

Tabelle 2.

Löslichkeit von Ammoniak in Halogenkohlenwasserstoffen.		
Tetrachlorkohlenstoff löst	0,2 % Ammoniak	
Chloroform löst	3,0 %	"
Dichloräthylen löst	1,2 %	"
Dichloräthan löst	1,45 %	"
Perchloräthylen löst unter	0,4 %	"
90 Teile Tetrachlorkohlenstoff und 10 Teile Pentachloräthan lösen	0,35 %	"
90 Teile Tetrachlorkohlenstoff und 10 Teile Trichloräthylen lösen	0,45 %	"

Tabelle 3.

Zusatz von Ammoniak	% Phosgen
CCl ₄ + 1,0% Ammoniak (gesättigt bei -15° und Atmosphärendruck)	5,0
CCl ₄ + 30% CHCl ₃ + 0,5% Ammoniak	5,5
50 Teile CCl ₄ + 50 Teile CHCl ₃ + 1,3 Teile Ammoniak	4,3
CHCl ₃ , rein	6,2
CHCl ₃ + 3% NH ₃	4,2

Tabelle 4.

Zusatz von Aminen	Phosgen
10% Diäthylamin in CCl ₄	4,1 %
20%	2,05 %
30%	Spuren
5% Methylamin	3,8 %
	3,5 %
10%	2,0 %
	1,8 %
15%	Spuren

Tabelle 5. Dissoziationskonstanten und Siedepunkte.

	K _c bei 25°	K _p ₇₆₀
Anilin	4,6 · 10 ⁻¹⁰	182°
Pyridin	2,3 · 10 ⁻⁹	115,10°
Ammoniak	1,87 · 10 ⁻⁵	- 30,40°
Methylamin	5,0 · 10 ⁻⁴	- 6,70°
Äthylamin	5,6 · 10 ⁻⁴	17°
Diäthylamin	1,26 · 10 ⁻³	56°
Triäthylamin	6,4 · 10 ⁻⁴	90°
n-Propylamin	4,7 · 10 ⁻⁴	49°
Isobutylamin	3,1 · 10 ⁻⁴	66-68°

Nun besteht bei Anwendung von Ammoniak und seinen organischen Abkömmlingen die Gefahr der Kor-

rosion für die gewöhnlichen Apparate; Versuche mit gereinigtem Tetrachlorkohlenstoff bestätigen dies aber nur gegenüber dem untersuchten Messing und Zink. Stahlblech scheint dagegen nicht angegriffen zu werden und dürfte verwendungsfähig sein. Abgesehen davon lassen sich aber basische Zusatzmittel wie die Amine in wenig Tetrachlorkohlenstoff lösen und in genügender Menge in einer Glasröhre unterbringen. Durchquert diese den ganzen Löschapparat der Länge nach, so kann sie beim Anlassen des Apparates in üblicher Weise zerbrochen werden und ihren Inhalt genügend homogen und schnell mit der Löschflüssigkeit vermischen. In diesem Fall erübrigen sich alle anderen Besonderheiten, wie Luftabschluß und Metallauswahl; außerdem sind die Lösungen von Methyl- und Äthylamin durchaus beständig.

Hinsichtlich der Kosten bestehen keine Schwierigkeiten, wenn man beachtet, daß es sich in der Praxis des Feuerlöschens mit CCl₄ um Phosgenwerte von durchschnittlich kleinen Mengen handelt, gegenüber den absichtlich übersteigerten Werten der Versuche. Ein Zusatz von 5% Methylamin scheint ausreichend und läßt sich mit der Wirtschaftlichkeit des Ganzen gewiß vereinen.

Zusammenfassung.

Es wurde untersucht, welche Substanzen das Auftreten von Phosgen beim Feuerlöschen mit CCl₄ beseitigen oder unter die Gefahrengrenze herabdrücken.

Zur Bestimmung wurde ein Normalprüfungsapparat konstruiert. Dabei versagten katalytisch wirkende Zusätze, ebenso Ammoniak; von den Aminen hat Methylamin den gewünschten Erfolg gebracht.

Es ist anzunehmen, daß Großversuche, wie sie die Chemisch-Technische Reichsanstalt mit Ammoniakzusätzen — allerdings unter einem für die Praxis ungeeigneten Überdruck — durchgeführt hat, vorliegende Versuche bestätigen würden.

Die Ausführung dieser Arbeiten ist zum Teil noch durch die Hilfe der Deutschen Notgemeinschaft ermöglicht worden; gebührender Dank dafür sei ihr auch hier abgestattet.

[A. 19.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Zum Nachweis von Brennspiritus bei Brandstiftungen.

Von Dr. OSKAR SCHMIDT.

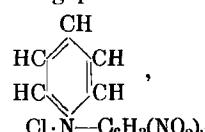
(Eingeg. 29. Dezember 1933.)

Mitteilung aus der chemischen Abteilung des Staatlichen Hygienischen Instituts in Beuthen/O.-S. (Abt.-Vorsteher Dr. Vilter).

An den Chemiker, der sich mit gerichtlichen Untersuchungen zu befassen hat, tritt häufig die Aufgabe heran, an mehr oder weniger angekohlten Holzstücken oder an sonstigem am Tatort gesicherten Material den Nachweis von brennbaren Flüssigkeiten zu führen.

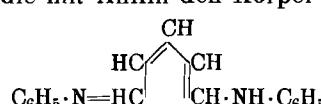
Für den Nachweis von Brennspiritus kommen lediglich die als Vergällungsmittel zugesetzten Pyridinbasen in Betracht, da sie sich auch noch in sehr geringer Menge sicher nachweisen lassen, außer der Geruchsprüfung durch die Reaktion mit 2,4-Dinitro-1-chlor-benzol und Alkali und die Reaktion mit Bromcyan und Anilin.

Aus 2,4-Dinitro-1-chlor-benzol und Pyridin entsteht nach Zincke ein Anlagerungsprodukt von der Formel



aus dem durch wässriges Alkali die Verbindung C₁₁H₈O₅N₃ (rot) gebildet wird. Kocht man diese mit Salzsäure, so

entsteht unter Abspaltung von Dinitroanilin eine salzaure Lösung, die mit Anilin den Körper



ergibt.

Zu Verbindungen ähnlicher Zusammensetzung gelangt man bei Behandlung von Pyridin mit Bromcyan und Anilin¹). Hierbei tritt, je nach der Konzentration des Pyridins eine gelbe bis stark rote Färbung auf, die für Pyridin spezifisch ist und an der es selbst in Verdünnungen von 1 : 1 000 000 noch erkannt werden kann²). Das möglichst zerkleinerte Holz wird mit strömendem Wasserdampf behandelt. Zum Destillat, das zweckmäßig erst eine kleine Vorlage passiert, werden zwei Tropfen frisch destilliertes Anilin gegeben und eine beliebige

¹) König, Journ. prakt. Chem. (2) 69, 105 [1904].

²) Goris u. Laronneau, Bull. Sciences pharmacol. 28, 497 [1921].

Menge einer Bromcyanlösung, die wie folgt hergestellt wird: 2 g Natriumbromid oder 2,4 g Kaliumbromid, 1,5 g Natriumbromat und 1,5 g Natriumcyanid werden mit 70 cm³ Wasser versetzt und nach Lösung tropfenweise 1,6 cm³ Schwefelsäure (d 1,84) zugegeben. Nach Zufügen dieser Bromcyanlösung tritt bei Gegenwart von Pyridin die oben beschriebene Färbung der Flüssigkeit auf, während am Boden des Reagensglases befindliche Anilintröpfchen eine rote Färbung annehmen.

Mit dieser Reaktion, die bisher für vollkommen zuverlässig gehalten wurde, ist wohl in den meisten Fällen auf Pyridin geprüft worden. Da Zweifel an der Richtigkeit auftauchten³⁾, wurden zur Nachprüfung⁴⁾ folgende Versuche angestellt.

In der Annahme, daß Anilin und Bromcyan nach Brüning und Schnetka auch mit verkohlem Holze allein, ohne Zusatz von Brennspiritus, Rotfärbungen geben, wurde versucht, das Anilin durch andere Amine zu ersetzen, mit denen analoge Additionsprodukte des Pyridins entstehen müssen, die aber mit den im Holz auftretenden störenden Stoffen nicht zu reagieren brauchen, z. B. β -Naphthylamin und p-Phenyldiamin.

Folgende Arbeitsweise wurde ausgearbeitet: 7 bis 10 cm³ der auf Pyridin zu prüfenden Flüssigkeit werden mit 1 cm³ einer frisch bereiteten 1%igen Lösung von para-Phenyldiamin in Alkohol und 0,5 cm³ der farblosen Bromcyanlösung versetzt. Hierbei tritt bei einer Pyridinlösung von 1 : 10 000 eine hellrote Färbung, bei einer Pyridinlösung von 1 : 1 000 000 eine schwächere Färbung auf, die nach einigem Stehen (etwa 10 min) kräftiger wird.

Bei Verwendung von β -Naphthylamin werden zu 7 bis 10 cm³ der pyridinhaltigen Flüssigkeit 2 cm³ einer frisch bereiteten 1%igen alkoholischen Lösung gegeben; danach werden auch hier 0,5 cm³ der farblosen Bromcyanlösung zugefügt. Es entsteht in einer Pyridinlösung von 1 : 10 000 eine gelbrote Färbung, in einer Lösung von 1 : 1 000 000 eine hellrosa Färbung, die nach kurzem Stehen intensiver wird.

Diese Reaktionen wurden nun auf Holzdestillate angewandt und mit der Anilin-Bromcyan-Methode verglichen. (Auch bei Verwendung von Anilin wurden nur 0,5 cm³ der Bromcyanlösung zugegeben.)

Zu diesem Zwecke wurden kleine Holzbrettchen⁵⁾ von durchschnittlich 10 cm Länge, 6 cm Breite und 2,5 cm Dicke zerkleinert, der Wasserdampfdestillation unterworfen, und zunächst die ersten 100 cm³ nach Passieren einer kleinen Vorlage, dann nochmals zusammen etwa 200 cm³ aufgefangen:

³⁾ Brüning u. Schnetka, Krim. Monatshefte 7, Heft 1, S. 16.

⁴⁾ Mit A. Ortmann.

⁵⁾ Kiefer, Erle, Fichte, Tanne, Eiche und Rotbuche.

„Über das Verhalten der Motorkraftstoffe gegen Schwefelsäure und die quantitative Bestimmung der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen.“

Zu der unter obiger Überschrift im Heft 3, S. 43 ff., dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit von Wendehorst und Knoche seien mir folgende Bemerkungen gestattet, da eine meiner früheren Arbeiten¹⁾ darin Erwähnung findet.

Der Streit der Meinungen über die Brauchbarkeit der Schwefelsäuren verschiedener Konzentration für die Bestimmung der Olefine und Aromaten in Benzinen, die größere Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe enthalten (z. B. Crackbenzin, Braunkohlenbenzin, Druckhydrierungsbenzin), füllt die Spalten der Fachzeitschriften der letzten Jahre. Er darf m. E. heute bereits als dahin entschieden gelten, daß alle

¹⁾ Erdöl u. Teer 3, 139 [1927] (nicht 1926, wie irrtümlich in der Fußnote angegeben).

Weiterhin wurden ebenso große Brettchen angekohlt und hiervon auf gleiche Weise zunächst 100 cm³, dann die nächsten 200 cm³ gewonnen.

Endlich wurden Brettchen der gleichen Größe mit 15 cm³ Brennspiritus getränkt, an einer Ecke mit dem Bunsenbrenner kräftig verkohlt und mit Wasser gelöscht. Die Brettchen blieben bis zum nächsten Tage unbedeckt liegen, dann wurden mit Wasserdampf erst 100 cm³, dann 200 cm³ abdestilliert.

Mit den Destillaten sämtlicher unbehandelter Holzarten lieferte die Reaktion mit Bromcyan und para-Phenyldiamin keine gefärbten Verbindungen; mit Bromcyan und β -Naphthylamin wurden ebenfalls keine Farbenreaktionen erhalten. Das wegen des Wasserüberschusses ausfallende β -Naphthylamin blieb rein weiß.

Die Destillate der Holzbrettchen, die vor der Destillation stark angekohlt gewesen sind, lieferten die gleichen Reaktionen. In keinem einzigen Falle wurde eine Reaktion erhalten, bei der man etwa auf Pyridin hätte schließen können, wenn es sich um gerichtliche Brandasservate gehandelt hätte.

Die zum Vergleich mit ausgeführte Reaktion mit zwei Tropfen Anilin und Bromcyan gab ebenfalls negative Ergebnisse. Die Lösungen wurden nicht gefärbt, die Anilintröpfchen am Boden des Reagensglases waren nur schwach gelb. Eine eigentliche Rotfärbung war auch bei Anwendung größerer Holzmengen nirgends festzustellen.

Das Destillat der mit Spiritus getränkten und verkohlten Holzstückchen gab sowohl mit Bromcyan und para-Phenyldiamin wie mit β -Naphthylamin und Bromcyan rotgelb gefärbte Lösungen; der erst weiße Niederschlag nahm nach kurzem Stehen eine Rosafärbung an. Mit Anilin und Bromcyan wurden teils gelbe, teils orangefarbige Lösungen erhalten, während die Anilintröpfchen am Boden des Gefäßes in allen Fällen eine deutlich rote Färbung angenommen hatten.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Reaktion des Pyridins mit Bromcyan und Anilin nachgeprüft und gefunden, daß die hierbei auftretende Farbenreaktion einen sicheren Schluß auf die Anwesenheit von Pyridin zuläßt.

2. Es wurde weiterhin festgestellt, daß das Anilin bei dieser Reaktion sowohl durch para-Phenyldiamin wie durch β -Naphthylamin ersetzt werden kann.

3. Ohne Zusatz von Spiritus angekohlte Holzstücke lieferten Destillate, die mit den genannten Aminen und Bromcyan nicht reagierten.

4. Somit können diese Reaktionen, wenn sie positiv ausfallen, als Beweis der Anwesenheit von Brennspiritus in angekohlten Holzresten oder anderen Brandasservaten verwendet werden.

[A. 22.]

„nur mit Schwefelsäure arbeitenden Methoden keine befriedigenden Resultate liefern. Diese Lücke in der Analytik ist aber bereits ausgefüllt durch die Arbeiten von J. Herzenberg, der in der Perpropionsäure ein geeignetes Mittel fand, um in solchen Benzinen auch den Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen genauer zu ermitteln, als es bislang nach den Schwefelsäure verwendenden Methoden der Fall war. In einem anlässlich der Welterdölkonferenz vorigen Jahres in London gehaltenen Vortrage konnte Herzenberg bereits zeigen, daß z. B. der nach der Vorschrift von Riesenfeld und Bandle (s. oben) von den Olefinen befreite Rest noch hohe Jodzahlen zeigt, während im Restbenzin nach Entfernung der Olefine mit Perpropionsäure nur ganz geringe Jodzahlen gefunden wurden. Trotzdem waren die Mengen des nach R. u. B. bestimmten Gehaltes an Olefinen wesentlich höher gefunden worden als nach der Perpropionsäuremethode. Eine Nachprüfung der Befunde Herzenbergs meinerseits an Crackbenzinen ergab eine volle Bestätigung seiner An-