

B. Emmert und F. Meixner¹¹²⁾ sind vom Dipiperidyl ausgehend mit Benzaldehyd zu einem dem Kaufflerschen Typ ähnlichen Gebilde (V) (nicht aromatisch!) gekommen. J. G. Everett beschreibt¹¹³⁾ eine ähnliche Verbindung aus 4,4'-Diamino-arseno-benzol.

¹¹²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1731 [1929].

¹¹³⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 670.

Siebenringe mit mehreren Heteroatomen sind besonders von Gosh, Guha und Rao¹¹⁴⁾ beschrieben, schwefelhaltige Sieben- und Achtringe von v. Braun¹¹⁵⁾. [A. 72.]

¹¹⁴⁾ Journ. Indian chem. Soc. 6, 181, 565 [1929]. Chem. Ztbl. 1929, II, 1011; 1930, I, 73.

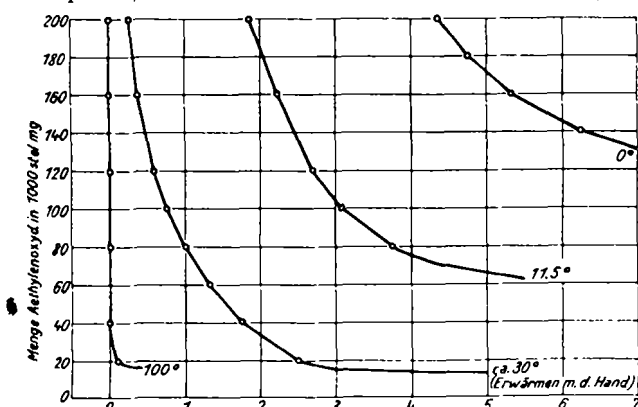
¹¹⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2416 [1929].

Der Gasrestnachweis bei Äthylenoxyd-durchgasungen.

(Nachtrag zu der Arbeit unter gleichem Titel S. 559 dies. Ztschr.)

Von Dr. Walter Deckert, Hamburg.

Es ist gelungen, den Nachweis für Äthylenoxyd-Restmengen in Luft zu vereinfachen. Neuerdings verwende ich anstatt der 22%igen NaCl-Lösung zur Beschickung der Vorlage eine 40%ige Kaliumrhodanidlösung. Dadurch geht die Bildung des dem Glykolchlorhydrin entsprechenden Glykolrhodanhydrins bereits bei Zimmertemperatur so schnell vor sich, daß ein Erhitzen über einer Flamme oder im heißen Wasserbad sich erübrigt. Es ist jedoch nötig, eine bestimmte leicht herzustellende Temperatur vorzuschreiben. Als solche erwies sich das Erwärmen des 1–2 cm³ Reaktionsflüssigkeit enthaltenden Reagensgläschens in der Hand oder in der inneren Brusttasche als geeignet. Auf diese Weise wird die Reaktionsflüssigkeit innerhalb einer Minute auf etwa 30 Grad gebracht. Schwankungen um einige Grad spielen, wie aus dem Kurvenbild ersichtlich ist, keine



Zeit in Minuten bis zum Sichtbarwerden der Reaktion (beginnende Rosafärbung des Phenolphthaleins).

Die Kurven zeigen die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (Äthylenoxyd — 40% Kaliumrhodanidlösung) von der Temperatur und der absoluten Äthylenoxydmenge.

Rolle. Aus dem Kurvenbild folgt, daß etwa 0,025 mg Äthylenoxyd nötig sind, um innerhalb 2 min mit Phenolphthalein als Indikator noch eine positive Reaktion zu ergeben. Bei einer Konzentration von 0,5 g Äthylenoxyd/m³ wird somit die Untersuchung von 50 cm³ Luft ausreichend sein.

Man bringt also 1–2 cm³ 40%ige Kaliumrhodanidlösung, die monatelang haltbar ist, ohne ihre pH-Konzentration wesentlich zu verändern, in ein kleines Reagensglas und fügt aus einem Tropffläschchen einen Tropfen Phenolphthaleinlösung (1 : 1000) hinzu. Mit einer Saugpumpe von 50 cm³ Hubvolumen werden sodann 50 cm³ der zu prüfenden Luft angesogen und mittels eines capillaren Verbindungsstückes durch die Reaktionsflüssigkeit gedrückt. Ist nach zweiminütigem Erwärmen in der Hand keine Spur von Rosafärbung zu bemerken, kann der Raum praktisch als äthylenoxydfrei gelten¹⁾.

¹⁾ Das fertige Nachweisgerät kann durch die Firma Tesch & Stabenow, Intern. Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung m. b. H., Hamburg, sowie durch die T-Gasgesellschaft in Frankfurt a. M. und deren Hauptvertretungen bezogen werden.

Die Verwendung von Bromthymolblau als Indikator an Stelle von Phenolphthalein bietet bei dieser veränderten Ausführung des Äthylenoxydnachweises keinerlei Vorteil, da der Nachweis dadurch, daß statt Chlornatrium Rhodankalium angewandt und ein stärkeres Erhitzen vermieden wird, etwa um das Vierfache empfindlicher geworden ist, größere Empfindlichkeit aber unnötig ist.

Entwässerung von Äthylalkohol.

Auf Seite 605 dieser Zeitschrift erschien ein Aufsatz „Der Azeotropismus und seine Anwendung für ein neues Verfahren zur Entwässerung des Äthylalkohols“. Das in diesem Artikel beschriebene Verfahren zur gleichzeitigen Entwässerung und Reinigung von Rohspiritus durch kontinuierliche, azeotropische Destillation ist Gegenstand meiner Patentanmeldung M. 108 401, die in erster Instanz genehmigt wurde. Ich habe vor der Benutzung dieses Verfahrens ohne meine Genehmigung bereits in der „Zeitschrift für Spiritusindustrie“ 1930, S. 359, und 1931, S. 38, gewarnt. Im übrigen wurde von Geh. Rat Dr. Fritzweiler in der „Automobiltechnischen Zeitschrift“ 1931, S. 213 festgestellt, „daß die Vervollkommenung des kontinuierlichen Verfahrens von Kubierschky ohne die Benutzung fremder Schutzrechte nicht möglich ist“.

E. Merck, Chemische Fabrik, Darmstadt.

Auf Seite 605 dieser Zeitschrift erschien ein Aufsatz „Der Azeotropismus und seine Anwendung für ein neues Verfahren zur Entwässerung des Äthylalkohols“. Das in diesem Artikel beschriebene Verfahren ist abhängig bzw. vorpatentiert hauptsächlich durch die Deutschen Reichspatente Nr. 482 853, 540 443, 487 514, die ohne Einwilligung unseres Rechtsnachfolgers in Deutschland nicht verwendet werden können.

Die Verwendung von Trichloräthylen zur kontinuierlichen Entwässerung von Spiritus durch azeotropische Destillation wurde von unserem Laboratoriumsvorstand, Herrn Guinot, ausführlich in den „Comptes rendus de l'Académie des Sciences (Paris)“ 176, 1623 [1923], beschrieben.

Das in dem oben erwähnten Aufsatz beschriebene Verfahren und eine Beschreibung der Apparatur wurden ebenfalls von Guinot in der Zeitschrift „Chimie et Industrie“ 27, 3 [1931], und „La Revue de Produits Chimiques“ 35, 35 [1932], veröffentlicht.

Usines de Melle (Distilleries des Deux-Sèvres).

Erwiderung.

Wir haben uns mit unserer Veröffentlichung in der vorliegenden wissenschaftlichen Zeitschrift nur an die technischen Chemiker gewandt. Wir halten es demzufolge für verfehlt, die Rechtsfrage der Abhängigkeit des Verfahrens der Monopolverwaltung von den Verfahren der Usines de Melle und der Firma Merck hier zu erörtern und damit einer etwa angestrebten Entscheidung der ordentlichen Gerichte vorzugreifen. Subjektiv sind die Angaben der Usines de Melle und der Firma Merck, subjektiv wäre auch unsere Erwiderung darauf. Wir enthalten uns daher an dieser Stelle zu dieser Frage jeder weiteren Äußerung.

Es ist uns mit Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum nicht möglich, auf die entgegengehaltenen Veröffentlichungen einzugehen. Die Wünsche der französischen und

deutschen Firma begegnen sich jedenfalls darin, uns die Priorität des Gedankens streitig zu machen. Wir müssen es den Lesern überlassen, an Hand der entgegeng gehaltenen Veröffentlichungen zu beurteilen, ob die von uns ausgesprochene technische Lehre zuvor durch beide Firmen gegeben worden ist. Der Widerspruch, der darin liegt, daß jede der beiden Firmen für sich die Priorität in Anspruch nimmt, dürfte auch dem weniger sachverständigen Leser nicht entgehen. Wir verzichten gegenüber diesem Sachverhalt auf jede weitere und zukünftige Entgegnung in dieser Frage. Für den Techniker kann es jedenfalls keinem Zweifel unterliegen, daß sowohl das Verfahren der Firma Merck als auch das Verfahren der Usines de Melle zur Entwässerung von 94 gew.-%igem Branntwein mit einem Dampfverbrauch von etwa 130 kg je hl absoluten Alkohol durch das Verfahren der Monopolverwaltung mit einem Dampfverbrauch von nur 98 kg je hl absoluten Alkohol weit überholt sind. Dr. R. Fritzweiler. Dr. K. R. Dietrich.

Erwiderung.

Eine weitere Erörterung der Rechtsfrage der Abhängigkeit an dieser Stelle ist in der Tat zwecklos. Es genügt, die Abhängigkeit bzw. Vorpatentierung des beschriebenen Verfahrens durch ältere Schutzrechte öffentlich geltend gemacht zu haben. da nunmehr jeder, der das Verfahren benutzt, der Folgen gewärtig sein muß, ohne Unkenntnis der Rechtslage vorschützen zu können. Mit meiner Erwiderung habe ich lediglich die Wahrung dieses meines Rechtsstandpunktes bezweckt.

Selbstverständlich kann ein Verfahren patentrechtlich von verschiedenen Patenten, auch wenn sie sich in verschiedenem Besitz befinden, abhängig sein. Darin liegt kein Widerspruch. In dem vorliegenden Fall ist noch von Interesse, daß die Monopolverwaltung selbst Lizenznehmer sowohl des französischen als auch meines von dem französischen Verfahren unabhängigen deutschen Verfahrens war und ist.

Zu den technischen Angaben der Monopolverwaltung sei noch bemerkt, daß sowohl mein deutsches Verfahren (Druckdestillationsverfahren) als auch das französische Verfahren in seiner neuesten Ausführungsform die Entwässerung von Alkohol mit einem Dampfverbrauch von unter 98 kg je hl absoluten Alkohol gestattet.

Ich betrachte damit den Meinungsaustausch als geschlossen.

E. Merck, Chemische Fabrik, Darmstadt.

Erwiderung.

Der vorstehenden Erwiderung der Firma Merck schließen wir uns voll und ganz an.

Usines de Melle (Distilleries des Deux-Sèvres).

Schlußwort.

Wir haben bereits erklärt, daß wir eine Erörterung über die Rechtsfrage der Abhängigkeit in einer wissenschaftlich-chemischen Zeitschrift für verfehlt halten. Was die neuerdings von den beiden Firmen aufgestellte Behauptung über den Dampfverbrauch anbelangt, so haben beide Firmen unseres Wissens bisher einen Beweis dafür nicht erbracht.

Dr. R. Fritzweiler. Dr. K. R. Dietrich.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

12. Kongreß für industrielle Chemie, veranstaltet von der Société de Chimie industrielle.

Prag, 25. September bis 3. Oktober 1932.

Der Kongreß war von etwa 700 Teilnehmern besucht. Was die Repräsentation betrifft, so stand der französische Minister Painlevé im Mittelpunkt. Ebenso beteiligten sich auch die tschechoslowakischen Minister Bradač, Dostálék und Matoušek und zahlreiche Diplomaten und geistliche und weltliche Würdenträger. Es waren folgende Länder durch offizielle Delegierte vertreten: Deutschland (H. H. Franck, Berlin), Belgien (P. Erculisse, Brüssel), Dänemark (J. Eilertsen, Kopenhagen), Spanien (A. M. Llopis), England (E. Mond), Italien (N. Parravano), Niederlande (Sieger), Polen (J. Landau), Portugal (Ch. Lepierre), Rumänien (C. Candea), Schweden (Clas Herlin) und die Schweiz (Ch. Schweitzer). Der Verein deutscher Chemiker und die Deutsche Bunsengesellschaft waren durch H. H. Franck (Berlin), die Deutsche Chemische Gesellschaft durch G. F. Hüttig (Prag) vertreten. Für die Vorträge waren sämtliche Sprachen zugelassen.

Im Anschluß an die Veranstaltungen in Prag fanden Exkursionen statt in die Fabriken zur Herstellung von synthetischem Ammoniak in Mähr.-Ostau, in die Rütgers-Werke, die Witkowitz metallurgischen Unternehmungen, die Bräuhäuser Pilsens und Prags, die Kaolin- und Chamottewerke Westböhmens, die Königshofer Zementfabrik, die Poldi-Hütte und die Werke der Prager Eisengesellschaft, die Badeorte Karlsbad, Marienbad und Joachimsthal u. a. m.

Die Vorträge¹⁾ verteilten sich auf 19 Sektionen, von denen jede ein eng umgrenztes Gebiet umfaßte. Die Sektionen waren in sechs Gruppen zusammengefaßt, von denen jede ein allgemeines Thema behandelte. In Gruppe I mit dem allgemeinen Thema „Fabrik und Laboratorium“ sprach M. C. Matignon (Paris) über die Entwicklung der Düngemittelindustrie als Hauptvortragender. In Gruppe II mit dem Thema „Erze und Brennstoffe“ M. Abderhalden über die Verwertung der Braunkohlen. In Gruppe III mit dem Thema „Metallurgie und anorganische Industrie“ und in Gruppe IV mit dem Thema „Organische Industrie“ entfielen die Hauptvorträge. In Gruppe V mit dem Thema „Landwirtschaftliche

Industrie“ sprach M. Bruno über die Entwicklung der Verwendbarkeit der Düngemittel.

M. Chaignon: „Chemische Kontrolle der Vergiftung von Luft durch Kohlendioxyd.“

Benötigt wird ein Apparat, der billig, leicht, von einer dem gewöhnlichen Gebrauch angepaßten Präzision, stabil während des Versuches, leicht zu reinigen und zu reparieren ist. Es wird ein Apparat beschrieben, der im Prinzip eine Abart des Orsat-Salleronschen Apparates darstellt und alle die oben aufgezählten Bedingungen erfüllen soll. —

M. A. Travers: „Der Mechanismus der Aktivierung von Erden.“

Es wird der Mechanismus der Förderung von Erden durch Säurebehandlung besprochen. Es findet eine Abscheidung von Kieselsäure statt, welche von zersetzten Silicaten her stammt. Die Adsorptionsfähigkeit wächst proportional mit der Menge von freiem SiO₂ und wird sehr klein, wenn man diese abscheidet. —

J. Splichal, J. Sana u. R. Jirkovsky: „Physikalisch-chemische Untersuchung der Grubenwässer in Pribram.“

a) Die Radioaktivität ist am größten bei der Mine „Anna“ und beträgt 4,1 Mache-Einheiten. b) Die spezifische elektrische Leitfähigkeit schwankt zwischen 21 · 10⁻⁵ und 6,30 · 10⁻⁵. Alle Minenwässer sind schwach alkalisch. c) Als Kationen werden in größeren Mengen vorgefunden Ca²⁺ und Mg²⁺. —

H. Lefebvre: „Chemischer Einfluß der elektrischen Entladung auf Gase.“

Die Umwandlung von Kohlenwasserstoff in höhere Kondensationsprodukte beginnt seit einiger Zeit ein großes industrielles Interesse zu gewinnen. Im allgemeinen wird diese Umwandlung unter Druck und Verwendung von passenden Katalysatoren durchgeführt. Diese Methode ist aber nicht die einzig mögliche. Die einfache Pyrolyse ergibt in einigen Fällen interessante Resultate. Z. B. kann man dies erzielen, wenn man das umzuwandelnde Gas einer elektrischen Funkenentladung aussetzt. Die Erscheinungen, die sich bei einer solchen Behandlung ergeben, sind auf die Existenz eines starken elektrischen Feldes zurückzuführen, dessen Wirkung auf chemische Vorgänge nicht einwandfrei geklärt ist. Vortr. bringt einige Richtlinien, die er aus einer Reihe von Experimenten gefolgert hat. —

G. Chaudron: „Neue Anwendungen der thermomagnetischen Analyse beim Studium der Eisenoxyde.“

Le Coz: „Eine Bemerkung zur Fabrikation von Ni-Cr-Stählen im Martinofen.“

Der Verlust an Chrom hängt anscheinend von der Art des Gießens ab. —

¹⁾ Die Vorträge, welche auf dem Kongreß gehalten wurden, werden in einigen Monaten in einem Sonderheft der „Chim. et Ind.“ (Paris, 49 Rue des Mathurins) veröffentlicht.