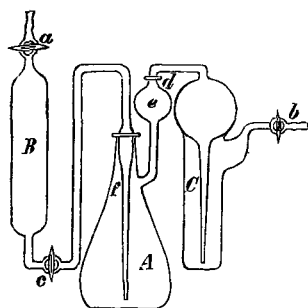


502. A. C. Christomanos: Ueber einen neuen Kohlensäurebestimmungs-Apparat.

(Eingegangen am 11. October.)

Unter den vielen Kohlensäurebestimmungs-Apparaten, die sich im Gebrauche der Laboratorien bewährt haben, nimmt der von



Bunsen ¹⁾ seiner Handlichkeit und Genauigkeit zufolge offenbar den ersten Rang ein, wie überhaupt Alles, was von diesem Forscher stammt, den Typus der Genialität an sich trägt und sein Princip, mit den einfachsten Mitteln die grösste Präcision zu erzielen, bethätigt. Da es nun aber nicht eben Jedem gegeben ist, diese einfachsten Mittel ebenso meisterhaft zu benutzen, brachte man auch an

Bunsen's Kohlensäurebestimmungs-Apparat der Bequemlichkeit und Sicherheit wegen Modificationen an; so wandten Desaga in Heidelberg und Geissler in Bonn zuerst statt der Korke und Kautschukstopfen Glasschliffe an, um das Säuregefäss und das Chlorcalciumrohr mit dem kugel- oder eiförmigen Entwicklungskolben zu verbinden.

Eine langjährige Erfahrung mit diesem Apparat veranlasste auch mich, demselben einige Modificationen anzupassen, und so resultirte denn ein neuer, auf Bunsen's Princip beruhender Kohlensäurebestimmungs-Apparat, dessen Form die obenstehende Zeichnung darstellt.

Vor Allem musste dem Entwicklungskolben (A) eine stabilere Form gegeben werden, da die Bevorzugung der Ei- oder Kugelform keinen plausiblen Grund hat, dieselbe dagegen oft zu allerlei Missgeschick Veranlassung giebt. Die Form der Erlenmeyer'schen Kochkolben aus dünnwandigem Glase mit etwas breiter Grundfläche (etwa 4.5 cm im Durchmesser) schien mir schon wegen des leichteren Ausbringens von anhaftenden Niederschlägen und des Auspinselns empfehlenswerth. Ferner ersetzte ich die als Stöpsel des Säuregefässes und des Chlorcalciumrohres dienenden Stückchen von dünnen Kautschukröhrchen mit eingepassten Glasstäbchen durch zwei gut-schliessende sogenannte Geissler'sche Glashähne (a, b) und brachte am Säuregefäss (B) noch einen dritten solchen Hahn (c) an, der zum

¹⁾ R. W. Bunsen, Instruction für die Untersuchung der Badischen Mineralwasser. Auch in Dr. C. R. Fresenius, Zeitschrift f. analyt. Chemie. Jahrg. X, 1871, S. 391.

Abschliessen der Säure, sowie zum Reguliren des Säurezuflusses sehr gute Dienste leistet.

Das Säuregefäss fasst etwa 25 ccm, der Entwicklungskolben 55—60 ccm.

Eine wichtige Neuerung ist ferner die Ersetzung des Chlorcalciumrohres durch eine bis etwas über die Mitte mit concentrirter Schwefelsäure zu füllende Absorptionsröhre (*C*) von 16 mm im Durchmesser, über welcher eine verhältnissmässig geräumige Kugel angebracht ist, deren Rauminhalt fast dem der ganzen Absorptionsröhre gleichkommt, um ein etwaiges Zurücksteigen der Schwefelsäure zu verhüten. Ich gab der concentrirten Schwefelsäure den Vorzug vor dem Chlorcalcium:

1. weil man durch das Spiel der Hähne und die Beobachtung der durch die Schwefelsäure streichenden Gasblasen es in der Hand hat, den Gang des Versuches zu reguliren;

2. weil das stete Entleeren und Wiederfüllen des Chlorcalciums zeitraubend ist und nicht so leicht von Statten geht, wie das Einsaugen oder Eintröpfeln der Säure, das dann nichts weiter erfordert, als ein Eintauchen des Endes (*d*) in Wasser und Abtrocknen, bevor es auf die Kugel (*e*) mit der Baumwolle aufgesetzt wird;

3. und hauptsächlich, weil ich beobachtet habe, dass namentlich wiederholt gebrauchtes und schon etwas feucht gewordenes Chlorcalcium nicht nur weniger Wasserdämpfe absorhirt als ebenfalls schon und gleich oft gebrauchte concentrirte Schwefelsäure, obwohl die Differenz eine sehr kleine ist, sondern sogar etwas Kohlensäure zu absorbiren im Stande ist.

Beim Durchleiten von 5 L gut getrockneter Kohlensäure durch eine mit 40 g chemisch reinem frischen Chlorcalcium gefüllte Röhre war nach dem Durchleiten von trockener Luft behufs Austreibung des Kohlensäurerestes keine Gewichtszunahme zu bemerken. Ebenso verhielt sich auch ein mit reiner concentrirter Schwefelsäure gefülltes Absorptionsrohr. Nunmehr wurden 15 L gewöhnlicher, nicht eigens getrockneter Zimmerluft durch beide Röhren geleitet und wieder gewogen. Die Gewichtszunahme war bei beiden Röhren fast dieselbe. Als nun aber wieder je drei Liter ganz trockener Kohlensäure hindurchgezogen wurden, zeigte das Chlorcalciumrohr eine um 0.008 g grössere Gewichtszunahme an, während das Gewicht der Schwefelsäure constant blieb.

4. Weil bei Anwendung von Schwefelsäure mehr Kohlensäurebestimmungen hintereinander mit demselben Apparat auszuführen sind, ohne das Absorptionsrohr neu füllen zu müssen, als wenn man Chlorcalcium gebraucht.

Die Form des Schwefelsäure-Absorptionsrohres gestattet selbst eine stürmische Entwicklung von Kohlensäure, ohne dass sich Tropfen von Schwefelsäure bis zum Hahn *b* verirren dürften oder herausgespritzt würden.

Die Ausführung der Kohlensäurebestimmung selbst mittels meines kleinen Apparates ist selbst jedem Anfänger unbedenklich anzuvertrauen.

Nach dem Einwägen der Substanz in den Entwicklungskolben *A* setzt man die gut abgetrocknete Absorptionröhre und das bis zum Hahne *a* durch Saugen mittels Kautschukschlauches mit Salzsäure von 17 pCt. = 1.085 spec. Gew., wie man sie durch Verdünnung der concentrirten rauchenden Säure auf das doppelte Volum erhält, gefüllte Säuregefäss auf, wobei man die Schliffe mit Vaseline einfettet. Nun wird der ganze Apparat bei geschlossenen Hähnen gewogen und das Gewicht notirt. Man verbindet sodann die beiden Enden *a* und *b* des Apparats durch Kautschukröhren mit Chlorcalciumröhren, öffnet den Hahn *b*, sodann den Hahn *a* und schliesslich successive auch den Hahn *c*, um vorerst nur einige Tropfen Säure hebernd einzulassen, damit die Gasentwicklung nicht zu heftig werde, bis man endlich die ganze Säure ablassen kann. Nach Aufhören der Gasentwicklung schliesst man die Hähne *a* und *c*, hält den Apparat bei *f* mit den Fingern fest und erhitzt mittels kleinster Flamme fast bis zum Aufkochen, d. i. bis es den Fingern fast zu warm wird. Nun schliesst man auch den Hahn *b*, um bei der nun stattfindenden Abkühlung durch den verminderten Luftdruck im Innern einen leeren Raum zu bekommen, in welchem sicher die noch etwa zurückgebliebenen Kohlensäurereste aus der Flüssigkeit austreten, ohne dass man zu wiederholten Erhitzungen des Entwicklungskolbens Zuflucht zu nehmen brauchte. Von Zeit zu Zeit öffnet man nun bei der fortschreitenden Abkühlung die Hähne *c* und *a*, um die Druckverminderung nicht etwa dem Apparat schädlich werden zu lassen, und saugt mittels der Wasserluftpumpe nach 1—1½ständiger Abkühlung durch den Hahn *b* trockne Luft durch den Apparat, wobei man den etwa 20 Minuten andauernden Luftstrom durch eben diesen Hahn bequem reguliren kann. — Ein zweites Wägen des ganzen Apparates bei geschlossenen Hähnen zeigt den durch die entwichene Kohlensäure verursachten Gewichtsverlust an.

Ich glaube den Apparat auch deshalb noch empfehlen zu können, weil er, so wie er ist, auch ganz vortreffliche Dienste zur Bestimmung des Mangandioxyds im Braunstein, Pyrolusit etc. leistet. In den Entwicklungskolben kommt dann, wie bei Will-Fresenius allbekannter Methode, Kaliumoxalat, Wasser und das Mineralpulver, in das Säuregefäss aber wird concentrirte Schwefelsäure gethan und tropfenweise in das Gemisch abgelassen.

Die rühmlich bekannte Glas-Instrumenten-Fabrik der HHrn. Alt, Eberhardt & Jäger in Ilmenau (Thüringen) hat mir nach meinen Angaben den Apparat billig und in tadelloser Vollkommenheit angefertigt.

Athen. Universitätslaboratorium, 4. October 1894.

508. R. Anschütz und W. Posth: Ueber zwei cyclische Ester des Brenzcatechins.

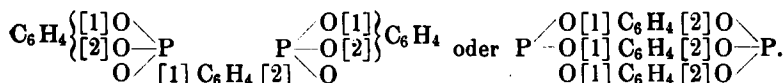
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 12. October.)

Im Anschluss an meine in Gemeinschaft mit mehreren Fachgenossen ausgeführten Untersuchungen über die Einwirkung der Chloride des Phosphors auf Salicylsäure, ihre Isomeren und Homologen, sowie auf Phenol¹⁾ prüfte ich auch die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Brenzcatechin, von dem mir damals nur eine kleine Menge zur Verfügung stand. Auf diesen Versuch bin ich kürzlich wieder zurückgekommen, als mich Hr. Dr. Spiegel in Grube Messel mit einem ausgezeichnet schönen Präparat von Brenzcatechin erfreute. Das Brenzcatechin wird von der Gewerkschaft Messel auf Grube Messel bei Darmstadt als Nebenproduct gewonnen und im Zustand völliger Reinheit in den Handel gebracht.

Mit Hrn. Dr. Posth habe ich die Einwirkung anorganischer Chloride auf Brenzcatechin untersucht und werde im Nachfolgenden Einiges über den Phosphorigsäureester und den Schwefligsäureester des Brenzcatechins mittheilen.

Phosphorigsäureester des Brenzcatechins,



Wir erwarteten, dass sich bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Brenzcatechin zunächst der Körper: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \{ [1] \text{O} \\ [2] \text{O} \end{array} \text{P} \text{Cl}$ bilden würde, entsprechend der Verbindung, die aus Salicylsäure und Phosphortrichlorid in so glatter Reaction entsteht: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \{ [1] \text{COO} \\ [2] \text{O} \end{array} \text{P} \text{Cl}.$

¹⁾ Ann. d. Chem. 228, 308; 239, 301, 333; 253, 105; 273, 73.