Athylacetat	+ 10 Gew.-% Athylalkohol 56,7
20 Gew.-% Benzol + 15 Gew.-% Athylacetat	+ 15 Gew.-% Butylpropionat
	+ 40 Gew.-% Toluol 71,4

Zusammenfassung.

1. Es wird auf die Notwendigkeit hingewiesen, den Explosionsgrenzen flüchtiger Stoffe in Luft im praktischen Betrieb besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden.

2. Der Einfluß äußerer Umstände auf die Explosionsgrenzen und von Betriebsschwankungen auf die Konzentration wird erörtert.

3. Die Frage des Sicherheitskoeffizienten und Anregungen für gegebenenfalls zu beachtende Richtlinien werden besprochen.

[A. 161.]

Das Registrieren chemischer Verbindungen.

Ein Beitrag zum Literatur-Organisationsproblem.

Von Dipl.-Ing. H. REUMUTH, Cottbus.

(Eingeg. 31. Juli 1928.)

Mit der immer brennender werdenden Frage der Organisation der chemischen Literatur haben sich von vielerlei Seiten Chemiker und Ingenieure beschäftigt, und manche wertvolle Anregung wurde gegeben. In neuerer Zeit war es besonders Ostwald, der in seinem leider nur viel zu wenig gelesenen Buch: „Die

chemische Literatur und die Organisation der Wissenschaft“¹⁾ das gesamte Problem aufgerollt hat und der darin schon dem Karteiwesen in der chemischen Literatur das Wort redete, als es kaum ein anderer wagte.

¹⁾ Ostwald, Bd. 1 des Handbuchs der Allgemeinen Chemie, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1919.