

werde. Der Papiervorschub erfolgte ebenfalls im Abstand von 1 min.

Der Strom zwischen dem Wechselstromgenerator und der Meßanordnung konnte durch den Schalter T unterbrochen werden.

Für die Eichung der Skala wurde eine Standardlösung hergestellt, die in 1 l destilliertem Wasser 50,06 g Kaliumchlorid und 43,18 g Natriumchlorid gelöst enthielt. Das entsprach einem Gehalt von 50 000 mg Chlor im Liter. Die verwendeten Salze waren analysenreine, bei 120° getrocknete Präparate. Der Anteil an Natriumchlorid in der Standardlösung betrug 10% mehr, als dem Gewichtsverhältnis KCl zu NaCl wie 1 zu 1 entsprach, was in Übereinstimmung stand zu der mittleren Zusammensetzung der Betriebslauge. Durch entsprechendes Verdünnen der Standardlösung sind die übrigen Eichflüssigkeiten hergestellt worden.

Selbstverständlich ist die Zusammensetzung der Betriebslauge nicht ganz konstant. Dadurch können wegen des etwas verschiedenen Leitvermögens von Kaliumchlorid- und Natriumchloridlösungen den Ausschlägen am Galvanometer kleine Unsicherheiten anhaften, die nicht zu vermeiden sind. Bei der Eichung der Meßanordnung und der Skala mit den Standardlösungen wurde dem Ansatz H des Leitfähigkeitsgefäßes Wasserdampf aus einem in kräftigem Sieden erhaltenen Kolben zugeführt. Der entsprechende Ausschlag am Galvanometer wurde erst abgelesen, wenn sich im Innern des Leitfähigkeitsgefäßes eine konstante Temperatur eingestellt hatte.

Die Eichung wurde mit einer Skala vorgenommen, die in 160 Teile unterteilt war. Es wurden dabei folgende Resultate erhalten:

| | | | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|------|------|------|-----|-----|-----|----|
| Gehalt der Eichlösung an mg Chlor pro Liter | 50000 | 25000 | 10000 | 5000 | 2500 | 1000 | 500 | 250 | 100 | 50 |
| Skalenteile | 160 | 154 | 134 | 116 | 91 | 55 | 31 | 18 | 7,5 | 4 |

Trägt man diese Werte in ein Diagramm ein, so erhält man die in der Abb. 3 gezeichnete Kurve.

Die Kurve läßt erkennen, daß im Gebiet der verdünnten Lösungen einer kleinen Änderung der Salzkonzentration eine relativ große Ausschlagsänderung entspricht, während bei den konzentrierteren Lösungen

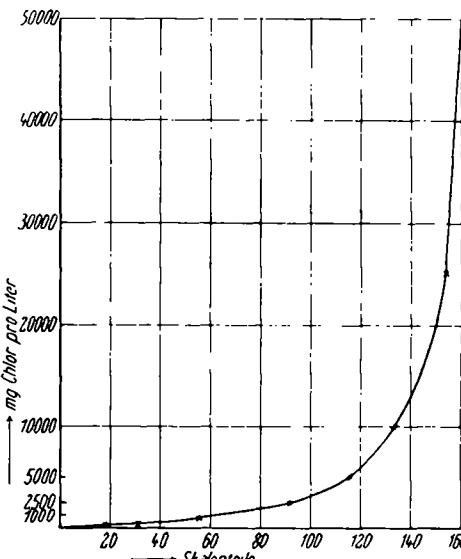


Abb. 3.

die Verhältnisse sich umkehren. Damit ist auch die oben gestellte Forderung erfüllt, die für den Bereich der niedrigen Konzentrationen eine große Empfindlichkeit der Meßanordnung verlangte.

Die im vorstehenden beschriebene Apparatur und Meßanordnung läßt sich nicht nur auf den hier speziell geschilderten Fall anwenden. Sie wird allgemein mit Erfolg in solchen technischen Betrieben verwendet werden können, die eine kontinuierliche und eventuell registrierende Prüfung des Elektrolytgehaltes irgend einer Lösung wünschen. Sie läßt sich auch unter bestimmten Bedingungen auf die Kontrolle von Elektrolytlösungen ausdehnen, die mehrere Salzkomponenten enthalten.

[A. 111.]

Über die Bestandteile von Erdöldestillaten. II.¹⁾

Anilinpunktbestimmung von leichtsiedenden Paraffin-Naphthen-Gemischen.

Von Prof. Dr. A. SCHAARSCHMIDT, Dr.-Ing. H. HOFMEIER und cand. ing. HANS LEIST,
Technisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule zu Berlin.

(Eingeg. 14. August 1930.)

In dem von dem einen von uns im vorigen Jahre in Breslau gehaltenen Vortrage¹⁾ wurde mitgeteilt, daß die im Handel befindlichen, aus Erdöldestillaten hergestellten Produkte, wie n-Hexan- n-Heptan, im wesentlichen Gemische von gesättigten aliphatischen und gesättigten alicyclischen Kohlenwasserstoffen sind. Die n-Pentanfraktion besteht im wesentlichen aus viel Isopentan und wenig n-Pentan.

Bei der Prüfung weiterer derartiger Destillate hat sich nun herausgestellt, daß in den meisten der betreffenden käuflichen Benzindestillate neben den n-Kohlenwasserstoffen und alicyclischen Produkten noch gesättigte Kohlenwasserstoffe mit verzweigten Ketten vorhanden sind, die die Trennung, ja selbst die Identifizierung der Individuen im

Gemisch sehr erschweren. Es hat sich als notwendig erwiesen, wenigstens eine Reihe der einfacher konstituierten Produkte synthetisch herzustellen und diese künstlichen Gemische mit den natürlichen zu vergleichen. Hierbei war die Bestimmung des Gehaltes an alicyclischen Bestandteilen besonders wichtig. Es wurde daher die Methode zur Bestimmung der Naphthene mit Hilfe des Anilinpunktes einer eingehenden Nachprüfung unterzogen.

Zur Bestimmung des Anilinpunktes, der niedrigsten Temperatur, bei der sich Kohlenwasserstoffe oder das Kohlenwassergemisch in allen Verhältnissen mit Anilin mischen lassen, erwärmt man in einem weiten Reagensglas im Wasserbad 10 cm³ frisch destilliertes Anilin mit einem gleichen Volumen des zu untersuchenden Kohlenwasserstoffs unter Rühren. Das Thermometer ist in $1/10^{\circ}$ geteilt. Da jedoch die beim Abkühlen eintretende Entmischung genauer zu bestimmen ist, dient die Mischungstemperatur gewöhnlich nur zur Kontrolle, während die Temperatur, bei der die Entmischung eintritt, als Anilinpunkt bestimmt wird.

¹⁾ S. erste Abhandlung: „Über die Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Erdöldestillaten“, vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Breslau, 1929. Referat vgl. diese Ztschr. 42, 610 [1929], ausführlicherer Abdruck in: Von den Kohlen und Mineralölen II, S. 104, Verlag Chemie.

Nach den Angaben der Literatur läßt sich aus dem Anilinpunkt eines Naphthen-Paraffin-Gemisches der Gehalt an Naphthenen in Vol.-% nach folgender Formel berechnen:

$$N = \frac{(70 - A_m) \cdot 100}{30} \quad (1)$$

A_m bedeutet in der Formel den Anilinpunkt des untersuchten Gemisches, N den Gehalt an Naphthenen in Vol.-%. Wie aus der Formel hervorgeht, müßten nun reine Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe oder Gemische derselben den Anilinpunkt 70° haben, da nur in diesem Falle der Wert des Bruches Null wird. Im anderen Grenzfall d. h. bei reinen Naphthenen bzw. Naphthengemischen, müßte der Anilinpunkt bei 40° liegen, da hierbei der Wert des Bruches 100 ist.

Schon bei unseren ersten Versuchen, die wir mit n-Heptan und Cyclohexan durchführten, und über die der eine von uns bereits auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau 1929 berichtet hat¹⁾, stießen wir auf Schwierigkeiten. Während nämlich der Anilinpunkt des n-Heptan mit zufriedenstellender Genauigkeit bei 70° liegt, liegt der des Cyclohexans etwa bei 30°. Nach Formel (1) ergibt sich also für reines Cyclohexan ein Gehalt von 133,3% Naphthen. Wir konnten jedoch zeigen, daß der Anilinpunkt auch zur Bestimmung des Naphthengehaltes von n-Heptan-Cyclohexan-Gemischen brauchbar ist, wenn man in Formel (1) an Stelle der 30 im Nenner den Wert 40 einsetzt. Diese Zahl ergibt sich als Differenz der Anilinpunkte der beiden Komponenten.

Um nun festzustellen, ob sich diese Methode der Naphthenbestimmung auch auf andere Gemische, insbesondere auch auf solche mit mehr als zwei Komponenten, bei geeigneter Abänderung der Formel (1) übertragen läßt, stellten wir zunächst vier Kohlenwasserstoffe von großer Reinheit her, und zwar n-Hexan und n-Heptan einerseits, und Cyclohexan und Methylcyclohexan andererseits.

Das n-Hexan wurde nach Wurtz aus Propylbromid dargestellt. Das reine n-Heptan wurde aus Önanthol über das Hydrazon erhalten²⁾. Die käuflichen Naphthene wurden mit Trioxymethylen und Schwefelsäure gereinigt. Die als Kriterium für die Reinheit bestimmten physikalischen Konstanten der Kohlenwasserstoffe sind:

| Kohlenwasserstoff | Kp 760 | D ₄ ²⁰ | n _D ¹⁵ |
|----------------------------|--------------|------------------------------|------------------------------|
| n-Hexan | 68,8—69,3° | 0,6695 | 1,3786 |
| n-Heptan | 98,0—98,2° | 0,6829 | 1,3901 |
| Cyclohexan | 80,8—80,9° | 0,7785 | 1,4295 |
| Methylcyclohexan | 100,4—101,0° | 0,7686 | 1,4258 |

Zunächst wurden die Anilinpunkte der reinen Kohlenwasserstoffe bestimmt:

n-Hexan 67,3° Cyclohexan 30,2°
n-Heptan 69,7° Methylcyclohexan 40,0°

Diese Temperaturangaben stellen korrigierte Werte dar. Im folgenden sind jedoch die nicht korrigierten Werte zugrunde gelegt, da der Einfluß der Korrektur auf die endgültigen Resultate nur ein geringer ist.

Es wurde zunächst eine Reihe binärer Gemische untersucht; die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. In Spalte 2 ist jeweils der Naphthengehalt der Gemische in Vol.-% angegeben. Spalte 3 enthält den gefundenen Anilinpunkt. Spalte 4 enthält die daraus berechnete Zusammensetzung des Ge-

²⁾ Eine Veröffentlichung der von A. Schaarschmidt und M. Veidt ausgearbeiteten Methode wird demnächst erscheinen.

misches. Die Zahlen der Spalte 5 stellen die Differenz zwischen dem gefundenen und dem vorhandenen Naphthengehalt dar.

Für die Berechnung des Naphthengehaltes wurde die verallgemeinerte Formel:

$$N = \frac{(A - A_m) \cdot 100}{A - a} \quad (2)$$

zugrunde gelegt. Es bedeuten hierbei: N Naphthengehalt in Vol.-%; A Anilinpunkte der beiden Komponenten, wobei ($A > a$); A_m der Anilinpunkt des Gemisches ist.

Über die Auswertung der vorliegenden Resultate bei natürlichen Gemischen werden wir demnächst berichten.

1. Cyclohexan — n-Hexan.

| Lfd. Nr. | Gemisch enthält Cyclohexan Vol.-% | Anilinpunkt ° | Berechneter Naphthengehalt Vol.-% | Differenz % |
|----------|-----------------------------------|---------------|-----------------------------------|-------------|
| 1 | 87,5 | 33,2 | 91,6 | + 4,1 |
| 2 | 75,0 | 36,9 | 81,7 | + 6,7 |
| 3 | 50,0 | 46,5 | 52,7 | + 2,7 |
| 4 | 25,0 | 56,4 | 28,4 | + 3,4 |
| 5 | 12,5 | 61,7 | 13,9 | + 1,4 |

2. Cyclohexan — n-Heptan.

| Lfd. Nr. | Gemisch enthält Cyclohexan Vol.-% | Anilinpunkt ° | Berechneter Naphthengehalt Vol.-% | Differenz % |
|----------|-----------------------------------|---------------|-----------------------------------|-------------|
| 1 | 87,5 | 34,6 | 88,7 | + 1,2 |
| 2 | 75,0 | 39,2 | 77,0 | + 2,0 |
| 3 | 50,0 | 49,5 | 50,5 | + 0,5 |
| 4 | 25,0 | 59,6 | 24,6 | - 0,4 |
| 5 | 12,5 | 64,6 | 11,8 | - 0,7 |

3. Methylcyclohexan — n-Hexan.

| Lfd. Nr. | Gemisch enthält Methylcyclohexan Vol.-% | Anilinpunkt ° | Berechneter Naphthengehalt Vol.-% | Differenz % |
|----------|---|---------------|-----------------------------------|-------------|
| 1 | 87,5 | 42,7 | 89,9 | + 2,4 |
| 2 | 75,0 | 45,5 | 79,5 | + 4,5 |
| 3 | 50,0 | 52,5 | 53,3 | + 3,3 |
| 4 | 25,0 | 59,1 | 28,7 | + 3,7 |
| 5 | 12,5 | 62,8 | 14,9 | + 2,4 |

4. Methylcyclohexan — n-Heptan.

| Lfd. Nr. | Gemisch enthält Methylcyclohexan Vol.-% | Anilinpunkt ° | Berechneter Naphthengehalt Vol.-% | Differenz % |
|----------|---|---------------|-----------------------------------|-------------|
| 1 | 87,5 | 43,8 | 87,0 | - 0,5 |
| 2 | 75,0 | 47,1 | 75,7 | + 0,7 |
| 3 | 50,0 | 54,7 | 49,7 | - 0,3 |
| 4 | 25,0 | 62,2 | 24,0 | - 1,0 |
| 5 | 12,5 | 65,8 | 11,6 | - 0,9 |

5. n-Hexan — n-Heptan.

| Lfd. Nr. | Gemisch enthält Vol.-% | Anilinpunkt ° | Berechnete Zusammensetzung Vol.-% | | Differenz % | |
|----------|------------------------|---------------|-----------------------------------|----------|-------------|-------|
| | | | n-Hexan | n-Heptan | | |
| 1 | 50 | 50 | 68,1 | 46 | 54 | - 4,0 |

6. Cyclohexan — Methylcyclohexan.

| Lfd. Nr. | Gemisch enthält Vol.-% | Anilinpunkt ° | Berechnete Zusammensetzung Vol.-% | | Differenz % | |
|----------|------------------------|---------------|-----------------------------------|------------------|-------------|-------|
| | | | Cyclohexan | Methylcyclohexan | | |
| 1 | 50 | 50 | 34,7 | 54 | 46 | + 4,0 |

Wie aus den Tabellen 1—4 hervorgeht, hat der Siedepunkt der untersuchten Kohlenwasserstoffe einen großen Einfluß auf die Zuverlässigkeit der Anilinpunktmethode. Die besten Werte ergeben die Methylcyclohexan-n-Heptan-Gemische der Tabelle 4 mit einer maximalen Abweichung von $-1,0\%$ Methylcyclohexan bei Gemisch 4. An zweiter Stelle stehen die Cyclohexan-n-Heptan-Gemische der Tabelle 2 mit einer maximalen Abweichung von $+2\%$ Cyclohexan bei Gemisch 2. Es folgen die Methylcyclohexan-n-Hexan-Gemische der Tabelle 3, und die Cyclohexan-n-Hexan-Gemische der Tabelle 1. Bei diesen letzteren wurde bei Gemisch 2 ein Zuviel an Cyclohexan von $6,7\%$ gefunden. Mit fallendem Siedepunkt der Komponenten nimmt also die Zuverlässigkeit der Methode ab.

Dasselbe geht auch aus den Tabellen 1 und 3 hervor, da bei den untersuchten Naphthen-n-Hexan-Gemischen stets zuviel Naphthen, d. h. zu wenig von dem leichtflüchtigen n-Hexan wiedergefunden wurde. Wie weit sich die Fehlerquelle durch Bestimmung des Anilinpunkts im Einschmelzrohr beseitigen läßt, ist Gegenstand von Untersuchungen, die noch im Gange sind. Die Gemische der Tabellen 5 und 6 wurden nur der Vollständigkeit halber untersucht. Infolge der geringen Differenz der Anilinpunkte der Komponenten und der damit verbundenen Ungenauigkeit dürfte für derartige Mischungen die Anilinpunktmethode im allgemeinen nicht in Frage kommen.

Weiterhin wurde eine Reihe von ternären Gemischen untersucht. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

7. Methylcyclohexan — Cyclohexan — n-Heptan.

| Lfd. Nr. | Gemisch enthält Vol.-% | | | Ani- lin- punkt ° | Berechneter Naphthen- gehalt Vol.-% | Diffe- renz % |
|-------------|---------------------------|-----------------|----------|----------------------------|--|---------------------|
| | Methylcy- clohexan | Cyclo- hexan | n-Heptan | | | |
| 1 | 33,3 | 33,3 | 33,3 | 46,1 | 66,9 | + 0,23 |
| 2 | 25,0 | 25,0 | 50,0 | 52,5 | 48,4 | - 1,6 |

8. Methylcyclohexan — Cyclohexan — n-Hexan.

| Lfd. Nr. | Gemisch enthält Vol.-% | | | Ani- lin- punkt ° | Berechneter Naphthen- gehalt Vol.-% | Diffe- renz % |
|-------------|---------------------------|-----------------|---------|----------------------------|--|---------------------|
| | Methylcy- clohexan | Cyclo- hexan | n-Hexan | | | |
| 1 | 33,3 | 33,3 | 33,3 | 43,9 | 71,4 | + 4,7 |
| 2 | 25,0 | 25,0 | 50,0 | 49,3 | 54,5 | + 4,5 |

9. Cyclohexan — n-Hexan — n-Heptan.

| Lfd. Nr. | Gemisch enthält Vol.-% | | | Ani- lin- punkt ° | Berechneter Naphthen- gehalt Vol.-% | Diffe- renz % |
|-------------|---------------------------|---------|----------|----------------------------|--|---------------------|
| | Cyclo- hexan | n-Hexan | n-Heptan | | | |
| 1 | 33,3 | 33,3 | 33,3 | 54,4 | 36,2 | + 2,9 |

Zum Kapitel „Papierene Sintflut“.

Die Reklameseuche.

Von Dr. med. W. Pinoff, Berlin.

Die Reklame von chemischen Firmen und Herstellern von Markenartikeln bei den Ärzten hat in den letzten Jahren einen so maßlosen Umfang angenommen, daß es an der Zeit sein dürfte, auf die Sinn- und Zwecklosigkeit dieses Verfahrens hinzuweisen. Um mit meinem Urteil nicht in der Luft zu schweben, und um dem Vorwurf der Übertreibung von vornherein zu entgehen, habe ich im August 1929 als Stichmonat eine Aufstellung über die Zusendungen pharmazeutischer Reklame gemacht. Diese ergibt folgende Resultate: Es gingen ein: 92 Sendungen von 65 verschiedenen Firmen.

10. Methylcyclohexan — n-Hexan — n-Heptan.

| Lfd. Nr. | Gemisch enthält Vol.-% | | | Ani- lin- punkt ° | Berechneter Naphthen- gehalt Vol.-% | Diffe- renz % |
|-------------|---------------------------|---------|----------|----------------------------|--|---------------------|
| | Methylcy- clohexan | n-Hexan | n-Heptan | | | |
| 1 | 33,3 | 33,3 | 33,3 | 58,3 | 34,9 | + 1,6 |

Die Berechnung geschah hierbei ebenfalls nach Formel (2). Es wurden jeweils die vorhandenen Naphthenes oder Paraffine zusammengefaßt, und der für ihre Mischung ermittelte Anilinpunkt (vgl. Tab. 5 und 6) wurde als A bzw. a in die Formel (2) eingesetzt. Als zweiter bekannter Anilinpunkt diente dann der der dritten Komponente.

Die Untersuchung eines quaternären Gemisches ergab:

11. Methylcyclohexan — Cyclohexan — n-Hexan — n-Heptan.

| Lfd. Nr. | Gemisch enthält Vol.-% | | | Ani- lin- punkt ° | Berechneter Naphthen- gehalt Vol.-% | Diffe- renz % |
|-------------|---------------------------|-----------------|-------------|----------------------------|--|---------------------|
| | Methylcy- clohexan | Cyclo- hexan | n- Hexan | n- Heptan | | |
| 1 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 50,6 | + 2,3 |

Wie aus den Zahlen hervorgeht, läßt sich auch für ternäre und quaternäre Gemische die Anilinpunktmethode noch mit einigermaßen brauchbarer Genauigkeit anwenden. Es macht sich jedoch auch hier der Einfluß des niedrigen Siedepunkts des n-Hexans deutlich bemerkbar.

Zusammenfassung.

1. An binären Gemischen der Kohlenwasserstoffe Methylcyclohexan, Cyclohexan, n-Hexan und n-Heptan wurde festgestellt, daß die Anilinpunktmethode zur Bestimmung des Naphthengehaltes in derartigen Gemischen brauchbar ist, sofern man für die Berechnung die oben angegebene allgemeine Formel (2) verwendet.

2. Die Genauigkeit der Bestimmung ist etwa $\pm 1\%$, bezogen auf das Gemisch; sie nimmt jedoch mit sinkendem Siedepunkt der Komponenten stark ab.

3. Die Methode ist auch für die Bestimmung des Naphthengehaltes in ternären und quaternären Gemischen der oben genannten Kohlenwasserstoffe brauchbar. In diesem Falle müssen der Berechnung die Anilinpunkte der in der Mischung vorhandenen Naphthen- und Paraffingemische zugrundegelegt werden.

4. Die Anilinpunktmethode ist daher gut brauchbar, um Veränderungen in der quantitativen Zusammensetzung an sich bekannter Gemische festzustellen. Bei völlig unbekannten Gemischen kann die Methode nur rohe Annäherungswerte ergeben, was speziell auf die sehr verschiedenen Anilinpunkte der Naphthen zurückzuführen ist.

[A. 116.]

Zehn Firmen haben mehr als eine Sendung im Berichtsmonat geschickt, davon einzelne Firmen bis zu sechs Sendungen — alle fünf Tage eine Zuschickung. Unter diesen Sendungen waren neben den üblichen kurzen Prospekten sechs Broschüren von je 25 bis 30 Seiten Inhalt und sieben Separatabzüge von wissenschaftlichen Arbeiten. Die Zahl der Mittel, denen diese Werbung galt, betrug etwa 207. Als Kuriosum möchte ich eine Firma erwähnen, die eine Broschüre geschickt hat von 25 Seiten Umfang; darin werden elf Mittel genannt und 130 (!) Indikationen.

Eigentlich sprechen diese Zahlen für sich, und es brauchte kaum ein Wort hinzugefügt zu werden. Kann eine Firma im Ernst glauben, daß irgendein Arzt — von den vielbeschäftigten gar nicht zu reden — Zeit und Lust findet, allein diesen ge-