

Neben diesen fest montierten gab es dann noch tragbare Öfchen, von denen wir einige, aus Ton und aus Eisen vor dem Windofen im Laboratorium (s. Fig. 1) stellen sehen. Sie dienten meist „zur Einkochung von Säften und anderer flüssiger Sachen“.

Man sieht, daß zahlreiche und gute Instrumente zur chemischen Verarbeitung der Körper aus den drei Naturreichen in diesem Laboratorium vorhanden waren und daß der junge Mediziner hier alles lernen konnte, was er zu seiner Ausbildung nötig hatte. Ein Instrument freilich sieht man nicht, was später die entscheidende Rolle in der Chemie spielte, die Wage. An Forschungsarbeit scheint — außer Verbesserung von Vorschriften zur Darstellung von Medikamenten — nichts geleistet worden zu sein, was den Fortschritt unserer Wissenschaft förderte. [A. 189.]

Warnung vor dem üblichen Verfahren zur Herstellung von Kühlbüdern aus brennbaren Verbindungen mit flüssiger Luft.

Von H. STAUDINGER, Zürich.

(Eingeg. 2./12. 1925.)

Der Unfall, den W. Biltz in Nr. 143 der „Chemiker-Zeitung“ mitteilt, veranlaßt mich, auf folgenden Versuch hinzuweisen, durch den man die Explosion von flüssigem Sauerstoff mit Äther usw. demonstrieren kann:

In ein kleines Glasschälchen, das auf einem massiven Bleiklotz ruht, werden 2—2 $\frac{1}{2}$ ccm flüssiger Sauerstoff (alte flüssige Luft) gegeben und durch ein Trichterrohr von mindestens 1 m Länge dazu etwa 1 ccm Äther zufüßen gelassen. Es bilden sich die bekannten weißen Nebel. Läßt man nun sofort einen Funken durchschlagen, so tritt eine äußerst starke Detonation ein; die Funkenstrecke wird dabei mit 2 Drähten ungefähr 1 cm hoch über der Flüssigkeitsschicht angebracht und der Funkeninduktor in einer Entfernung von mehreren Metern aufgestellt. Der ganze Versuch muß natürlich hinter einer starken Glasscheibe ausgeführt werden, am besten bei windstillem Wetter im Freien, und es müssen zwei Personen den Versuch bedienen, eine, die den Äther zugibt und die andere, die im richtigen Moment zündet.

Im Falle eines Gelingens ist die Explosion sehr stark; sie entspricht ungefähr der Explosion von etwa 3 l eines Knallgasgemisches oder von etwa 4 g Nitroglycerin. Z. B. wurde ein Holzklotz, der beim ersten Ausprobieren des Versuches als Unterlage benutzt wurde, zersprengt und weit fortgeschleudert, ebenso wurde die Schutzscheibe einmal zertrümmert. Zündet man im unrichtigen Moment — d. h. zu spät oder zu früh — so versagt sehr häufig der Versuch, und das Gemisch brennt nur intensiv ab, ohne Detonation; diese bleibt auch dann häufig aus oder ist nur schwach, wenn zuviel Stickstoff dem Sauerstoff beigemengt ist, vor allem aber, wenn die Mischung nicht die richtige Zusammensetzung hat. Da man das optimale Mischungsverhältnis nicht immer in der Hand hat, hauptsächlich da der Sauerstoffgehalt der flüssigen Luft wechselt, so versagt häufig der Versuch, er ist aber trotzdem auch bei Anwendung kleiner Mengen mit großer Vorsicht durchzuführen. Er erläutert sehr einfach die Explosivität der Oxyliquidsprengstoffe und die Gefahren der Mischung von organischen Substanzen mit flüssiger Luft.

Solche Gemische dürften nie als Kühlbüder benutzt werden, und die Angaben z. B. in dem „Handbuch der Arbeitsmethoden“ von Stähler, Bd. I, S. 509, sind unbedingt zu streichen. Die Oxyliquidsprengstoffe und damit auch diese Mischungen von flüssiger Luft und organischen Substanzen sind nämlich gegen Schlag und also auch

gegen Reibung empfindlich, und manche Unfälle in der Technik sind darauf zurückzuführen; sowohl in Ullmann, „Enzyklopädie“, Bd. 5, S. 133, und H. Brunswig, „Explosivstoffe“, S. 187, wird darauf hingewiesen. In letzterem Buche findet sich z. B. die Angabe: „Gegen Schlag und Reibung sind die Flüssigluft-Sprengstoffe den empfindlicheren Sprengstoffen zu vergleichen.“ Bei günstigen Mischungsverhältnissen von Sauerstoff und organischen Substanzen haben wir also Flüssigkeitsgemische, die fast so reibungsempfindlich sein dürfen wie Nitroglycerin und auch ungefähr denselben Energiegehalt haben. Daß bisher keine größeren Unfälle bei Verwendung dieses Kühlmittels vorkamen, liegt wohl hauptsächlich daran, daß selten diese optimalen, besonders stoßempfindlichen Mischungen vorhanden sind, aber hier wie auch in andern Fällen, auf die schon früher hingewiesen wurde¹⁾, sollte man immer endotherme Systeme, auch wenn sie scheinbar relativ wenig wirkungsbereit sind, mit großer Vorsicht behandeln²⁾. [A. 231.]

Kennziffer-Rechnung für Benzin, Benzol und ähnliche Stoffe.

Von WA. OSTWALD, Bochum.

Mitteilung aus der Technischen Abteilung des Benzol-Verbandes,
G. m. b. H., Bochum.

(Eingeg. 24./11. 1925.)

Benzine, Benzole, Gasöle und ähnliche Flüssigkeiten sind Gemische von Stoffen und haben keinen Siedepunkt, sondern eine Siedekurve. Die Siedekurve ist abhängig von der benutzten Apparatur, so daß der gleiche Stoff bei der Fraktionierung in der für die Benzinindustrie üblichen Apparatur nach Engler-Ubbelohde¹⁾ etwas andere Werte ergibt, als in der für Benzolerzeugnisse vorgeschriebenen Apparatur nach Kraemer-Spilker²⁾. Im allgemeinen liegen die nach Engler-Ubbelohde festgestellten Siedekurven etwas niedriger als die nach Kraemer-Spilker bestimmten. Jedoch trifft diese Regel nicht immer zu. Die Abweichungen voneinander sind nicht groß. Es ist jedoch bisher nicht gelungen, die Abweichungen zu erfassen, so daß man etwa eine Siedekurve nach Engler-Ubbelohde rechnerisch in eine solche nach Kraemer-Spilker umwandeln könnte. Es wäre deshalb sehr erwünscht, wenn die beteiligten Industrien sich auf eine gemeinsame Siedeapparatur einigen würden, oder wenn es gelänge, von der Apparatur unabhängige Eigenschaften zum Ersatz der Siedekurve zu ermitteln. Leider ist man heute noch nicht so weit, und muß deshalb mit den Siedekurven nach Kraemer-Spilker bzw. Engler-Ubbelohde auskommen.

Das Siedeverhalten stellt einen wesentlichen Bestandteil des wirtschaftlichen Wertes eines Benzins oder Benzols dar. Deshalb ist man im Benzinhandel von dem mehrdeutigen Verkauf nach dem spezifischen Gewicht mehr und mehr dazu übergegangen, nach Siedegrenzen zu verkaufen. Es geschieht das in der Weise, daß der Siedebeginn, die übergehenden Volumprozente bei 100° und bei etwa einer weiteren Zwischen temperatur, und endlich der Trockenpunkt vereinbart werden. Eine derartige Vorschrift gewährt keine Anschaulichkeit und kein Gedäch-

¹⁾ Erfahrungen über einige Explosionen, Z. ang. Ch. 35, 657 [1922].

²⁾ Gerade die Wirkungsbereitschaft der Mischungen organischer Substanzen mit flüssiger Luft wird, wohl infolge der tiefen Temperatur, häufig unterschätzt und übersehen.

¹⁾ Vgl. Holdé, Untersuchungen der Kohlenwasserstoffe, 5. Auflage, S. 139.

²⁾ Vgl. Muspratt: Chemie 13, 34 ff. [1905].

nisbild. Außerdem ist sie sehr ungenau dadurch, daß durch die wenigen festgelegten Punkte sich sehr verschiedene Siedekurven mit zugeordneten, praktisch sehr verschiedenen sich verhaltenden Benzinen legen lassen. Endlich aber sind Siedebeginn und Trockenpunkt zwei sehr unzuverlässige Bestimmungen, die nach einem Vorschlag von Spilker in der Benzolindustrie durch Angabe der Temperaturen für 5 bzw. 95 Vol.-% vermieden werden.

Der Verbraucher kann mit solchen Siedekurven und Siedegrenzen sehr wenig anfangen. Das Anschauliche einer Siedekurve ist ihr S-förmiger, konvexer oder konkaver Verlauf. Dieser ist aber praktisch nur von sekundärer Bedeutung. Für die praktische Verwendung beispielsweise des Benzins als Autokraftstoff ist in erster Linie maßgebend die Höhe der Siedekurve, — während Form und Steigung der Siedekurve in der Hauptsache schon durch das Fraktionierungsverfahren des Benzins festgelegt sind. Es verhalten sich praktisch im Motor scharf fraktionierte und wenig scharf fraktionierte Benzine gleich, wenn die Höhenlage der beiden Siedekurven etwa die gleiche ist.

Es wurde deshalb³⁾ der Versuch gemacht, die Höhenlage der Siedekurve durch rohe Integrierung⁴⁾ zu ermitteln und diese Temperatur als „Kennziffer“ des betreffenden Benzins oder Benzols zu benutzen. Kommt es auf die Steigung der Kurve maßgebend an, so kann man nach einem weiteren Vorschlag⁵⁾ hinter dieser Kennziffer die Temperaturen für 5 und 95 Vol.-% in Klammer beifügen. (Dies hat sich aber praktisch als überflüssig herausgestellt.) Diese Kennziffern haben sich in etwa 1½-jährigem praktischen Gebrauch als außerordentlich zweckmäßig erwiesen. Sie besitzen zunächst den großen Vorzug der Anschaulichkeit. Man kann im mündlichen Verkehr eine bestimmte Benzinsorte durch die K. Z. 113° praktisch vollkommen ausreichend bezüglich ihres Siedeverhaltens schildern. Auch der Laie begreift z. B. sofort, daß ein Benzin mit der K. Z. 113° für seine Zwecke erheblich günstiger ist, als ein solches mit der K. Z. 142°, und daß Motorenbenzol mit der K. Z. 100° bezüglich des Siedeverhaltens noch ganz erheblich günstiger gestellt ist.

Besonders nützlich bei der Kennziffer-Rechnung ist der Umstand, daß die Kennziffer-Rechnung zuverlässige Zahlen für das Siedeverhalten von Gemischen⁶⁾ liefert. Wenn man ein Motorenbenzol und Benzin beispielsweise in irgendeinem bestimmten Verhältnis mischt, so läßt sich aus den Siedekurven der Bestandteile die Siedekurve des Gemisches nicht mit Bestimmtheit voraussagen, weil die Kurven sich teils hintereinander, teils übereinander lagern. Infolgedessen ist man auch nicht in der Lage, einigermaßen zuverlässig aus den Siedekurven der Bestandteile die eingangs erwähnten Siedenormen des Gemisches vorauszusagen (z. B. 30% bei 100°) oder umgekehrt aus gefundenen Siedeziffern die Richtigkeit des Mischungsverhältnisses nachzuprüfen.

Da die Kennziffer unabhängig davon ist, wie weit die Siedekurven der Bestandteile im Gemisch einander überlagern, stimmt die errechnete Kennziffer eines Gemisches bei Benzinen und Benzolen stets mit der durch Herstellung des Gemisches ermittelten Kennziffer überein. Umgekehrt kann man mittels der Kennziffer-Rechnung aus einem Gemisch, z. B. zweier Benzine, dessen Bestandteile einzeln bekannt sind, die Richtigkeit oder Unrichtigkeit

keit des angeblichen Mischungsverhältnisses bestimmen. Dies war bisher nur auf den wenig zuverlässigen Wegen der Mischungsrechnung auf Grund der spezifischen Gewichte oder der Brechungsindizes der Bestandteile möglich.

Nicht anwendbar ist natürlich die Kennziffer-Rechnung bei allen Gemischen, deren Bestandteile sich gegenseitig im Siedeverhalten beeinflussen, also beispielsweise bei Benzolspiritus.

Auf Grund der Kennziffer-Rechnung haben sich für Kohlenwasserstoffkraftstoffe (Benzin, Benzol und Gemische von beiden) geradezu Kennziffer-Typen herausgebildet, wie folgt:

- K. Z. 96—104° = BV-Motorenbenzol,
- K. Z. 112—120° hochwertige Markenbenzine für Autobetrieb (z. B. Stellin, Dapolin, Benzin-Benzol-Gemische, wie Aral),
- K. Z. 120—130° (besonders 126—128°) Mittelbenzin für Motorbetrieb,
- K. Z. 140° U.-S.-Navy-Qualität.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

1. Für die Verwendung von Benzinen und Benzolen ist weniger die Gestaltung als die Höhenlage der Siedekurve maßgebend. Diese läßt sich durch anschauliche „K e n n z i f f e r n“ in Graden Celsius angeben.

2. Die Kennziffer gestattet Mischungsrechnung und gewährt die Möglichkeit für eine Normung von technischen Benzinen und Benzolen bezüglich ihres Siedeverhaltens.

[A. 224.]

Über Beziehungen zwischen Zähigkeit von Harzlösungen und Konstitution des Lösungsmittels.

Von ERNST KEYSSNER.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der
v. Portheim-Stiftung in Heidelberg.

(Eingeg. 12.9. 1925.)

Zähigkeitsmessungen an Lösungen mit organischen Substanzen finden sich in der Literatur im Vergleich zu solchen mit anorganischen Lösungsmitteln — vor allem mit Wasser — nur selten. Nur die Lösungen oder besser Suspensionen des Kautschuks machen hiervon wohl aus praktischen Gründen eine Ausnahme. Von Harzlösungen wurde, soweit ich feststellen konnte, allein eine Lösung von Kolophonium in Terpentinöl von H. Glasser¹⁾ untersucht. Es sollte festgestellt werden, ob auch bei diesen Lösungen das Poiseuille'sche Gesetz Geltung hat.

Die zahlreichen Lösungsmittel für Harze und Lacke, die heute auf den Markt kommen, geben immer wieder zur Frage Anlaß, inwieweit kann das eine Lösungsmittel das andere ersetzen. Abgesehen von dem Siedepunkt und der Verdunstungsgeschwindigkeit spielt dabei der Einfluß auf die Zähigkeit eine große Rolle. Wohl weiß man aus Erfahrung, daß sich in dieser Hinsicht verschiedene Lösungsmittel nicht gleich verhalten, aber genauere Beziehungen zwischen der Natur des Lösungsmittels und der Zähigkeit der Harzlösung, wie etwa bei den Kautschuklösungen, sind nicht bekannt geworden. Bei Kautschuklösungen kennt man die Reihenfolge der Lösungsmittel, nach der bei gleichem Gehalt an Kautschuk die Zähigkeit der Lösung steigt²⁾, und Kirchhoff³⁾ fand, daß die Viscositätskoeffizienten gleichkon-

³⁾ Vgl. „Auto-Technik“ 9, 10 [1924].

⁴⁾ Addieren der Temperaturen von 5, 15 usw. Vol.-% und Teilung der Summe durch 10.

⁵⁾ Vgl. „Auto-Technik“ 9, 24 [1924].

⁶⁾ Vgl. „Glückauf“ 61, 550 [1925] und „Stahl und Eisen“ [1925] (Bericht des Kokerei-Ausschusses).

¹⁾ H. Glasser, Ann. der Physik (2) 22, 694 [1907].

²⁾ R. Gaunt, Journ. of the Soc. chem. Ind. 33, 446 [1914]; ref. Koll.-Ztschr. 20, 60 [1917].

³⁾ Kirchhoff, Koll.-Ztschr. 15, 30 [1914].