

Die bisher erschienenen Bestimmungen für die öffentlich bestellten Wirtschaftsprüfer bedürfen für die Übergangszeit der Milderung und darüber hinaus der weiteren Ausgestaltung, bei der sich die Abstellung auf einzelne technische Berufe als nötig erweisen wird. Zudem kann die Frage „Wirtschaftsprüfer als selbständiger Beruf“ erst dann als gelöst betrachtet werden, wenn die wirtschaftlichen Voraussetzungen für diesen Berufsstand hinsichtlich der Heranbildung von Wirtschaftsprüfern, z. B. durch Ausbau der betriebswirtschaftlichen Abteilung der Technischen Hochschulen, der Handelshochschulen oder anderer Stellen geklärt sind. Ebenso, wenn die Frage, ob handwerkliche,

kleingewerbliche Betriebe, die Land- und Forstwirtschaft einbezogen werden sollen, und die Frage der Gebührenordnung, die noch aussteht, erledigt worden ist.

Es war vorauszusehen, daß die in Aussicht genommenen Zulassungsbedingungen für Wirtschaftsprüfer, die inzwischen erschienen sind, nur einer beschränkten Anzahl von Chemikern Raum zur Betätigung³⁾ geben würden. Notwendig war es aber, Stellung seitens des Vereins zu dieser Frage zu nehmen, um erneut die Gleichberechtigung der Techniker, im vorliegenden Falle der Chemiker, mit den anderen an diesen Fragen interessierten Berufen zu betonen und sicherzustellen.

³⁾ Ztschr. angew. Chem. 44, 567 [1931]. [A. 148.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Über die Methodik der Kondensationsgasanalyse und deren Erweiterung durch Adsorption an Kieselsäuregel bei tiefen Temperaturen.

Von Dr.-Ing. G. KUHN,

Leiter des Physikalischen und Chemischen Laboratoriums
der Oberschlesischen Hauptstelle für das Grubenrettungswesen und Versuchsstrecke, Beuthen O.-S.

(Eingeg. 4. Mai 1931.)

Man kann die Kondensationsgasanalyse als die physikalische Erweiterung der technischen Gasanalyse bezeichnen, ebenso wie man von einer chemischen Erweiterung sprechen kann, wenn man die zahlreichen quantitativen Bestimmungen von Gasen ins Auge faßt, die außerhalb des Gebietes der eigentlichen Gasanalyse liegen. Vorliegende Betrachtungen sollen im wesentlichen die Gase umfassen, die im Steinkohlenbergbau und bei der Kohleveredelung auftreten können. Wenn man die Dampfdrucke verschiedener Gase bei tiefen Temperaturen verfolgt, so läßt sich das Bild des Verlaufes aller Tensionskurven wesentlich vereinfachen, indem man alle Gase für verschiedene Temperaturen in drei Gruppen teilt, nämlich Gase mit einem Dampfdruck über 760 mm Hg (Gas), Gase mit einem Dampfdruck von 0,1–760 mm Hg (Kondensat + Gas) und schließlich Gase mit einem Dampfdruck unterhalb 0,1 mm Hg (fast ausschließlich Kondensat).

kaum der Fall sein dürfte, kann man also für unsere Betrachtung O₂ zu den Gasen der ersten Gruppe rechnen. Beim Methan ist die Kondensatbildung bereits bei einer Konzentration von 4% an aufwärts möglich, allerdings nur unter den ungünstigsten Bedingungen, nämlich einer Temperatur von T = 83,2° und einem Drucke von 760 mm. Alle übrigen Gase gehören der dritten Gruppe an, d. h. sie bilden ein Kondensat mit einem Dampfdruck unterhalb von 0,1 mm. Mit einer Vakuumpumpe, deren Wirkungsgrad 0,1 mm beträgt, können also die benannten fünf Gase (H₂, N₂, CO, O₂ und CH₄) quantitativ von den Gasen der dritten Gruppe abgetrennt werden. Bei der Temperatur T = 123,2° haben von den übriggebliebenen Gasen, die ich als Kondensate bezeichnen möchte, das Athylen und das Äthan einen merklichen Dampfdruck, so daß sie durch die Vakuumpumpe quantitativ entfernt werden können, während Acetylen, Propylen und Propan größtenteils im Kondensat zurückbleiben dürften. Bei T = 153,2° können Acetylen, Propylen, Propan und CO₂ abgetrennt werden, während Butan und iso-Butan nur in geringen Mengen verdampfen. Bei T = 248,2° lassen sich schließlich die restlichen Kohlenwasserstoffe Butan, iso-Butan, Benzol usw. isolieren.

Man erhält also folgendes Gruppenbild:

Von dem zu untersuchenden Gasgemisch sind isolierbar bei

T = 83,2°	T = 123,2°	T = 153,2°	T = 248,2°
H ₂	+	+	+
N ₂	+	+	+
CO	+	+	+
(762 mm)			
O ₂	348 mm	760 mm	+
CH ₄	30 mm	86,7 mm	+
C ₂ H ₄	—	—	14,9 mm
C ₂ H ₆	—	—	4 mm
C ₃ H ₂	—	—	0,5 mm
C ₃ H ₆	—	—	0,8 mm
C ₃ H ₈	—	—	0,2 mm
CO ₂	—	—	—
iso-C ₄ H ₁₀	—	—	0,5 mm
C ₄ H ₁₀	—	—	0,25 mm
C ₅ H ₁₂	—	—	—
C ₆ H ₆	—	—	—
H ₂ O	—	—	—

So einfach diese Aufteilung eines Gasgemisches auf den ersten Blick erscheint, hat sie jedoch in der Praxis erhebliche experimentelle Schwierigkeiten bereitet, vor allem deshalb, weil es für alle Gase einen Temperaturbereich gibt, in welchem sie nach obiger Einteilung der zweiten Gruppe angehören, d. h. ein zweiphasiges System¹⁾ von Kondensat und Gas bilden. Diese Temperaturbereiche überlagern sich bei den verschiedenen Gasen teilweise, und zwar um so mehr, je flacher die Dampfdruckkurven verlaufen, was insbesondere bei den höheren und ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Fall ist. Die Temperaturen für die Aufteilung des Kon-

¹⁾ Dabei ist es gleichgültig, ob das Kondensat flüssig oder fest oder beides ist.

D a m p f d r u c k e b e i T =					
83,2°	90,13°	123,2°	153,2°	248,2°	
H ₂	+	+	+	+	+
N ₂	+	+	+	+	+
CO	+	+	+	+	+
(762 mm)					
O ₂	348 mm	760 mm	+	+	+
CH ₄	30 mm	86,7 mm	+	+	+
C ₂ H ₄	—	—	14,9 mm	260,5 mm	+
C ₂ H ₆	—	—	4 mm	103 mm	+
C ₃ H ₂	—	—	0,5 mm	30 mm	+
C ₃ H ₆	—	—	0,8 mm	9 mm	+
C ₃ H ₈	—	—	0,2 mm	8,5 mm	+
CO ₂	—	—	—	11 mm	+
iso-C ₄ H ₁₀	—	—	—	0,5 mm	650 mm
C ₄ H ₁₀	—	—	—	0,25 mm	285 mm
C ₅ H ₁₂	—	—	—	—	53 mm
C ₆ H ₆	—	—	—	—	2,3 mm
H ₂ O	—	—	—	—	0,5 mm

+= größer als 760 mm Hg -= kleiner als 0,1 mm Hg

Bei der Temperatur der flüssigen Luft gehören also H₂, N₂ und CO der ersten Gruppe an, eine Kondensatbildung ist bei diesen (bei Drucken ≥ 1 at) unmöglich, der zweiten Gruppe gehören O₂ und CH₄ an, deren Dampfdrücke für O₂ zwischen 348 mm und 760 mm und für CH₄ zwischen 30 mm und 86,7 mm je nach der Temperatur der flüssigen Luft schwanken können. Eine Kondensatbildung ist beim Sauerstoff nur möglich, wenn die Konzentration des Sauerstoffes im Gasgemisch höher als 45,8% ist. Da dies in praxi bei den zu untersuchenden Gasgemischen

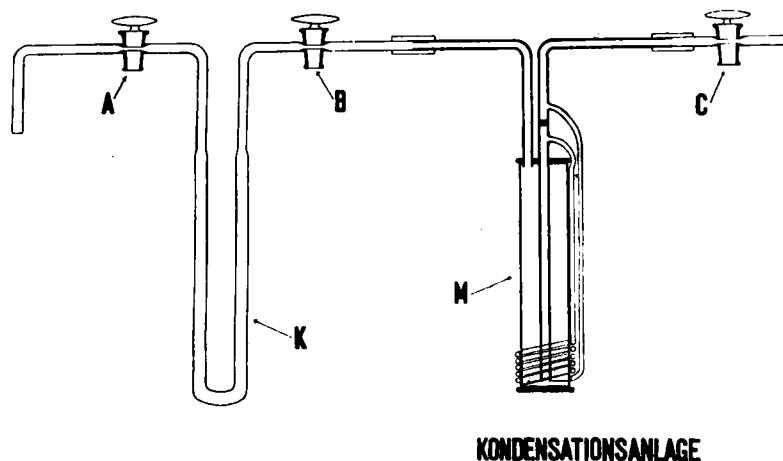


Abb. 1.

densates müssen also so gewählt werden, daß sich möglichst wenig Gase in diesem unerwünschten Temperaturbereich befinden. Allerdings muß man dann in Kauf nehmen, daß die Drucke des verdampfenden Kondensates klein sind und die Vakuumpumpe evtl. sehr lange Zeit braucht, ehe die Trennung quantitativ erfolgt ist. Jedoch ist dies eine rein experimentelle Schwierigkeit, die sich überwinden läßt und meines Erachtens keinesfalls dazu verleiten darf, bei der Festsetzung der Fraktionstemperaturen Konzessionen zu machen. Alle neueren Arbeitsmethoden auf dem Gebiete der Kondensationsanalyse haben das eine am Anfang gemeinsam, nämlich das Versuchsgas zunächst auf die Temperatur der flüssigen

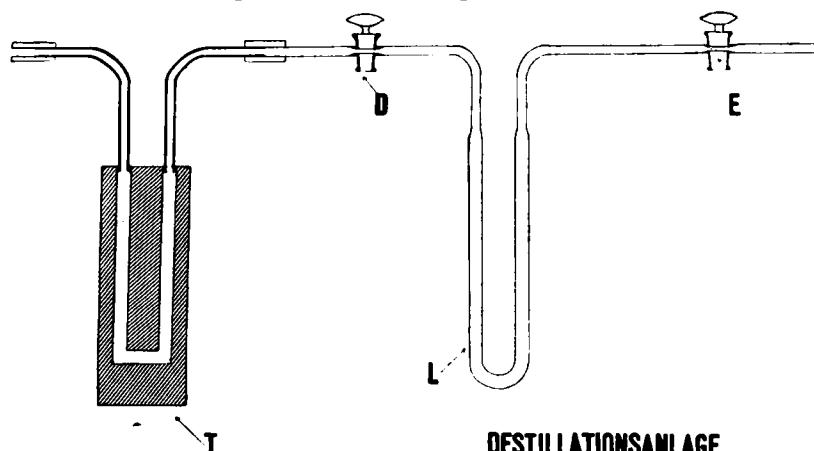


Abb. 2.

Luft zu bringen und die „nichtkondensierbaren Gase“ durch die Vakuumpumpe abzutrennen. Für die Behandlung des Kondensates ergaben sich dann zwei Möglichkeiten, entweder das Kondensat stufenweise zu erwärmen und bei bestimmten Temperaturen das auftretende Gas abzupumpen — diese Methode entspricht der fraktionierten Destillation — oder das Kondensat langsam durch Erwärmen zu verdampfen und das Gas durch eine Reihe verschieden tief gekühlter Vorlagen zu leiten, so daß eine fraktionierte Kondensation²⁾ eintritt.

2) Über die Entwicklung der Kondensationsgasanalyse vgl. Erdmann u. Stoltzberg: Ber. Dtsch. chem. Ges. 1910, 1702, 1708. Lebeau u. Damiens: Ann. Chim. (a), 8, 221 [1917]; Bull. Soc. Chim. France. Wollers: Stahl u. Eisen 42, 1449 [1922]. Tropsch u. Dittrich: Brennstoff-Chem. 6, 169—184 [1925].

Vorliegende Apparatur ist nach dem Prinzip der fraktionierten Destillation gebaut. Sie setzt sich aus folgenden Teilen zusammen:

1. der Kondensationsanlage (Abb. 1),

Diese besteht aus einem mit zwei Glashähnen (A und B) verschließbaren U-Rohr (K), an das sich ein zylinderförmiges Messinggefäß (M) von 4,4 cm äußerem Durchmesser und 20,5 cm Höhe anschließt. In dasselbe führen zwei eingelötete Neusilberrohre, von denen das mittlere bis fast auf den Boden des Gefäßes reicht, während das andere unmittelbar mit dem oberen Deckel abschließt. In das mittlere Neusilberrohr sind in etwa 2 cm Entfernung die Enden eines Kupferrohres eingelötet, das viermal um das Messinggefäß gewickelt ist. Zwischen beiden Kupferrohreinlötungen befindet sich im Neusilberrohr ein eingelöteter kleiner Messingzylinder, der den Gasen den unmittelbaren Durchgang durch das Neusilberrohr

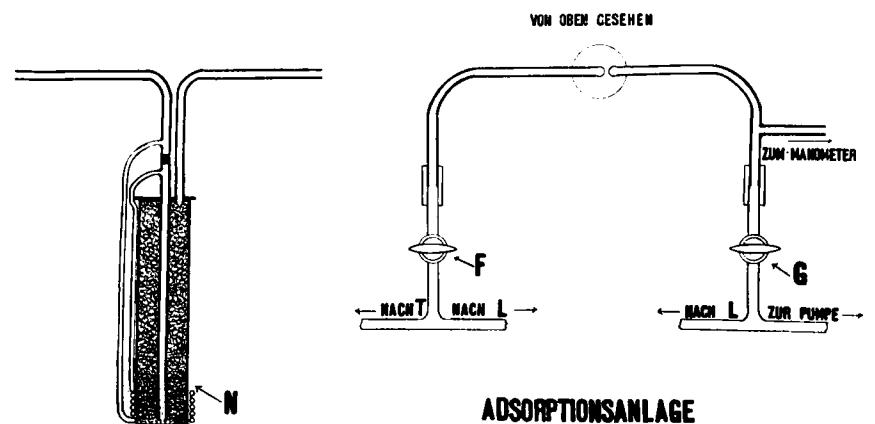


Abb. 3.

versperrt. Das Messinggefäß ist schließlich durch ein mit Druckschlauch befestigtes Glasrohr mit Glashahn (C) verschließbar.

2. der Destillationsanlage (Abb. 2), die sich unmittelbar an die Kondensationsanlage anschließt. Sie besteht aus den Thermostaten (T), einem etwa 20 kg schweren trifilar aufgehängten Kupferzylinder von 8 cm Durchmesser und 22 cm Höhe. Durch den Kupferzylinder geht eine zweimal rechtwinklig gebogene Bohrung von 12 mm Weite, die an der oberen Grundfläche austritt und in zwei eingelöteten Neusilberrohren endigt. An dem Kupferblock ist außen, ungefähr in der Mitte, die eine Lötstelle eines zweischenkligen Eisen-Konstantan-Thermoelementes angelötet, während

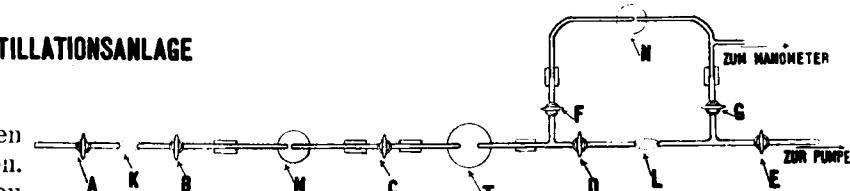


Abb. 4.

die andere Lötstelle in ein mit Eis gefülltes Dewargefäß taucht. Auf den Thermostaten folgt schließlich ein U-Rohr (L), das ebenso wie K gebaut ist (Glashahn D und E).

3. der Adsorptionsanlage (Abb. 3).

Parallel geschaltet zum U-Rohr L befindet sich ein Messinggefäß (N), das die gleichen Dimensionen und Bauart hat wie Messinggefäß M. Lediglich die Kupferrohrspirale ist hier nicht hinter-, sondern vorgeschaltet, so daß das Gas erst durch das Kupferrohr geht, ehe es in das Messinggefäß gelangt. Das Messinggefäß ist mit gekörntem Kieselsäuregel gefüllt.

4. Die Vakuumtransportpumpe ist schließlich an das U-Rohr L angeschlossen. Es handelt sich um eine nach dem Prinzip der Töplerpumpe gebaute Pumpe. Die Zusammenstellung der Gesamtapparatur ist durch beifolgende Skizze (Abb. 4) veranschaulicht.

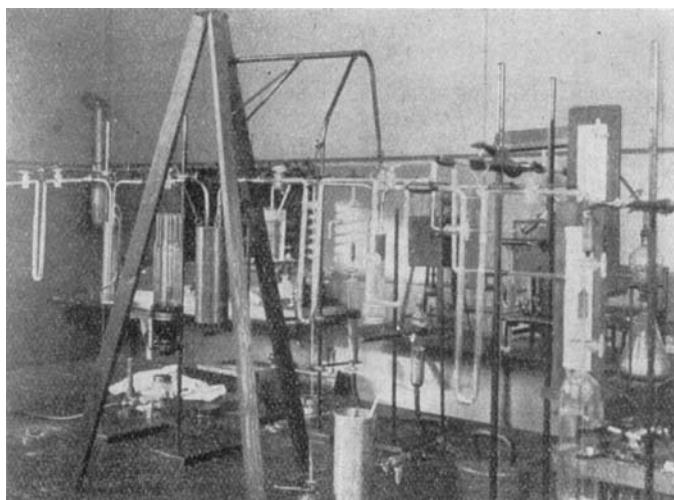


Abb. 4 a.

Den eigentlichen Versuchen ging eine Reihe von Eichungsmessungen und Vorversuchen voraus, über die hier kurz berichtet werden soll.

Eichung von Thermoelementen im Temperaturbereich von 0° C bis -180° C.

Zur Messung von tiefen Temperaturen (bis -200°) sind von den bekannten Thermoelementen besonders die Kombinationen der Legierung Konstantan mit Silber, Kupfer oder Eisen geeignet.

Die Thermokräfte $E_{\text{t}}^{\text{t}} = -180^{\circ}$ betragen für Konstantan-Silber und Konstantan-Kupfer etwa 5 mV, für Eisen-Konstantan etwa 7 mV. Die Eichungsmessungen erstreckten sich auf Konstantan-Eisen und Konstantan-Kupfer, von denen ersteres zu Temperaturmessungen bei der Kondensationsgasanalyse benutzt wurde. Die hierzu benötigten chemisch reinen und homogenisierten Drähte lieferte die Fa. W. C. Heraeus, Hanau. Ferner wurde von der gewöhnlichen Herstellung der Lötstellen insofern abgewichen, als die Thermoelementdrähte nicht miteinander verschweißt, sondern mit reinem Zinn zusammengelötet wurden. Es hat dies den Vorteil, daß die Lötstelle des Thermoelementes durch Anlöten an den zu messenden Kupferblock den besten thermischen Kontakt erhält. Für die Eichungsmessungen wurden deshalb teils aus diesem Grunde, teils um die thermisch wirksame Oberfläche der Lötstelle zu vergrößern, an beide Lötstellen quadratische Kupferbleche von etwa 3 cm Kantenlänge angelötet. Dadurch waren die Bedingungen bei der Eichungsmessung dieselben, wie bei den Hauptversuchen.

Die Apparatur zur Eichung (Abb. 5)

bestand aus einem nach unten sich verjüngenden in eine kleine Öffnung endigenden Glaszyylinder (a). Die eine Lötstelle (b) des zu eichenden Thermoelementes war in Eis eingebettet in a, während durch die mit einem Korkstopfen verschlossene Öffnung ein möglichst kurzer Konstantandraht zu der zweiten Lötstelle (c) führte. Die Lötstelle c tauchte in ein an dem Glaszyylinder befestigtes kleines Messinggefäß (d), das mit der Eichflüssigkeit gefüllt war und das durch eine mit flüssiger Luft gefüllte Dewarschale (e) gekühlt wurde. Die Messung der Thermokraft erfolgte durch ein geeichtes Präzisionsmillivoltmeter von Siemens & Halske. Als Temperaturbäder für die

Lötstelle c diente flüssige Luft (Temperatur durch Sauerstoffdampfdruckthermometer bestimmt), schmelzender Tetrachlormethan.

APPARATUR ZUR EICHUNG VON THERMOELEMENTEN BEI TIEFEN TEMPERATUREN

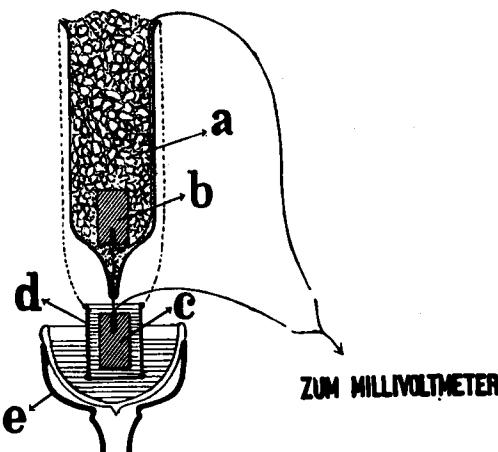


Abb. 5.

kohlenstoff (Schmp. -23,8°), Chloroform (Schmp. -63,7°), Aceton (Schmp. -94,3°) und Schwefelkohlenstoff (Schmp. -112°).

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

t	Eisenkonstantan		Kupferkonstantan	
	t	$E_{\text{t}}^{\text{t}} \text{ mV}$	t	$E_{\text{t}}^{\text{t}} \text{ mV}$
- 23,8°		1,1		0,73
- 63,7°		3,0		1,98
- 94,3°		4,38		2,79
- 112°		5,06		3,21
- 183,5°	7,68		- 183,7°	5,30
- 190,4°	7,83		- 189,5°	5,41

Zur Temperaturbestimmung des Thermostaten wurde die in Abb. 6 dargestellte Eichkurve für Eisenkonstantan benutzt.

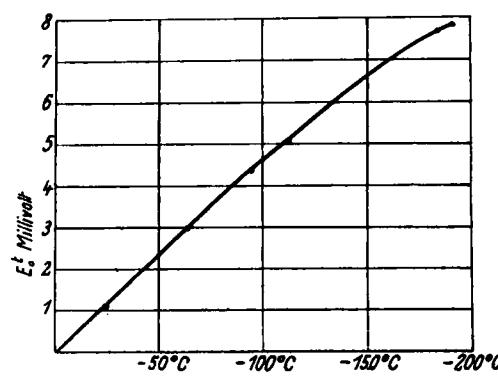


Abb. 6.

Bestimmung des Adsorptionsvermögens von Kieselsäuregel bei tiefen Temperaturen.

Die Adsorptionsanlage (Abb. 3) dient hauptsächlich zur Entlastung der Vakuumpumpe. Es wird durch die Adsorption bei der Temperatur der flüssigen Luft eine so weitgehende Bindung der nicht kondensierbaren Gase mit Ausnahme von Wasserstoff erreicht, daß einerseits das zeitraubende Abpumpen bei kleinen Drücken vermieden wird, andererseits die Trennung der nichtkondensierbaren Gase von den Kondensgasen bei Drücken erfolgen kann, wo Methan auch bei methanreichen Gasgemischen nur als Gas auftritt.

Die Vorversuche mit dem verwendeten Absorbens-Kieselsäuregel, Marke E, engporig, der Erzröstgesellschaft m. b. H., Köln, erstreckten sich also lediglich auf einige orientierende Messungen, soweit sie für den Ausbau der Kondensationsgasanalyse notwendig waren. Zunächst wurde die Adsorptionskapazität von dem verwendeten Kieselsäuregel bestimmt. Die Adsorptionsanlage, die mit 213 g entgastem und trockenem Silicagel gefüllt war, tauchte in flüssige Luft von der Temperatur $T = 90^\circ$ absolut. Ich ließ trockene kohlensäurefreie Luft literweise einströmen und las jemalig am Quecksilbermanometer den Druck ab. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle angegeben und in Abb. 7 graphisch dargestellt.

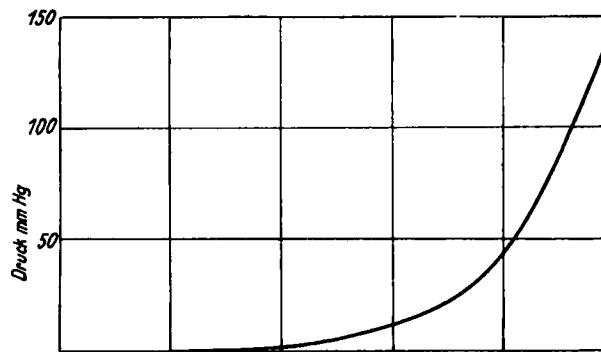


Abb. 7.

Liter Luft von 760 mm Hg und 0°	Druck mm Hg
1	Druck am Quecksilbermanometer nicht ablesbar
2	$<0,5$
3	
4	
5	
6	
7	0,6
8	1,0
9	1,4
10	2,1
12	4,5
14	9,0
16	15,0
18	25,0
20	44,5
22	77,5
24	123,0

Es galt nunmehr festzustellen, ob die Adsorptionskapazität für CH_4 und CO eine andere ist und wie sich H_2 gegenüber mit flüssiger Luft gekühltem Silicagel verhalten würde. Von letzterem konnte man von vornherein eine merkliche Adsorption infolge seiner sehr tief liegenden kritischen Daten nicht erwarten. Als geeignet schien ein aus Westfalen bezogenes Rohmethan, das in genügenden Mengen zur Verfügung stand und folgende Zusammensetzung hatte:

0,05% CO_2
1,0% CnHm
1,45% O_2
8,4% H_2
89,1% CH_4

Mit diesem Rohmethan wurde eine einfache Kondensationsgasanalyse durchgeführt:

eingefüllt 2015 cm^3

1. Fraktion (Kondensgas) 22 cm^3 , bestehend aus:

1,9 cm^3 CO_2
15,8 cm^3 CnHm
4,0 cm^3 C_2H_6
21,7 cm^3

2. Fraktion (adsorbiertes Gas), 1821 cm^3 , bestehend aus:

9,1 cm^3 H_2
27,3 cm^3 O_2
1784,6 cm^3 CH_4
1821 cm^3

3. Fraktion (abgepumptes Gas) 164 cm^3 , bestehend aus:

2,1 cm^3 O_2
161,9 cm^3 H_2

insgesamt 2007 cm^3 Gas von folgender Zusammensetzung:

0,08% CO_2
0,79% CnHm
0,2% C_2H_6
1,43% O_2
89,07% CH_4
8,43% H_2

Neben der erwarteten Tatsache, daß Kieselsäuregel auch bei Temperaturen der flüssigen Luft fast allen Wasserstoff — im vorliegenden Falle 94,7% des gesamten Wasserstoffs — im Vakuum abgibt, ist es erstaunlich, daß auch Sauerstoff teilweise abgepumpt werden kann, und zwar bis zu 7% des gesamt vorhandenen Sauerstoffs. Das gleiche Ergebnis zeigte eine Kondensationsgasanalyse vom Beuthener Leuchtgas, wobei die III. Fraktion aus 99,2% H_2 und 0,8% O_2 bestand, während Kohlenoxyd, das zu 9,55% und Stickstoff, der zu 7,75% vorhanden war, quantitativ im Silicagel zurückblieben. Diese Ergebnisse beziehen sich natürlich lediglich auf eine Gasmenge von etwa 2 l und auf angewandte 213 g Silicagel, also Versuchsbedingungen, die sich weit innerhalb der Adsorptionskapazität (Abb. 7) bewegen. Um die Grenzen der Adsorptionskapazität für die verschiedenen nichtkondensierbaren Gase (CH_4 , CO , O_2 und N_2) annähernd abschätzen zu können, wurden mehrere Versuche mit strömendem Gas ausgeführt.

Die Versuchsanordnung war folgende (Abb. 4):

Die Apparatur war evakuiert, K, H und N tauchten in flüssige Luft, hinter E waren zwei parallel geschaltete Gasometer von je 5 l Inhalt angebracht, die mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung standen und während des Versuches auswechselbar waren, ohne daß der Versuch unterbrochen zu werden brauchte. Vor A war eine konische Glascapillare befestigt, die bei einem Druckgefälle von 600—700 mm Hg pro Minute 124 cm^3 Luft durchströmen ließ. Der Druck innerhalb der Apparatur wurde während des Versuches durch Regulieren der Wasserstrahlpumpe konstant auf 100 mm Hg gehalten. Der Versuch wurde zunächst mit Luft ausgeführt. Bei Beginn zeigte das Manometer nach Öffnen des Hahnes A 25 min lang keinen Druck an, der Hahn E blieb deshalb geschlossen, bis der Druck auf 20 mm (über Wasserdampfdruck) angestiegen war, dann ließ man den einen Gasometer bis 100 mm Hg Druck sich mit Gas füllen, um dann weiterhin den Druck durch die Wasserstrahlpumpe zu regulieren. Die erste Gasprobe konnte erst nach 3 h entnommen werden, so lange dauerte es, bis ein Druck von über 100 mm Hg erreicht war, alle weiteren Probeentnahmen erfolgten dann halbstündlich.

Der Sauerstoffgehalt der Proben war folgender:

1. 34,5% O_2 nach 3 h
2. 19,0% O_2 nach 3½ h
3. 17,4% O_2 nach 4 h
4. 14,5% O_2 nach 4½ h
5. 13,5% O_2 nach 5 h.

Bei den weiteren Proben pendelte dann der Sauerstoffgehalt zwischen 14% und 17% O_2 hin und her, um sich nach 9 h Versuchsdauer auf einen Sauerstoffgehalt von 19,1% einzustellen. Die Menge des vom Silicagel adsorbierten Gases betrug am Ende des Versuches 26,6 l mit 25,5% O_2 und 74,5% N_2 .

Der Versuch wurde dann mit einem anderen Kieselsäuregel mit geringerem Adsorptionsvermögen wiederholt, wobei bei der ersten Probe 32,6% O_2 gefunden

wurde, und die weiteren Proben analoge Verhältnisse wie beim ersten Versuch aufwiesen. Schließlich wurde dieser Versuch mit Beuthener Leuchtgas ausgeführt. Die dazu verwandte konische Glascapillare vor Hahn A ließ 1 cm³/s³) bei einem Druckgefälle von 600 bis 700 mm Hg hindurch. Die Zusammensetzung des Leuchtgases war:

4,55% CO₂
2,55% C₂H₆
1,15% O₂
49,6% H₂
9,9% CO
23,5% CH₄
1,0% C₃H₈
7,75% N₂

Unter der Versuchsbedingung, daß stündlich 3,6 l trockenes Leuchtgas in die Apparatur einströmten, gingen also in das Kieselsäuregel, da die Kondensgase in K und M (Abb. 4) zurückblieben, etwa 3,3 l Gas von folgender Zusammensetzung:

1,25% O₂
10,7% CO
8,45% N₂
25,6% CH₄
54,0% H₂

Die Probeentnahme erfolgte die ersten 6 h zweistündig, später stündlich. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

nach Stunden	H ₂ %	O ₂ %	N ₂ %	CO %	CH ₄ %
2	98,3	1,7	—	—	—
4	98,3	1,7	—	—	—
6	98,3	1,7	—	—	—
7	97,6	2,4	—	—	—
8	96,9	3,1	—	—	—
9	84,5	2,3	12,0	1,2	—
10	69,8	3,2	26,25	0,75	—
11	65,5	2,5	26,6	5,4	—
12	68,3	3,1	21,7	4,2	2,7
13	63,8	2,2	21,65	10,8	1,55
14	59,1	3,65	19,1	7,65	10,2

Der Versuch wurde weitere 4 h fortgesetzt, wobei die Konzentrationen der nicht kondensierbaren Gase gegenüber dem 14-h-Ergebnis in nicht allzu großen Grenzen schwankten. Die Menge des vom Kieselsäuregel adsorbierten Gases betrug 26,8 l von folgender Zusammensetzung:

0,5% H₂
1,6% O₂
20,2% CO
74,3% CH₄
3,4% N₂

Zusammenfassend ergibt sich aus diesen Versuchen, daß die Adsorption der nicht kondensierbaren Gase in der Reihenfolge CH₄—CO—N₂—O₂—H₂ erfolgt, wobei anscheinend die Adsorptionsgeschwindigkeit für die einzelnen Gase verschieden und die Adsorption von H₂ sehr gering ist. Weitergehende Rückschläge können bei der geringen Zahl der Versuche nicht gemacht werden. Für die Kondensationsgasanalyse, in deren Rahmen sich diese Arbeit bewegt, reichen diese Versuche vorläufig aus, solange man die Adsorption lediglich zur Abtrennung der nicht kondensierbaren Gase von dem Kondensgas benutzt. Daß es dabei auch möglich ist, den größten Teil des Wasserstoffs von den übrigen nicht kondensierbaren Gasen zu isolieren, ist mehr als angenehme Bei-

gabe zu werten, für die Kondensationsgasanalyse spielt es keine Rolle.

Hauptversuch.

Der Variationsmöglichkeiten vorliegender Apparatur sind dreierlei:

1. Die Einstufenkondensation, die dann angewandt wird, wenn es sich um kleine Mengen von Kondensgas handelt und eine weitere Aufteilung des Kondensgases nicht notwendig erscheint. Die Konzentration der Kondensgase kann hierbei so gering sein, daß von einer Spurenanalyse gesprochen werden kann. Die angewandten Gasmengen müssen natürlich in diesen Fällen ziemlich groß sein und sind möglichst nicht unter 5 l anzusetzen. Als Beispiel sei die Aufgabe gestellt, die Grubenwetter einer Schlagwettergrube auf Spuren von höheren Homologen von Methan zu prüfen.

Die Apparatur (Abb. 4) ist evakuiert; K, M und N tauchen in flüssige Luft. Bei C ist ein Drosselventil (Glascapillare mit etwa 2 cm³/s) eingebaut, an A ist der Gasometer mit dem zu untersuchenden Gas angeschlossen. Man öffnet nacheinander A, B, C und F und läßt das Gas mit obiger Durchströmungsgeschwindigkeit einströmen. Nachdem sich sämtliches Gas in K und M durch Kondensation, in N durch Adsorption befindet, wird A und F geschlossen, D und E geöffnet und die flüssige Luft von K und M entfernt. Man pumpt das verdampfende Kondensat ab und spült zum Schluß die Apparatur zweckmäßig mit 100 cm³ Sauerstoff aus. Die gesamte Gasmenge (Kondensgas + Sauerstoff) wird dann mit reinem Sauerstoff auf 200 cm³ aufgefüllt und von diesem Gasgemisch eine Gasanalyse (Absorption in Kalilauge, in mit Silbersulfat aktivierter Schwefelsäure und Verbrennung) gemacht.

Die gefundenen Prozentzahlen brauchen nur mit 2 multipliziert zu werden, um die Gasmengen der einzelnen Bestandteile in Kubikzentimeter zu erhalten, die man dann prozentual auf die gesamte angewandte Gasmenge umrechnet. Das adsorbierte Gas wird durch Erwärmen des Kieselsäuregels auf 100° und Abpumpen erhalten. Bei Spurenanalysen wird man vorteilhafterweise die Zusammensetzung des Gases schon vorher durch eine Gasanalyse bestimmen und die durch Kondensation gefundene Kondensgasmengen lediglich auf das Gesamtgas berechnen. Sobald in dem zu untersuchenden Gas beträchtliche Mengen von Wasserstoff sind (z. B. Leuchtgas), dürfte es sich empfehlen, die Adsorption gar nicht anzuwenden, sondern das Gas unmittelbar durch eine Wasserstrahlpumpe abzupumpen und sich auf die Bestimmung des Kondensgases zu beschränken.

2. Die volle Kondensationsgasanalyse, die unter der Voraussetzung anzuwenden ist, daß Kondensgase in beträchtlichen Mengen vorhanden sind.

Hierbei tauchen zunächst K, M und N in flüssige Luft. An A ist der Gasometer mit dem zu untersuchenden Gas (etwa 2 l) und evtl. ein Drosselventil angeschlossen, das den Zweck hat, den Druck in der Apparatur während der Kondensation nicht über 50 mm Hg ansteigen zu lassen. Man läßt das Gas durch A einströmen und schließt ihn wieder, nachdem das Gas sich in der Apparatur befindet. Darauf wartet man noch 10 min und liest am Manometer den Druck ab. Ist ein solcher vorhanden, dann enthält das zu untersuchende Gas Wasserstoff, und es muß nach Öffnen von G und E mit der Vakuumpumpe abgepumpt werden. Die erhaltene Fraktion besteht erfahrungsgemäß aus etwa 98% H₂ und etwa 2% O₂. Nun taucht man T in flüssige Luft und entfernt zunächst langsam die flüssige Luft von K und dann von M, so daß das Kondensat zweimal im Vakuum umdestilliert wird, zuerst von K nach M und dann von M nach T.

Dieses zweifache Überdestillieren hat den Zweck, das im Kondensat teils durch Adsorption, teils durch

³⁾ Geeicht mit Leuchtgas.

Lösung zurückgehaltene Methan zu isolieren. Es sind jedoch nur geringe Mengen Methan, da sich bei einem Druck von 50 mm Hg so gut wie gar kein Methan verflüssigen kann. Wollers und auch Tropisch und Dittrich haben in ihren Veröffentlichungen auf die Schwierigkeit der quantitativen Isolierung von Methan bereits hingewiesen und mehrfaches Umdestillieren des Kondensates im Vakuum unter gleichzeitigem Abpumpen als gangbaren Weg gefunden. Nach meinen Erfahrungen ist die quantitative Entfernung des Methans aus dem Kondensat, wenn man bei gewöhnlichem Druck kondensiert, sehr schwer zu erreichen.

Nachdem sich das Kondensat in T befindet, werden die Hähne C und F geschlossen und Hahn D geöffnet. Gleichzeitig taucht man L in flüssige Luft. Man entfernt nunmehr die flüssige Luft von T und stellt den Kupferblock in ein leeres Dewargefäß. Die Temperatur steigt langsam an und kann durch Eingießen von einigen Kubikzentimetern flüssiger Luft ins Dewargefäß lange Zeit konstant gehalten werden. Den Temperaturverlauf kontrolliert man durch das Thermoelement, den Druckanstieg am Manometer. Bei -150° (6,6 mV) entnimmt man die erste Fraktion dermaßen, daß, nachdem das Manometer keinen Druck mehr anzeigt, Hahn D geschlossen, Hahn E geöffnet und die flüssige Luft von L entfernt wird. Das verdampfende Kondensat wird rasch abgepumpt. Bei -120° erfolgt dann ganz analog die Entnahme der zweiten Fraktion und bei -25° die der dritten Fraktion. Schließlich wird die Adsorptionsanlage durch kochendes Wasser auf 100° gebracht und die nicht kondensierbaren Gase abgepumpt und gemessen. Die Fraktionen werden einer gewöhnlichen Gasanalyse mit Verbrennung unterworfen und die einzelnen Bestandteile an brennbarem Gas aus den Verbrennungsdaten identifiziert.

Es seien aus dem vorliegenden Versuchsmaterial zwei Versuchsprotokolle wiedergegeben, von denen das eine eine Kondensation bei gewöhnlichem Druck, das zweite eine Kondensation bei 50-mm-Hg-Druck darstellt.

Kondensation bei gewöhnlichem Druck.

Gesamtgas 1030 cm^3 .

Gruppe 1 572 cm ³	Gruppe 2 218 cm ³	Gruppe 3 239 cm ³	Gruppe 4 0,5 cm ³
100 cm ³ z. A. 100 16,7 O ₂ 83,3	100 cm ³ z. A. 100 9,0 CO ₂ 91 1,2 CnHm	100 cm ³ z. A. 100 12,2 CO ₂ 87,8 2,8 CnHm	aufgef. m. O ₂ auf 200 cm ³ 0,2 CO ₂ 1,6 CnHm
z. Verbr. 49,6 cm ³ aufgef. m. O ₂ auf	z. Verbr. 17,9 cm ³ aufgef. m. O ₂ auf	z. Verbr. 7,9 cm ³ aufgef. m. O ₂ auf	98,2
102,6 c = 0,3	89,8 0 O ₂	85,0	99,8
102,3 K = 0,5	z. Verbr. 17,9 cm ³ aufgef. m. O ₂ auf	z. Verbr. 7,9 cm ³ aufgef. m. O ₂ auf	1,6 CnHm
101,8 c = 25,8	105,6 c = 42,8	102,4 c = 22,1	c = 9,0
76,0 K = 12,8	63,2	62,8	89,2
CO mit PdCl ₂ = 0,9 % aus der Verbr.	K = 31,8	80,3 K = 21,5	K = 11,3 77,9
0,84 %	c = 1,347	58,8 c = 1,028	c = 0,796*
16,7 % O ₂	9,0 % CO ₂		
0,9 % CO	1,2 % CnHm	12,2 % CO ₂	
21,5 % CH ₄	69,4 % C ₂ H ₆	2,8 % CnHm	
60,9 % N ₂	20,4 % CH ₄	13,4 % C ₂ H ₆	
		71,6 % C ₃ H ₈	

* Pentan und vielleicht Hexan.

Kondensation bei einem Druck von 50 mm Hg und Umdestillieren.

Gesamtgas 1591 cm^3 .

Gruppe 1 821 cm ³	Gruppe 2 536 cm ³	Gruppe 3 229 cm ³	Gruppe 4 3 cm ³
100 cm ³ z. A. 100 — — — 94,5	100 cm ³ z. A. 100 5,3 CO ₂ 94,7 1,1 CnHm 93,6	100 cm ³ z. A. 100 43,6 % CO ₂ 56,4 2,8 % CnHm 53,6	aufgef. mit O ₂ auf 200 cm ³ 100 cm ³ z. A. 100 1,5 CnHm
z. Verbr. 27,7 cm ³ aufgef. m. O ₂ auf	z. Verbr. 12,5 cm ³ aufgef. m. O ₂ auf	z. Verbr. 11,2 cm ³ aufgef. m. O ₂ auf	98,5 c = 10,3
100,6 c = 0,1	103,2 c = 31,2	104,2 c = 33,6	88,2 K = 12,9
100,5	72,0	70,6	75,3 c = 0,799*) K
K = 0,1	K = 24,6	K = 33,4	
100,4	47,4	37,2	
c = 42,8	c = 1,269	c = 1,006	
57,6 K = 21,3	5,3 % CO ₂ 1,1 % CnHm	43,6 % CO ₂ 2,8 % CnHm	
36,1	4,45 % CH ₄	1,9 % C ₂ H ₆	
CO mit PdCl ₂ = 0,1 % aus der Verbr.	89,15 % C ₂ H ₆	51,7 % C ₃ H ₈	
= 0,1 %			
5,5 % O ₂ 0,1 % CO 72,6 % CH ₄ 21,8 % N ₂			

*) Neben einem schweren ungesättigten Kohlenwasserstoff ist also auch Pentan vorhanden.

Die Überlegenheit der letzteren Arbeitsweise zeigt sich in den verschiedenen Methangehalten der zweiten Fraktion. Während bei gewöhnlichem Druck $44,5 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4$ — das sind 26,6% des gesamten Methans — im Kondensgas zurückgeblieben sind, sind es bei verminderten Druck nur noch 24 cm^3 oder 3,9% des insgesamt vorhandenen Methans. Ob es ohne mehrfaches umständliches Überdestillieren im Vakuum möglich ist, restlos alles Methan vom Kondensgas zu trennen, halte ich nur bei Gasgemischen von geringer Konzentration von Kondensgas und Methan für wahrscheinlich. Insofern gewinnt die Fraktion bei -150° eine erhebliche experimentelle Bedeutung. Sie enthält in praxi bei komplizierten Gasgemischen den Rest des Methans, das gesamte Äthylen und den größten Teil des Äthans, die Fraktion bei -120° dementsprechend den Rest des Äthans und den größten Teil des Propans. Die Abweichung von der exakten quantitativen Trennung ist jedoch in diesem Falle unbedenklich, denn ein Gemisch von nur zwei Kohlenwasserstoffen ist auf alle Fälle sowohl qualitativ als auch quantitativ aus den Verbrennungsdaten eindeutig zu bestimmen.

3. Die Entgasung von Kohlen.

An A wird ein in ein großes mit Wasser gefülltes Kupfergefäß tauchender Erlenmeyerkolben angeschlossen, in welchem sich 1000 bis 1200 g der zu untersuchenden Kohle von 2 bis 10 mm Korngröße befinden. Die Apparatur ist evakuiert, K, M und N tauchen in flüssige Luft. Zwischen dem Erlenmeyerkolben und Hahn A wird ein mit Kieselsäuregel gefülltes Messinggefäß geschaltet, das in Eis taucht und als Wasserfänger dient, um einer Verstopfung der Kondensationsanlage durch Eissbildung vorzubeugen. Die im Erlenmeyerkolben befindliche Luft wird durch kurzes Öffnen des Hahnes A zum größten Teil abgesaugt. Darauf werden, von A anfangend, sämtliche Hähne

bis auf Hahn E, der geschlossen bleibt, geöffnet und der Erlenmeyerkolben allmählich auf 100° erhitzt. Die aus der Kohle entweichenden Gase kondensieren sich teils in K und M, teils werden sie in N adsorbiert.

Wasserstoff trat bei allen Kohlen aus zahlreichen nieder- und oberschlesischen Flözen nicht auf. In einzelnen Fällen habe ich bei den Entgasungsversuchen das aus der Kohle isolierte Wasser gemessen und mit der Prozentzahl der gewöhnlichen Feuchtigkeitsbestimmung verglichen. In der Regel lagen diese Zahlenwerte um mehr als 50% höher als die Werte der normalen Feuchtigkeitsbestimmungen.

Zur Geschichte der Digitoxose.

Von Prof. H. Kilian, Freiburg i. B.

In Pringsheim's „Umriß der heutigen Zuckerchemie“¹⁾ findet sich folgender Satz:

„Die Desoxyzucker wurden bekanntlich zuerst von Bergmann aus ungesättigten Zuckerderivaten hergestellt und neuerdings als Ribodesose und als Digitoxose als Bestandteil eines Digitalisglucosids aufgefunden“ (wobei eine Abhandlung von Windaus und Schwarze vom Jahre 1925 zitiert wird).

Gegen diese Zusammenstellung muß ich Einspruch erheben, indem ich verweise

1. auf Bergmann, der in seiner Abhandlung über Gluco-Desose besonders hervorhebt²⁾, daß ich die Digitoxose „schon vor 26 Jahren“, also 1895, als Spaltungsprodukt des Digitoxins auffand;

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 44, 678 [1931].

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 163 [1922].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Bericht über die Feier im Liebig-Museum.

Gießen, 19. Juli 1931.

Von der Gesellschaft Liebig-Museum wurde anlässlich ihrer diesjährigen Tagung am 19. Juli das alte Pharmazeutische Laboratorium in Gießen eingeweiht. Die Wirkungsstätte Liebigs bildet durch die wiederhergestellten alten Einrichtungen und die gesammelten Erinnerungen ein vorzügliches Denkmal für diesen genialen Vertreter der deutschen Wissenschaft.

In der Mitgliederversammlung wurde einstimmig beschlossen, die Liebig-Museums-Medaille Herrn Prof. Dr. K. Brand in Marburg a. d. Lahn, und Herrn Medizinalrat Dr. Justus Thiersch, dem Enkel J. v. Liebig's, in Dresden-Blasewitz, zu verleihen. Die Versammlung genehmigte die Verträge mit Herrn Medizinalrat Dr. J. Thiersch und Herrn Generaloberarzt a. D. Dr. Trapp betr. Übernahme zweier Sammlungen von Liebigbriefen und anderen Erinnerungen. Die an erster Stelle genannte umfaßt etwa 240 höchst interessante Stücke.

Dann wurde das wiederhergestellte pharmazeutische Laboratorium sowie die von Herrn Dr. Kortum ausgestellte Sammlung über den Prof. der Chemie und Pharmacie Wurzer in Marburg nebst einem Originalbrief von Liebig an diesen gezeigt. Die Wiederherstellung des Laboratoriums mit den alten Herden fand lebhaftes Interesse, ebenso die sonst darin ausgestellten Schaustücke, das Modell einer alten Apotheke aus der Familie Waslé, ferner ein Schränkchen mit dem ersten, von Dr. Flimm hergestellten künstlichen Indigo. Der Vorsitzende begrüßte die zahlreich erschienenen Gäste, besonders die anwesenden 18 Blutsverwandten von J. v. Liebig und gab sodann eine kurze Geschichte der Wiederherstellung des pharmazeutischen Laboratoriums, die sich durch Kriegs- und Nachkriegszeit von 1914 bis 1930 hingezogen hat. Sie ist von Herrn Architekten Burg in Gießen im Einvernehmen mit dem Vorsitzenden durchgeführt worden. Dann folgte der Festvortrag von Herrn Prof. Dr. K. Brand, Direktor des Pharmazeutisch-chemischen Instituts Marburg: „Einfluß von Justus v. Liebig auf die Entwicklung der pharmazeutischen Chemie.“

Liebig hat nach Aufgabe seiner Tätigkeit in der Apotheke dauernd die Beziehung zur Pharmazie, wenn auch zur

Zusammenfassung:

1. Es wird eine Methode der Kondensationsgasanalyse beschrieben, die auf dem Prinzip der fraktionierten Destillation beruht.

2. Durch Anwendung von Kieselsäuregel bei tiefen Temperaturen gelingt es weitgehend, die sehr umständliche Arbeit mit der Vakuumpumpe zu vermeiden und von der Gruppe der nicht kondensierten Gase die Hauptmenge des Wasserstoffes zu isolieren.

3. Ferner ist es mit vorliegender Apparatur möglich, Entgasungen kontinuierlich und apparativ einfach durchzuführen.

[A. 129.]

2. auf „Pringsheim, Zuckerchemie“ (Leipzig 1925), wo auf S. 176 die richtigen Angaben über diesen Zucker stehen;

3. auf Windaus und Schwarze, l. c., welche ausführlich auf meine vorausgegangenen Arbeiten eingehen.

Endlich verdient noch erwähnt zu werden, daß die Konfiguration der Digitoxose endgültig aufgeklärt wurde durch Fr. Michael (im Institut von Windaus³⁾).

Erwiderung.

Es hat mir ferngelegen, die großen Verdienste Kilianis um die Zuckerchemie und die Auffindung der Digitoxose schmäler zu wollen: der von Kilian angeführte Hinweis auf meine „Zuckerchemie“ ist dafür Bürge. Im „Umriß der heutigen Zuckerchemie“ konnte ich auf Einzelheiten, welche die Charakterisierung der Digitoxose als Desoxyzucker betreffen, nicht eingehen und nur die neue Literatur zitieren.

Hans Pringsheim.

³⁾ Ebenda 63, 347 [1930].

wissenschaftlichen Pharmazie und deren hervorragendsten Vertretern (Geiger, Brandes, Trommsdorff u. a.) unterhalten. Er förderte den Unterricht des pharmazeutischen Nachwuchses durch Ausarbeitung eines für Pharmazeuten besonders geeigneten Lehrplans und Errichtung eines chemisch-pharmazeutischen Laboratoriums an der Landesuniversität Gießen, das sich regen Besuchs erfreute. Eine Reinigung und dadurch Hebung der pharmazeutischen und chemischen Literatur bewirkte Liebig's Eintritt in die Redaktion von Geiger's „Magazin für Pharmazie“, das später zusammen mit dem „Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland“ als „Annalen der Pharmazie“ erschien. In diesen ging auch das „Neue Journal der Pharmazie“ von Trommsdorff auf. Er veröffentlichte eine große Anzahl wissenschaftlicher Arbeiten über Verbindungen, die pharmazeutisch wichtig sind, und rückte dabei die Erfordernisse der Apotheke und der Versorgung des Volkes mit zuverlässig wirkenden Arzneimitteln ganz besonders in den Vordergrund. Viele der von Liebig zum ersten Male dargestellten Verbindungen, von ihm ausgearbeitete Darstellungsmethoden für Arzneimittel und deren Prüfungsmethoden sind noch heute in der Apotheke in Gebrauch, wenn auch teilweise in etwas abgeänderter Form. Liebig widmete auch der wirtschaftlichen Lage und der sozialen Stellung des Apothekerstandes, als dessen Grundlage er wissenschaftliche Ausbildung und Betätigung ansah, seine Aufmerksamkeit.

Es folgte sodann der Vortrag des Vorsitzenden, Geheimrat Sommer, über Nachkommen von J. v. Liebig und von seinen Geschwistern. Der Vorsitzende weist auf die noch vorhandenen Lücken in der Kenntnis über die einzelnen Zweige der Familie, besonders in der Nachkommenschaft der Geschwister von Liebig hin. Dabei ging Vortr. von der genealogischen Zeichenlehre aus, die in seinem Buch über Familienforschung und Vererbungslehre entwickelt ist. Am Schluss der Feier fand eine photographische Aufnahme der Mitglieder der Familie statt. Es sind dadurch eine Reihe von Porträts aus der Familie, z. B. des 83jährigen Georg Liebig aus Lauenstein, des Neffen von J. v. Liebig, zusammengefaßt.

In zwei Jahren soll der zweite Familientag stattfinden, mit dessen Vorbereitungen Herr Landgerichtsrat Jöckel in Gießen, ein Enkel von Liebig's Schwester, verheiratete Hilß, in Ortenberg, betraut wurde.

W.