

herrühren. Beim Auflösen in Wasser fällt nur weißes Hydroxyd aus, unter gleichzeitiger kräftiger Gasentwicklung.

Man kommt aber zum Ziel, wenn man die Oxydation statt elektrolytisch, mit Kaliumchlorat vornimmt.

Man schmilzt im Nickeltiegel 50 g Kaliumhydroxyd ein und trägt 10–20 g eines terbiumhaltigen Oxydgemisches ein. In unserm Fall hatte die Auergesellschaft in Berlin eine Samarium-Gadoliniumfraktion mit schätzungsweise 1% Terbiumoxyd freundlichst zur Verfügung gestellt. Nach dem Auflösen des Oxyds gibt man 1–2 g Kaliumchlorat hinzu und erhitzt, bis die Schmelze infolge Sauerstoffentwicklung stark schäumt. Wenn sich Samarium-Gadoliniumoxyd vorher in Form einer weißen Trübung ausscheidet, so löst man dies durch eine weitere Zugabe von Kaliumhydroxyd wieder auf. Nach kräftiger Sauerstoffentwicklung läßt man so weit abkühlen, bis die Gasentwicklung aufhört, läßt kurze Zeit ruhig stehen, damit das tief orangebraune Terbiumperoxyd sich absetzen kann, und gießt die Schmelze vorsichtig in einen Eisentiegel. Die abgegossene Schmelze enthält in der Hauptsache das Samarium und Gadolinium, am Boden des Nickeltiegels befindet sich der größte Teil des Terbiums. Man füllt die Schale mit Eis, zentrifugiert und gießt die wäßrige Kallauge, die frei von Erdoxyden ist, ab. Den Rückstand behandelt man mit 10%iger Essigsäure, wodurch sich noch viel Samarium und Gadolinium herauslösen läßt. Man filtriert und wäscht mit 5%iger Ammoniumnitratlösung aus, da mit reinem Wasser das Terbiumperoxyd leicht kolloidal durch das Filter läuft, und fällt im Filtrat die Erden als Oxalate aus. Diese geben nach dem Trocknen ein schwach gelblich gefärbtes Oxyd, ein Zeichen, daß das Terbium weitgehend entfernt worden ist. Die Ausgangsoxyde besaßen ockerbraune Farbe. Der terbiumreiche orangebraune Rückstand wird noch einmal der oxydierenden Kalischmelze unterzogen, worauf man ein braunes Oxyd erhält, mit etwa 0,25% aktivem Sauerstoffgehalt, was nach *Frandl* einem Oxyd mit 35% Terbiumoxyd entspricht. Man löst durch Kochen mit konz. Salzsäure, fällt mit überschüssigem Ammoniak, wobei Nickel gelöst bleibt, filtriert und wäscht gründlich aus. Das Terbiumhydroxyd wird in Salzsäure gelöst. Die Lösung zeigt im Spektroskop die Linien des Samariums und Neodyms ziemlich stark. Durch fraktionierte Fällung mit

Sulfat kann man Neodym und Samarium leicht entfernen. Man erhält anfangs aus den Samariumfraktionen leuchtend rotbraune Oxyde, herrührend von einem Samariumterbiat, während die löslichen Sulfatfraktionen ein mehr graubraunes Terbiumterbiat liefern. Nach einer dritten oxydierenden Schmelze erhält man ein noch dunkleres Terbiumperoxyd mit einem auf jodometrischem Wege bestimmten Gehalt an aktivem Sauerstoff von 1%.

Diese Methode liefert immer etwas zu niedrige Werte, da ein Teil des Sauerstoffs gasförmig entweicht. Das reine Terbiumperoxyd weist einen Gehalt an aktivem Sauerstoff von 2,1% auf, das erhaltene Produkt dürfte also in bezug auf Terbiumoxyd bereits 50%ig sein. Um auf dem bisherigen Weg der fraktionierten Kristallisation zu einem solchen angereicherten Terbiumpräparat zu gelangen, sind über 1000 Fraktionierungen erforderlich, und das Terbium ist über viele Fraktionen verteilt, während man nach der obigen Methode nach drei Operationen fast das gesamte Terbium in einer Fraktion beisammen hat. Aus 150 g Oxyd einer Samarium-Gadoliniumfraktion wurden 4 g des 50%igen Terbiumoxyds gewonnen.

Man kann von den 17 seltenen Erden drei, nämlich Europium, Ytterbium und Samarium, über die zweiwertige, weitere drei, nämlich Cer, Praseodym und Terbium, über die vierwertige Valenzstufe und das Scandium über komplexe Fluoride oder über das Alizarin-3-sulfonat⁴⁾ von den übrigen Erden abtrennen. Für die übrigen Erden besteht vorläufig wohl wenig Aussicht auf eine rasche Trennung auf chemischem Wege. Immerhin erleichtern die Lücken, die durch die Abtrennung der sieben erwähnten Elemente in der Reihe der Erden entstanden sind, die Reindarstellung der andern.

[A. 50.]

⁴⁾ G. Beck, Mikrochemie u. Mikrochim. Acta 27, 47 [1939].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie des VDCh

Sondertagung gemeinsam mit der Deutschen Gesellschaft für Mineralölforschung

Essen, 19. Mai 1939

„Die Untersuchung von Treibstoffen für Vergasermotore“^{*)}

Prof. Dr. W. Wilke, I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen (Rhein): „Motorische Prüfung von Kraftstoffen.“

Die Prüfung unserer Vergaserkraftstoffe auf ihr motorisches Verhalten erstreckt sich hauptsächlich auf Siedeverhalten, Reinheit, Klopfestigkeit, Dampfdruck, Heizwert, Gruppen- und Elementaranalyse usw. Diese Größen können fast alle durch Laboratoriumsmethoden bestimmt werden, und aus ihnen kann man mit hinreichender Sicherheit Rückschlüsse auf Leistung und Verbrauch ziehen und ebenso auf ihr Verhalten im Fahrbetrieb. Für die Prüfung der Klopfestigkeit sind wir jedoch noch vollständig auf die motorische Untersuchung angewiesen. Auch hier hat man versucht, Laboratoriumsverfahren zu entwickeln, um aus physikalischen und chemischen Eigenschaften die Klopfestigkeit zu bestimmen; doch befriedigen diese Methoden bisher noch nicht. Es wird gezeigt, daß die motorische Bestimmung der Oktanzahl, wie sie bisher ausgeübt wird, im CFR-Motor und I. G.-Prüfmotor für unsere Autokraftstoffe vollauf genügt, um die Werte auf die Praxis zu übertragen. Schwierigkeiten treten jedoch bei den Motoren mit Überladung auf, wie sie vorwiegend nur für die Luftfahrt angewandt werden. Hier genügt die Bestimmung einer einzigen Zahl nicht mehr, sondern die Kraftstoffe müssen um-

fassender, d. h. unter mehreren Bedingungen, geprüft werden. Vorschläge hierfür werden angegeben.

Aussprache: v. Weber, Karlsruhe¹⁾: Wir haben in Karlsruhe, um die Motorprüfung für Entwicklungsarbeiten durch ein Verfahren zu ersetzen, das nur wenig Probesubstanz erfordert, das minimale Kompressionsverhältnis gemessen, bei dem infolge der adiabatischen Kompression Selbstzündung einsetzt, und dabei folgendes festgestellt: 1. unsere Versuche sind sehr gut und ohne Streuung reproduzierbar; 2. die ϵ -Werte reiner Stoffe und Gemische gehen mit den Oktanzahlen des Motorversuchs parallel; 3. die ϵ -Werte hängen stark von einer Induktionsperiode ab, die sich an den zündfähigen Gemischen im Verlauf einer im Vergleich zur Kompression langen Zeit, aber schon bei niedrigen Temperaturen vollzieht. Für den Motor läßt sich daraus schließen, daß die Klopfestigkeit davon abhängt, wieviel aktive Kettenträger mit dem Restgas aus der vorhergehenden Explosion in das Frischgas gelangen und inwieweit sie sich mit dem Frischgas mischen. Die Schwierigkeit, von der Klopfestigkeit unter den Arbeitsbedingungen des Prüfmotors auf andere Arbeitsbedingungen und andere Motoren zu schließen, dürfte damit zusammenhängen, daß wir die Änderung dieser Faktoren: Menge und Vermischungsgrad des aktiven Restgases — nicht beherrschen. — G. R. Schultze, Berlin: 1. Es erscheint ziemlich ausgeschlossen, daß die im Verbrennungsraum verbleibenden Restgase den entscheidenden Einfluß auf die Einleitung des nächsten Verbrennungsvorganges ausüben können, den v. Weber ihnen zuschreibt. Damit soll nicht bestritten werden, daß bei genügend verfeinerter Versuchstechnik sich eine Einwirkung der Restgase feststellen läßt. Aber ich möchte bezweifeln, daß sich bei den heute üblichen Drehzahlen aus dem abgebrannten Reaktionsgemisch eine irgendwie wesentliche Konzentration an Radikalen in den Kompressionstakt hinüberretten kann, vor allem nicht beim Viertaktmotor, wo Ansauge- und Kompressionstakt dazwischenliegen. Selbst bei günstigsten Möglichkeiten der Ketten-

¹⁾ Vgl. a. Naturwiss. 27, 164 [1939].

^{*)} Die Vorträge mit den Aussprachen erscheinen als „Beheft 33 zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker“. Das Beheft hat einen Umfang von etwa 40 Seiten (einschl. 18 Tab. und 50 Abb.). Bei Vorausbestellung bis zum 16. September 1939 Sonderpreis von 3,— RM statt 4,— RM. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Woyrschstr. 37.

verzweigung und großen Kettenlängen ist kein entscheidender Einfluß auf den Ablauf des kettenmäßig bedingten Verbrennungsvorganges zu erwarten. Zudem liegt die Lebensdauer der meisten hierbei auftretenden Radikale noch mindestens eine Zehnerpotenz niedriger, als den heute üblichen Tourenzahlen entspricht, mag aber immerhin bei weiterer Steigerung der Drehzahlen erreicht werden. 2. Wenn man dazu übergeht, den Zündvorgang in einem idealisierten Motor ähnlich dem von W. Jost zu studieren, so wie es auch v. Weber tut, so gebe ich zu bedenken, inwieweit der Zustand adiabatischer Kompression tatsächlich realisiert worden ist. Darf ich fragen, ob der Kolben am Ende des Kompressionsstoßes festgehalten wurde? 3. Solange derartige idealisierende Versuche, die zweifellos für die Deutung des physikalisch-chemischen Vorgangs von größter Bedeutung sind, noch nicht eine eindeutige Beziehung zum motorischen Verhalten erkennen lassen, wird man zur Feststellung der Verwendbarkeit eines Kraftstoffes auf praktische Motorversuche, wie sie das Prüfverfahren im Klopfmotor gestattet, jedenfalls nicht verzichten können. — v. Weber: Der Kolben wurde nicht festgehalten, sondern schnellte zurück. Die Prüfung der Vollkommenheit des adiabatischen Charakters der Kompression dürfte nur für die Berechnung von Absolutwerten wichtig sein; meine Folgerungen werden dadurch nicht berührt, weil sie alle aus den relativen Änderungen des minimalen Kompressionsverhältnisses gezogen wurden. Es dürfte nicht im Widerspruch zum sonstigen Stand der Forschung stehen, wenn man für die Lebensdauer aktiver Zustände im Motor die Größenordnung der Zeitspanne zwischen zwei Explosionen voraussetzt. — Waldmann, Bochum, unterstreicht und ergänzt die Ausführungen des Vortr. über gute Vergleichbarkeit der mittels CFR-Methode gefundenen Klopffwerte mit deren Klopffverhalten im Automotor. Die gegenüber Auslandsgebrauch abweichende Verwendung der Research-Methode ist richtig in Anbetracht der starken Verwendung von benzol- und alkoholhaltigen Kraftstoffen in Deutschland und gibt ausreichende Übereinstimmung mit dem Verhalten im Gebrauchsmotor. Für die Motormethode müßte diese Übereinstimmung für deutsche Verhältnisse verneint werden. Es wurde erwähnt, daß bei der Abstimmung der Automotoren auf OZ 74 für Benzin-Benzol-Gemisch der OZ 74 und für geleitetes Benzin der OZ 74, beides nach Research-Methode gemessen, gleiches Verhalten gefunden wurde, obwohl beide Kraftstoffe nach der Motormethode im CFR-Motor erheblich voneinander abweichen.

Dr.-Ing. Th. Hammerich, Benzol-Verband, Bochum: „Die quantitative Bestimmung der C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe von Benzin. Ein neuer Weg zur Trennung von Vielstoffgemischen.“

Von einer guten Stabilisierung der Benzine erwartet man, daß diesen die C_3 -Kohlenwasserstoffe nahezu vollständig entzogen werden. Bislang gab es kein analytisches Verfahren, das in einfacher Weise den Gehalt an C_3 -Kohlenwasserstoffen (Propan, Propylen) zu ermitteln gestattet. Eine solche Methode könnte nur dann allgemein Anwendung finden, wenn sich der Zeitaufwand in den Grenzen der üblichen analytischen Arbeitsverfahren bewegt und auch bei relativ kleinen Einwaagen noch befriedigende Genauigkeit erzielt werden kann.

Vortr. beschreibt eine Kolonne, die eine einwandfreie Trennung der C_3 -, C_4 - und C_5 -Kohlenwasserstoffe bewirkt und in Verbindung mit einer modifizierten A.S.T.M.-Destillation eine quantitative Bestimmung der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen ermöglicht. Vortr. belegt die Fehlergrenzen dieses Arbeitsverfahrens durch Modellversuche und gibt einen Überblick über den Gasgehalt handelsüblicher Benzine.

Dr.-Ing. Th. Hammerich, Benzol-Verband, Bochum: „Die Beurteilung von Leichtkraftstoffen hinsichtlich ihrer Neigung zur Dampfblasenbildung.“

Welche analytischen Kriterien sind für die Neigung von Leichtkraftstoffen zur Dampfblasenbildung maßgebend? Diese Frage kann gegenwärtig nicht zuverlässig beantwortet werden; die Bedeutung des Dampfdruckes (nach Reid) und des 10%-Punktes (ASTM) gilt noch als sehr umstritten. Vortr. berichtet über Untersuchungen, die sich um eine quantitative Klärung der offenen Fragen bemühen, und beschreibt ein Gerät, das die vapor-lock-Erscheinung zu reproduzieren gestattet und die Ermittlung der sog. „Abreißtemperatur“ zuläßt. In dieser Apparatur werden die verschiedensten Leichtkraftstoffe geprüft, deren Gasanteile analytisch ermittelt werden bzw. bei Verwendung von Modellmischungen bekannt sind. Auch Benzol und Sprit — der letztere vermag bekanntlich die Dampfblasenbildung beträchtlich zu fördern — werden in die Betrachtungen einbezogen. Ein Vergleich der Analysendaten mit dem praktischen Verhalten der verschiedenen Kraftstoff-

typen ermöglicht, gewisse gesetzmäßige Zusammenhänge abzuleiten. Nach Gasgehalt, „Abreißtemperatur“ und Analysendaten werden auch handelsübliche Benzine kritisch beurteilt.

Aussprache: Hundsdoerfer, Misburg: L. A. Pocock u. M. G. Blair²⁾ geben eine Methode zur Bestimmung von C_3 -, C_4 - und C_5 -Anteilen eines Benzins. Vergleichende Untersuchungen beider Methoden werden angeregt.

Dr. Kiemstedt, Wirtschaftliche Forschungsgesellschaft, Berlin: „Bemerkungen zur Durchführung und Auswertung der gebräuchlichsten Abdampfsteste bei Leichtkraftstoffen.“

Die Abdampfsteste liefern einen Maßstab zur Bewertung des Reinheitsgrades; Festlegung der zulässigen Höchstgrenze an Abdampfdruckständen ist nötig zwecks Sicherung eines störungsfreien Betriebes. Für den Verbraucher bilden sie eine Sicherheitskontrolle, für den Kraftstoffherzeuger in erster Linie eine Kontrolle der Wirkung und des Grades der Raffination.

Die gebräuchlichsten Methoden sind: Abdampfen der gefüllten Schale auf dem Wasserbad 1. ohne, 2. mit Luftüberleitung, 3. Abdampfen mit Luftüberleitung unter Eintrüfeln des Kraftstoffes; 4. Abdampfen bei höheren Temperaturen (Glykolbad). Glasschale und Kupferschale. Nachbehandlung der Rückstände erfolgt durch Trocknen bei verschiedenen Temperaturen. Bei reaktionsfähigen Kraftstoffen ergeben verschiedene Methoden meistens sehr unterschiedliche Resultate, und ebenso ergeben bei hohem Rückstandsgehalt mehrere Untersuchungen nach der gleichen Methode meistens verschiedene Werte. Rasche Verdampfung, d. h. durch Luftüberleitung, ist empfehlenswert. Abdampfen bei Temperaturen über 100°, z. B. auf dem Glykolbad, ist wegen Erreichung der Reaktionstemperaturen zu vermeiden.

Auswertung der Tests für die Praxis: Die zahlenmäßig festgelegten Höchstwerte für den Gehalt an Rückständen fußen nur zum Teil auf Erfahrung. Als Maßstab dienten die wenig reaktionsfähigen Naturbenzine mit sehr geringem Rückstandsgehalt. (Quelldestillate.) Eine scharfe Grenze, unterhalb deren ein einwandfreier, oberhalb deren ein nicht störungsfreier Betrieb gewährleistet ist, gibt es nicht. Praktisch ist es nicht angängig, die Reinheit lediglich nach der Menge des Rückstandes beurteilen zu wollen, ausschlaggebend ist vielmehr gleichzeitig die Beschaffenheit des Rückstandes. Schließlich werden verschiedene praktische Beispiele und einige für die Beurteilung zweckmäßige Sonderreaktionen besprochen.

Aussprache: Kruber, Duisburg-Meiderich: Bei der Bestimmung der Abdampfsteste, mögen sie nun 5, 10 oder 20 mg ergeben, ist immer auf einen Schwefelgehalt des Abdampfdruckstandes zu achten, welcher auf Mercaptane hinweisen könnte, deren Abwesenheit vor allem für Flugkraftstoffe unbedingt gefordert werden muß. — v. Dewart, Berlin: Trockenzeit und Trockentemperatur sind für die Beschaffenheit des Abdampfdruckstandes maßgebend. Die qualitative Prüfung des Rückstandes mit dem Finger kann zu falschen Rückschlüssen führen, da ein Abdampfdruckstand, bei 110° getrocknet, wie bei Flugmotorenkraftstoffen vorgeschrieben, anders beschaffen ist als ein Abdampfdruckstand, der bei 220° getrocknet wurde. Ersterer kann noch ölig sein, während der bei 220° getrocknete Abdampfdruckstand — übliche Trockentemperatur bei Fahrbenzinen — bereits harzig sein kann. — Schloßer, Berlin-Dahlem: Daß Vortr. für die praktische Auswertung des Abdampfstestes keine Grenzwerte angeben kann und die Beurteilung des gefundenen Zahlenwertes unter Hinweis auf die chemische Beschaffenheit der persönlichen Erfahrung des Prüfers anheimstellt, dieser Standpunkt ist für eine amtliche Prüfung untragbar. Es werden daher die Herren aus den Erzeuger- und Verbraucherkreisen um Bekanntgabe von Analysendaten gebeten, die zu einer Beanstandung Anlaß gaben. — Stock, Wanne-Eickel, fragt 1., ob der Bleigehalt von verbleitem Benzin den Abblasetest beeinflusst, und 2. nach den Vorsichtsmaßnahmen bei der Ausführung der Untersuchung. — Zu 1: Bromme, Schwarzheide: Zur Verbleiung eines Kraftstoffes werden 0,04 Vol.-% Bleitetraäthyl zugesetzt oder 0,06 Vol.-% Ethyl-Fluid. Der Harztest wird dadurch nicht erhöht. Verbleite Benzine zeigen einen Abdampfdruck in der Glasschale von 1 bis 2 mg/100 cm³ und besitzen die Oktanzahl 74–76. — Zu 2: Hammerich, Bochum: Es versteht sich von selbst, daß man Verdampfungsdruckstände von verbleitem Benzin unter dem Abzug bestimmen muß. Die Tropfmethode gibt befriedigende, kaum erhöhte Werte, da Bleitetraäthyl flüchtig ist. Voraussetzung ist jedoch, daß der Verdampfungsdruckstand bei höherer Temperatur, möglichst 220°, getrocknet wird.

²⁾ National Petroleum News 24, Nr. 20, S. 37 [1932].

Dr. A. Marx, Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich: „Die Untersuchung flüssiger Kraftstoffe mittels Feinfraktionierung durch den „Podbielniak Centrifugal Superfractionator“.“

Bei der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich wurden Versuche angestellt mit einem neuen amerikanischen Fraktionierapparat, dem „Podbielniak Centrifugal Superfractionator“, dessen Bau, Arbeits- und Wirkungsweise beschrieben werden. Die Trennung eines Mehrstoffgemisches erfolgt in einer umlaufenden, langen Spirale, die in engem Abstand der Windungen gewickelt ist. Der Dampf strömt in der Spirale von außen nach innen entgegen der Rücklaufflüssigkeit, die infolge der Fliehkraft von innen nach außen fließt. Durch diese Anordnung wird eine große, gut wirkende Austauschfläche geschaffen. An Hand von Kurven wird der Grad der Fraktionierung gezeigt. Es wird die Trennung einiger Gemische besprochen, z. B. Alkohol—Wasser, Gemische aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, die Bestimmung eines Toluolgehaltes, und den Ergebnissen anderer Untersuchungsmethoden gegenübergestellt. Z. T. ist die Trennwirkung im Vergleich zu den bekannten Laboratoriumsmethoden gesteigert. Den Vorteilen des Apparates stehen Nachteile meist technischer Art gegenüber, die aufgezeigt werden.

Aussprache: W. Fischer, Duisburg-Meiderich: Wesentlich bei jedem Fraktioniergerät ist die Austauschfläche, die dem Dampf und dem Rücklauf zur Verfügung gestellt wird. Die Tabelle zeigt, daß die

Austauschflächen verschiedener Fraktioniergeräte

	Austauschfläche in cm ²	Übliche Destillations- geschwindigkeit cm ³ /min	Austauschfläche bezogen auf 1 cm ³ /min
1. Glasperikolonne 30 mm Ø Höhe 300 mm Perlen 8 mm Ø	1200	1,5	800
2. Raschigkolonne nach Anordnung 13/6 der Über- wachungsstelle für Mineralöl 20 mm Ø, 700 mm hoch, Ringe 8, 5, 3 u. 2 mm Ø	1250	1,5	830
3. Podbielniak-Superfractionator für 5 l Füllung	23500	15 30	1570 780
4. Spiralkolonne 5 mm Ø mit Spirale 0,5 mm Ø	174	0,6	290

Austauschfläche des PSF (Podbielniak Superfractionator) praktisch derjenigen der beiden Erstgenannten entspricht. In der Fraktionierung ist aber schon 2. besser als 1. und erst recht 3. besser als 1. Dies hat seinen Grund darin, daß die tatsächlich zur Wirkung kommende Oberfläche bei Füllkörpersäulen um so größer ist, je feinkörniger die Füllung ist. Die Perlikolonne 1. neigt zur Kanalbildung, da die Perlen im Verhältnis zum Säulendurchmesser viel zu groß sind. Bei dem PSF ist die eingebaute Oberfläche bestimmt gleich der wirksamen, da die Führung von Dampf und Flüssigkeit zwangsläufig ist. Dies ist m. E. auch sein entscheidendes Merkmal. An eine Unterstützung des Austausches zwischen Dampf und Flüssigkeit durch die zentrifugierende Wirkung glaube ich weniger. Selbst wenn — was bei den hier betrachteten homogenen Mischungen sehr unwahrscheinlich ist — die Rücklaufflüssigkeit sich in Schichten verschiedener Dichte längs des Spiralkanals anlegt, so ist doch für den Austausch nach wie vor der Dampfdruck der Mischungskomponenten maßgebend. Die Austauschfläche der Spiralkolonne, die im übrigen auch auf einen Vorschlag von Podbielniak zurückgeht, beträgt nur rund $\frac{1}{4}$ des PSF. Trotzdem ist die damit erreichte Fraktionierung — wie Votr. ausführte — annähernd ebenso gut. Auch in der Spiralkolonne liegt eine zwangsläufige Führung von Dampf und Flüssigkeit vor, wobei noch die Flüssigkeit entsprechend ihrer größeren Masse längs den Spiralewindungen einen längeren Weg in der Kolonne zurücklegt als der Dampf, der gerade hindurchströmt. Ein Destillierapparat, der rotiert, muß gegenüber einem ruhenden Gerät stets schwerwiegende Nachteile haben, insbes. wenn man bei höheren Temperaturen oder im Vakuum destillieren will. Ich denke hier an die Stopfbüchse, die Lager, die Unterbringung der Heizfläche, den dichten Abschluß zwischen den vielen Windungen der Spirale usw. und glaube, daß die Zukunft bei der Untersuchung von Treibstoffen der Spiralkolonne gehören wird, insbes. wenn es gelingt, sie noch weiter zu verbessern, z. B. durch Verlängerung der Spirale, noch besseren Wärmeschutz und durch zweckmäßige Wahl ihrer Abmessungen für jeden einzelnen Untersuchungsfall. — G. R. Schultze, Berlin: 1. Daß die beachtliche Steigerung der Fraktionierungswirkung dieses neuen und originellen Apparates durch die Zentrifugalkraft bedingt sein kann, scheint unwahrscheinlich. Wenn sie

auch eine Wirkung auf das Kondensat ausübt, die durch eine minimale, mit dem Steigungsmaß der Kolonne gegebene Komponente bestimmt wird, so ist sie doch auf das Gas in der Fraktioniertrommel sicher ohne wesentlichen Einfluß. Sehr viel entscheidender dürfte das Zusammenwirken von träger Masse und Diffusion sein. Ähnlich der Wirkung in dem ebenfalls neuartigen *Clusius-Rohr*³⁾ (Kombination von Thermosiphon und Thermodiffusion) wird man vielleicht annehmen können, daß auch hier zwei Kräfte wirksam sind, derart, daß ein radialer Diffusionsgradient von den Wänden der Spirale nach der Mitte der Spiralgänge hin besteht und daß nun durch die Rotation der Trommel auf Grund des Wirkens einer *Coriolis*-schen Kraft die Flächen verschiedener Konzentration tangential auseinandergezogen werden. Dabei wird man an den Wänden eine größere Relativkonzentration der schwerer flüchtigen Bestandteile anzunehmen haben. 2. Bei der Trennung der isomeren Xylole überrascht, daß die Trennungsschärfe beim Übergang vom p- zum m-Xylol wesentlich größer war als beim Übergang vom m- zum o-Xylol. Ist dieser Effekt ausschließlich auf ein plötzliches Versagen des Apparates beim Erreichen der Leistungsgrenze für hohe Temperaturen zurückzuführen oder sind hierfür noch andere Gründe maßgebend? — Votr.: Bei so hoch siedenden Stoffen fraktioniert der benutzte Podbielniak-Apparat schon nicht mehr einwandfrei. — H. Koch, Mülheim: Im KWI für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, haben wir eine Mikrofraktionierkolonne erprobt, deren Prinzip wir den Angaben der amerikanischen Autoren *Lesene* und *Lochte*⁴⁾ entnommen haben und die sich nach einigen Abänderungen für unsere Zwecke ausgezeichnet bewährte. Das mit einem Vakuummantel nebst Heizwicklung versehene Destillationsrohr ist nicht mit Füllkörpern beschickt, vielmehr wird die Wirkung der Füllkörper von einem Metallband übernommen, das mit etwa 1000 U/min rotiert. Der besondere Effekt dieser Konstruktion liegt sowohl in der überraschenden Erhöhung der Trennwirkung gegenüber dem leeren Destillationsrohr als vor allem auch darin, daß der „Hold-up“ der Kolonne außerordentlich klein ist. Die Trennwirkung der Kolonne beträgt bei nur 37,5 cm Höhe 15 bis 16 theor. Böden gegenüber nur 4 theor. Böden ohne rotierendes Metallband. Diese Mikrokolonne erlaubt es, Mengen bis hinab zu 2 cm³ noch einwandfrei scharf zu zerlegen. Ebenfalls mit rotierenden Füllkörpern ist eine Kolonne ausgerüstet, die vor kurzem von den Amerikanern *Mair* und *Willingham* beschrieben wurde. Diese Kolonne zeichnet sich durch einen erstaunlich niedrigen H.E.T.P.-Wert aus, der bei Verwendung konischer Rotorelemente nur 1,04 cm je theor. Boden beträgt. Bei nur 56 cm wirksamer Gesamthöhe entspricht die Kolonne also rund 54 theor. Böden und erlaubt bei etwa 5 cm Dmr. einen Durchsatz bis zu 10 cm³ je Minute.

Dr. Demann, Krupp A.-G., Essen: „*Colorimetrische Bestimmung des in Leichtkraftstoffen enthaltenen Schwefelkohlenstoffs*.“

Im Zusammenhang mit betrieblichen Maßnahmen zur Herstellung eines weitgehend von CS₂ befreiten Spezialbenzols mußte eine in kürzester Zeit durchführbare CS₂-Bestimmungsmethode entwickelt werden, die es angesichts der an dieses Spezialbenzol gestellten Anforderungen gestattete, auch geringe Restgehalte an CS₂ mit großer Genauigkeit auf einfache Weise zu bestimmen. Nach der Methode von *Tischler*⁵⁾ setzt sich CS₂ mit Diäthylamin in äthylalkoholischer Lösung zu Diäthyl-dithiocarbaminsäure um; *Roberts* verwendet statt Diäthylamin das höhersiedende Piperidin und statt Äthylalkohol Monochlorbenzol als Lösungsmittel. Die entstehende Pentamethylen-dithiocarbaminsäure setzt sich mit Kupfersulfat zu deren Kupfersalz um; dieses hat eine braune Farbe, seine Bildung wurde unter sonst gleichen Bedingungen bisher photoelektrisch zur Bestimmung des im Gas enthaltenen CS₂ im Colorimeter gemessen.

Es gelang, diese Methode sinngemäß auf die Untersuchung des CS₂-Gehaltes von Leichtkraftstoffen anzuwenden, wobei die im Betriebe meist schwer durchführbare photoelektrische Messung durch einen einfachen colorimetrischen Vergleich der nach Zusatz von Kupfersulfat auftretenden Färbungen ersetzt werden konnte. Es wurde ein Colorimeter mit einer Komparatorscheibe entwickelt, das eine unmittelbare CS₂-Bestimmung innerhalb eines Bereiches bis zu 0,07% in kürzester Zeit ermöglicht. Die Bestimmung wird wesentlich vereinfacht durch ein Mischgefäß für die Reagentien, das besonders beschrieben wird.

Die Anwendung der Methode erfordert die vorherige Entfernung von H₂S und Mercaptan, während die übrigen Schwefel-

³⁾ Vgl. diese Ztschr. 51, 831 [1938] sowie Naturwiss. 26, 546 [1938], 27, 110, 148 [1939].

⁴⁾ Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 10, 450 [1938].

⁵⁾ Ebenda 4, 146 [1932].

inhaltsstoffe von Benzolen, wie an synthetischen Mischungen nachgewiesen werden konnte, ohne jeden Einfluß auf die Ergebnisse sind. Die Genauigkeit der Methode ist größer als die der Xanthogenatmethode. Ihre Durchführung erfordert nur etwa 5 min. Infolge ihrer Einfachheit ist sie im Betrieb, d. h. in der Nähe der Blasen selbst, ohne weiteres durchführbar.

Aussprache: G. Rohlfis, Bochum: Im Laboratorium des Benzol-Verbandes wurden die Angaben englischer Autoren geprüft, die die Auswaschung von CS_2 aus Benzol mit einer wäßrigen Lösung von 2 Mol Piperidin auf 1 Mol CS_2 in Gegenwart einer Suspension von MgO vornehmen. Dabei bildet sich das Mg -Salz der Dithiocarbaminsäure. Dieses in der wäßrigen Schicht gelöste Salz läßt sich durch Erhitzen auf $70-80^\circ$ wieder spalten, wobei CS_2 abdestilliert und unverändert gewonnen werden kann. Das gebrauchte Reagens wird gleichzeitig wiedergewonnen und kann theoretisch immer wieder Verwendung finden. Praktisch zeigten unsere Versuche, daß 1. die Abtrennung der Waschlösung wegen Emulsionsbildung schwer ist, 2. Reagensverluste durch Lösung im Benzol auftreten.

Prof. Dr. Mallison, Rütgerswerke, Berlin: „Bemerkungen zur Bestimmung des Gesamtschwefels in Treibstoffen.“

Von den zur Analyse zur Verfügung stehenden vier Verbrennungsverfahren im Bombenrohr, in der Calorimeterbombe, im Verbrennungsrohr und mit der Lampe müssen die beiden erstgenannten wegen der geringen Einwaage meistens ausscheiden. Bei höheren Schwefelgehalten ist allerdings das Calorimeterverfahren recht bequem. Eine besondere Anerkennung hat das Verbrennungsverfahren nach *Grote*⁹⁾, auch in den Kreisen der Internationalen Konferenz der Benzolerzeuger, gefunden. Die Chemiker der Kommanditgesellschaft Julius Rütgers, Mährisch-Ostrau, haben ausführlich darüber berichtet und durch umfangreiche Vergleichsanalysen die Genauigkeit dieses Verfahrens dargetan. Das Lampen-Verfahren hat in der von *Davidson* vorgeschlagenen Anordnung in die englischen Standard Specifications für Benzole und Allied Products Eingang gefunden, und Mährisch-Ostrau hat auch für dieses Verfahren über zufriedenstellende Analysenergebnisse berichtet. Eine gewisse Schwierigkeit liegt in der richtigen Wahl der Maße des Quarzcapillarenbrenners; andererseits erfordert es aber weniger Überwachung als das *Grote*-Verfahren und gestattet das Aufstellen mehrerer Geräte auf kleinem Raum. Auf diesem Lampengebiet ist neuerdings *Fr. Hurdelbrink*⁷⁾ mit einem Verbesserungsvorschlag für den Brenner hervorgetreten; dieser Vorschlag wurde nachgearbeitet. Die vergleichenden Schwefelbestimmungen ergaben eine gute Übereinstimmung, und die Verbrennung verlief bequem und ohne Rußen oder Erlöschen der Flamme. Verschiedene Kunstgriffe führten zu anstandslosen Analysen bei Treibstoffen und schwereren Benzin und Benzolen bis zum Siedende 220° . Der Gedanke *Hurdelbrinks*, auch höhersiedende Öle wie Treiböl und Gasöl mit Hilfe dieses Brenners zu analysieren, ließ sich nicht verwirklichen.

Dipl.-Ing. Speckhardt, Forschungsinstitut der Vereinigten Stahlwerke, Dortmund: „Neues Lampenverfahren zur Gesamtschwefelbestimmung in flüssigen Brennstoffen.“

Bei der Gesamtschwefelbestimmung flüssiger Brennstoffe ist eine vollständige, d. h. rußlose Verbrennung schwierig zu erreichen. Der Zusatz von Sauerstoff allein genügt nicht, um diesen Mangel zu beheben. Besonders bei den Lampenverfahren, bei denen der Brennstoff aus einer Düse mit Docht verbrannt wird, verursacht die Sauerstoffzuführung, die eine starke Erhöhung der Flammentemperatur bedingt, leicht Ruß- und Koksabscheidung durch Crackung. Weiter ist bei den bisher bekannten Verfahren dieser Art Anfang und Ende des Versuchs nicht so scharf festlegbar, wie es für eine quantitative Analyse nötig wäre. Diese Nachteile werden durch eine neue Lampenkonstruktion und eine besondere Absorptionseinrichtung beseitigt.

Die mit dem Docht versehene Brennstoffdüse ist konzentrisch von einer Ringdüse umgeben, durch die der Sauerstoff zugeleitet wird. Der Zutritt des Sauerstoffs erfolgt nur zur Flammenspitze, da nur an dieser Stelle Rußbildung eintreten kann. Mit dieser Brenneranordnung können nicht

nur aliphatische, sondern auch aromatische Kohlenwasserstoffe unmittelbar, also ohne Verdünnung, rußlos verbrannt werden.

Um Anfangs- und Endpunkt des Versuches genau feststellen zu können, ist die Ableitung hinter der Verbrennungsglocke geteilt. Eine Teilleitung führt über eine nur mit Wasser gefüllte Waschflasche (Blindleitung), während die zweite über solche mit Absorptionslösungen geht (Absorptionsleitung). Zum Versuch wird der Brennstoff an der Düse entzündet und, während die Verbrennungsgase durch die Blindleitung abgesaugt werden, die Glasglocke aufgesetzt. Wenn die Flamme einreguliert ist, wird bei gleichzeitiger Ablesung des Bürettenstandes auf die Absorptionsleitung umgeschaltet. Nach Verbrennung der gewünschten Menge Brennstoff wird mit der Endablesung der Bürette gleichzeitig wieder auf die Blindleitung umgeschaltet. Der Versuch beginnt also erst bei geschlossener Apparatur und wird ebenfalls bei geschlossener Apparatur beendet. Verluste an zu der abgelesenen Menge Brennstoff gehörenden Verbrennungsprodukten können deshalb nicht eintreten. Da die Absorptionswaschflaschen auf Unterlagen so aufgestellt sind, daß sie ohne Abheben der Verbrennungsglocke entfernt, entleert, neu gefüllt und angeschlossen werden können, ist es ohne Löschung der Flamme möglich, unmittelbar anschließend Parallelbestimmungen durchzuführen. Eine Schwefelbestimmung mit der beschriebenen Lampenapparatur erfordert etwa 20 min. Die erhaltenen Werte sind gut reproduzierbar.

Gemeinsame Aussprache zu den Vorträgen Mallison u. Speckhardt: Graefe, Dresden, weist auf das von ihm etwas modifizierte Verfahren von *Hempel* hin, das den Vorzug großer Einfachheit bei großer Genauigkeit besitzt. Das zu prüfende Material wird in einer mit Sauerstoff gefüllten Glasflasche verbrannt, die Verbrennungsprodukte werden mit einer frisch hergestellten Natriumsuperoxydlösung gewaschen. Das Verfahren eignet sich vor allem für Reihenuntersuchungen, da man nur eine Anzahl großer Glasflaschen nötig hat, auf die der Stopfen mit der Verbrennungseinrichtung gesetzt wird. Es können sowohl leichtflüchtige als auch schwerflüchtige Öle, auch Kohlen und andere organische Substanzen verbrannt werden. Allerdings eignet es sich wegen der geringen Einwaage, ähnlich wie die *Carius*- und die Bombenmethode nur für Substanzen mit höherem Schwefelgehalt von vielleicht ab 10% Schwefel. Das Verfahren dient vor allem bei der Untersuchung von Braunkohlenteerölen, die ja in der Regel schwefelreicher sind. Es ist eingehend beschrieben in dieser Zeitschrift 17, 616 [1904], auch in den Werken von *Hold* und von *Lunge-Berl.* — *Graßner*, Oppau, erwähnt die seit etwa 15 Jahren im Werk Oppau der I. G. Farbenindustrie benutzte und dort ausgearbeitete Methode. Die Probe wird in der „Oppauer Quarzapparatur“ im Wasserstoffstrom vergast und dann an Platin im Sauerstoffstrom verbrannt. In der schließlich erhaltenen Schwefelsäurelösung wird SO_4^{2-} über BaSO_4 mikroanalytisch oder nephelometrisch in einem einfachen Turbidimeter nach *Hellige* bestimmt. Die Arbeitsweise ist schnell, und die Methode hat sich bei etwa 40 000 Schwefelbestimmungen in Benzin, Teeren, Ölen, auch Gasen bewährt. — *Schönfelder*, Gelsenkirchen-Buer: Auf Scholven wird nach einer abgeänderten I. G.-Methode gearbeitet, die es erlaubt, bis an 50 cm^3 Brennstoff zu verarbeiten, so daß auch Spuren von Schwefel bestimmt werden können. Lampenmethoden eignen sich nicht für Benzin und Öle, welche keinen konstanten Siedepunkt besitzen, da sie dauernd nachgestellt werden müssen. — *Eisenstecken*, Dortmund: Bei Korrosionsversuchen in Treibstoffen steht bekanntlich fest, daß der Angriff der Werkstoffe in weiten Grenzen vom Schwefelgehalt des Korrosionsmittels abhängig ist. Wenn der Korrosionsversuch längere Zeit dauert, wird es nicht zu vermeiden sein, daß die Treibstoffe einen höheren Test haben als zu Beginn des Versuches. Besteht nun beim Verfahren *Hurdelbrink* nicht der Nachteil, daß bei der Verdunstung des Versuchstreibstoffes schwefelhaltige Reste zurückbleiben, die den S-Wert — insgesamt gesehen — beeinflussen? — *Mallison*: Bei weitsiedenden Treibstoffen können Schwierigkeiten in der *Hurdelbrink*-Lampe auftreten; häufig empfiehlt sich ein Zusatz von Leichtbenzin als Schleppmittel. Eine Anreicherung von Schwefel im Lampenrückstand wurde nicht beobachtet. Versuche bzgl. Genauigkeit der Schwefelbestimmung bei äthylierten Treibstoffen, nach der sich *Eisenstecken* weiterhin erkundigt, sind nicht ausgeführt. — *Grimme*, Moers: Solange die titrimetrische Bestimmung des SO_2 -Ions sich noch wenig eingeführt hat, ist die gravimetrische Bestimmung des Sulfats im Anschluß an die Verbrennung wegen des größeren Zeitaufwands ein Nachteil. Dagegen ist die titrimetrische Bestimmung des Schwefels als H_2S besonders genau. Um diesen Vorteil bei der S-Bestimmung zunutze zu machen, müßte der Schwefel statt mit O_2 mit H_2 zur quantitativen Reaktion gebracht werden. Gemeinsam mit *E. Koch* wurde für die S-Bestimmung in Gasen eine solche Methode veröffentlicht⁸⁾, bei der das zu untersuchende Gas nach Zusatz von H_2 (falls das Gas nicht von vorn-

⁹⁾ Vgl. diese Ztschr. 46, 106 [1933].

⁷⁾ Chemiker-Ztg. 62, 679 [1938].

⁸⁾ Chemiker-Ztg. 62, 870 [1938].

herein mindestens 50% H_2 enthält) und nach Sättigung mit H_2O -Dampf an einem glühenden Platindraht vorbeigeleitet wird. Es konnte nachgewiesen werden, daß bei Drahttemperaturen von 1300–1400° alle S-Verbindungen restlos in H_2S umgewandelt werden. Vorversuche zu dieser Arbeitsweise ergaben, daß auch aus Lösungen von Thiophen oder CS_2 in Benzin oder Alkohol mit Hilfe durchgeleiteten Wasserstoffs an der Pt-Spirale der Schwefel restlos in H_2S umgewandelt werden kann. Es wäre zu begrüßen, wenn die angegebene Methode zur S-Bestimmung flüssiger Kraftstoffe weiter bearbeitet würde, um eine wirklich in kürzester Zeit mit einfachen und billigen Mitteln durchführbare Methode zur Verfügung zu haben.

— Hammerich, Bochum, bestätigt, daß die maßanalytische Bestimmung des Gesamtschwefels für Reihenuntersuchungen von besonderem Wert wäre (Zeitersparnis!). Nach eigenen Erfahrungen ist man, um unbedingt zuverlässige Werte zu erhalten, leider bei Verbrennungen in der Lampe auf die Gewichtsanalyse angewiesen; deshalb verdienen eine Umwandlung des Schwefels in H_2S und dessen maßanalytische Bestimmung aufmerksame Prüfung. — P. Roth, Dortmund: Mit Hilfe der Na-rhodizonat-Methode ist es möglich, die zeitraubende gravimetrische Sulfatbestimmung durch eine schnell durchzuführende Titrationsmethode zu ersetzen. — E. Roth, Bochum: Die Titration des Ba-Ions mit rhodizonsaurem Natrium als Indikator ergibt bei geringen Mengen Schwefel, wie sie bei Treibstoffen vorkommen, Werte, die von denen der gravimetrischen Methode erheblich abweichen. Die Differenzen zwischen errechneter Menge einer Standardlösung und der bei der titrimetrischen Bestimmung ermittelten Menge sind z. B. von einer Größenordnung, die dem in einem handelsüblichen Treibstoff vorhandenen Schwefel entspricht. — K. Fischer, Berlin: *Mallison* erwähnte nichts über die Absorption der Verbrennungsgase bei der Lampenmethode *Hurdelbrinks*. Bereits 1929*) ist aber von uns nachgewiesen worden, daß infolge des SO_2 -Gehaltes der Verbrennungsgase besondere Maßnahmen zur Fassung des Verbrennungs- SO_2 getroffen werden müssen, und erstmalig die Verwendung von Glasfritten bestimmter Dichte zur Teilchenaggregation vorgeschlagen worden, ein Verfahren, welches später auch für den *Grote-Krekeler*-Apparat und andere Apparate aufgegriffen wurde. Vortr. betonte nachträglich, daß auch *Hurdelbrink* Glasfritten verwendet. Für die streuenden Werte, die *Speckhardt* mit seinem Lampenverfahren oft erhält, ist vielleicht mangelnde Absorption der SO_2 bzw. H_2SO_4 -Nebel, die bei Verbrennung im Sauerstoffstrom besonders reichlich entstehen, der Grund; z. B. wenn die Glasfritten, die auch in diesem Apparat verwendet werden, nicht richtig bemessen sind.

Dr. J. Goubeau, Allgem. Chemisches Institut der Universität Göttingen: „*Ramanspektroanalytische Untersuchung von Treibstoffen*.“

Jede organische Substanz besitzt ihr charakteristisches Ramanspektrum, das bedingt ist durch die Zahl und die Masse der Atome innerhalb des Moleküls und durch die Art ihrer Anordnung. Deshalb lassen sich im Ramanspektrum die einzelnen Stoffe durch ihre charakteristischen Linien nachweisen und bestimmen, ähnlich wie die verschiedenen Elemente in den Emissionsspektren. Wegen der Vielzahl der organischen Verbindungen ist selbstverständlich das analytische Problem viel komplizierter als dort und wird auch noch erschwert durch die geringe Lichtstärke des Ramaneffektes und durch andere störende Effekte, wie Fluoreszenz und Tyndallstreuung. Da aber auf diesem Wege sämtliche verschiedenen Kohlenwasserstoffe (Paraffinkohlenwasserstoffe mit gerader und verzweigter Kette, Olefine, cyclische und aromatische mit und ohne Seitenkette) sicher nebeneinander nachzuweisen sind, mit einer ungefähren Nachweisgrenze von 1%, so bietet die Methode bei Untersuchungen von Treibstoffen viele Vorteile.

Nun ist es für gewöhnliche Treibstoffuntersuchungen nicht notwendig, die einzelnen Individuen nebeneinander nachzuweisen, sondern es genügt, wenn die großen Klassen von Kohlenwasserstoffen und gegebenenfalls andere Verbindungen erfaßt werden können. Gerade in dieser Richtung bietet der Ramaneffekt sehr günstige Möglichkeiten durch die sog. „charakteristischen Frequenzen“, die bei einer bestimmten Atomanordnung im Molekül nahezu unverändert auftreten. Als Beispiel sei die Frequenz der C=C-Doppelbindung erwähnt, die bei Kohlenwasserstoffen immer zwischen 1650 und 1680 cm^{-1} liegt, und mit deren Hilfe sich die gesamte Gruppe der Olefine bestimmen läßt.

Neben qualitativen Untersuchungen an Treibstoffen, die bereits in großer Zahl ausgeführt worden sind, wurden auch Verfahren zur quantitativen Analyse verschiedentlich ausgearbeitet. Diese beruhen auf Schwärzungs- bzw. Intensitätsmessungen der Ramanlinien.

*) K. Fischer u. Heß, Erdöl u. Teer 5, 83 [1929].

Demnach läßt sich die Ramanspektroanalyse in verschiedener Weise bei der Untersuchung der Treibstoffe einsetzen. Einmal erlaubt sie eine vollständige Analyse aller Bestandteile der Treibstoffe, die vor allem bei wissenschaftlichen Untersuchungen in Frage kommt, wenn die Zusammenhänge einzelner Eigenschaften mit der Zusammensetzung der Treibstoffe überprüft werden sollen. Daneben kann die Ramanspektroanalyse auch zu gewöhnlichen Treibstoffuntersuchungen verwandt werden und vor allem zur Kontrolle anderer Untersuchungsmethoden.

Schrifttum.

J. H. Hibben, Der Ramaneffekt. Anwendungen und gegenwärtige Grenzen in der Petroleumindustrie, Ind. Engng. Chem. 26, 646 [1934].

A. Andant, Verwendung der Ramanspektrographie zur Analyse von Mineralölen, Publ. sci. techn. Ministère de l'air. Nr. 99, Paris 1936.

J. Goubeau, Über die Verwendung des Ramaneffekts in der analytischen Chemie. Die Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen unter Berücksichtigung technischer Produkte. Z. analyt. Chem. 105, 161 [1936].

J. Goubeau, Über die Verwendung des Ramaneffekts zur Analyse organischer Gemische, diese Ztschr. 51, 11 [1938].

Schließlich ist die Ramanspektroanalyse ausführlich behandelt in „Physikalische Methoden in der analytischen Chemie“, herausgegeben von W. Bötinger, Akad. Verlagsges., Leipzig 1939, Bd. III, S. 263.

Aussprache: Bielenberg, Freiberg i. Sa., sieht den Hauptwert der Anwendung des Ramaneffekts auf die Untersuchung von Treibstoffen in der Möglichkeit, Stoffgruppen ziemlich gut quantitativ bestimmen zu können; die verschiedenartigen Schwefelsäuremethoden befriedigen nur in manchen Fällen, eine allgemeine Brauchbarkeit ist nicht vorhanden. Die Möglichkeit, einzelne Stoffe damit zu bestimmen, muß hingegen etwas skeptischer beurteilt werden. Einerseits ist die Zahl der Isomeren sehr groß, andererseits ist nur ein Bruchteil bislang dargestellt und ihre Reinigung zur Gewinnung einwandfreier Spektren sicher äußerst schwierig. Bei den Versuchen, reine Kohlenwasserstoffe für die Feststellung der UV-Absorption ihrer Dämpfe zu erhalten, ergaben sich jedenfalls erhebliche Schwierigkeiten. — G. R. Schultze, Berlin: 1. Der Ölschemiker fragt i. allg. nicht nach der Gesamtzahl bestimmter Arten von Bindungen, etwa Doppelbindungen, sondern nur nach besonders aktiven Bindungen, die durch Harz-, Säure- oder Schlammabildung irgendwie schlechte oder auch gute Eigenschaften des Produktes hervorrufen. Wird die Ramananalyse auch in dieser Hinsicht eine spezifische Antwort geben können? 2. Tritt in flüssiger Phase nicht möglicherweise eine Veränderung des Schwingungsbildes durch gegenseitige Beeinflussung der Moleküle ein, und ist nicht vielleicht sogar eine Auslöschung bestimmter charakteristischer Linien ähnlich der Auslöschung des Fluoreszenzspektrums durch bestimmte Stoffe möglich? — Vortr.: Zu 1. Die Frequenz der Doppelbindungslinie schwankt ungefähr $\pm 20^{-1}$ cm um einen Mittelwert, je nach den benachbarten Atomgruppen, so daß die genaue Lage dieser Linie Rückschlüsse auf besondere Doppelbindungen, wie z. B. konjugierte, erlaubt. Zusammenhänge mit Eigenschaften von Benzinen und Höhe der Doppelbindungsfrequenz wurden bisher noch nicht untersucht. Zu 2. Eine wesentliche Veränderung des Schwingungsbildes durch gegenseitige Beeinflussung der Moleküle ist bei Kohlenwasserstoffen nicht zu erwarten, wie einige Untersuchungen an gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen ergeben haben. — Auf die Frage von Rohlfis, Bochum, ob es bisher möglich gewesen ist, bei den Schmierölen konstitutionelle Unterschiede (bei Auslöschung der Fluoreszenz durch Zusätze) zu finden, antwortet Vortr.: Theoretisch sind die Unterschiede im Ramaneffekt bei konstitutionellen Unterschieden von Schmierölen zu erwarten. Bisher liegen nur einige tastende Vorversuche vor, die Verschiedenheiten in den Spektren ergaben, die aber noch keine eindeutigen Ergebnisse darstellen. Eine große Schwierigkeit bei der Untersuchung von Ölen ist deren starke Fluoreszenz, ihre Unterdrückung ist für die Ramanuntersuchungen notwendig. — Jostes, Berlin: Während die Ramananalyse vorwiegend dazu bestimmt ist, in der Hand des Kundigen ein wertvolles Hilfsmittel für die Erfassung einzelner, im Benzin enthaltener chemischer Individuen zu sein, dürfte die Methode der UV-Absorption wegen ihrer einfachen Handhabung und leichten Beurteilung der Ergebnisse besonders geeignet sein, die Summe der Aromaten im Benzin zu bestimmen, zumal quantitative Bestimmungen mit Hilfe der Ramananalyse heute noch auf recht erhebliche Schwierigkeiten stoßen. Die Entwicklung einer auf physikalischen Kennzahlen beruhenden Methode, die eine zuverlässige Ermittlung des Aromatengehaltes gestattet, erschien um so notwendiger, als es mit den bisher üblichen Methoden auf Basis Schwefelsäure nicht möglich ist, einwandfreie Ergebnisse zu erzielen. An Hand einer Anzahl von Tabellen konnte gezeigt werden, daß die bisher bekannten Methoden sowohl unter-

einander als auch bei den einzelnen Benzinen und im Verhältnis zu der neuen UV-Methode erheblich voneinander abweichende Werte ergeben. Dagegen sind die auf der UV-Absorption der Benzine und ihrer Fraktionen beruhenden Analyseergebnisse einwandfrei reproduzierbar und, da die Absorption bei 2600–2700 Å nur auf dem Gehalt an Aromaten beruht, von der Art des Benzins unabhängig. Der Fehler der Methode ist gering, wenn man das Ergebnis in Mol ausdrückt. Durch die Umrechnung in Vol.-% wird er etwas größer, weil in die Rechnung das mittlere Molekulargewicht der Aromaten eingeht. Aber auch dann beträgt der maximale Fehler ± 10 relative Prozent (d.h. $\pm 2\%$ bei einem Aromatengehalt von 20%) und nach den bei der Arbeit gemachten Erfahrungen meist sogar weniger als ± 5 relative Prozent. Die UV-Methode liefert selbst in schwierigen Fällen, wie z. B. bei den stark ungesättigten und schwefelhaltigen Braunkohlenschwefelbenzinen, Spaltbenzinen und auch bei synthetischen Benzinen einwandfreie Ergebnisse, sofern man die Benzine in 4 Teilfraktionen zerlegt und aus Aromatengehalt und Volumen der Fraktionen den Gesamtgehalt an Aromaten im Benzin berechnet. Zweckmäßig werden vorher die besonders reaktionsfähigen, mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch eine kurze Behandlung mit etwa 75 bis 80%iger Schwefelsäure entfernt, wodurch die Ablesung der Absorptionsmaxima bei 2600–2700 Å erleichtert wird. Die Methode ist ohne Zweifel noch erweiterungsfähig und kann auch auf Petroleum und Gasöl angewendet werden. Die Versuche in dieser Richtung sind aber noch nicht abgeschlossen. Eine eingehende Darstellung des bisher Erreichten ist in „Öl und Kohle“, 14, 1012 [1938] enthalten. Das Versuchsmaterial ist aber inzwischen erheblich vergrößert worden, und die dabei gemachten Erfahrungen stimmen im Ergebnis mit den Angaben dieser Veröffentlichung überein.

Göttinger Chemische Gesellschaft

226. Sitzung am 17. Juni 1939.

Dr. K. Schäfer, Göttingen: „Über die Form des Hydrazinmoleküls.“

Für die Konfiguration der H_2N-NH_2 -Molekel sind, wenn der Valenzwinkel am N-Atom wie beim Ammoniak zu 110° angesetzt wird, folgende Möglichkeiten denkbar: Die Wannenform, bei der die beiden NH_2 -Gruppen spiegelsymmetrisch zu der senkrecht zur N–N-Verbindungsachse gelegenen Spiegelebene sind, die Sesselform, bei der der Mittelpunkt der N–N-Achse ein Symmetriezentrum der beiden NH_2 -Gruppen bildet, und eine unsymmetrische Form, die man aus der Wannen- oder Sesselform dadurch erhält, daß man die eine NH_2 -Gruppe um die N–N-Achse um einen rechten Winkel gegenüber der anderen verdreht. Penney und Sutherland¹⁰⁾, die die Bindungsverhältnisse im Hydrazin quantenmechanisch berechneten, kommen zu dem Schluß, daß die unsymmetrische Form der Molekel die stabile sein dürfte. Die Untersuchung des Ultrarot- und Ramanspektrums gestattet nun, eine Entscheidung auf Grund der für die verschiedenen Formen gültigen Auswahlregeln herbeizuführen. Die Normalschwingungen teilen sich bei Wannen- und Sesselform in vier Symmetrietypen auf, von denen im Ultrarot bei der Wannenform ein Symmetriotyp, bei der Sesselform aber zwei Typen verboten sind; im Raman-effekt sind dagegen bei der Wannenform alle Schwingungen erlaubt, und bei der Sesselform diejenigen erlaubt, die im Ultrarotspektrum verboten sind. Bei der unsymmetrischen Form teilen sich die Normalschwingungen in zwei Symmetrietypen auf, die beide im Ultrarot- und Ramanspektrum aktiv sind. Eine gruppentheoretische Behandlung der Auswahlregeln liefert noch charakteristische Intensitätsunterschiede der einzelnen Symmetrietypen der verschiedenen Formen. Auf Grund dieser Intensitäts- und Auswahlregeln lassen sich die neuerdings von Fresenius und Karweil gemessenen Ultrarotfrequenzen und die von Goubeau bestimmten Ramanlinien¹¹⁾ den einzelnen Schwingungsbildern des Hydrazins nur unter Annahme der unsymmetrischen Molekelform zuordnen. Eine Prüfung der gefundenen Normalschwingungen konnte an Hand der Molwärme des Hydrazins vorgenommen werden. Die mit Hilfe der Normalschwingungen berechneten und die mit der Methode des geheizten Drahtes kürzlich von Krome experimentell gefundenen Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

¹⁰⁾ J. chem. Physics 2, 492 [1934].

¹¹⁾ Eine Untersuchung des Ramanspektrums des Hydrazins von Kohavec und Kohlrausch (Z. physik. Chem. Abt. B. 88, 96 [1938]), der eine ähnliche Fragestellung zugrunde lag, konnte nur zeigen, daß die Sesselform als stabile Konfiguration auszuschließen sei.

Dr. R. Grewe, Göttingen: „Die Synthese von Phenanthren-derivaten mit angulärer Seitenkette.“

Durch Anwendung der Phenanthrensynthese von Bardhan und Sengupta gelingt es, asymm. Oktahydrophenanthrene mit angulärer Seitenkette darzustellen. Diese Stoffe sind zur endgültigen Klärung der Konstitution der Morphin-Alkaloide geeignet. Auf Grund der Robinson-Schöpfischen Formel für das Morphin müssen die Produkte des Hofmannschen Abbaus eine anguläre Seitenkette am Kohlenstoffatom 13 des Morphin-gerüsts tragen, falls anderweitige Umlagerungen vermieden werden. Die ersten synthetischen Versuche auf diesem Gebiete führten bisher zur Gewinnung des Oktahydrophenanthryl-13-acetaldehyds. (Schmp. d. Semicarbazons 205° .)

Dr. H. Brockmann, Göttingen: „Über die Synthese des Alkannans und anderer Alkyl-naphthazarine.“ (Nach Versuchen von K. Müller.)

Um die Konstitutionsermittlung des Alkannans zu ergänzen und die höheren Alkyl-naphthazarine zugänglich zu machen, wurden Versuche zur Synthese des Alkannans und höherer Alkyl-naphthazarine durchgeführt. Nach dem Vorbild der Naphthazarinsynthese von Zahn und Ochwat waren durch Kondensation von Maleinsäureanhydrid mit den entsprechenden Alkyl-hydrochinon-dimethyläthern Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Isoamyl-naphthazarin ohne Schwierigkeit, jedoch in mäßiger Ausbeute zu erhalten. Eine brauchbare Synthese des Isohexyl-naphthazarins (Alkannan) gelang auf diesem Wege nicht, da durch die Einwirkung des bei der Kondensation benutzten Aluminiumchlorids ein Ringschluß der Seitenkette zu 1,1-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinizarin eintrat, das kristallisiert erhalten werden konnte.

Im Verlauf von Versuchen zur Einführung einer Alkylseitenkette in das Naphthazarin wurde die Kondensation von 2,3-Dihydro-naphthazarin mit aliphatischen Aldehyden untersucht. Dabei wurden Dialkyl-naphthazarine erhalten, in denen die Alkylreste sich in verschiedenen Ringen befinden. Daneben entstehen Verbindungen, die offenbar durch Kondensation von 1 Mol Aldehyd mit 2 Molen Naphthazarin gebildet werden.

Bei der Kondensation von Naphthazarin mit aliphatischen Aldehyden wurden Monoalkenyl-naphthazarine erhalten, deren Seitenkettendoppelbindung in Konjugation zu den Doppelbindungen des Ringsystems steht. Bei der katalytischen Hydrierung gehen sie in Alkyl-naphthazarine über. Durch Kondensation von Naphthazarin mit Isohexylaldehyd und Hydrierung des entstandenen Isohexenyl-naphthazarins ist so eine übersichtliche Synthese des Alkannans durchgeführt worden. Neben den Alkenyl-naphthazarinen entstehen auch direkt Alkyl-naphthazarine und außerdem Dialkyl-chinizarine, für deren Entstehungsweise eine Deutung gegeben wird.

Prof. Masing, Göttingen: „Schmelzwärme und Plastizität einiger organischer Verbindungen.“

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des verstorbenen G. Tammann ausgeführt. Die größere Beweglichkeit der plastischen Kristalle läßt erwarten, daß ihre Schmelzentropie gering sein muß. An einer Reihe von organischen Stoffen wurde in der Tat ein enger Zusammenhang zwischen Plastizität und Waldenscher Konstante nachgewiesen. Einige Ausnahmen zeigen, daß die Zusammenhänge auch komplizierter sein können.

Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung Heidelberg, den 3. Juli 1939.

Vorsitz: I. Hauser.

Franz Moewus: „Die Chemotaxis bei den Gameten von Grünalgen.“

Unter Chemotaxis versteht man den Vorgang, daß bewegliche Zellen einem Konzentrationsgefälle, wie es durch Diffusion eines Stoffes von einer Stelle aus in deren Umgebung entsteht, entgegenwandern, bis sie den Ort der höchsten Konzentration erreicht haben. Dieser z. B. für Pollen und andere Zellen länger bekannte Vorgang läßt sich auch an den Gameten von Grünalgen zeigen, einem Objekt, an dem kürzlich von Votr.