

Es zeigte sich nun, dass in der That Dibenzylhydroxylamin durch Oxydationsmittel glatt in Benzylisobenzaldoxim übergeführt werden kann. Man verfährt am besten folgendermaassen:

Eine ätherische Lösung von Dibenzylhydroxylamin wird mit einer wässrigen alkalischen Lösung von Ferridcyankalium einige Zeit tüchtig durchgeschüttelt. Es ist für den schnellen Verlauf der Oxydation vortheilhaft einen Ueberschuss von Ferridcyankalium zu verwenden. Eine weitergehende Oxydation findet selbst dann nicht statt, wenn man das Doppelte der berechneten Menge nimmt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt das Benzylisobenzaldoxim in der berechneten Menge und in nahezu reinem Zustande. Der Schmelzpunkt liegt bei 79—80° und wird durch einmaliges UmkrySTALLISIREN aus Petroleumäther auf 82° gebracht.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₃ NO	Gefunden
C	79.59	79.26 pCt.
H	6.17	6.37 »
N	6.65	6.78 »

Es soll nun versucht werden, ob sich die Methode allgemein verwerthen lässt, um aus den leicht darstellbaren β -Dialkylhydroxylaminen Alkylderivate der Isooxime zu gewinnen. Da sich das Benzylisobenzaldoxim, wie Beckmann gezeigt hat, leicht in Benzaldehyd und β -Benzylhydroxylamin zerlegen lässt, so bietet sich damit auch die Aussicht auf eine bequeme Darstellungsmethode für die sonst schwer zugänglichen β -Monoalkylhydroxylamine. Weiterhin sollen auch die übrigen Alkylderivate des Hydroxylamins auf ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel geprüft werden, zunächst nach Vereinbarung mit Hrn. Dr. Beckmann das β -Benzylhydroxylamin.

Leipzig, den 7. Juni 1889.

I. Chemisches Laboratorium der Universität.

281. Otto Pettersson: Methode zur volumetrischen Bestimmung der im Wasser gelösten Gase.

(Eingegangen am 24. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

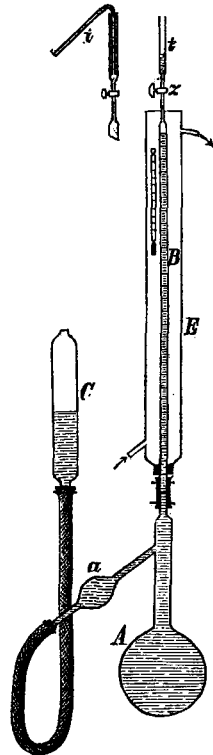
a) Generelle Methode.

In einem Apparat von der hier abgebildeten Form (Fig. 1) wird frisch geschöpftes Wasser (Quellen-, Brunnen-, Fluss- oder Meerwasser) unter Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure 30 Minuten gekocht, wobei die von dem Wasser gelösten Gase sich oben in dem Messrohr *B* ansammeln. Nachher leitet man einen raschen Strom Kühlwasser von der Wasserleitung oder von irgend einem Reservoir durch

das Mantelrohr *E*, hebt das Gefäss *C*, bis das Niveau des Wassers in *B* und *C* gleich hoch steht, und liest das Gesamtvolum der Gase N , O , CO_2 und eventuell CH_4 ab. Aus diesem Gasgemenge absorbiert man zuerst die Kohlensäure durch Natronlauge, welche man aus dem Trichterrohr *t* in das Messrohr einfließen lässt (ganz wie in der Bürette von Bunte), und nachher den Sauerstoff durch alkalische Pyrogallussäurelösung. Der nicht absorbierbare Rest ist Stickstoff. Auf Sumpfgas ist nur dann Rücksicht zu nehmen, wenn der Stickstoffgehalt grösser gefunden wurde, als dem Absorptionsvermögen des Wassers bei der betreffenden Temperatur (siehe die folgende Abhandlung) entspricht. In diesem Falle füllt man die Trichterröhre mit Wasser, schiebt den nebenbei abgebildeten kleinen Apparat *i* vorsichtig hinein und führt das Gasvolum unter die Glocke des gasanalytischen Apparates ¹⁾ ein, wonach es unter Zusatz von Sauerstoff (und eventuell auch Wasserstoff) in gewöhnlicher Weise analysirt wird.

Das Auskochen und Absorbieren der Gase ist eine leichte und einfache Operation. Das Messrohr *B* fasst etwa 48 ccm. Den Kolben *A* nimmt man von verschiedener Grösse, je nachdem man ein sehr kohlen säurereiches Quellwasser oder gewöhnliches Brunnen- oder Seewasser zu analysiren hat. In dem ersten Fall nimmt man einen kleineren Kolben (z. B. 200 ccm), im letzteren einen grösseren (etwa 400—450 ccm). Oder man benutzt auch immer einen und denselben Kolben (von 400—450 ccm), analysirt aber darin kleinere Proben (100—200—300 ccm) von hartem Quell- oder Mineralwasser, verdünnt mit destillirtem Wasser von bekanntem Gasgehalt ²⁾. Hartes Quellwasser, welches einem kalkhaltigen oder eisenhaltigen Boden entspringt, enthält nämlich oft 80—100 ccm Kohlensäure pro Liter, und das Messrohr, welches man nicht zweckmässig sehr lang oder sehr weit nehmen kann, würde sich beim Auskochen von etwa 500 ccm solchen

Fig. 1.



¹⁾ Siehe gasanalytische Methode von O. Pettersson; Zeitschr. f. analyt. Chemie XXV, S. 479.

²⁾ Derselbe wird durch Auskochen in dem Apparat besonders bestimmt.

Wassers nach einigen Minuten ganz mit Gas füllen. Auch bei Analysen von Meerwasser, welches bis auf 50 ccm Kohlensäure pro Liter halten kann, ist ein kleinerer Kolben als 450 ccm nöthig. Für gewöhnliche Fälle habe ich die folgenden Dimensionen zweckmässig gefunden: $A = 450$ ccm, $B = 48$ ccm, $C = 250$ ccm. Messrohr und Kolben werden mittelst eines Stückes weiten Gummischlauches mit einander verbunden, so dass die Glaskanten sich berühren. Zwischen dem Ansatzrohr von A und C wird ein langer Schlauch von schwarzem Gummi eingeschaltet. Durch Umbinden mit Kupferdraht macht man alle Verbindungen luftdicht.

Man ermittelt ein für alle mal durch Einfüllen von destillirtem Wasser mittelst Pipetten und Büretten das Volum des so zusammengesetzten Apparates, wenn er mit Wasser vollständig gefüllt ist, von dem Hahn z oben an dem Messrohr bis zu der Verbindungsstelle des Reservoirs E mit dem Gummischlauch. Dieses Volum muss auf etwa $\frac{1}{2}$ ccm genau bestimmt sein.

Um den wirklichen Gasgehalt des Wassers in situ kennen zu lernen, muss man das Auskochen an Ort und Stelle oder wenigstens in der Nähe davon vornehmen ¹⁾. Ist man überhaupt genöthigt, Wasserproben eine Strecke von der Quelle zu transportiren — was besonders wegen der Temperaturänderung möglichst zu vermeiden ist — so füllt man eine grosse Glasflasche mit gut eingeriebenem Stöpsel vollständig mit dem Wasser und stellt sie in ein grösseres mit Wasser gefülltes Holzgefäss. Man giesst das Wasser durch C in den Apparat hinein, bis es über den Hahn z des Messrohres steigt. Danach schliesst man den Hahn z , kneift den Gummischlauch gerade unterhalb C zu und schüttet das darin befindliche überschüssige Wasser aus.

Das Auskochen wird zuerst vorsichtig geleitet. Während der ersten 15—20 Minuten steigen die absorbirten Gase in kleinen Blasen moussirend in das Messrohr hinauf. Danach muss aber das Wasser etwa 10 Minuten in starkem, stossendem Kochen gehalten werden. Dabei leistet die kugelförmige Erweiterung a des Ansatzrohres, welches als Sicherheitsrohr wirkt, treffliche Dienste. Da das Wasser in B und C unaufhörlich Platz wechselt, wird schliesslich alles ausgekocht.

¹⁾ Um mit dem Apparat auch am Schiffsbord arbeiten zu können, habe ich einen Holzkasten zum Transport der Gefässe und Reagenzflaschen, des Stativs und der Spirituslampe u. s. w. machen lassen. Mittelst einer Klemmschraube wird das Stativ an einer Tischplatte festgesetzt. Ein Eimer dient als Reservoir für das Kühlwasser u. s. w. Hinsichtlich der früher bei hydrographischen Expeditionen benutzten gasanalytischen Apparate muss ich auf die Arbeiten von Jacobsen (Deutsche Nordseeexpedition), Tornö (Norwegische Expedition), Buchanan und Dittmar (Challenger-Expedition) und Hamberg (Nordenskiölds-Grönland-Expedition) hinweisen.

Bei der Volumbestimmung ist folgendes zu beachten. Sobald das Wasser im Messrohr abgekühlt wird, findet eine allmähliche Rückabsorption der Kohlensäure statt. Man eliminiert diesen Verlust aus der Rechnung dadurch, dass man 5 Minuten nach dem Eintreten des Kühlwassers in das Mantelrohr das Gasvolum abliest (welches dann die Temperatur der Umgebung angenommen haben muss) und dann wiederum nach 5 Minuten eine neue Ablesung vornimmt. Die Differenz ist als Correction für die Rückabsorption der Kohlensäure während der ersten 5 Minuten zu dem bei der ersten Ablesung erhaltenen Gesamtvolum der Gase zu addiren. Diese Correction ist verschieden je nach dem Kohlensäuregehalt (sie hat gewechselt zwischen 0.0 ccm und 0.26 ccm).

Ich habe mehrmals versucht nach der Entfernung der Kohlensäure eine ähnliche Correction für die Rückabsorption des Stickstoffes und des Sauerstoffs zu bestimmen, aber vergebens. Die Rückabsorption dieser Gase geschieht so langsam, dass sich keine merkliche Abnahme des Volums in 5 oder 10 Minuten constatiren lässt.

Die Absorption der Kohlensäure durch Natronlauge ist in 1 oder 2 Minuten beendet (man füllt und entleert die Trichterröhre 2 Mal) aber nicht so die danach folgende Sauerstoffabsorption durch pyrogallussaures Kali, welche wenigstens 10 oder 12 Minuten dauert. Man lässt 20—25 ccm von dem Reagenz sehr langsam in das Messrohr einfließen und beobachtet von Zeit zu Zeit das Fortschreiten der Absorption, bis man sich überzeugt, dass das Volum nicht mehr abnimmt. Dann ist aber die Flüssigkeit im Messrohr ganz dunkel geworden. Um eine scharfe Ablesung zu erhalten, lässt man von dem Trichterrohr *t* destillirtes Wasser nachfließen, bis der untere Meniscus der Sperrflüssigkeit im Messrohr sich deutlich beobachten lässt.

Die feucht gemessenen Gasvolumen werden auf 0° C., 760 mm Bar. und Trockenheit reducirt.

Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, habe ich Kohlensäurebestimmungen sowohl an gewogenen Mengen aus Kalkspath¹⁾, als an abgemessenen Quantitäten verdünnter Sodalösung gemacht. Da die Sodalösung (100 ccm enthaltend 12.96 ccm CO₂) in meinem Apparat zusammen mit 387 ccm destillirtem Wasser gekocht wurde, musste ich natürlich vorher den Kohlensäuregehalt des destillirten Wassers bestimmen. Statt 12.96 ccm CO₂ erhielt ich nur 11.7 bis 11.9 ccm, oder in drei Versuchen.

8.24 pCt.,

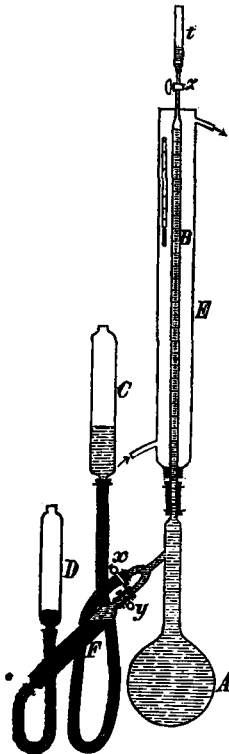
9.20 pCt.,

10.0 pCt. Verlust.

¹⁾ Kalkspath wird, wenn er nicht fein pulverisirt ist, sehr langsam von verdünnter Schwefelsäure angegriffen; deshalb wurden zu diesen Analysen meistens 10 bis 20 ccm Salzsäure angewandt.

Die Kalkspathanalysen gaben etwa 40 pCt. CO_2 statt 44, also einen ähnlichen Verlust. Es gelingt niemals, die Kohlensäure vollständig aus der Flüssigkeit zu entfernen durch Kochen mit 10 oder 20 ccm verdünnter Säure; 8 bis 10 pCt. von der Totalmenge der Kohlensäure verbleiben im gelösten Zustand auch bei dem hartnäckigsten Kochen. In der siedenden Flüssigkeit entsteht ein Gleichgewichtszustand zwischen Schwefelsäure und Kohlensäure, welcher sich zwar durch Zusatz von Schwefelsäure verändern lässt, so dass mehr Kohlensäure entbunden wird, aber erst bei Gegenwart von sehr bedeutenden Mengen Schwefelsäure erhält man die theoretische Ausbeute von Kohlensäure. Anstatt die Wasserproben mit so viel Schwefelsäure wie 120 ccm und mehr auszukochen, wende ich 10 oder 20 ccm verdünnte Säure an, wobei die Kohlensäurebestimmung um 8 bis 10 Hundertstel zu gering ausfällt.

Fig. 2.



Die Genauigkeit der Stickstoff- und Sauerstoffbestimmung konnte möglicherweise beeinträchtigt werden durch den Umstand, dass die Flüssigkeit in dem Apparat Fig. 1 nicht vollständig von der äusseren Luft abgesperrt ist. Ich construirte deshalb den im Folgenden, Fig. 2, abgebildeten Apparat, worin das Wasser während des Auskochens vollständig durch Quecksilber von der Zimmerluft abgeschlossen ist.

b) Specielle Methode.

Das Ansatzrohr des Kolbens *A* hat die Form eines *Y*. Mit dem einen Schenkel ist das Reservoir *C*, mit dem Anderen das Quecksilber enthaltende Gefäß *F* verbunden, wie Fig. 2 zeigt. Der Gummischlauch zwischen *F* und *D* ist spiralförmig umwickelt mit Kupferdraht. Vor dem Einfüllen des Wassers wird *F* vollständig mit Quecksilber gefüllt und der Quetschhahn *y* geschlossen. Nachdem *A* und *B* mit Wasser gefüllt sind, schliesst man *x* und öffnet *y*. Danach kocht man das Wasser in *A* vollständig aus und erhitzt zuletzt auch die in *F* eingetretene Wassermenge zum Sieden. Die Operation dauert $\frac{1}{2}$ Stunde. Man absorbiert die Gase in der vorher beschriebenen Weise. Man kann mit diesem Apparat in einem Experiment nur Stickstoff und Sauerstoff, aber nicht Kohlensäure bestimmen. Man kocht das Wasser ohne Zusatz von Schwefelsäure. Kocht man nämlich Wasser mit Säure versetzt über Quecksilber, so

bildet sich Quecksilberoxydulsalz auf Kosten des im Wasser gelösten Sauerstoffs. Nur wenn freie Säure nicht zugegen ist, erhält man exacte Sauerstoffbestimmungen ¹⁾.

Der Stickstoff- und Sauerstoffgehalt des Wassers wird nach diesem Verfahren mit einer Genauigkeit von 0.1 ccm per Liter bestimmt. Es eignet sich deshalb vorzüglich zur Bestimmung des Absorptionsvermögens des Wassers für diese Gase. In dem folgenden Aufsatz findet man eine Reihe solcher Bestimmungen von K. Sondén und mir. Vergleichende Analysen nach dem Verfahren a (Apparat Fig. 1) und b (Apparat Fig. 2) ergaben gut übereinstimmende Resultate. Die Bestimmungen mit dem offenen Apparate (Fig. 1) differiren jedoch etwas mehr unter einander als die Bestimmungen nach dem Verfahren b und zeigen die Tendenz ein wenig höher auszufallen als diese. Als Beispiel mögen folgende Analysen hier Platz finden.

	Destillirtes Wasser			Mälar-Wasser		
	N	O	pCt. O	N	O	pCt. O
Apparat 1	14.5 ccm	7.3 ccm	33.4	18.7 ccm	9.1 ccm	32.7
» 2	14.37 »	7.24 »	33.5	18.34 »	8.92 »	32.8

Die Glastheile zu beiden Apparaten fertigt Hr. F. Müller in Bonn.

282. Otto Pettersson und K. Sondén: Ueber das Absorptionsvermögen des Wassers für die atmosphärischen Gase.

(Eingegangen am 24. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Reines Wasser absorbirt pro Liter nach Bunsen's Bestimmungen und Formeln ²⁾:

bei 0° C. und 760 mm	8.62 ccm Sauerstoff und 16.09 ccm Stickstoff
bei + 5° » » » »	7.60 » » » 14.18 » »
bei + 10° » » » »	6.81 » » » 12.70 » »
bei + 15° » » » »	6.26 » » » 11.68 » »
bei + 20° » » » »	5.92 » » » 11.09 » »

¹⁾ Schwefelsäure ist auch aus dem Grund auszuschliessen, weil dieselbe auch in sehr verdünntem Zustand beim Kochen über Quecksilber etwas schweflige Säure entwickelt.

²⁾ Gasometrische Methoden. 2. Aufl. p. 209, 220—225.