

# 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 Steinkohlenteerxylolen.

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. Maberly und seine Mitarbeiter<sup>1)</sup> beschäftigten sich mit eingehenden Untersuchungen der Xylole in canadischen und Ohio-Erdölen, worin sie Para- und Metaxylol exakt durch ihre Di- und Trinitroderivate nachweisen konnten.

Über o-Xylol und Äthylbenzol äußert Maberly folgendes<sup>2)</sup>:

„Es wurden viele Versuche gemacht, die Anwesenheit von Orthoxylol 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 Metaxylols entsprachen. Bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure, die Metaxylol 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 orthoxylolsulfosaures Natrium vorhanden. Orthoxylol 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 Verfahren<sup>3)</sup> aus Bustenarifabrikextrakt isolierten Xylol gegeben. Orientierende Versuche mit der von Friedel und Crafts<sup>4)</sup> angegebenen Methode lieferten uns zwar nur bei der Bestimmung von Metaxylol einigermaßen übereinstimmende Werte, ergaben aber weitere Anhaltspunkte für die Wahrscheinlichkeit der Übereinstimmung zwischen Steinkohlenteer- und Erdölxylole, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

|                 | Spez. Gew.<br>(15°) | Gesättigte KW. |                     | m-Xylol o-u-p-Xylol<br>ber. auf 100% arom. KW. |                     |
|-----------------|---------------------|----------------|---------------------|--|---------------------|
|                 |                     | Menge<br>%     | Spez. Gew.<br>(15°) | Menge<br>%                                     | Spez. Gew.<br>(15°) |
| 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              |
| Handelsxylol    | 0,8670              | 3,5            | 0,7470              | 56   | 0,8665              |

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

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

<sup>3)</sup> Angew. Chem. **32**, 175 [1919].

<sup>4)</sup> Compt. rend. **114**, 3110 [1892].

Iw. Levinstein<sup>5)</sup> untersuchte elf Handelsxylole und fand in diesen 70—87% Metaxylol, 3—10% Paraxylol, 2—15% Orthoxylol und 3—10% Paraffine. Offenbar ist in diesen Werten auch der Gehalt an Äthylbenzol enthalten, den Levinstein jedoch übersehen hat.

Einwandfrei konnte diese grundsätzliche Übereinstimmung jedoch nachgewiesen werden auf Grund des Oxydationsverfahrens, wobei die vier isomeren C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> mit Kaliumpermanganat in die entsprechenden Carbonsäuren überführt und als solche quantitativ bestimmt werden.

Wir benutzten die von W. Erhard<sup>6)</sup> im Schultzchen Laboratorium zur quantitativen Bestimmung der Steinkohlenteerxylole 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 Carbonsäure 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 Orthoxylol 86,8, bei Metaxylol 85,6 und bei Paraxylol 86,8%.

Zur Prüfung der Genauigkeit der Erhard'schen Angaben über die prozentuale Ausbeute wurde eine aus gemessenen Mengen von Ortho-, Meta-, Paraxylol und Äthylbenzol (Kahlbaum'sche Präparate) zusammengesetzte Mischung der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung unterworfen und die entstandenen Carbonsäuren quantitativ bestimmt. Die auf Grund der Erhard'schen Korrekturfaktoren aus den gefundenen Werten berechneten Mengen ergaben befriedigende Zahlenwerte für Orthoxylol und Äthylbenzol; der für Metaxylol sich ergebende Betrag war jedoch zu niedrig, während der von Paraxylol zu hoch gefunden wurde. Eine daraufhin vorgenommene Untersuchung des verwendeten Metaxylols 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 Xylole (bezogen von Kahlbaum und Merck) 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 Xylolkohlenwasserstoffe nach den erwähnten Untersuchungen erwiesen war, wurde versucht, sie auch zur Bestimmung der Xylole des Erdöls in Anwendung zu bringen.

Apparatur: Die dazu verwendete Apparatur bestand aus einem 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 Wittschen Rührer. Zu dessen Antrieb war unter Vermeidung einer Riemenscheibe die senkrecht stehende Achse eines Elektromotors mittels Gummischlauch biegsam 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

<sup>5)</sup> Ber. **17**, 444 (1884).

<sup>6)</sup> Dissert. München, Techn. Hochschule 1916.

wurde der Hals des Kolbens mittels wasserdurchflüssender 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 Wasserdampf destilliert und ihre Menge und das spez. Gewicht bestimmt.

Zur Bestimmung der entstandenen Oxydationsprodukte wird nach Erhardt<sup>7)</sup> der gebildete Braunstein abfiltriert und das auf etwa 200 cem eingeeugte 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 wurde nach dem Erkalten mit etwa 250 cem frisch destilliertem Chloroform in drei Portionen ausgeschüttelt; aus den vereinigten Auszügen 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 Eindampfen 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 der terephthalsäuren Bariums mit Salzsäure aus. Die sämtlichen Niederschläge werden auf gewöhnlichen analytischen Filtern gesammelt und lufttrocken zur Wägung gebracht. Die Identifizierung der erhaltenen Säuren wurde mit Ausnahme der Terephthalsäure durch Bestimmung des Schmelzpunktes und des Siedepunktes durchgeführt. In Anbetracht der Wichtigkeit der Phthalsäure, welche ja den sicheren Nachweis des o-Xylole liefert, wurde dieselbe in jedem Falle durch Überführung mittels Borsäure in Fluorwein und letzteres durch Überführung in seine Bromverbindung als Eowin identifiziert.

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

Im einzelnen ergeben die Werte folgende Größen:

|                       | Erdölxylole<br>aus Buxenari-<br>leuchtölextrakt | Techn. Xylole<br>nach Erhardt |
|-----------------------|---|-------------------------------|
|                       | %   | %                             |
| Äthylbenzol . . . . . | 18  | 4,2                           |
| Orthoxylole . . . . . | 18  | 9,9                           |
| Metaxylole . . . . .  | 47  | 65,8                          |
| Paraxylole . . . . .  | 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 hoch molekulare Verbindungen in niedriger siedende Bestandteile gespalten werden, wobei u. a. auch aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen können. Daß jedoch das oben analysierte Xylole in dieser Zusammensetzung schon im Rohöl vorhanden war, zeigte die Analyse des Rohöles selbst, die weiter unten ausführlich beschrieben wird. Das Resultat dieser Untersuchung bewies, daß sämtliche vier Isomeren (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>) bereits im Rohöl vorhanden waren.

Bei der Untersuchung weiterer Rohöle der verschiedensten Herkunft wurde auf die Isolierung der reinen Xylole mittels Schwefeldioxyd verzichtet, da dieselbe wegen der hierzu nötigen großen Menge Rohöl im Laboratorium unzuständig auszuführen ist. Auch die Isolierung über die Quecksilbersalze nach J. Taux<sup>8)</sup> wurde in Anbetracht der brauchbaren Resultate bei der Analyse des Rohöles selbst nicht durchgeführt.

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

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 Dimethylcyclohexan 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 Naphthensäuren 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 Rohöles gezeigt werden.

#### Untersuchung eines rumänischen Rohöles

Aus den erwähnten Gründen wurde das zu untersuchende Rohöl zunächst einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei, um jede Möglichkeit einer Überhitzung auszuschließen auch der Destillationskolben selbst im Wasserbade 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 Xylolefraktion vollständig entfernt war. Nach Trocknung des Destillates über Chlorkalzium wurde dasselbe einer Destillation unter vermindertem Druck unterworfen, wobei der Hahnischen 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 Xylole, welche bei 90° und 150 mm Hg-Druck siedeten, waren demnach bei weiterer Verminderung des Druckes zu erwarten, nachdem im Hahnischen Aufsatz unverändert Wasser als Kühlflüssigkeit beibehalten worden war. Die zwischen 170 und 50 mm (Hg) übergehende Fraktion wurde danach unter Anwendung des Le Bel-Henniger'schen Aufsatzes unter Normdruck zerlegt. Beginn der Destillation lag bei 125°. Die zwischen 134 und 143° siedenden Anteile lieferten die gesuchte Xylolefraktion. Ihre Eigenschaften waren folgende: Spez. Gewicht: 0,7664 (20°) Brechungs-exponent  $n_D^{20} = 1,4278$ .

Zur Oxydation wurden 35 g = 45,7 cem der oben angegebenen Fraktion und 40 g Kaliumpermanganat gelöst in 800 cem Wasser unter Zusatz von 10 cem 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 Wasserdampf abgetrieben und besaßen ein spez. Gewicht von 0,7510 (20°) und einen Brechungsindex  $n_D^{20} = 1,4140$ .

Zur Untersuchung kamen noch Rohöle aus Pennsylvanien, Californien, Wietze (Hannover), Montecchino (Italien) und Sanga-Sanga (Borneo), die alle, wie oben beschrieben, fraktioniert destilliert und danach der Behandlung mit Kaliumpermanganat unterworfen wurden.

In allen wurden ausnahmslos alle drei isomeren Xylole und Äthylbenzol 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 gleicht grundsätzlich in der Zusammensetzung derjenigen der Steinkohlenteerxylole. Über die Xylole 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 | Pennsylv. Rohöl | Calif. Rohöl | Wietze Rohöl | Montecchino Rohöl | Borneo Rohöl |
|-------------|----------------|--------------|-----------------|--------------|--------------|-------------------|--------------|
|             | %              | %            | %               | %            | %            | %                 | %            |
| Äthylbenzol | 18             | 26           | 13              | 16           | 13           | 9                 | 16           |
| o-Xylole    | 18             | 24           | 36              | 20           | 43           | 9                 | 10           |
| m-Xylole    | 47             | 42           | 47              | 56           | 40           | 77                | 62           |
| p-Xylole    | 17             | 8            | 4               | 8            | 4            | 5                 | 12           |

<sup>7)</sup> A. u. O.

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. 43, 252 [1910]; H. Katz, Dissert. Karlsruhe 1910.

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 Steinkohlenteer- und Erdölxytolen in bezug auf die Zusammensetzung ihrer Isomeren. [A. 163.]

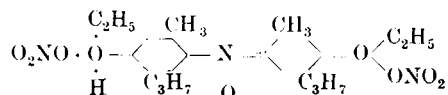
## Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Phenoläther.

Von KURT H. MEYER, München.

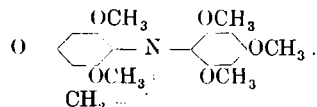
(Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung zu Würzburg.)

(Eingeg. 7./8. 1919.)

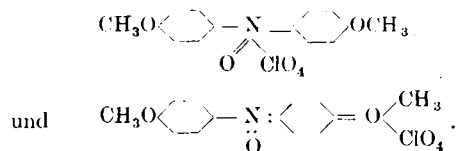
Vor mehreren Jahren habe ich in verschiedenen Arbeiten die Phenoläther in ihrer Reaktionsfähigkeit mit den freien Phenolen verglichen. Im Anschluß hieran habe ich zusammen mit Herrn Gottlieb-Billroth auch die Nitrierung der Phenoläther untersucht. Schon Cahours hat im Jahre 1850 beobachtet<sup>1)</sup>, daß beim Behandeln des Anisols mit Salpetersäure eine eigentümliche, 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 Solonina<sup>2)</sup> aus Thymoläthyläther mit Salpetersäure erhalten, das sie folgendermaßen formulieren:



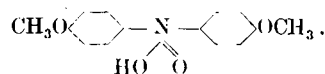
Ferner wurde ein Salz aus Phloroglucintrimethyläther von Jobst und Hesse<sup>3)</sup> beschrieben, dem von Mannich<sup>4)</sup> die Formel eines Salzes der folgenden Base beigelegt wurde:



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



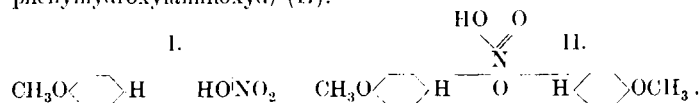
Wir geben der letzteren Formel wegen der intensiven Farben der Salze den Vorzug. In jedem Falle leiten sich die Salze ab von dem noch unbekannten Dianisylhydroxylaminooxyd (Dianisylsalpetersäure):



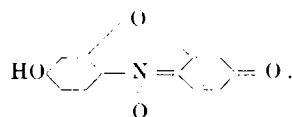
Trotz vieler Versuche haben wir die freie Dianisylsalpetersäure bis jetzt nicht erhalten können, vielmehr entstand bei allen Bedingungen,

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 Offenbächer<sup>5)</sup> 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 (Diphenylhydroxylaminooxyd) (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 nahe stehen. [A. 161.]

## Soll das Chlorealeiumrohr des Kaliapparates nur mit Chlorealeium oder auch mit Natronkalk gefüllt werden?

Von J. FRIEDRICHS.

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

(Eingeg. 20./10.)

Wenig Beachtung wird dem Chlorealeiumrohr 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 Chlorealeium, 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 Chlorealeiumrohr eine Größe zugrunde liegen würde, die genügend Raum für das Chlorealeium läßt. Das ist aber in der Regel nicht der Fall, und nur ausnahmsweise wird mehr als 1 g Chlorealeium noch Platz finden. In den Versuchen<sup>1)</sup>, 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% CO<sub>2</sub> + 10% Luft) zu hoch gewesen ist. Um ihn zu entkräften, habe ich noch einige Versuche mit verdünnten Kohlendioxydgemischen ausgeführt und lasse diese Ergebnisse folgen.

Methoden: Die den Untersuchungen zugrunde liegende Apparatur war im allgemeinen die gleiche, wie sie bei der Prüfung der Kaliapparate<sup>1)</sup> beschrieben wurde. Ein Kohlendioxyd-Luft-

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. **74**, 299 [1850].

<sup>2)</sup> Ber. **35**, 3217 [1902].

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. **199**, 47 [1879].

<sup>4)</sup> Ann. d. Pharm. **242**, 501 [1904].

<sup>5)</sup> Ber. **41**, 2111 [1914].

<sup>1)</sup> Zeitschrift für angew. Chem. **32**, 129 [1919].