

Die Näherungsrechnung zur Ermittlung des Dissoziationsgrades gestaltet sich folgendermaßen: Wie wir für Hexamethylentetramin oben die Konstante ermittelten, indem wir  $\lambda_{\infty} = 174$  setzten, wobei die Wanderungsgeschwindigkeit des großen Kations (schätzungsweise 20) in der Summe  $\lambda_{\infty} = (174 + 20)$  vernachlässigt wurde, so läßt sich die Dissoziationskonstante des Phenols der Größenordnung nach berechnen, indem man die Wanderungsgeschwindigkeit des  $C_6H_5O$ -Ions vernachlässigt, die, wie beim Anion der Benzoesäure ca. 30 betragen dürfte.  $\lambda_{\infty}$  wird gleich 318 gesetzt, K ergibt sich übereinstimmend mit dem Versuch von der Größenordnung  $10^{-10}$ . Für die Dissoziationskonstante des Hexamethylentetramin-Monophenolats (s. Versuche, IIc) wird hingegen die Größenordnung  $10^{-6}$ , da hier Hydroxyl- und Wasserstoff-Ion in Wegfall kommen:  $\frac{\lambda_v^2}{\lambda_{\infty}^2 \cdot v} = \frac{\lambda_v^2}{(20 + 30)^2 \cdot v} \cdot \gamma = \frac{\gamma^2}{(1 - \gamma) \cdot v}$ , wenn  $\gamma$  den Dissoziationsgrad des Phenolats bedeutet. Für kleines  $\gamma$  und  $v = 1$  wird  $\gamma = \sqrt{K}$ .  $\gamma$  zeigt also beim Monophenolat des Hexamethylentetramins die Größenordnung  $10^{-3}$ , bei der Base selbst  $10^{-1}$ , beim Phenol  $10^{-3}$ .

Die Reproduktion der zu den Messungen gehörigen Kurventafel mußte leider wegen der großen Kosten unterbleiben.

### 187. F. Henrich und G. Prell: Beiträge zur Kenntnis von natürlich vorkommenden Gasen (IV. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. April 1923.)

Die Untersuchungen über Naturgase, die der eine von uns (H.) seit kurzem begonnen hat<sup>1)</sup>, werden durchgeführt, um mit Hilfe einer einheitlichen Methodik der Untersuchung zuverlässige Grundlagen für einen wichtigen Zweig der geologischen Chemie zu schaffen. Wir sind heute in der Lage über eine weitere Anzahl von natürlich auftretenden Gasen zu berichten, die der eine von uns (H.) an Ort und Stelle selbst entnommen hat. Während es sich in der letzten Mitteilung um Gase handelte, die sich sicher an der Oberfläche der Erde bilden resp. von da stammen, berichten wir diesmal über Gase aus größerer oder großer Tiefe. Einerseits handelt es sich dabei um weitere Quellen, die in der großen Verwerfungsspalte am Südabhang des Taunus entspringen. Durch eine relativ wenig schwankende Zusammensetzung ihres Wassers beweisen sie, daß sie von Zuströmungen der Oberfläche der Erde nicht oder unwesentlich beeinflusst sind. Andererseits kamen Quellen zur Untersuchung, die aus der Umgebung der vulkanischen Eifel und eine, die aus deren Inneren stammte.

Was die Methodik der von mir für diesen Zweck ausgearbeiteten Gasuntersuchung<sup>2)</sup> anbelangt, so hat sie sich auch weiterhin gut bewährt. Man füllt das Gas entweder, so wie es aus der Quelle entweicht, in Röhren ein, die vorher auf Kathoden-Vakuum ausgepumpt wurden, resp. absorbiert zuerst das in Kalilauge unlösliche und befördert dies in die evakuierten Röhren. Dann wird im Laboratorium das Gas mit einer Töpler- oder Antropoffschen Pumpe wieder ausgepumpt und kann nun über Quecksilber analysiert werden. Wenn man dafür sorgt, daß der Anschlußschlauch des Vakuumrohres an die Gasquelle gut schließt und daß beim Abbrechen der Spitze des Vakuumrohres gute Kommunikation mit dem Gasreservoir herrscht, kann ein Zutritt von Luft in das Vakuumrohr nie erfolgen. Besondere Versuche, die hierüber angestellt wurden, haben das dargetan.

<sup>1)</sup> I.: B. 53, 1940 [1920]; II.: B. 55, 3021 [1922]; III.: B. 55, 3026 [1922].

<sup>2)</sup> s. I. und II. Mitt.

Bei Quellen, deren Gase sehr viel Kohlensäure enthalten und die infolgedessen viel Kalilauge zur Absorption erfordern, wandte ich statt der Gaspumpen mit schmalen langem Körper kürzere, etwa dreimal so breite an. Hierdurch wird auch das Schütteln erleichtert. Wenn man nur die spitze Form der Endigung der Gaspumpe heibehält, kann man so auch kleine Mengen des Unabsorbierbaren leicht überfüllen. Das Edelgas wurde in der von mir beschriebenen Apparatur, das Methan nach der schon früher von mir abgeänderten Fresenius'schen Methode durch Verbrennung in einen langen, mit Kupferoxyd gefüllten Rohr bestimmt.

Die Gase der drei größten Wiesbadener Thermalquellen habe ich seinerzeit vier Jahre hindurch zu den verschiedensten Jahreszeiten analysiert, um festzustellen, ob sie eine ähnlich konstante Zusammensetzung zeigen wie die Salzlösung, die das Wasser dieser Quellen darstellt. Es ergab sich, daß das nicht der Fall ist, sondern daß die Gase dieser Quellen stets geringen Schwankungen in ihrer Zusammensetzung unterworfen sind. Auch der Edelgas-Gehalt dieser Quellengase wurde damals schon festgestellt, doch erschien es mir nach späteren Erfahrungen wünschenswert, ihn zu kontrollieren, zumal damals das vorzüglich wirkende metallische Calcium als Absorptionsmittel für Stickstoff noch nicht allgemein verwendet war. Es ergab sich denn auch, daß der Edelgas-Gehalt damals zu hoch gefunden worden war. Die folgenden Analysen haben an Stelle der früheren zu treten.

Analyse der Gase, die mit dem Wasser des Wiesbadener Kochbrunnens frei aufsteigen. Entnahme am 24. Oktober 1922:  $\text{CO}_2$  + Spuren  $\text{H}_2\text{S}$  = 84.8 Vol.-%; Sauerstoff = 0.3 %; Methan = 0.9 %; Stickstoff = 13.6 %; Edelgas (hauptsächlich Argon, geringe Mengen von Ne und He) = 0.44 %. Das vom Methan befreite Unabsorbierbare enthält 3.1 % Edelgas (bei Luft rund 1.2 %).

Analyse der frei aufsteigenden Gase der Schützenhofquelle in Wiesbaden:  $\text{CO}_2$  + Spuren von  $\text{H}_2\text{S}$  = 33.8 %; Methan = 2 %; Stickstoff = 62.9 %; Edelgas = 1.3 %. Das vom Methan befreite »Unabsorbierbare« enthält 2 % Edelgas.

Analyse der mit dem Wasser frei aufsteigenden Gase der Adlerquelle in Wiesbaden:  $\text{CO}_2$  + Spuren von  $\text{H}_2\text{S}$  = 77.9 %; Sauerstoff = 1.3 %; Methan = 0.9 %; Stickstoff = 19.5 %; Edelgas = 0.42 %. Das vom Methan befreite »Unabsorbierbare« enthält 2.1 % Edelgas.

Durch das freundliche Entgegenkommen von Hrn. Privatdozent Dr. L. Dede, Vorstand des Instituts für Quellenforschung in Bad Nauheim, für das ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke, konnte ich am 26. Oktober vorigen Jahres Gas aus einer unterirdisch befindlichen Zapfstelle des kleinen Sprudels entnehmen. Ich beschränkte mich hier vorerst auf die Analyse des in Kalilauge unabsorbierbaren Restes.

Er enthielt: Stickstoff = 95.9 %; Edelgas = 3 %; Methan = 1 %.

Im Auftrage des Institutes für Quellenforschung in Aachen, durch die lebenswürdige Vermittelung von Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. J. Bredt, analysierte ich im Frühjahr 1922 die Gase der Aachen-Burtscheider Thermalquellen, soweit sie frei mit dem Wasser aufsteigen. Diese Quellen sind in mehr oder weniger tiefen Brunnen gefaßt, deren Wasserspiegel beim Abpumpen des Wassers, das meist den ganzen Tag über erfolgt, ziemlich tief liegt. Die Gasentnahme war dadurch besonders schwierig, zumal der Wasserdampf oft die Austrittsstellen des Gases verschleierte.

In solchen Fällen wurde der mit einem langen, dickwandigen Schlauch versehene Trichter eingehängt, dann solange bei oben offenem Schlauch gewartet, bis aus der in Wasser eingetauchten Öffnung kein Gas mehr entwich; dann wurde die Öffnung des Schlauchs verschlossen, einige Zeit gewartet und wieder gesehen, ob in gleicher

Weise Gas austrat. War das nicht der Fall, so wurde der Trichter verschoben und der Versuch solange wiederholt, bis eine Stelle gefunden war, aus der Gas entwich. Nach einiger Übung findet man so auch bei völlig dunklem, tiefem Schacht bald eine Austrittsstelle des Gases.

Unter den jetzigen baulichen Verhältnissen konnten erreichbare Austrittsstellen des Gases nur bei der »Kaiserquelle« in Aachen und der »Victoriaquelle« in Burtscheid (im unteren Teile des Hofes des Rosenbads) gefunden werden. Bei allen anderen Quellen sind die Austrittsstellen der Gase durch Gewölbe überbaut.

Die Kaiserquelle in Aachen im Untergeschoß des Badhauses »Kaiserbad« ist ein mehrere Quadratmeter breiter, je nach dem Wasserniveau 2—4 m tiefer Brunnen, aus dem das Gas nicht kontinuierlich, sondern von Zeit zu Zeit an verschiedenen Stellen austritt. Die Gase riechen stark nach Schwefelwasserstoff, enthalten aber nur 0.3—0.5 Vol.-% davon.

Die Analyse der Gase ergab folgende Werte:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} = 27.3\%$ ; Sauerstoff = 0.4%; Methan = 1.6%; Stickstoff = 68.5%; Edelgas = 1.9%. Das Edelgas bestand hauptsächlich aus Argon, neben wenig Neon und Helium. Das vom Methan befreite Unabsorbierbare enthielt 2.8% Edelgas.

Einen noch tieferen und so schmalen Brunnen, daß man den Wasserspiegel nur unter besonders günstigen Bedingungen sieht, stellt die Victoriaquelle im Hofe des Rosenbads im Aachen benachbarten Burtscheid dar. Sie enthält im Gegensatz zur Kaiserquelle nur noch spurenweise Schwefelwasserstoff, dagegen auffallend viel Methan.

Die Analyse der frei aufsteigenden Gase ergab: Kohlensäure = 34.6%; Sauerstoff = 0.53%; Methan = 7.5%; Stickstoff = 55.7%; Edelgas = 1.7%. Das vom Methan befreite Unabsorbierbare enthält 3% Edelgas.

Gleichfalls im Auftrag des Instituts für Quellenforschung in Aachen wurde das Gas der sog. Bergquelle in Bad Bertrich bei Bullay a. d. Mosel am südlichen Rande der Eifel untersucht. Das Gas war nicht direkt aus dem Wasser zu entnehmen. Es wird vielmehr in einem Kessel neben dem Quellenaustritt aufgefangen, doch, wie es scheint, nicht so, daß Luftzutritt unbedingt ausgeschlossen ist.

Die Analyse einer Gasprobe aus dem Kessel ergab: Kohlensäure = 4.8%; Sauerstoff = 0.7%; Stickstoff = 92.3%; Edelgas = 2.2%. Das Unabsorbierbare des Bertricher Quellengases enthielt 2.3% Edelgas.

Während die Quellen von Aachen-Burtscheid und von Bertrich sich in der weiteren Umgebung der Eifel befinden, ist der Sprudel von Hönningen a. Rh. in unmittelbarer Nähe derselben gelegen. Er befindet sich nicht weit vom Flusse auf dem rechten Ufer des Rheins und ist mit einer Holzbekleidung umgeben, so daß sowohl Gas als auch Wasser aufgesammelt werden können. Ich entnahm das Gas aus einer Röhre, die etwa 60 m tief in den Sprudel eintauchte und oben mit einem Hahn versehen war. Beim Öffnen des Hahns entwich das Gas stürmisch. Es wurde sowohl das Kohlensäure enthaltende, als auch das davon befreite Gas in Röhren gefüllt und analysiert.

Die Analyse des ersteren ergab: Kohlensäure = 99.1%; Sauerstoff = 0.1%; Stickstoff = 0.75%; Edelgas = 0.014%. Das Unabsorbierbare des Gases des Hönninger Sprudels enthielt 1.8% Edelgas.

Die Möglichkeit, diesen Sprudel zu untersuchen, verdanke ich Hrn. Direktor Dr. F. Schmidt vom Verein chemischer Fabriken A.-G. Rhenania. Durch seine Liebenswürdigkeit konnte ich auch das Gas einer Quelle

bei Wehr im Flur nahe Bruck in der vulkanischen Eifel entnehmen. Diese Quelle ist nicht gefaßt. Aus tiefen, relativ breiten Löchern (der umgekehrte Trichter ließ sich mehrere Meter tief einsenken, ohne den Boden zu finden) entweicht hier stürmisch Gas mit dem Wasser.

Die Analyse des Gases ergab: Kohlensäure = 99.5 %; Sauerstoff = 0.06 %; Rest = 0.44 %.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

### 188. K. W. Rosenmund und W. Kuhnhehn: Über eine Methode zur Bromierung organischer Verbindungen.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Februar 1923.)

Sowohl bei der Absättigung aliphatischer Doppelbindungen mit Brom als auch bei der Einführung von Brom in aromatische Kerne treten häufig Schwierigkeiten auf, die ihren Grund in den häufig über den beabsichtigten Rahmen hinausgehenden Wirkungsgrad haben.

So entsteht z. B. bei der Bromierung von Safrol<sup>1)</sup> niemals das Di-, sondern das Tri- oder Pentabromid. Bei der Bromierung von Phenolen ist die Einführung einer beschränkten Anzahl von Bromatomen oft nicht möglich. Es entstehen vielmehr Polyhalogenverbindungen. So konnte bisher das Monobromderivat des Brenzcatechins nicht hergestellt werden, Monobrom- und Dibrom-pyrogallol waren nur auf umständlichem Wege erhältlich.

Diese Mängel der üblichen Bromierungsmethoden rechtfertigen das Aufsuchen und die Anwendung anderer Bromierungsmittel. Es wurde gefunden, daß die Additionsprodukte an tertiäre cyclische Amine, insbesondere an Pyridin und Chinolin und ihre Salze in ihrer Wirkung sowohl gegenüber dem elementaren Brom, als auch untereinander als gut differenzierte Bromierungsmittel wirken. Aus der großen Zahl der Additionsprodukte von Brom an Pyridin und Chinolin<sup>2)</sup> benutzten wir das Pyridin-dibromid-Bromhydrat, um gerade eine milde Bromierung zu erzielen, und zwar dient das letztere dieser Mittel diesem Zweck in besonders hohem Grade. Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich hierbei der Eisessig. Als Substanzen, bei denen eine ausschließliche Absättigung der Doppelbindung in der Seitenkette auf Schwierigkeiten stößt, wurden das Safrol, sowie zwei Styrol-Abkömmlinge, das *p*-Methoxy- $\omega$ -nitro-styrol und das 3,4-Methylenedioxy- $\omega$ -nitro-styrol, gewählt.

Vom Safrol<sup>3)</sup> sind bis jetzt 3 Bromprodukte bekannt geworden, wonach zusammenfassend gesagt werden kann: Mit elementarem Brom beim Safrol findet nicht nur eine Absättigung der Doppelbindung in der Seitenkette statt, sondern es tritt gleichzeitig weiteres Brom entweder in die Seitenkette oder in den Kern, oder aber es treten beide Fälle zugleich ein.

Mit Hilfe der vorliegenden Methode gelang es nun, das Brom lediglich an die Doppelbindung zu leiten:

<sup>1)</sup> Grimaux und Ruotte, C. r. 68, 929; Schiff, B. 17, 1940 [1884]; Woy, Ar. 228, 22—48 [1890].

<sup>2)</sup> Trowbridge und Diehl, Am. Soc. 19, 569; Trowbridge, Am. Soc. 21, 68; Ostermayer, B. 18, 599 [1885]; Grimaux, C. r. 95, 85; A. W. Hofmann, B. 12, 988 [1879]; Claus und Collischon, B. 19, 2765 [1886].

<sup>3)</sup> Grimaux und Ruotte, C. r. 68, 929; Schiff, B. 17, 1940 [1884]; Woy, Ar. 228, 22—48 [1890].