

Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 361—364

Aufsatzteil

18. November 1919

Beiträge zur Chemie der Kohlenwasserstoffe.

Von JENÖ TAUSZ,

(Aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule Karlsruhe.)

V. Analogie zwischen Erdöl- und Steinkohlenteer-
xylolen.

Mitbearbeitet von A. STÜBER.

(Eingeg. 1/10. 1919.)

Bisher wurde im Gegensatz zu den Steinkohlenteerxylolen im Erdöl nur die Meta- und Paraverbindung des Xylols gefunden, während die Orthoverbindungen und das Äthylbenzol nicht nachgewiesen wurden.

Dabei waren diese Isomeren nicht etwa übersehen worden. C. F. M a b e r y und seine Mitarbeiter¹⁾ beschäftigten sich mit eingehenden Untersuchungen der Xylole in kanadischen und Ohio-Erdölen, worin sie Para- und Metaxytol exakt durch ihre Di- und Trinitroderivate nachweisen konnten.

Über o-Xyol und Äthylbenzol äußert M a b e r y folgendes²⁾:

„Es wurden viele Versuche gemacht, die Anwesenheit von Orthoxytol durch Bildung von Nitroprodukten oder Toluylsäure nachzuweisen. Aber weder Di-, noch Trinitroprodukte konnten durch Behandlung mit Salpetersäure erhalten werden, mit Ausnahme solcher, deren Schmelzpunkte dem des Metaxytols entsprachen. Bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure, die Metaxytol nicht angreifen soll, bildete sich eine Säure, jedoch in zu geringen Mengen, um sie als Toluylsäure zu identifizieren. Auch bei der Bildung des Natriumsalzes der Schwefelverbindung war, soweit beobachtet werden konnte, kein orthoxytol-sulfosaures Natrium vorhanden. Orthoxytol kann also nicht in nennenswerter Menge vorhanden sein.“

„In der Fraktion 132—136° beobachteten wir die Gegenwart von aromatischen Kohlenwasserstoffen jedoch in zu ihrer Identifizierung ungenügenden Mengen; unter der Einwirkung von Salpetersäure bildeten sich Nitroprodukte. Es wurden Versuche angestellt, um die Anwesenheit von Äthylbenzol und Hexahydromesitylen, nachzuweisen, jedoch ohne Erfolg, infolge der beschränkten Menge der Destillate.“ (Er hatte von 136—142° insgesamt 205 g Öl erhalten.)

Bestände nun ein solcher Unterschied zwischen Erdöl- und Steinkohlenteerxylolen in bezug auf den Gehalt an Isomeren tatsächlich, so wäre damit eine grundsätzliche Verschiedenheit zwischen beiden Produkten gegeben. Derartige grundsätzliche Unterschiede sind aber aus mehreren Gründen, wie in einer späteren Veröffentlichung noch näher erörtert werden soll, unwahrscheinlich.

Ein geeignetes Material zu unseren Versuchen war in dem nach unserem Verfahren³⁾ aus Bustenarifabrikextrakt isolierten Xyol gegeben. Orientierende Versuche mit der von Friedel und Crafts⁴⁾ angegebenen Methode lieferten uns zwar nur bei der Bestimmung von Metaxytol einigermaßen übereinstimmende Werte, ergaben aber weitere Anhaltspunkte für die Wahrscheinlichkeit der Übereinstimmung zwischen Steinkohlenteer- und Erdölxylolen, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Spez. Gew. (15°)	Gesättigte KW.		m-Xyol o—u—p—Xyol ber. auf 100% arom. KW.		
	Menge %	Spez. Gew. (15°)	Menge %	Spez. Gew. (15°)	Menge %
Frakt. 135—140°	0,8190	49,5	0,7485	59	0,8670
„ 2. Probe	0,8190	52,5	0,7475	58	0,8648
„ 3. Probe	0,8190	53,5	—	57	—
„ 140—145°	0,8241	47,5	0,7491	67	0,8628
Handelsxytol	0,8670	3,5	0,7470	56	0,8665

¹⁾ Proceed. Americ. Acad. **31**, 1 [1895/96] und **36**, 255 [1900/01].

²⁾ Proceed. Americ. Acad. **31**, 60 [1895/96].

³⁾ Angew. Chem. **32**, 175 [1919].

⁴⁾ Compt. rend. **114**, 3110 [1892].

I. w. L e v i n s t e i n⁵⁾ untersuchte elf Handelsxyole und fand in diesen 70—87% Metaxytol, 3—10% Paraxytol, 2—15% Orthoxytol und 3—10% Paraffine. Offenbar ist in diesen Werten auch der Gehalt an Äthylbenzol enthalten, den L e v i n s t e i n jedoch übersehen hat.

Einwandfrei konnte diese grundsätzliche Übereinstimmung jedoch nachgewiesen werden auf Grund des O x y d a t i o n s v e r f a h r e n s, wobei die vier isomeren C_8H_{10} mit Kaliumpermanganat in die entsprechenden Carbonsäuren überführt und als solche quantitativ bestimmt werden.

Wir benutzten die von W. E r h a r d⁶⁾ im S c h u l t z e n Laboratorium zur quantitativen Bestimmung der Steinkohlenteerxyole ausgearbeitete Methode. Die Unterlagen zur quantitativen Bestimmung aromatischer Kohlenwasserstoffe in Mischungen stellte der Genannte her, indem er die in Betracht kommenden Kohlenwasserstoffe in reiner Form der Oxydation unterwarf und die praktische Ausbeute an Carbonsäuren bestimmte. Den durch die Differenz zwischen dieser und der theoretisch berechneten Ausbeute sich ergebenden Faktor bringt er dann bei der Analyse von Gemischen sinngemäß in Anwendung. Die Ausbeuten betragen bei Äthylbenzol 46,9, bei Orthoxytol 86,8, bei Metaxytol 85,6 und bei Paraxytol 86,8%.

Zur Prüfung der Genauigkeit der E r h a r d s c h e n Angaben über die prozentuale Ausbeute wurde eine aus gemessenen Mengen von Ortho-, Meta-, Paraxytol und Äthylbenzol (K a h l b a u m s c h e Präparate) zusammengesetzte Mischung der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung unterworfen und die entstandenen Carbonsäuren quantitativ bestimmt. Die auf Grund der E r h a r d s c h e n Korrektionsfaktoren aus den gefundenen Werten berechneten Mengen ergaben befriedigende Zahlenwerte für Orthoxytol und Äthylbenzol; der für Metaxytol sich ergebende Betrag war jedoch zu niedrig, während der von Paraxytol zu hoch gefunden wurde. Eine daraufhin vorgenommene Untersuchung des verwendeten Metaxytols ergab die Tatsache, daß bei der Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat nur 89% der erhaltenen Carbonsäure aus Isophthalsäure bestand, während 11% als Terephthalsäure identifiziert wurden. Nach den daraufhin vorzunehmenden Korrekturen an der Zusammensetzung der Mischung erwiesen sich alle erhaltenen Zahlenwerte als hinreichend genau. Auch die übrigen als „rein“ bezeichneten Präparate der verschiedenen Xyole (bezogen von K a h l b a u m und M e r c k) zeigten sich bei näherer Prüfung stets durch gewisse Mengen der isomeren Verbindungen verunreinigt. Absolut genaue Werte könnten offenbar nur durch Untersuchungen von auf synthetischem Wege hergestellten Kohlenwasserstoffen erhalten werden.

Für die Zwecke der vorliegenden Arbeit waren die angegebenen Zahlenwerte, wie die angeführte Analyse einer künstlichen Mischung bewies, unter Berücksichtigung der Genauigkeitsgrenze bei derartigen Untersuchungen, hinreichend zuverlässig.

Nachdem so die Brauchbarkeit der Methode der Oxydation mit Kaliumpermanganat zur Bestimmung aromatischer Xyol-kohlenwasserstoffe nach den erwähnten Untersuchungen erwiesen war, wurde versucht, sie auch zur Bestimmung der Xyole des Erdöls in Anwendung zu bringen.

A p p a r a t u r: Die dazu verwendete Apparatur bestand aus einem 1 l-Kolben, an dessen Hals seitlich ein Kühler angeschmolzen war, der je nach Bedarf als Rückfluß- oder gewöhnlicher Kühler verwendbar war. Der durchbohrte Stopfen des Kolbens trug eine Führung aus Messingrohr für den W i t t s c h e n Rührer. Zu dessen Antrieb war unter Vermeidung einer Riemenscheibe die senkrecht stehende Achse eines Elektromotors mittels Gummischlauch b i e g s a m mit dem Rührer gekuppelt. Durch diese Anordnung war bei hoher Tourenzahl ein Versagen des Antriebs ausgeschlossen, was bei Verwendung eines Riementriebes durch Abspringen der Treibschnur leicht eintreten kann. Zur Vermeidung von Verlusten

⁵⁾ Ber. **17**, 444 (1884).

⁶⁾ Dissert. München, Techn. Hochschule 1916.

wurde der Hals des Kolbens mittels wasserdurchflossener Bleischlange gekühlt. Der Kolbeninhalt wurde durch ein elektrisch geheiztes kochendes Wasserbad erwärmt.

Nach Beendigung der Reaktion wurden die unverändert gebliebenen, d. h. nicht oxydierten Bestandteile mit Wasserlamp destilliert und ihre Menge und das spez. Gewicht bestimmt.

Zur Bestimmung der entstandenen Oxydationsprodukte wird nach Erhardt⁷⁾ der gebildete Braunstein abfiltriert und dann auf etwa 200 ccm eingeengte heiße Filtrat mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt, wobei sich Iso- und Terephthalsäuren als weißer Niederschlag abscheiden. Ihre Trennung wird durch die Schwerlöslichkeit der Bariumsalze der Terephthalsäure ermöglicht. Zu diesem Zweck werden die in Ammoniak gelösten Säuren mit Bariumchlorid versetzt und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad erwärmt, worauf sich das Terephthalsäure-Barium nach einiger Zeit abscheidet. Zur Reingewinnung der Säure wird es mit heißer, verdünnter Salzsäure erwärmt, mit Wasser ausgewaschen, wieder in Ammoniak gelöst und nochmals mit Salzsäure gefällt. Das Filtrat der Iso- und Terephthalsäure wird nach dem Erkalten mit etwa 250 ccm frisch destilliertem Chloroform in drei Portionen ausgeschüttelt; aus den vereinigten Ausfällen läßt sich durch vorsichtiges Verdampfen des Lösungsmittels bei niedriger Temperatur die Benzoesäure gewinnen. Die verbleibende wässrige Lösung enthält die Phthalsäure neben geringen Mengen Isophthalsäuren. Letztere scheidet sich beim Ein-dampfen auf dem Wasserbad zunächst aus und kann so abgetrennt werden, während die Phthalsäure teils durch Auskristallisation beim Erkalten der Lösung, teils durch Ausschütteln mit Äther gewonnen wird. Die Hauptmenge der Isophthalsäure, die mit der zuletzt gewonnenen Nebenmenge vereinigt wird, fällt beim Ansäuern des Filtrats des terephthalsäuren Bariums mit Salzsäure aus. Die sämtlichen Niederschläge werden auf gewöhnlichen analytischen Filtern gesammelt und luftgetrocknet zur Wägung gebracht. Die Identifizierung der erhaltenen Säuren wurde mit Aufnahme der Terephthalsäure durch Bestimmung des Schmelzpunktes und des Niedelpunktes durchgeführt. In Anbetracht der Wichtigkeit der Phthalsäure, welche ja den sicheren Nachweis des o-Xylols liefert, wurde dieselbe in jedem Falle durch Überführung mittels Resorcin in Fluorescein und letzteres durch Überführung in seine Bromverbindung als Eosin identifiziert.

Die nach dieser Methode ausgeführte Analyse des aus Bustenari-fabrikextrakt isolierten Xylols zeigte danach grundbärtliche Übereinstimmung mit den Werten, wie sie der genannte Autor im Steinkohlenteer gefunden hat.

Im einzelnen ergeben die Werte folgende Größen:

	Krökxytol aus Bustenari- läschelextrakt	Techn. Xylool nach Erhard
	%	%
Aethylbenzol	18	4,2
Orthoxylol	18	9,0
Metaxylol	47	65,8
Paraxylol	17	20,1

(Diese Werte sind bezogen auf 100% aromatische Kohlenwasserstoffe.)

Bei den fabrikmäßig verarbeiteten, d. h. durch fraktionierte Destillation gewonnenen Ölen kann aber durch die an den Wandungen der Gefäße eintretende Überhitzung eine Veränderung des Ausgangsmaterials hervorgerufen werden, derart, daß hochmolekulare Verbindungen in niedriger stehende Bestandteile gespalten werden, wobei u. a. auch aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen können. Daß jedoch das oben analysierte Xylool in dieser Zusammensetzung schon im Roherdöl vorhanden war, zeigte die Analyse des Rohöls selbst, die weiter unten ausführlich beschrieben wird. Das Resultat dieser Untersuchung bewies, daß sämtliche vier Isomeren C_8H_{10} bereits im Rohöl vorhanden waren.

Bei der Untersuchung weiterer Rohöle der verschiedensten Herkunft wurde auf die Isolierung der reinen Xyole mittels Schwefel-dioxyd verzichtet, da dieselbe wegen der hierzu nötigen großen Menge Rohöl im Laboratorium unzweckmäßig auszuführen ist. Auch die Isolierung über die Quecksilberwalze nach J. Tausz⁸⁾ wurde in Anbetracht der brauchbaren Resultate bei der Analyse des Rohöls selbst nicht durchgeführt.

Es wurden die betreffenden neben aromatischen noch Paraffin- und Naphthenkohlenwasserstoffe enthaltenden Fraktionen direkt

⁷⁾ A. a. O.

⁸⁾ Chem.-Ztg. 43, 252 [1919]; H. Katz, Dissert. Karlsruhe 1919.

zur Analyse der aromatischen Kohlenwasserstoffe nach der Oxydationsmethode verwendet.

Eine Voraussetzung für die Richtigkeit dieser Annahme war jedoch der Nachweis, daß aus sonstigen Bestandteilen dieser Fraktionen, insbesondere aus den hexahydrierten Benzolkohlenwasserstoffen aromatische Carbonsäuren direkt durch Oxydation nicht entstehen können. Zu diesem Zweck wurde reines Methyl- und Dimethylecyclohexan unter Bedingungen, wie sie bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen eingehalten worden waren, der Oxydation in alkalischer Permanganatlösung unterworfen. Als Produkte dieser Reaktion waren aromatische Carbonsäuren auch nicht in Spuren nachweisbar, wohl aber traten durch ihren Geruch erkennbare Spuren von Naphthenäuren und größere Mengen Kohlen- und Oxalsäure auf, wobei letztere als Beweis für die erfolgte Aufspaltung des Kernes angenommen werden kann.

Die Destillation und Fraktionierung der Rohöle soll am Beispiel des rumänischen Rohöls gezeigt werden.

Untersuchung eines rumänischen Rohöls.

Aus den erwähnten Gründen wurde das zu untersuchende Rohöl zunächst einer Wasserlampdestillation unterworfen, wobei, um jede Möglichkeit einer Überhitzung auszuschließen auch der Destillationskolben selbst im Wasserbad erwärmt wurde. Die Destillation von 7 l Rohöl (in Portionen von je 2 l) wurde so lange fortgesetzt, bis das Verhältnis des übergehenden Öles zum Wasser auf 7 : 1 sank, d. h. bis die Hauptmenge leichtflüchtiger Bestandteile abgetrieben worden war. Eine gewöhnliche Destillation des Rückstandes begann bei 160°, und die Temperatur der übergehenden Dämpfe stieg rasch auf über 200°, woraus geschlossen werden konnte, daß die gesuchte Xyloolfaktion vollständig entfernt war. Nach Trocknung des Destillates über Chlortalcium wurde dasselbe einer Destillation unter verminderter Druck unterworfen, wobei der Hanseatische Destillationsaufsatz, mit Wasser als Kühlflüssigkeit gefüllt, zur Verwendung kam. Die Kondensation der Dämpfe erfolgte unter Abkühlung mit Eiskochsalzmischung. Unter allmählicher Verminderung des Druckes von 450--170 mm (Hg) wurden die leichtsiedenden Bestandteile als Vorlauf abgetrieben. Die Xyole, welche bei 90° und 150 mm Hg-Druck sieden, waren demnach bei weiterer Verminderung des Druckes zu erwarten, nachdem im Hanseatischen Aufsatz unverändert Wasser als Kühlflüssigkeit beibehalten worden war. Die zwischen 170 und 50 mm (Hg) übergehende Fraktion wurde danach unter Anwendung des Lebel-Henningsen Aufsatzes unter Normaldruck zerlegt. Beginn der Destillation lag bei 125°. Die zwischen 134 und 143° siedenden Anteile lieferten die gesuchte Xyloolfaktion. Ihre Eigenschaften waren folgende: Spez. Gewicht: 0,7684 (20°) Brechungsexponent $n_{D}^{20} = 1,4278$.

Zur Oxydation wurden 35 g - 45,7 ccm der oben angegebenen Fraktion und 40 g Kaliumpermanganat gelöst in 800 ccm Wasser unter Zusatz von 10 ccm $1/10$ -n. Kalilauge angewandt. Nach zwölfstündiger Erhitzung wurden Spuren unveränderten Permanganats durch Zusatz von Alkohol entfärbt.

Die bei der Reaktion unverändert gebliebenen Anteile der Fraktion wurden mit Wasserlamp abgetrieben und besaßen ein spez. Gewicht von 0,7510 (20°) und einen Brechungsexponenten $n_{D}^{20} = 1,4140$.

Zur Untersuchung kamen noch Rohöle aus Pennsylvania, California, Wietze (Hannover), Montochino (Italien) und Sangha-Sangha (Borneo), die alle, wie oben beschrieben, fraktioniert destilliert und danach der Behandlung mit Kaliumpermanganat unterworfen wurden.

In allen wurden aunahmehaft alle drei isomeren Xyole um: Aethylbenzol nachgewiesen.

Der Gehalt an den genannten Stoffen schwankt bei den verschiedenen Rohölen innerhalb gewisser Grenzen, doch ist die Reihenfolge in der Größenordnung überall annähernd dieselbe und gleich grundbärtlich in der Zusammensetzung derjenigen der Steinkohlen-teroxyole. Über die Xyole im Urteer soll noch berichtet werden.

In folgender Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt; der Prozentgehalt ist bezogen auf rein aromatische Kohlenwasserstoffe.

	Rumän. Extrakt %	Rumän. Rohöl %	Pennsyl. Rohöl %	Calif. Rohöl %	Wietze Rohöl %	Montoch. Rohöl %	Borneo Rohöl %
Aethylbenzol	18	26	13	16	13	9	16
o-Xylool	18	24	36	20	43	9	10
m-Xylool	47	42	47	56	40	77	62
p-Xylool	17	8	4	8	4	5	12

Mit diesen Untersuchungen war die Brauchbarkeit der Kaliumpermanganatmethode zur Bestimmung aromatischer Kohlenwasserstoffe direkt in Rohölfraktionen bewiesen, und die auf diese Weise gewonnenen Analysen aromatischer Kohlenwasserstoffe zeigten die bisher unbekannte Tatsache einer grundsätzlichen Übereinstimmung zwischen Steinkohlen- und Erdölyxolen in bezug auf die Zusammensetzung ihrer Isomeren. [A. 163.]

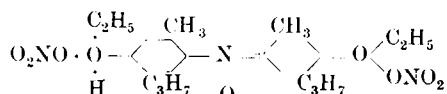
Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Phenoläther.

VON KURT H. MEYER, München.

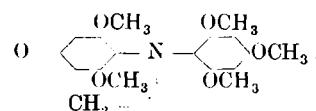
(Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung zu Würzburg.)

(Eingeg. 7./8. 1919.)

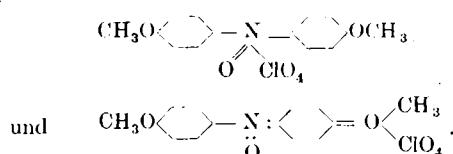
Vor mehreren Jahren habe ich in verschiedenen Arbeiten die Phenoläther in ihrer Reaktionsfähigkeit mit den freien Phenolen verglichen. Im Anschluß hieran habe ich zusammen mit Herrn Gottlieb-Billroth auch die Nitrierung der Phenoläther untersucht. Schon Cahours hat im Jahre 1850 beobachtet¹⁾, daß beim Behandeln des Anisols mit Salpetersäure eine eigenartige, tief blauschwarze Farbe auftritt. Wir haben nun auch bei den meisten anderen Phenoläthern intensive, rote, blaue oder grüne Farben beobachten können, die offenbar das Anzeichen für die Bildung ganz bestimmter, von den Nitroverbindungen verschiedener Körper waren. Zwei Farbsalze, die hierher gehören, sind bereits beschrieben: ein blaues Farbsalz wurde von Decker und Solonina²⁾ aus Thymoläthyläther mit Salpetersäure erhalten, das sie folgendermaßen formulieren:



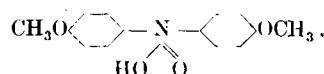
Ferner wurde ein Salz aus Phloroglucintrimethyläther von Jobst und Hesse³⁾ beschrieben, dem von Mannlich⁴⁾ die Formel eines Salzes der folgenden Base beigelegt wurde:



Durch Behandeln der tiefroten Lösungen, die man beim Nitrieren der verschiedensten Phenoläther mit Salpetersäure erhält, mit wässriger Überchlorsäure konnten wir gut krystallisierte tiefrote Perchlorate erhalten, z. B. ein violettes Salz aus Anisol, ein tiefgrünes aus Resorcintrimethyläther usw. Analyse, sowie die quantitative Titration, ferner die Reduktion zu Diphenylaminderivaten lassen keinen Zweifel, daß nur folgende zwei Formeln in Betracht kommen:



Wir geben der letzteren Formel wegen der intensiven Farben der Salze den Vorzug. In jedem Falle leiten sich die Salze ab von dem noch unbekannten Dianisylhydroxylaminoxyd (Dianisylsalpetersäure):



Trotz vieler Versuche haben wir die freie Dianisylsalpetersäure bis jetzt nicht erhalten können, vielmehr entstand bei allen Bedingungen,

¹⁾ Liebigs Ann. 14, 299 [1850].

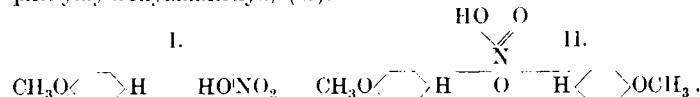
²⁾ Ber. 35, 3217 [1902].

³⁾ Liebigs Ann. 199, 47 [1879].

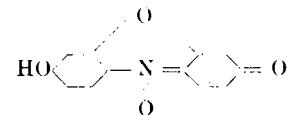
⁴⁾ Ann. d. Pharm. 242, 501 [1904].

unter denen man sie hätte erwarten sollen, stets ein prächtig krystallisierter Körper von der Farbe des Naturkupfers C. Derselbe erwies sich als das Dianisylstickstoffoxyd, also eine der noch wenig untersuchten Verbindungen mit vierwertigem Stickstoff, deren Grundkörper, das Diphenylstickstoffoxyd, von Wieland und Offenbächer⁵⁾ dargestellt worden ist. Das Dianisylstickstoffoxyd läßt sich einerseits leicht zum Dianisylamin reduzieren, andererseits zu den chinoiden Derivaten der Dianisylsalpetersäure oxydieren.

Offenbar konkurrieren bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Phenoläther zwei Reaktionen miteinander, die Nitrierung (I) und die Bildung von Derivaten der Diphenylsalpetersäure (Diphenylhydroxylaminoxyd) (II):



und je nach der Konstitution des Äthers, wohl auch nach den Bedingungen der Nitrierung überwiegt die eine oder andere Reaktion. Die Phenoläther unterscheiden sich somit in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure durchaus von den übrigen aromatischen Verbindungen, bei denen die Bildung von Derivaten der Diphenylsalpetersäure bis jetzt nicht gefunden worden ist. Nur beim Resorcin ist durch Nitrierung eine ähnliche Verbindung, das Resazurin, erhalten worden:



Die merkwürdige Reaktion findet sich also bei Phenoläthern und bei einem freien Phenol, eine Tatsache, die ganz im Einklang steht mit meinen früheren Arbeiten, in denen gezeigt ist, daß Phenole und Phenoläther in ihrem chemischen Verhalten sich sehr nahestehen. [A. 161.]

Soll das Chlortalciumrohr des Kaliapparates nur mit Chlortalcium oder auch mit Natronkalk gefüllt werden?

VON J. FRIEDRICH.

(Mitteilung aus dem glastechnischen Laboratorium der Firma Greiner & Friedrichs, G. m. b. H., Stützerbach, Thür.)

(Eingeg. 20./10.)

Wenig Beachtung wird dem Chlortalciumrohr des Kaliapparates geschenkt. Da die Einhaltung bestimmter Dimensionen bedeutungslos erscheint, so werden mangels genauer Angaben diese Trockenrohre von den Fabriken in willkürlicher Größe hergestellt. Alle Vorschriften bestimmen die Füllung des Trockenrohres zur Hälfte mit Natronkalk, zur anderen Hälfte mit Chlortalcium, indem sie damit einen doppelten Zweck verfolgen, erstens Absorption des Restes Kohlendioxyd, der von der Kalilauge nicht absorbiert worden ist, und zweitens Verhinderung von Feuchtigkeitsverlusten. Gegen die Füllung mit einem Absorptionsmittel für Kohlendioxyd wäre an und für sich nichts einzuwenden, wenn dem Chlortalciumrohr eine Größe zugrunde liegen würde, die genügend Raum für das Chlortalcium läßt. Das ist aber in der Regel nicht der Fall, und nur ausnahmsweise wird mehr als 1 g Chlortalcium noch Platz finden. In den Versuchen¹⁾, die ich früher beschrieb, wurde der Nachweis erbracht, daß die guten Kaliapparate das Kohlendioxyd quantitativ absorbieren. Aus diesem Grunde erschien mir die Füllung mit Natronkalk damals bereits überflüssig. Es konnte höchstens der Einwand geltend gemacht werden, daß die Konzentration des Kohlendioxyds im angewandten Gasgemisch (90% CO₂ + 10% Luft) zu hoch gewesen ist. Um ihn zu entkräften, habe ich noch einige Versuche mit verdünnten Kohlendioxydgemischen ausgeführt und lasse diese Ergebnisse folgen.

Methode: Die den Untersuchungen zugrunde liegende Apparatur war im allgemeinen die gleiche, wie sie bei der Prüfung der Kaliapparate¹⁾ beschrieben wurde. Ein Kohlendioxyd-Luft-

¹⁾ Ber. 41, 2111 [1914].

¹⁾ Zeitschrift für angew. Chem. 32, 129 [1919].