

ein grosser Theil der Soda bei directer Kochung zur Überführung des Calciumsulfats in Calciumcarbonat verbraucht wird. Ebenso gewichtige Gründe sprechen aber gegen diese Fabricationsweise. Einmal muss man die ganz ausserordentlich starke Abnutzung der Fabrik bei Verwendung von Säuren in's Auge fassen, die sehr dagegen spricht. Ein zweiter Grund ist die Flüchtigkeit der Borsäure mit Wasserdämpfen, wodurch namhafte Verluste entstehen, und dann ist drittens die Soda so billig und rein (9 M. für 100 k) und wird es auch wohl Dank der Entwicklung der deutschen Ammoniaksoda-Industrie bleiben, dass auch ein erhöhter Verbrauch an Soda nicht mehr schwer in's Gewicht fällt.

### Über einen verbesserten Zersetzungs- und Absorptions-Apparat.

Mittheilung aus dem chem. Laboratorium und der amtlichen Controlstation zu Osnabrück.

Von

Dr. Wilh. Thörner.

Bei der Bestimmung des Schwefels im Eisen und Stahl durch Überführung in Schwefelwasserstoff und Oxydation des letzteren durch Wasserstoffsuperoxyd, Bromsalzsäure u. dgl. wird im hiesigen Institut schon seit mehreren Jahren ein einfacher und, ohne grosse Aufmerksamkeit zu verlangen, sehr genau wirkender Apparat verwendet. Obgleich nun C. Meineke auf der letzten Versammlung der „deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie“ (S. 376 d. Z.) ein directes und genaueres Verfahren für diese Bestimmung durch Zersetzung des Eisens mittels Kupferchlorid-Chlorammonium angegeben hat, so glaube ich dennoch mit der Beschreibung des von mir construirten Apparats nicht zurückhalten zu sollen, da derselbe, ganz abgesehen von der vorzüglichen Übereinstimmung der mit demselben erzielten Werthe auch bei der in Rede stehenden Bestimmung, sich bei vielen anderen analytischen Arbeiten mit grossem Vortheil benutzen lässt und dementsprechend in der letzten Zeit in meinem Laboratorium eine vielseitige Verwendung gefunden hat.

Der Zersetzungskolben A (Fig. 183), welcher je nach der Art der Zersetzung einen Inhalt von 200 bis 1000 cc besitzt, ist mit einem 350 mm langen und 16 mm weiten Hals versehen. Dieser ist direct mittels Kautschukstopfen mit einem passenden, leichten Glaskühler B umgeben. Die Kol-

benhälse besitzen gleiche Weite, so dass alle mit demselben Kühler benutzt werden können. Den so ausgerüsteten Apparat

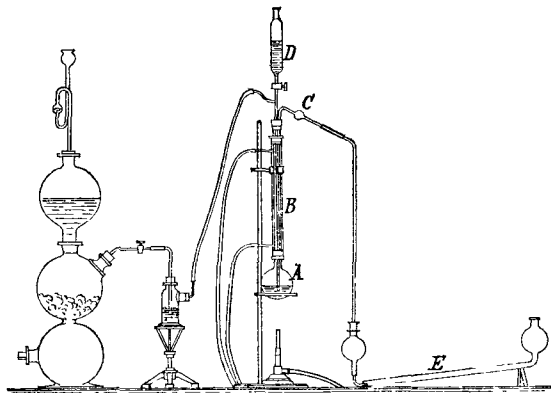


Fig. 183.

werde ich der Einfachheit halber als Kühlerkolben bezeichnen. Dieser Kühlerkolben, welcher in einem Gestell passend befestigt wird, ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. Die eine Durchbohrung ist mit einem kurzen, direct unter dem Stopfen endigenden, rechtwinkligen oder auch etwas mehr geneigten Kugelrohr C versehen, durch welches der Kolben mit den Absorptionsapparaten verbunden werden kann. Durch die andere Durchbohrung führt der lange Schenkel eines Hahntrichterrohres D bis fast auf den Boden des Zersetzungskolbens. Direct unter dem Glashahn desselben ist ein kurzer, schräg nach oben gerichteter Glasstutzen angeschmolzen, durch welchen die entsprechend gereinigten Gase, atmosphärische Luft, Kohlensäure oder Wasserstoffgas in und durch den ganzen Kühlerkolben geleitet werden können. Durch Öffnen des Glashahnes kann ferner, ohne die geringste Unterbrechung der Arbeit eintreten lassen zu müssen, der Zufluss der Zersetzungsflüssigkeit geregelt werden. Diese Kühlerkolben zeichnen sich durch grosse Handlichkeit aus, indem die Zersetzung in denselben durch Wärme kräftig unterstützt werden kann, ohne dass irgend eine Belästigung durch die entstehenden Säuredämpfe zu befürchten ist. Auch ist bei denselben eine Berührung der heissen Säuredämpfe mit den bislang unvermeidlichen Kork- oder Kautschukstopfen oder Schläuchen vollständig vermieden.

Die Anbringung eines sog. inneren Kühlers ist nicht so wirksam, wie ich durch verschiedene Versuche festgestellt habe.

Bei der Bestimmung von Schwefel im Eisen, sowie bei der Zersetzung von Schwefelantimon, Schwefeleisen u. dgl. durch

Salzsäure und Wägen des entwickelten Schwefelwasserstoffs als schwefelsaures Baryum wird der Kühlerkolben direct mit einem Zweikugel-Absorptionsapparat *E*

leistet. Zu diesem Zweck verbinde ich den Kühlerkolben, in welchem die Zersetzung durch langsamen Zufluss von Salzsäure stattfindet, zunächst mit einer kleinen, mit conc.

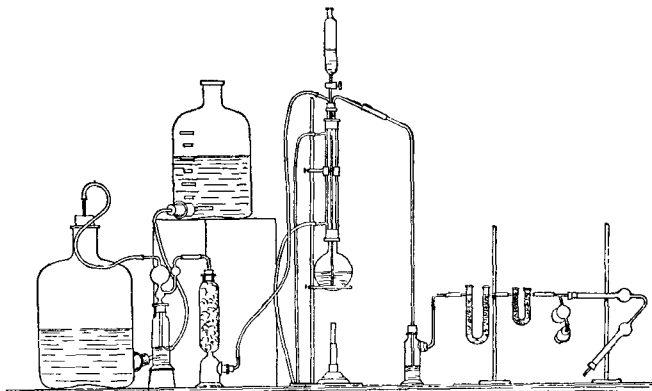


Fig. 184

verbunden, wie das aus Fig. 183 ersichtlich ist. Dieser einfache Absorptionsapparat besteht aus einem etwa 12 mm weiten und 350 bis 400 mm langen schwach aufwärts gerichteten Glasrohr, welches am oberen Ende direct eine aufwärts gerichtete, etwa 150 cc fassende Kugel trägt und am unteren Ende durch ein dickwandiges, etwa 40 mm langes Capillarrohr mit einer etwa 100 cc fassenden Kugel verbunden ist. Um auch hier eine Berührung der Absorptionsflüssigkeit mit Kork oder Kautschuk zu vermeiden, ist das Zuleitungsrohr durch Einschlif in diese Kugel eingesetzt. Durch die gegebene Anordnung des Absorptionsapparats ist es möglich, dass die Gase bei einem Druck von nur etwa 30 mm Wassersäule dennoch eine etwa 350 mm lange Schicht der Absorptionsflüssigkeit durchziehen müssen. Auch wird den einzelnen Gasblasen durch die Reibung an der oberen Wandung der schwach aufwärts gerichteten Glasröhre eine drehende Bewegung ertheilt, wodurch die Absorption noch wesentlich beschleunigt wird. Eine Gefahr des Zurücksteigens oder des Überspritzens bei etwa eintretendem, unregelmässigem Gange der Entwicklung ist bei diesem Apparat vollständig ausgeschlossen, da im ersteren Falle die Absorptionsflüssigkeit vollständig von der unteren, im anderen Falle von der oberen Kugel aufgenommen wird.

Auch zur Absorption von Ammoniak bei Wasseruntersuchungen, bei der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung u. dgl. lässt sich, unter Anwendung eines Luftstromes, der so ausgerüstete Apparat mit Vorthail verwenden.

Bei der Bestimmung des Kohlensäuregehaltes von Mineralien u. dgl. hat mir dieser Apparat ebenfalls gute Dienste ge-

Schwefelsäure gefüllten Waschflasche, an welche sich ein Chlorcalciumrohr und, um etwa vorhandene Spuren von Salzsäure zu binden, ein mit wasserfreiem Kupfersulfat-Bimstein gefülltes Glasrohr anschliesst. Hierauf folgt der gewogene und mit Natronkalk-Chlorcalcium-Rohr versehene Kaliapparat und schliesslich das übliche Schutzrohr. Die Überführung der Kohlensäure wird hierbei durch einen entsprechend gereinigten Luftstrom unterstützt. Die ganze Anordnung des Apparats ist aus Fig. 184 wohl ohne nähere Beschreibung ersichtlich.

Auch zur Bestimmung des Kohlensäuregehalts im Biere lässt sich dieser Apparat sehr gut verwenden, sobald man nämlich davon absieht, die Gesamtkohlensäure des Lagerkellerbieres auf das Genaueste anzugeben und sich vielmehr damit begnügt, was nach meiner Ansicht auch das richtigere ist, diejenige Kohlensäuremenge festzustellen, welche beim Verschank des Bieres etwa noch in Frage kommt. Zu diesem Zweck tarire ich den Kühlerkolben, lasse durch einen Trichter aus einer möglichst kühl gehaltenen und vorsichtig geöffneten, frischen Flasche 150 bis 200 g Bier einfließen und treibe unter Erwärmen durch einen gereinigten Luftstrom die Kohlensäure in den gewogenen Kaliapparat über. Ich habe so bei vielfachen Untersuchungen stets Zahlen erhalten, welche auch den Brauer vollständig befriedigten.

Ganz vorzüglich bewährt sich der Apparat schliesslich bei der Bestimmung von Kohlenstoff im Eisen und Stahl durch Verbrennung mit Chromsäure und Schwefelsäure. Auf diese Untersuchungen denke ich demnächst noch ausführlicher zurückzukommen.

Alle hier beschriebenen Apparate werden von der bekannten Firma C. Gerhardt, Marquart's Lager chem. Utensilien in Bonn in vorzüglicher Ausführung geliefert.

Osnabrück, im August 1888.

## Zur Kenntniss des Schellacks.

Von

Rudolf Benedikt und Ferdinand Ulzer.

Das Schellackwachs, welches den Gegenstand unserer Untersuchung bildete, haben wir zuerst selbst aus Körnerlack bereitet. Da aber dessen Wachsgelhalt sehr gering und somit die Beschaffung grösserer Mengen des Wachses schwierig ist, haben wir geglaubt, die Untersuchung mit den Wachs-kuchen fortsetzen zu dürfen, welche bei der fabrikmässigen Auflösung des Schellacks in Soda abfallen, wie sie zur Herstellung von Lederlacken geübt wird. Die beiden Producte zeigten aber nicht dieselbe Zusammensetzung, so dass wir die erhaltenen Resultate gesondert anführen.

Ob die erwähnte Verschiedenheit ihren Grund darin hat, dass der Gummilack selbst verschieden zusammengesetzt ist, oder ob das technische Wachs aus mit Colophonium verfälschtem Schellack hergestellt war, können wir noch nicht entscheiden. Diese Unsicherheit hätte uns in anderen Fällen veranlassen müssen, von der Veröffentlichung der Zusammensetzung des letzteren Productes überhaupt abzusehen, doch enthält gerade dieses beträchtliche Mengen einer Substanz, welche uns deshalb interessant schien, weil sie unseres Wissens der erste bekannte Vertreter einer neuen Körpergruppe, der „Harzwachse“ ist. Dieselben sind Ester von Harzsäuren mit Wachsalkoholen.

I. Wachs aus Körnerlack. Zur Abscheidung des Wachses wurden je 2 k Körnerlack mit 1 k Natriumcarbonat und 40 l Wasser so lange gekocht, bis sich das Wachs im geschmolzenen Zustande an der Oberfläche angesammelt hatte. Nach dem Erkalten wurden die erstarrten Scheiben abgehoben, die einzelnen Partien vereinigt und durch Kochen mit Wasser und Umschmelzen geklärt. Die Ausbeute betrug 0,5 bis 1 Proc.

Das Wachs war gelblich-grau gefärbt und schmolz bei 59 bis 60°.

Je 1 Th. Wachs wurde nun mit 6 Th. Kalihydrat in alkoholischer Lösung durch 24stündiges Kochen am Rückflusskühler verseift, die kochende Flüssigkeit in viel Wasser

gegossen und bis zur vollständigen Vertreibung des Alkohols gekocht. Die durch ausgeschiedene Wachsalkohole getrühte Flüssigkeit wurde nun mit Chlorcalcium gefällt, der aus fettsaurem Kalk und Wachsalkoholen bestehende Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt und wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht.

Die Auszüge liessen beim Erkalten voluminöse, aus feinen nadelförmigen Krystallen bestehende Niederschläge fallen, welche durch Filtriren so gut als möglich von der Mutterlauge getrennt und auf Platten getrocknet wurden.

Zur Trennung des auf diesem Wege erhaltenen Gemisches von Wachsalkoholen fanden wir es am vortheilhaftesten, die Masse mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid zu kochen, hierauf in Wasser einzugiessen und den erhaltenen Kuchen wiederholt, und zwar bis zum Verschwinden der sauren Reaction, mit Wasser auszukochen.

Das Gemenge der Essigsäureester lässt sich durch Ausziehen mit Ätheralkohol in zwei Theile sondern, von welchen der eine leichter, der andere schwerer löslich ist. Jede Fraction wurde sodann aus siedendem Alkohol so oft umkrystallisirt, bis ihr Schmelzpunkt constant blieb.

Cerylessigester. Der in Ätheralkohol löslichere Theil schmolz bei 65° und hatte die Verseifungszahl 127,8 (Z. 1887 S. 150), demnach ist das Moleculargewicht des Esters:  $56100 : 127,8 = 438,9$  und des darin enthaltenen Alkohols:  $438,9 - 42 = 396,9$ .

Dies stimmt mit dem Moleculargewichte 396 des Cerylalkohols  $C_{27}H_{56}O$  überein. Die Elementaranalyse des Cerylessigesters ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{56}O_2$ , $C_{27}H_{55}$
C . . . . 79,00	79,45
H . . . . 13,52	13,24

Sodann wurde der Ester mit alkoholischem Kali verseift, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und nach dem Ansäuern so lange gekocht, bis der Wachsalkohol in klarer Schichte obenauf schwamm. Der Kuchen wurde nach dem Erkalten abgehoben und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei feine in Äther und Benzol schwer lösliche Nadeln erhalten wurden, welche bei 79,5° schmolzen. Die Elementaranalyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{56}O$
C . . . . 82,11	81,82
H . . . . 14,56	14,14

Myricylessigester. Der in Ätheralkohol schwer lösliche Ester schmilzt bei 70°. Er wurde in derselben Weise untersucht wie der Cerylessigester.