

Bei diesen Arbeiten entdeckte Stobbe noch eine neue Wirkung des Lichtes, die Phototropie²⁾, d. h. vorübergehende Farbänderungen zahlreicher Stoffe im Lichte. Er fand, daß diese Lichtwirkungen nur bei weißen, gelben und gelbroten Stoffen auftreten, blaue und grüne Verbindungen zeigten diese Eigentümlichkeit nicht. Die Phototropie erwies sich in sehr vielen Fällen als eine Superoxydbildung im Licht, wobei der Stoff im Dunkeln den angelagerten Sauerstoff bzw. das Ozon wieder abspaltet. Ein phototropes Superoxyd vermag Ammoniak zu salpetriger Säure zu oxydieren. Auffallend war das Gegeneinanderarbeiten der verschiedenen Lichtstrahlen bei dieser Erscheinung. Blaues Licht begünstigt die Entstehung der phototropen Superoxyde, rotes Licht bewirkt gerade entgegengesetzt die Dissoziation der Anlagerungsverbindung, so daß im gewöhnlichen Tageslicht häufig beide Wirkungen sich gegenseitig aufheben. Auch anorganische Stoffe, z. B. die Lithopone, zeigen Phototropie. Hier handelt es sich um eine gekoppelte Reduktion und Oxydation. Manche phototrope Stoffe zeigten weiterhin noch die Eigentümlichkeit, in Mischungen mit anderen Substanzen die Phototropie in umgekehrter Weise zu zeigen, nämlich im Licht auszubleichen, im Dunkeln wieder farbig zu werden (invertierte Phototropie). Stobbe hält es für wahrscheinlich, daß der Sehpurpur zu dieser Klasse von Verbindungen gehört und daß demnach das Sehen vielleicht an eine Phototropieerscheinung geknüpft ist.

Das antagonistische Verhalten der einzelnen Lichtstrahlen fand Stobbe weiterhin auch bei einzelnen Polymerisationsvorgängen. Dieses war für ihn Veranlassung, die Polymierung und Depolymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe und ungesättigter Säuren systematisch zu untersuchen. Es entstanden seine bekannten Arbeiten über Styrol und Metastyrol, Cyclopentadien, Stilben, Inden u. a., und über die Zimtsäuren und Truxilsäuren, und über die Chalkone, wo er entdeckte, daß die durch Licht besonderer Wellenlänge entstandenen Polymerivate durch Licht anderer Wellenlänge wieder aufgespalten wurden. Wirksam waren immer diejenigen Lichtstrahlen, die von der betreffenden Substanz absorbiert wurden. Die Konstitution der Polymerisationsprodukte wurde eingehend aufgeklärt (z. B. beim Truxan, Truxen und Truxon).

²⁾ Vgl. hierzu Marckwald, Ztschr. physikal. Chem. 30, 143 [1899], und Houben, Methoden, Band 2, 1316 (3. Auflage).

Auch über die Polymerisation der Aldehyde im Licht verbunden mit deren Autooxydation und photochemischer Nachwirkung hat Stobbe verschiedene Untersuchungen angestellt, z. B. über den Phenylacet-aldehyd³⁾.

An diese Arbeiten schlossen sich noch photochemische Untersuchungen über organische und anorganische Jodverbindungen, welche Aufschlüsse über das geringe Jodvorkommen in den Staßfurter Salzlagerstätten brachten⁴⁾.

Eine längere Arbeitsreihe Stobbes befaßt sich mit dem Tautomerieproblem⁵⁾. Er untersuchte den Acetessigester bei sehr tiefen Temperaturen (-78°) und mit verschiedenen Lösungsmitteln und erhielt schon 1906 die feste kristallisierte Ketoform des Acetessigesters, welche nicht mehr mit Eisenchlorid reagierte, doch hatte er in seiner vorsichtigen Art noch Bedenken, diese Substanz als reine Ketoform anzusprechen, da die Reaktionsträgheit bei so tiefen Temperaturen den Befund vortäuschen konnte.

Überschaut man das ganze Schaffensgebiet Stobbes, so läßt es sich fast vollständig als konsequente Durchführung eines großen Gesichtspunktes deuten, als Durchführung des Themas: Die Chemie der aliphatischen Kohlenstoffdoppelbindung. In immer neuen Varianten hat er während seines ganzen Lebens diesen Grundgedanken durchgearbeitet, ihm immer neue Ausblicke abgewonnen und so schließlich ein stattliches Gebiet Neuland gefunden, auf dem nun die Nachwelt weiterbauen kann.

Stobbe wurde im Jahre 1924 zum ordentlichen Honorarprofessor ernannt, im Jahre 1928 emeritiert und lebt seitdem im Ruhestand in Leipzig. Seine alte Heimat Ost- und Westpreußen hat er nicht vergessen, und während des Krieges hat er eine großzügige Organisation zur unmittelbaren Fürsorge für die vertriebenen nach Leipzig geflüchteten Ostpreußen geschaffen. Seit 1894 ist er mit Ottola Peterssen vermählt. Zurzeit ist er mit der Herausgabe von J. G. Poggendorff's biographisch-literarischem Handwörterbuch beschäftigt, dessen Redaktion er im März 1928 übernommen hat.

Mögen ihm noch recht viele glückliche Tage in friedlicher Ruhe beschieden sein!

G. Reddelien. [A. 67.]

³⁾ Journ. prakt. Chem. 90, 277 [1914].

⁴⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 161, 21 [1927].

⁵⁾ LIEBIGS Ann. 352, 132 ff. [1906].

Über die Absorption von organischen Lösungsmitteln durch Waschflüssigkeiten.

Von Prof. Dr. E. BERL und Dr. L. RANIS,

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 25. März 1930.)

Werden zwei Flüssigkeiten von gutem gegenseitigen Lösungsvermögen zusammengegeben, so können drei Fälle eintreten:

1. Es entsteht eine reine Lösung. Die Dampfdrucke gehorchen dem von Planck aufgestellten Gesetz über die Partialdrücke von binären Flüssigkeitsgemischen, welches lautet:

$$\frac{P}{P} = \frac{\frac{x}{M_1}}{\frac{y}{M_2} + \frac{x}{M_1}}$$

Hierbei bedeuten:

p den Partialdruck der Komponente A, P ihren Dampfdruck in reinem Zustand bei der gleichen Temperatur, M₁ ihr Molekulargewicht, x die von der Kompo-

nente A angewandte Menge in Gramm, M₂ das Molekulargewicht der Komponente B, y die von dieser angewandte Menge in Gramm.

Die Bildung der reinen Lösung ist stets mit einer Temperaturerniedrigung verbunden, da bei der Verteilung des einen Stoffes im anderen, analog der Expansion eines Gases, Energie verbraucht wird.

2. Der beobachtete Dampfdruck ist größer als der aus der obenerwähnten Formel errechnete. Dies läßt auf eine Vermehrung der Moleküle, auf eine Spaltung assoziierter Moleküle, schließen. Auch in diesem Falle ist eine negative Mischungswärme, d. h. eine Temperaturerniedrigung, festzustellen, da die Depolymerisierung ebenfalls Energie verbraucht. Die beobachtete Temperaturerniedrigung ist also hier auf zwei sich

gegenseitig verstärkende Ursachen zurückzuführen, auf die Depolymerisierung und auf die Verteilung des gelösten Stoffes.

3. Der gefundene Dampfdruck ist kleiner als der theoretische, es hat also eine Verminderung der Molekülzahl stattgefunden: Der gelöste Stoff ist mit dem Lösungsmittel eine Molekülverbindung eingegangen. Dies ist ein exothermer Prozeß, und zwar ist die dabei frei werdende Wärmemenge wesentlich größer als die durch den Lösungsvorgang aufgenommene Wärme, so daß als Endeffekt eine Temperaturerhöhung bleibt.

Die Verhältnisse, wie sie Fall 3 behandelt, sind für eine Absorption am günstigsten, denn je größer die Dampfdruckerniedrigung ist, um so höher kann das Lösungsmittel, das Absorbens, beladen werden. Auch hier fallen wieder zwei Erscheinungen in die Waagschale, die sich in entgegengesetztem Sinne beeinflussen: auf der einen Seite die auftretende Dampfdruckerniedrigung, welche eine erhöhte Absorption begünstigt, auf der anderen Seite die Temperaturerhöhung, welche ihrerseits den Dampfdruck wieder erhöht und somit einer besseren Absorption entgegenwirkt. Der überwiegende Faktor ist jedoch in der Regel die Dampfdruckerniedrigung, so daß in der Tat im Fall 3 die Verhältnisse für die Absorption denkbar günstig liegen.

Es sollen nun im folgenden die Ergebnisse mitgeteilt werden, welche über den Zusammenhang zwischen Beladung und Dampfdruck verschiedener Absorptive mit Kresol, Schwefelsäure und Paraffinöl als Absorbens erhalten worden sind. Es wurde nach einer von Berl und Schwebel¹⁾ angegebenen Arbeitsweise vorgegangen. Zur Dampfdruckmessung wurde das Haber-Löwe'sche Gasinterferometer benutzt. Die jeweils zur Messung gelangten Mischungen wurden in kleinen Schüttelzylin dern eingewogen und dann in kleine Greiner-Friedrichs-Waschfläschchen gefüllt. Die Waschfläschchen wurden in Wasser gestellt, welches genau die Versuchstemperatur hatte (wenn nichts anderes bemerkt: 20°). Durch Chlorcalcium getrocknete Luft wurde einerseits über nichtbeladenes Absorptionsmittel und danach in die Vergleichskammer des Interferometers, andererseits über die Absorptionsmischung und dann in die Versuchskammer des Interferometers geleitet. Der Interferometerausschlag war also nur durch den Dampf des Absorptivs verursacht und infolgedessen ein Maß für dessen Partialdruck. Ein Teil der zur Umrechnung der Interferometerablesungen notwendigen Werte der Brechungsindices, die sich in der verfügbaren Literatur nicht vorfanden, waren zuvor auf experimentellem und rechnerischem Weg ermittelt worden (vgl. Abhandlung an anderem Ort).

Die Versuchswerte sind durch die folgenden Diagramme wiedergegeben; außerdem sind in diese zum Vergleich noch einige der von Berl und Schwebel (loc. cit.) erhaltenen Ergebnisse mit eingetragen.

In Abb. 1 sind zunächst alle die Werte zusammengefaßt, welche bei Versuchen mit Äther als Absorptiv erhalten worden sind. Aus ihr geht hervor, daß allein bei der Anisol-Äther-Kurve (1) strenge Proportionalität zwischen Beladung und Dampfdruck besteht; es liegt hier eine reine Lösung vor, die dem Henry'schen Gesetz folgt. Berl und Schwebel haben bewiesen, daß beim Kresol die Restvalenz auf das saure Phenol-Wasserstoff-Atom lokalisiert und das Anisol infol-

dessen unfähig ist, eine Molekülverbindung einzugehen.

— Ein Vergleich der Kurven 3 und 4 mit 5 und 7 lehrt, daß die Absorption mittels Schwefelsäure in starkem Maße temperaturabhängig ist. Durch eine Temperaturniedrigung um 20° ist etwa die gleiche Wirkung zu erzielen wie durch Anwendung einer um 2° Bé konzentrierteren Säure.

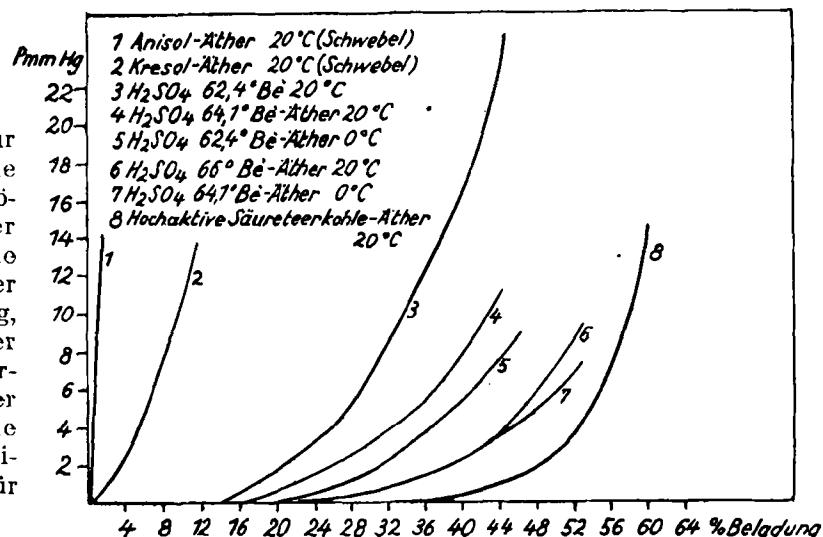


Abb. 1.

Weiterhin wurden die Absorptionsisothermen von verschiedenen gechlorten Kohlenwasserstoffen, Fett säureestern und Hexan an Paraffinöl (Paraffinum liquidum D. A. B. 6 der Firma Merck) und m-Kresol — sämtlich bei 20° — bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Abb. 2 und 3 enthalten. In Abb. 2 wurden wieder zum Vergleich einige der Berl-Schwebelschen Isothermen mit eingezzeichnet.

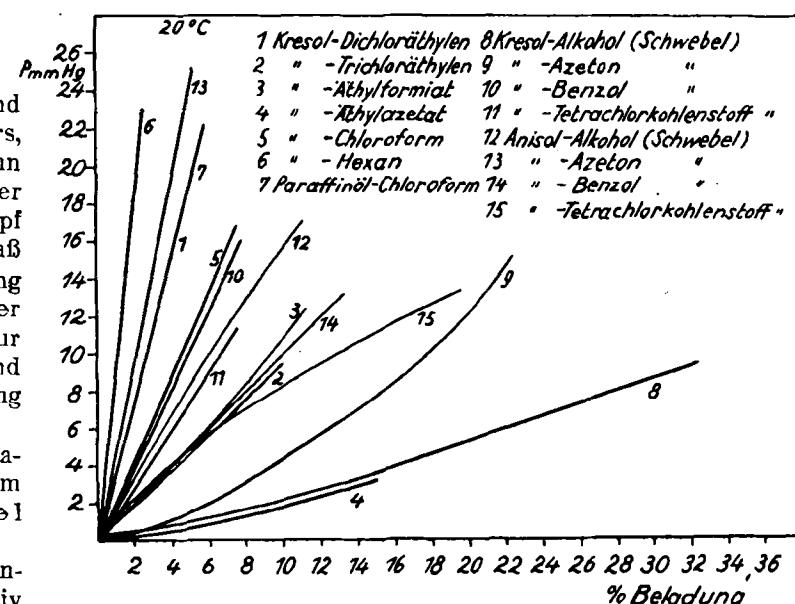


Abb. 2.

Ehe auf eine Diskussion der in den Abb. 2, 3 und 4 enthaltenen Kurven eingegangen werden soll, seien noch die anderen Versuche angeführt, welche angestellt wurden, um Aufschluß über die Art der zwischen den einzelnen Flüssigkeiten entstandenen Lösungen zu bekommen.

¹⁾ Diplomarbeit Schwebel, Darmstadt 1922. Ztschr. angew. Chem. 35, 189 [1922].

Zunächst wurden die Partialdrucke sämtlicher Flüssigkeiten mit Kresol und Anisol als Absorbens nach dem bereits erwähnten Planckschen Gesetz, also unter Annahme reiner Lösungen, berechnet. (Da Anisol und Kresol das gleiche Molekulargewicht haben, ergeben sich für die Partialdrücke auch jeweils gleiche

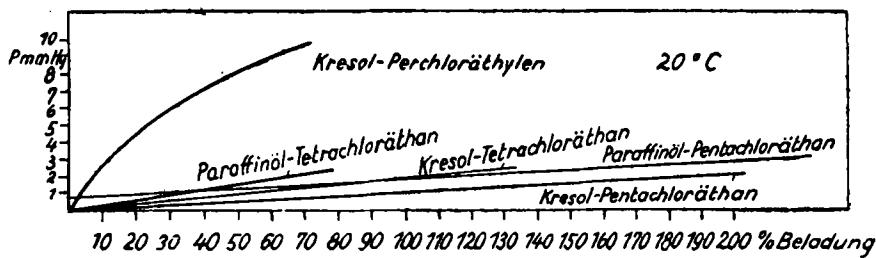


Abb. 3.

Werte.) Abb. 4 gibt die aus der Planckschen Gleichung erhaltenen Werte wieder.

Schließlich wurden noch die Mischungswärmen gemessen, und zwar nach einem von Berl und Andreeß angegebenen Verfahren¹⁾, welches es gestattet, Ergebnisse mit einem maximalen Meßfehler von etwa 1% zu erhalten.

Es folgen die nach dieser Methode erhaltenen Ergebnisse:

Absorptiv	Absorbens	cal/Mol.	cal/g
Äther	10 cm ³ H ₂ SO ₄ 66° Bé	+11520	+155,7
Äther	10 cm ³ H ₂ SO ₄ 64,1° Bé	+ 8320	+112,5
Äther	10 cm ³ H ₂ SO ₄ 62,4° Bé	+ 5840	+ 78,7
Äther	10 cm ³ Kresol	+ 2895	+ 39,1
Aceton	"	+ 2048	+ 35,3
Alkohol	"	+ 799	+ 17,3
Athylformiat	"	+ 752	+ 10,2
Athylacetat	"	+ 1581	+ 17,9
Hexan	"	- 553	- 6,4
Benzol	"	- 101	- 1,3
Chloroform	"	+ 127	+ 1,1
Tetrachlorkohlenstoff	"	- 332	- 2,2
Dichloräthylen	"	- 64	- 0,7
Trichloräthylen	"	- 32	- 0,2
Perchloräthylen	"	- 70	- 0,4
Tetrachloräthylen	"	+ 164	+ 1,0
Pentachloräthylen	"	+ 136	+ 0,7
Chloroform	10 cm ³ Paraffinöl	- 374	- 3,1
Tetrachloräthan	"	- 964	- 5,8
Pentachloräthan	"	- 376	- 1,9
Äther	10 cm ³ Anisol	+ 44	+ 0,6
Aceton	"	+ 83	+ 1,4
Alkohol	"	- 811	- 17,6
Benzol	"	- 40	- 0,5
Tetrachlorkohlenstoff	"	- 157	- 1,0

Um ein Bild über die Verhältnisse bei den einzelnen Lösungsvorgängen zu erhalten, wurden in der folgenden Tabelle sämtliche untersuchten binären Flüssigkeitsgemische, nach den verschiedenen Versuchsergebnissen gruppiert, zusammengestellt.

Im ersten Teil der Tabelle sind alle diejenigen Systeme enthalten, welche eine reine Lösung bilden oder nach den Versuchsergebnissen zu bilden scheinen. Den im zweiten Teil angeführten Gemischen ist gemeinsam, daß der Partialdruck der einen Komponente größer als der berechnete ist; dies läßt auf eine Spaltung von assoziierten Molekülen durch den Lösungsvorgang schließen. Bei den im dritten Teil der Tabelle untergebrachten Systemen ist der Partialdruck der einen Mischungskomponente kleiner als der theoretische; es liegt eine Absorption vor.

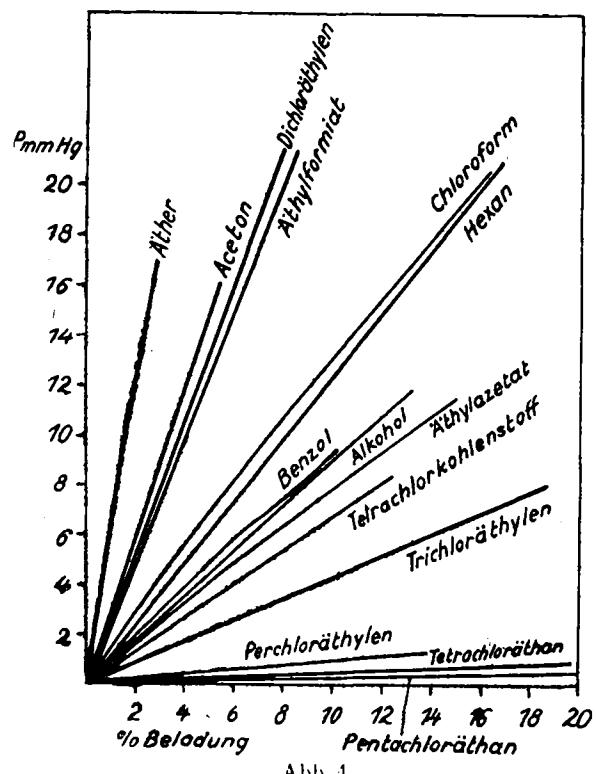


Abb. 4.

Gruppierung der Versuchsergebnisse (Abb. 2, 3 und 4) nach der Kurvenkrümmung	Vergleich der Versuchsergebnisse mit den berechneten (Abb. 8) nach dem Dampfdruck:	Gruppierung der Ergebnisse nach der Mischungswärme:
1. linear	Reine Lösung p = theoretisch	
Kresol-Hexan Kresol-Benzol Kresol-Chloroform Kresol-Tetrachlorkohlenstoff Kresol-Dichloräthylen Kresol-Trichloräthylen Kresol-Tetrachloräthan		
Anisol-Aceton Anisol-Benzol Anisol-Äther Paraffin-Chloroform Paraffin-Tetrachloräthan Paraffin-Pentachloräthan		Anisol-Äther
Spaltung assoziierter Moleküle 2. konkav	p > theoretisch	
Kresol-Perchloräthylen Anisol-Alkohol Anisol-Tetrachlorkohlenstoff	Kresol-Perchloräthylen Anisol-Alkohol Anisol-Tetrachlorkohlenstoff Kresol-Hexan Kresol-Benzol Kresol-Chloroform Kresol-Tetrachlorkohlenstoff Kresol-Dichloräthylen Kresol-Trichloräthylen Anisol-Aceton Anisol-Benzol	

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 122, 81 [1926].

Gruppierung der Versuchsergebnisse (Abb. 2, 3 und 4) nach der Kurvenkrümmung	Vergleich der Versuchsergebnisse mit den berechneten (Abb. 8) nach dem Dampfdruck	Gruppierung der Ergebnisse nach der Mischungswärme
Absorption		
3. konkav	p < theoretisch	positiv. Wärmetonung
Kresol-Äthylformiat	Kresol-Äthylformiat	Kresol-Äthylformiat
Kresol-Äthylacetat	Kresol-Äthylacetat	Kresol-Äthylacetat
Kresol-Alkohol	Kresol-Alkohol	Kresol-Alkohol
Kresol-Aceton	Kresol-Aceton	Kresol-Aceton
Kresol-Äther	Kresol-Äther	Kresol-Äther
H ₂ SO ₄ -Äther	H ₂ SO ₄ -Äther	H ₂ SO ₄ -Äther
	Kresol-Tetrachloräthan	Kresol-Tetrachloräthan
	Kresol-Pentachloräthan	Kresol-Pentachloräthan
		Kresol-Chloroform
		Anisol-Aceton
		Anisol-Äther

In der ersten Spalte sind nach diesem Gesichtspunkt die experimentell ermittelten Kurven der Abb. 1, 2 und 3 ohne Zuhilfenahme der Planck'schen Gleichung ausgewertet. Die Art der Lösung wurde aus der Krümmung der Kurve durch folgende Überlegung zu ermitteln versucht. Ist die Beladungs-Dampfdruck-Kurve eine Gerade, so folgt das System dem Henry'schen Gesetz; solche Flüssigkeitssysteme sind in dem ersten Teil der Tabelle aufgenommen. Wächst dagegen die Steigung der Kurve mit zunehmender Beladung, das heißt ist bei hoher Beladung die Druckzunahme relativ größer als bei niedriger Beladung, so muß angenommen werden, daß außer der durch den Lösungsvorgang bedingten Ursache für die Zunahme des Druckes eine weitere Ursache wirksam ist, die in einem zusätzlichen Freiwerden von Molekülen erblickt werden kann. Daher sind solche Flüssigkeitssysteme, deren Kurven konvex zur Beladungssachse verlaufen, im zweiten Teil der Tabelle aufgenommen. Umgekehrt läßt sich bei Kurven

mit abnehmender Steigung, also bei zur Abszissenachse konkaven Kurven, annehmen, daß weniger Moleküle die Druckzunahme verursachen, als dem Henry'schen Gesetz entspricht. Es muß also Absorption stattgefunden haben. Flüssigkeitssysteme, die hierdurch gekennzeichnet sind, fanden daher im dritten Teil der Tabelle ihren Platz.

Wesentlich anders sehen die Verhältnisse aus, wenn man die experimentell ermittelten Kurven, statt sie für sich auszuwerten, mit den berechneten Kurven (Abb. 4) vergleicht (Spalte 2), also zusieht, ob der Partialdruck der einen Komponente größer oder kleiner ist als der aus dem Planck'schen Gesetz errechnete. Nur das Gemisch von Anisol-Äther bleibt als reine Lösung in dem ersten Teil der Tabelle stehen; die beiden Systeme Kresol-Tetrachloräthan und Kresol-Pentachloräthan wandern in die dritte Abteilung der Tabelle, während sämtliche anderen Kurven dem zweiten Teil zugeordnet werden müssen.

Die Mischungswärme ist nur dazu geeignet, auszusagen, ob eine Absorption oder Lösung stattfindet. Darüber, ob die Art der Lösung dem Fall 1 oder 2 zugehört, vermag sie keine Aufklärung zu geben, da — wie bereits oben erwähnt — sowohl Lösung wie Depolymerisierung von einer Temperaturerniedrigung begleitet sind und lediglich die Absorption mit einer Temperaturerhöhung verbunden ist. Demzufolge sind auch in die dritte Spalte nur diejenigen Systeme eingetragen, welche eine positive Wärmetonung aufweisen und demnach mit Sicherheit eine Absorption bilden.

Die in den Flüssigkeiten obwaltenden Verhältnisse treten nicht immer so klar zutage; sie sind sehr oft komplizierter. Häufig besteht nämlich eine Überlagerung beider Vorgänge, des Zerfalls assoziierter Komplexe und der Bildung exothermer Verbindungen. Wahrscheinlich ist auch in der folgenden Tabelle die mangelnde Übereinstimmung der einzelnen Befunde auf solche Überlagerungen zurückzuführen, die die tatsächlichen Zustände verschleiern.

[A. 42.]

Übersicht über Chemie und Apparate des neuzeitlichen Feuerlöschwesens.

Von Prof. Dr. ERNST BIESALSKI, Berlin.
Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

(Eingeg. 17. April 1930.)

Innerhalb des Feuerlöschwesens und seiner Industrie ist unter dem Einfluß chemischer Forschungen in den letzten 10—20 Jahren ein ständig wachsender Zweig, das chemische Feuerlöschwesen, entstanden. Die anfangs überwiegenden empirischen Methoden wurden bald verlassen, und man hat sich auf die Ergebnisse der chemischen und physikalischen, leider noch nicht genügend auf die pharmakologisch-medizinischen Wissenschaft gestützt.

Dieser verhältnismäßig junge Aufstieg bedingt freilich, daß an eigentlicher Literatur nur Spärliches, an brauchbaren Sammelwerken kaum etwas vorhanden ist. Wenn der alte Gautsch hier erwähnt sei, so geschieht das weniger seines völlig veralteten Buches wegen — „Das chemische Feuerlöschwesen“, 1891 bzw. 1905 —, sondern weil er bemerkenswerterweise bereits in den 80er Jahren das Feuerlöschen mit ausschließlich chemischen Mitteln voraussagte¹⁾.

¹⁾ Einen dem Stand der Gegenwart entsprechenden Beitrag bringt der Artikel „Feuerlöschmittel“ des Verfassers im 1930 erscheinenden Band der neuen Enzyklopädie der technischen Chemie von Ullmann.

Trotz allen bleibt es verwunderlich, wenn selbst in chemischen Fachblättern ein so moderner und gerade für die chemische Praxis nicht unwichtiger Zweig der Chemie so selten zu Worte kommt.

Der immer mehr anwachsende Verbrauch an leicht entzündlichen Kraftstoffen, wie z. B. Benzin²⁾, Benzol und Ölen aller Art bedingt auch eine entsprechende Steigerung von Brandfällen, die in ähnlicher Häufung übrigens auch der elektrische Strom entstehen lassen kann. Sie alle sind gewöhnlich nicht durch Wasser zu bekämpfen, wohl aber durch chemische Feuerlöschmittel, die außerdem den Vorteil haben, daß sie eigentlichen Wasserschaden, der ja bekanntlich oft größer als der Brandschaden sein kann, nicht bewirken. Übrigens ist der Kreis dieser durch Wasser nicht löschen Objekte sehr viel größer, es seien nur z. B. noch Fette, Lacke, Firnis, Schwefelkohlenstoff, Carbid und Leichtmetalle erwähnt. So ist denn auch die organisierte Feuerwehr, die lange abseits stand, dazu über-

²⁾ Siehe u. a. auch Naphthal, Ztschr. angew. Chem. 43, 57 [1930]; Einfuhr von Benzin in Deutschland 1913 = 249 000 t, 1928 = 828 000 t.