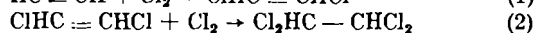
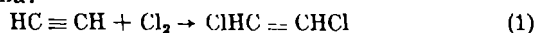
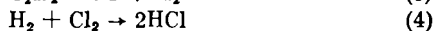


gewisse Hinweise auf den Reaktionsablauf gegeben sind. Da es sich im Endergebnis um eine reine Additionsreaktion handelt, bei der eine starke Volumverminderung auftritt, kann diese als direktes Maß für den Umsatz dienen. Bei Versuchen mit strömendem Gas werden auch bei Chlorüberschuß Acetylendichlorid (1,2-Dichloräthen) und Acetylentetrachlorid (1,1',2,2'-Tetrachloräthan) nebeneinander erhalten. Die Chlorierung erfolgt stufenweise nach dem Schema:



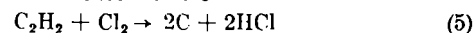
Diese beiden Vorgänge verlaufen dabei offenbar unabhängig voneinander und verschieden schnell.

Die explosiven Reaktionsvorgänge:



dagegen können bei verminderten Drucken bis etwa 70 mm Hg auch bei intensiver Bestrahlung nicht stattfinden, weil die bei niedrigeren Drucken pro Raum-

einheit bei den Reaktionen (1) und (2) frei werdende Energie nicht ausreicht, sie in Gang zu bringen. Auf diese Weise kann die bei der Explosion (bei höherem Druck) beobachtete Bruttoreaktion



nicht eintreten.

Der gesamte Reaktionsablauf weist in mancher Beziehung analoge Erscheinungen auf, wie sie bei der Chlorknallgasreaktion eingehend studiert sind<sup>1)</sup>: Ebenso wie bei dieser beobachtet man bei der Chlor-Acetylen-Reaktion (vgl. Abb. 1) bei beginnender Belichtung zunächst keine Druckänderung. Nach Ablauf dieser „Induktionsperiode“ tritt dann eine stoßweise Ausdehnung auf, eine Erscheinung, die bei der Chlorwasserstoffreaktion unter dem Namen „Draper-Effekt“ schon lange bekannt ist. Auf einen analogen Mechanismus wie bei anderen photochemischen Chlorierungsreaktionen deutet schließlich noch die starke Reaktionshemmung hin, welche durch Sauerstoff bewirkt wird. [A. 190.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Über die Dolchsche Feuchtigkeitsbestimmungsmethode.

Von B. RASSOW und A. RECKELER

Technologische Abteilung des Laboratoriums für Angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

(Eingeg. 27. Januar 1932.)

Die Feuchtigkeitsbestimmung von pflanzlichen Rohstoffen ist oft zum Gegenstand der Untersuchungen gemacht worden. Während die Trocknung der Substanz im Trockenschrank bei 105° bis zu Gewichtskonstanz die Gefahr der Zersetzung mit sich bringt, nimmt die Bestimmung, bei der das Material am meisten vor Änderung bewahrt bleibt — Trocknung über Phosphorpentoxid bei 60° im Exsikkator —, sehr lange Zeit in Anspruch. Eine schnelle und genaue Bestimmung ist die sogenannte „Xylolmethode“, bei der das der Substanz anhaftende Wasser mit einer größeren Menge Xylol überdestilliert und volumetrisch bestimmt wird. Aber auch diese Arbeitsweise nimmt immerhin Stunden in Anspruch.

M. Dolch<sup>1)</sup> hat im Jahre 1929 eine Schnellmethode zur exakten Wasserbestimmung in Brennstoffen veröffentlicht, nach der er den Feuchtigkeitsgehalt speziell von Braunkohlen ermittelt hat. Um die Gültigkeit dieser Methode für Zellstoffe zu prüfen, haben wir zunächst Versuche mit Zellstoffen der Mannheim Waldhof A.G. vorgenommen und dann die Prüfung auf Bambus und andere z. Zt. im hiesigen Laboratorium untersuchte zellstoffhaltige Materialien ausgedehnt. Zum Vergleich wurden die Substanzen im Vakuumheizexsikkator bei 75° C. getrocknet.

Das Dolchsche Verfahren beruht auf der Tatsache, daß sich ein Gemisch von Alkohol und Petroleum bei einem gewissen Wassergehalt entmischt und die Entmischungstemperatur eine Funktion des Wassergehaltes des Alkohols ist.

Durchtränkt man einen in Alkohol nicht löslichen Stoff mit absolutem Alkohol, so tritt nach einiger Zeit ein Ausgleich zwischen Feuchtigkeitsgehalt und Alkohol ein unter Bildung eines Alkohol-Wassergemisches. Um die Geschwindigkeit der Durchdringung des festen Stoffes mit dem Alkohol zu beschleunigen, ist es vorteilhaft, die zu untersuchende Substanz zu zerkleinern und eventuell das Substanz-Alkoholgemisch einige Minuten bis zum Sieden zu erhitzen. Arbeitet man mit gemessenen Mengen von Substanz und Alkohol, so läßt sich aus der eingetretenen Verdünnung des Alkohols ohne weiteres die Menge des in der Substanz ursprünglich vorhanden gewesen Wassers bestimmen. Nun sind aber die allgemein üblichen Methoden durch Ermittlung des spez. Gewichtes viel zu ungenau,

da es sich gewöhnlich nur um die Feststellung von geringen Konzentrationserniedrigungen im Alkohol handelt; an Stelle der Bestimmung des spez. Gewichtes läßt Dolch die Ermittlung des Entmischungspunktes treten, die auf folgender Überlegung fußt:

Ein Gemisch gleicher Teile absoluten Alkohols mit reinem Petroleum mischt sich bei Zimmertemperatur zu einer völlig homogenen Flüssigkeit; kühlt man dieses Gemisch ab, so tritt bei einer ganz bestimmten und jederzeit genau wieder herzustellenden Temperatur Trübung infolge Entmischung ein. Voraussetzung ist natürlich, daß stets das gleiche Petroleum und der gleiche Alkohol verwendet werden. So ist es dann an Hand einer vorher vorgenommenen Eichung des Petroleums auf den angewandten absoluten Alkohol ohne weiteres möglich, die Dichte des Alkohols unmittelbar abzulesen. Aus der Eichkurve und der verwendeten Menge Alkohol einerseits und der eingewogenen Substanzmenge andererseits kann man den Wassergehalt der zu untersuchenden Substanz nach folgender Formel bestimmen:

$$\frac{\% v - \% n}{\% n} \times \frac{10000}{g \text{ Einwaage}} = \% \text{ Feuchtigkeit,}$$

wobei mit % v der Prozentgehalt des Alkohols vor der Extraktion und mit % n der Prozentgehalt des Alkohols nach der Extraktion bezeichnet sein soll.

Die Genauigkeit der Dolch'schen Methode im Vergleich zur Trocknungs- resp. Xylolmethode ist aus der Gegenüberstellung in folgender Tabelle ersichtlich:

Untersuchte Substanz	Wassergehalt der Probe, bestimmt nach der		
	Xylol- methode %	Trock- nung %	Dolchschen Methode %
Edelzellstoff . . . . .	7,2	7,0	7,5
Holzzellstoff, ungebl. . . . .	9,4	9,2	9,7
Bambusmehl . . . . .	8,8	8,9	9,2
Bambuszellstoff I . . . . .	5,5	5,6	5,7
Bambuszellstoff II . . . . .	9,4	9,1	9,6
Baumwolle . . . . .	—	6,2	6,5
Roggenstrohzellstoff . . . . .	—	7,8	8,4
Braunkohle . . . . .	13,2	13,3	13,8
Steinkohle . . . . .	—	10,2	10,5

M. Dolch erklärt die Tatsache, daß bei seiner Methode stets ein Ansteigen des Wasserwertes über den mittels der Xylol- und Trocknungsmethode beobachtet wird, damit, daß „infolge adsorbativer Bindungen“ die

<sup>1)</sup> M. Dolch u. E. Strube, Ztschr. d. Oberschl. Berg- u. Hüttenmänn. Vereins zu Kattowitz 1929. — Das Verfahren ist der Firma Franz Hugershoff G.m.b.H., Leipzig, durch Reichspatent geschützt. Die gleiche Firma liefert den abgebildeten Apparat.

Feuchtigkeit nach den alten Methoden nicht restlos entfernt werden kann. Wir haben die gleiche Beobachtung gemacht. Ob die von Dolch gegebene Deutung zutreffend ist, haben wir vor der Hand nicht festgestellt.

Zur Ausführung der Arbeit wurde folgende Apparatur benutzt:

a) Ein 300 ccm fassender Erlenmeyer mit Schliff, auf den ein 120 cm langer Luftkühler gesetzt wird.

b) Ein Untersuchungsgefäß (vgl. Abb. 1) zur Bestimmung des Entmischungspunktes. In ein etwa 150 mm langes Reagensrohr von ungefähr 30 mm Dmr. ist mittels eines Schliffes ein Verschluss eingesetzt, der einmal ein mit Schliff eingesetztes in Zehntelgrade geteiltes Thermometer mit einer Skala von  $-10^{\circ}$  bis  $+50^{\circ}$  trägt, und daneben eine kurze Führung für einen aus Nickeldraht gefertigten Rührer. Der ganze Apparat ist zwecks besseren Wärmeschutzes noch in ein etwas weiteres Glasgefäß mittels eines Korkringes eingesetzt.

Zunächst wurde die Eichungskurve für einen „absoluten“ Alkohol und das zur Anwendung gelangende Petroleum bestimmt. Von dem Alkohol wurden 5 l und von dem Petroleum 10 l für diese Methode aufbewahrt. In einen genau gewogenen 100 ccm fassenden Kolben wurden 50 ccm des 99,3%igen Alkohols pipettiert. Es wurden 5 Tropfen destilliertes Wasser hinzugesetzt, durchgeschüttelt und nochmals genau gewogen. 20 ccm von diesem verdünnten Alkohol, sowie 20 ccm von dem verwendeten Petroleum wurden in das Rührgefäß von Dolch gegeben, gelinde erwärmt, bis das Gemisch homogen war, und nach Einsetzen in den Wärmeschutzmantel der Entmischungspunkt ermittelt.

Dieser Vorgang, Einwaage von Alkohol, Zusatz von Wasser, Wägen des Gemisches und Bestimmen des Entmischungspunktes, wurde unter Zusatz von 10 resp. 15 resp. 20–50 Tropfen destillierten Wassers wiederholt. Es ergab sich so eine

Reihe von Entmischungspunkten, die in ein Koordinatensystem eingetragen wurden, wobei die zugesetzten Mengen Wasser im Flüssigkeitsgemisch als Abszisse und die dazugehörigen Entmischungspunkte des Petroleum-Alkoholgemisches als Ordinate aufgetragen wurden, s. Fig. 2.

#### Die Wasserbestimmung.

Zuerst wurde der Wassergehalt einer Edelcellulose ermittelt. Die Substanz lag in Pappenform vor. Etwa

15 Gramm dieses Musters, das fein zerrieben war, wurden auf einer Hornschalenwaage gewogen und in den oben beschriebenen Erlenmeyer hineingebracht. Ursprünglich haben wir die zu untersuchenden Proben in Pillenform gepreßt (Gr.  $6 \times 12$  mm), um die Sperrigkeit des Materials zu vermindern. Wir sind aber wieder davon abgekommen, da die Pillen nur unvollkommen von dem Alkohol durchdrungen wurden, und somit nicht die gesamte Feuchtigkeit bestimmt werden konnte. Auch Dolch gibt in einer seiner Veröffentlichungen an: „die Korngröße der Probe soll 3 mm nicht überschreiten“<sup>2)</sup>. Dann wurde der

Erlenmeyer mit seinem Inhalt genau tariert, 100 g Alkohol auf  $\frac{1}{10}$  g genau hinzugewogen und nach dem Aufsetzen des Luftkühlers bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Bei den späteren Versuchen konnten wir gegenüber der Dolch'schen Anweisung dadurch eine Zeitersparnis erlangen, daß wir volumetrisch anstatt gravimetrisch arbeiteten. Es entsprachen 100 g Alkohol 127,7 cm<sup>3</sup>. Wenn man die Menge abmißt, erübrigen sich zwei Wägungen. 127,7 cm<sup>3</sup> Alkohol wurden mit der Bürette der im Erlenmeyer-Kolben befindlichen Substanz zugesetzt. Der Alkohol wurde einige Minuten zu gelindem Sieden erhitzt und dann erkalten lassen. Das als nächste Operation von Dolch vorgeschriebene rasche Filtrieren durch ein trockenes Faltenfilter konnte bei unseren Versuchen unterbleiben, da sich die Zellstoffe nach einigem Stehen ruhig zu Boden setzen; der Alkohol nimmt nur eine schwach gelbliche Färbung von gelösten Extraktstoffen an. Es wurden 25 cm<sup>3</sup> des Alkohol-Wassergemisches in den Feuchtigkeitsbestimmer gebracht, mit genau der gleichen Menge Petroleum versetzt und der Entmischungspunkt bestimmt. Auf Grund der gefundenen Entmischungstemperatur läßt sich an der Eichkurve der Prozentgehalt ablesen. Man hat dann nur noch auf die eingewogene Menge Rohstoff zu beziehen, um sofort deren Feuchtigkeitsgehalt festzustellen. Die Tabelle, die den nach verschiedenen Methoden bestimmten Feuchtigkeitsgehalt bringt, befindet sich auf Seite 266.

[A. 9.]

<sup>2)</sup> „Chemische Apparatur“, Jahrg. 16, Heft 13 u. 14.

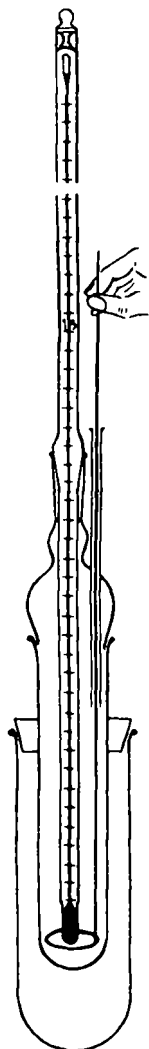


Abb. 1.

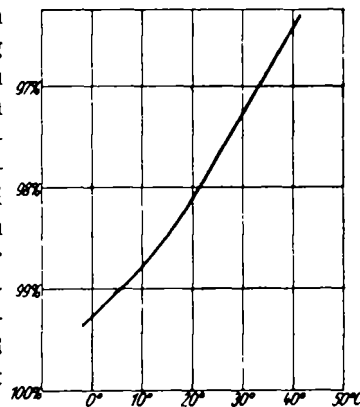


Abb. 2.  
Eichkurve: Entmischungstemperaturen und Alkoholgehalte.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Hauptversammlung der Brennkrafttechnischen Gesellschaft.

Berlin, 4. Dezember 1931.

Der Vorsitzende, Generaldirektor Fabian, führte aus:

Im Jahre 1931 ist die Produktion an Steinkohlenteer und Benzol durch die Einschränkungen bei der Verkokung sowohl auf den Zechen als auch in den Gasanstalten nicht unerheblich zurückgegangen. Auch die Braunkohlenteererzeugung ist wesentlich eingeschränkt worden. Dagegen dürfte die Gesamtproduktion des inländischen Erdöles im Jahre 1931 gestiegen sein, wobei aber zu beachten ist, daß zum Teil eine Drosselung der Bohrlocher erfolgt ist. Die Erdölproduktion ist für 1932 infolge der neuen Förderung in Thüringen höher einzuschätzen, vielleicht auf 300 000 t im Jahr. Die einheimische Produktion an flüssigen

Brennstoffen macht einen beträchtlichen Faktor in unserem Wirtschaftsleben aus. Die Verwendung einheimischer flüssiger Brennstoffe, ebenso die Verwendung einheimischer Baustoffe für den Straßenbau sollte mehr gefördert werden, wobei die Reichs-, Staats- und Gemeindebehörden, die ja häufig Eigentümer dieser Produktion sind, fördernd eingreifen können. —

Dr.-Ing. W. Charpentier, Berlin: „Neuere Erfahrungen und Anschauungen über Kraftstoffe für Kraftwagen und Flugzeuge.“

Die alten Grundsätze zur Beurteilung von Kraftstoffen, wie z. B. spezifisches Gewicht, Siedekurve, Aromatengehalt, haben durch die neuen Verarbeitungsverfahren an Bedeutung verloren. An ihre Stelle sind neue Kriterien getreten, deren wichtigstes die Klopffestigkeit ist. Das Problem der Klopffestigkeit wird heute nach drei Hauptrichtungen bearbeitet: 1. Abhängigkeit der Klopffestigkeit chemisch reiner Kohlenwasserstoffe von ihrer chemischen Konstitution, 2. Klärung des