

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.]

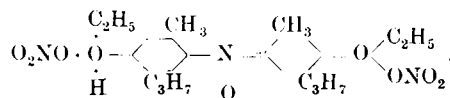
Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Phenoläther.

Von KURT H. MEYER, München.

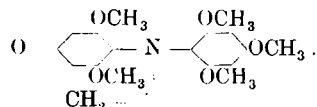
(Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung zu Würzburg.)

(Eingeg. 7./8. 1919.)

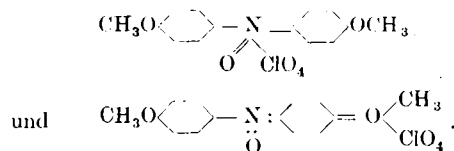
Vor mehreren Jahren habe ich in verschiedenen Arbeiten die Phenoläther in ihrer Reaktionsfähigkeit mit den freien Phenolen verglichen. Im Anschluß hieran habe ich zusammen mit Herrn Gottlieb-Billroth auch die Nitrierung der Phenoläther untersucht. Schon Cahours hat im Jahre 1850 beobachtet¹⁾, daß beim 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 Solonina²⁾ aus Thymoläthyläther mit Salpetersäure erhalten, das sie folgendermaßen formulieren:



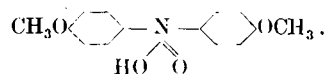
Ferner wurde ein Salz aus Phloroglucintrimethyläther von Jobst und Hesse³⁾ beschrieben, dem von Mannich⁴⁾ die Formel eines Salzes der folgenden Base beigelegt wurde:



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:



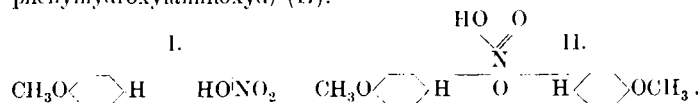
Wir geben der letzteren Formel wegen der intensiven Farben der Salze den Vorzug. In jedem Falle leiten sich die Salze ab von dem noch unbekannten Dianisylhydroxylaminooxyd (Dianisylsalpetersäure):



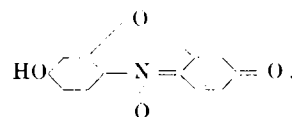
Trotz vieler Versuche haben wir die freie Dianisylsalpetersäure bis jetzt nicht erhalten können, vielmehr entstand bei allen Bedingungen,

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 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 (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 Chlorealeciumrohr des Kaliapparates nur mit Chlorealecium 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 Chlorealeciumrohr 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 Chlorealecium, 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 Chlorealeciumrohr eine Größe zugrunde liegen würde, die genügend Raum für das Chlorealecium läßt. Das ist aber in der Regel nicht der Fall, und nur ausnahmsweise wird mehr als 1 g Chlorealecium 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.

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

¹⁾ Liebigs Ann. **74**, 299 [1850].

²⁾ Ber. **35**, 3217 [1902].

³⁾ Liebigs Ann. **199**, 47 [1879].

⁴⁾ Ann. d. Pharm. **242**, 501 [1904].

⁵⁾ Ber. **41**, 2111 [1914].

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

Versuch	Apparat	Füllung des Trockenrohres (I)	CO ₂ -Gehalt des Gas- gemisches CO ₂ % (Vol.)	Gas- geschwin- digkeit cm/Min.	Dauer des Versuches Stunden	Angewandte Menge CO ₂ g	Gewichtszunahme des		
							Chlorcalcium- rohres (II) g	Natronkalk- rohres (III) g	Chlorcalcium- rohres (II) je Stunde g
1a.	Schraubenkali- apparat, 10 ccm Kalilauge (2:3)	2 cm Natronkalk, 2 cm CaCl ₂ (0,7 g), Ø 0,8 cm	8	14,5	2	0,232	+ 0,0017	- 0,0002	+ 0,0009
2a.	desgl.	4 cm CaCl ₂ (1,3 g)	8	14,5	2	0,233	- 0,0001	- 0,0002	+ 0,0000
3a.	desgl.	desgl.	8	31	2	0,552	+ 0,0010	+ 0,0001	+ 0,0005
4a.	desgl.	6 cm CaCl ₂ (2,0 g)	8	31	2	0,572	+ 0,0004	+ 0,0002	+ 0,0002
5a.	desgl.	4 cm CaCl ₂	0,8	14,5	8	0,155	+ 0,0007	- 0,0002	+ 0,0001
1b.	Geißler, 20 ccm Kalilauge (2:3)	2 cm Natronkalk, 2 cm CaCl ₂ (0,8 g), Ø 0,8 cm	8	14,5 ²⁾	2	0,205	+ 0,0009	- 0,0001	+ 0,0005
2b.	desgl.	4 cm CaCl ₂ (1,4 g)	8	14,5	2	0,220	+ 0,0000	+ 0,0001	+ 0,0000
3b.	desgl.	desgl.	8	31 ³⁾	2	0,620	+ 0,0015	- 0,0002	+ 0,0008
5b.	desgl.	desgl.	0,8	14,5	9	0,152	+ 0,0015	+ 0,0001	+ 0,0002
1c.	Natronkalkrohr, Ø 0,9 cm, 7 cm Natronkalk, 5 cm CaCl ₂ (1,8 g)	—	8	14,5	2	0,273	+ 0,0000	+ 0,0002	+ 0,0000
3c.	desgl.	—	8	31	2	0,630	+ 0,0011	- 0,0001	+ 0,0006
5c.	desgl.	—	0,8	14,5	6	0,138	+ 0,0010	+ 0,0000	+ 0,0002

Schließlich wurde durch jeden der 3 Apparate atmosphärische Luft 2 Stunden lang mit einer Gasgeschwindigkeit von 30 cm/Min. geleitet und das austretende Gasgemisch qualitativ auf Kohlendioxyd geprüft, indem ein Peligotrohr, das mit Barytwasser gefüllt war, vorgelegt wurde. Die Flüssigkeit blieb vollkommen klar.

gemisch wurde bei konstanter Geschwindigkeit (Druckregulator) durch den Kaliapparat geleitet, an dessen Chlorcalciumrohr (I) zunächst ein zweites (II) angeschlossen war, an dieses wurde ein Natronkalkrohr (III) geschaltet. Das angewandte Chlorcalcium war 20 Stunden lang unter Druck durch Kohlendioxyd gesättigt, und, um ganz sicher zu gehen, dieses Verfahren vor Versuch 2 nochmals wiederholt worden.

Sämtliche Versuche bestätigen die Vermutung, daß unabhängig von der Gaskonzentration die Kalilauge der guten Kaliapparate Kohlendioxyd quantitativ absorbiert. Weit eher sind Verluste an Wasser zu befürchten. Daher ist die Füllung des Kaliapparat-Chlorcalciumrohres mit Natronkalk nicht allein überflüssig, sondern sogar nachteilig, da hierdurch nur der Platz für das Chlorcalcium weggenommen wird. Etwas besser mag die Wirkung von gut getrocknetem Natronkalk oder gestoßenem Ätzkali sein, doch ist als Trockenmittel dem Chlorcalcium sicher der Vorzug zu geben. Die allgemein verbreitete Anschauung, für die meines Wissens ein exakter Nachweis fehlt, daß Kalilauge Kohlendioxyd in Gasgemischen von geringem Kohlendioxydgehalt schlechter absorbiert als Natronkalk, darf vielleicht auf die Ursache zurückzuführen sein, daß die angewandten Kaliapparate ein Chlorcalciumrohr von ungenügender Länge besessen haben.

Der Feuchtigkeitsverlust ist von der Tension des Absorptionsmittels, der Gasgeschwindigkeit und der Versuchsdauer abhängig und steht in proportionalem Verhältnis zu den beiden letzten Größen. Daß Wasserverluste bei der Verwendung von Natronkalkrohren ebenfalls in Erscheinung treten, beweisen die Versuche 3 c und 5 c. Ist auch die Tension des käuflichen Natronkalkes geringer als die der Kalilauge (2:3), so wächst seine Dampfspannung infolge der Absorption von Kohlendioxyd, wobei sich der Natronkalk stärker als die Kalilauge erwärmt, rasch zu dem Betrage der Kalilauge an und scheint diesen Wert bald, zumal nach öfterem Gebrauche des

Natronkalkrohres sogar zu überschreiten, so daß schließlich mehr Chlorcalcium zum Trocknen eines Gases gehört, das Natronkalk, als eines solchen, das Kalilauge (2:3) passiert hat.

Zur Beurteilung der zulässigen Grenzgeschwindigkeit hinsichtlich vollständiger Wasserabsorption ist weniger das in jeder Sekunde in den Kaliapparat eintretende Gasvolumen von Bedeutung als die sekundlich austretende Gasmenge.

Bei der Elementaranalyse tritt die Größe des Kaliapparat-Chlorcalciumrohres mehr in den Hintergrund, da während des größten Teiles der Analysendauer, zumal wenn im Sauerstoffstrom verbrannt wird, die Konzentration des Kohlendioxydes so groß ist, daß das austretende Gasgemisch nur geringe Geschwindigkeit besitzt, und zum Vertreiben des Kohlendioxyds nur kurze Zeit Sauerstoff durchgeleitet zu werden braucht. Für diese geringe austretende Gasmenge reicht die kurze Chlorcalciumsäule aus; Feuchtigkeitsverluste sind auch nicht zu konstatieren, wenn das Trockenrohr zur Hälfte mit Natronkalk gefüllt ist.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Carbonatanalyse nach Classen. Die großen mit Luft gefüllten Gefäße (Zersetzungskolben, Kühler) verdünnen das entwickelte Kohlendioxyd derart, daß die Konzentration 20% wohl nicht übersteigt. Die Volumänderung des Gasgemisches im Kaliapparat ist daher nur minimal, und die Geschwindigkeit des austretenden Gases bleibt so groß, daß Verluste an Wasser eintreten müssen, wenn das Chlorcalciumrohr des Kaliapparates (übliche Größe) zur Hälfte mit Natronkalk gefüllt ist, zumal das Verdrängen des entwickelten Kohlendioxyds ein langdauerndes Durchleiten von Luft erfordert.

Ähnliche Verhältnisse treten auch bei der Kohlenstoffbestimmung im Eisen in Erscheinung.

Als genügend für diese Zwecke erachte ich eine Chlorcalciumsäule von 4 cm Länge und 0,8 cm Durchmesser (etwa 1 1/2 g CaCl₂), um das aus dem Kaliapparat austretende Gasgemisch zu trocknen, vorausgesetzt, daß der Apparat mit einer Kalilauge (2:3) gefüllt ist, nicht mehr als 0,3 ccm Gase in der Sekunde den Kaliapparat verlassen, und die Dauer des Versuches 3 Stunden nicht überschreitet.

[A. 173.]

²⁾ 2 bis 3 Blasen in der Sekunde.

³⁾ 6 Blasen in der Sekunde.