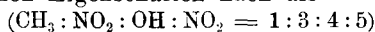


Das Ammoniumsalz war dunkel orange, krystallisirte in leicht löslichen, von einem Punkte verzweigten Nadeln. Das Baryumsalz war schwer löslich, krystallisirte in feinen orangefarbigem Nadelchen, welche einen Schwamm bildeten, während das Silbersalz in dunkelrothen Nadeln krystallisirte. Die Analyse stimmte auf Dinitrokresol, während er seinen Eigenschaften nach als



Derivat der p-Kresolsulfosäure und diese wieder des p-Kresols aufgefasst werden konnte. Hierdurch und durch die Reaction von Riehm war das Vorhandensein des p-Kresols im Braunkohlenkreosot festgestellt.

Die dritte Verbindung war ein gelbes Öl, welches erst nach längerem Stehen bei kühler Temperatur erstarrte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzin wurden schliesslich grosse quadratische, honiggelbe Tafeln oder starke Prismen erhalten, welche zwischen 24 und 25° schmolzen und dann erst wieder nach einiger Zeit fest wurden. Das aus diesem Körper in vorhin beschriebener Weise dargestellte Natriumsalz krystallisirte in scharlachrothen, glänzenden, langen, feinen Nadeln aus Wasser, die durch Erwärmen auf 100° oder Waschen mit Alkohol entwässert und glanzlos wurden. Das orangerothe Baryumsalz war in Wasser schwer löslich und krystallisirte in äusserst feinen Nadelchen, die sich zu einem voluminösen Schwammkörper zusammenballten. Das dunkelrothe Silbersalz war leicht löslich in Wasser und krystallisirte daraus in feinen kurzen Nadelchen. Die Analyse des Natriumsalzes liess diese Verbindung ebenfalls als Dinitrokresol erkennen, von welchem indessen nicht mit Bestimmtheit auf seine Stammsubstanz geschlossen werden konnte.

Der am reichlichsten erhaltene dieser 3 Körper war der erste, welcher dem p-Kresol entstammen konnte; weniger Ausbeute gab der dritte Körper, dessen Stammsubstanz nicht vorauszusehen war; die geringste Ausbeute wurde von dem Dinitro-p-kresol erhalten. Diese Thatsache berechtigt jedoch keineswegs zu der Annahme, dass das Mengenverhältniss der 3 Kresole im Braunkohlenkreosot aus dem der isomeren Dinitrokresole gefolgert werden darf, denn danach müsste das o-Kresol vorherrschen. Dass dieses aber nicht der Fall ist, sondern dieses Isomere in der Minderheit steht, geht aus der Reaction von Riehm hervor, nach welcher, nämlich durch Bildung der Kresolbaryumsalze es mir nicht gelingen wollte, o-Kresol nachzuweisen. Die durch wiederholtes Umkrystallisiren des Kresolbaryums erhaltenen glänzenden Schuppen ergaben nach dem Zer-

legen durch Säure und Rectification stets wieder ein Destillat, welches zwischen 105 bis 113° überging, bei niedriger Temperatur krystallinisch erstarrte und der Hauptmenge nach aus p-Kresol bestand. o-Kresol konnte ich nicht erhalten, sondern sämmtliche auf o-Kresol deutende Fractionen lösten sich durch Regenerirung der Kresolbaryumsalze und die der sulfosauren Salze wieder in Carbolsäure und flüssiges, also m-Kresol auf.

Um nun ein annäherndes Bild zu bekommen von dem Mengenverhältniss der durch heisse Nitrirung der Kresolsulfosäuren erhaltenen 3 verschiedenen Dinitrokresole, schätze ich vom 1. Körper Schmelzp. 85 bis 86° = 60 Proc.; vom 2. Schmelzp. 82 bis 83° = 10 Proc.; vom 3. Körper Schmelzp. 24 bis 25° = 30 Proc.

Aus den bis 225° siedenden Fractionen konnte ausser Carbolsäure, den Kresolen und dem Kreosol, über welche Substanz ich bereits früher berichtet habe, kein anderes Phenol nachgewiesen werden, so dass ich das Ergebniss meiner Untersuchung in Folgendem kurz zusammenfasse: Das bis 225° siedende gereinigte Kreosot des Braunkohlentheers besteht aus Carbolsäure, den isomeren Kresolen und dem Kreosol. Nach oberflächlicher Schätzung dürfte der erste Körper nicht mehr als 2 Proc. vom Gesamtkreosot betragen.

Die 2. Substanz, etwa 40 Proc. vom gereinigten Gesamtkreosot ausmachend, besteht aus etwa 70 Proc. Meta-, 20 bis 30 Proc. Parakresol. Ob Orthokresol überhaupt vorhanden ist, lasse ich unentschieden, in jedem Falle dürften in dem von mir untersuchten Kreosot nur äusserst geringe und leicht übersehbare Mengen davon enthalten sein.

Die Menge des Kreosol beträgt etwa 20 Proc. vom gereinigten Gesamtkreosot.

Ein Universal-Gasvolumeter.

Von

G. Lunge.

Wie leicht begreiflich, hat der fortgesetzte Gebrauch des Gasvolumeters in meinen Händen und derjenigen meiner Schüler Erfahrungen über diejenigen Punkte gezeitigt, in denen sich jener Apparat weiter verbessern lässt, natürlich nur in Einzelheiten, da ja das allgemeine Princip, als ein mathematisch-physikalisches, ein für allemal feststeht. Ich habe nun auf Grund unserer Erfahrungen

Verbesserungen vorgenommen, über die ich mir erlauben möchte hier zu berichten.

Ein sehr wichtiger Punkt betrifft einen neuen Verschluss für das Reductionsrohr. Da ich diesen gleichzeitig in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft beschreibe, so sei hier nur ganz kurz davon die Rede, obwohl ich allerdings empfehlen muss, bei allen Neuanschaffungen die neue Form des Reductionsrohres mit „Becherhahnverschluss“, wie sie in Fig. 333 gezeigt ist, zu wählen. Statt der nach der Einstellung zuzuschmelzenden Capillare, welche spätere Correcturen bei Reinigungen und dergl. sehr erschwert, ist das Rohr oben durch einen Glasstopfen mit halber Längsrinne verschlossen, der eine Rinne in der anderen Hälfte des Halses entspricht, so dass durch eine kleine Drehung des Stopfens ein Luftkanal geöffnet oder geschlossen werden kann. Ein vollkommener, dauernder, auch extremen Saugungen und Drucken widerstehender Abschluss wird durch Füllung des Bechers über dem Hahnstopfen mit Quecksilber erreicht; zum Überfluss ist der Becher noch oben mit einem Korken verschlossen, der auf den Stopfen drückt, und den man an dem Becher festbinden und ansiegeln kann, wenn man sich vor fahrlässiger oder böswilliger Störung sichern will. In dem Kork befindet sich noch ein Glasröhrchen, um dem Quecksilber Gelegenheit zur Ausdehnung zu geben. Der Stopfen wird vor dem Gebrauche mit Vaseline eingefettet, um sich auch nach jahrelangem Stehen noch drehen zu lassen.

Die Theilung des Reductionsrohres in seinem verengerten Theile wird von 95 bis 125 cc in $\frac{1}{10}$ cc gemacht und der Durchmesser dieses Theiles möglichst nahe an 11,3 mm im Lichten gehalten, damit jedes cc gerade eine Höhe von 1 cm einnimmt. In diesem Falle wird der Gebrauch eines feuchten Reductionsrohres für Messung von trocknen Gasen sehr erleichtert; man stellt dann das Quecksilber in dem Gasmessrohre nicht auf 100 im Reductionsrohre ein, sondern um soviel Zehntel-cc, d. h. also mm höher, als die Feuchtigkeitsspannung bei der herrschenden Temperatur beträgt, also z. B. für 15° auf 98,7 cc, nämlich 13 mm höher als das Quecksilber im Reductionsrohre, das immer auf 100 bleibt. Man kann übrigens auch das Quecksilber im Gasmessrohre mit dem Strich 100 im Reductionsrohr in die Wage bringen, muss aber dann das Quecksilber in dem letzteren um so viel Zehntel-cc tiefer einstellen, als die Feuchtigkeitsspannung in mm beträgt, im obigen Beispiele also auf 101,3. Endlich sei ein früher ge-

gebener Vorschlag wiederholt, nämlich statt aller der eben erwähnten Correctionen im Gasmessrohr immer ein Wassertröpfchen zu belassen, so dass auch das über Schwefelsäure entwickelte und deshalb trockene Stickoxyd sich im Gasmessrohre mit Feuchtigkeit sättigt, und mit einem feuchten Reductionsrohre bei Einstellung des Quecksilbers auf 100 cc direct gemessen werden kann, ohne dass man die Temperatur überhaupt zu kennen braucht.

Dem Niveauröhre habe ich die in Fig. 334 gegebene Gestalt gegeben, bei der sehr viel an Quecksilber gespart wird.

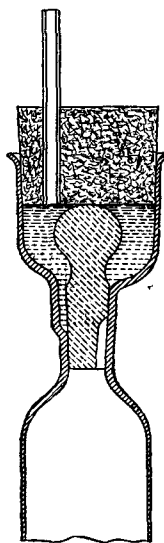


Fig. 333.

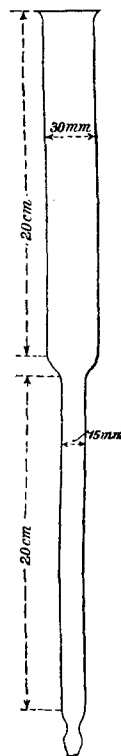


Fig. 334.

Die Hauptverbesserung bezieht sich aber auf ein neues Stativ für gemeinschaftliche Bewegung von Reductionsrohr und Niveauröhre. Das in meiner „Gabelklammer“ (d. Z. 1891, 197) verwirklichte Princip hat sich als das richtige für schnelle Einstellung gezeigt. Aber die Manipulation der schweren Klammer mit den noch schwereren Röhren hat da, wo man oft grosse Bewegungen auf- und abwärts machen muss, vor allem bei der Bestimmung von Kohlensäure und Kohlenstoff nach Marchlewski und mir (d. Z. 1891, 229 und 412), eine nicht zu leugnende Unbequemlichkeit. Es ist mir nun gelungen, diese vollständig zu beseitigen durch Construction eines Stativs mit mechanischer Bewegung, bei der ich von Herrn

Mechaniker Jöge in Zürich, dem ich die Ausführung meines Gedankens anvertraut hatte, durch sehr aner kennenswerthe Rathschläge unterstützt worden bin. Es kam mir darauf an, einerseits einen möglichst handlichen Apparat zu bauen, andererseits aber die Construction desselben so einfach und billig, wie es mit den Umständen vereinbar war, zu halten, theils um seine Anschaffung zu erleichtern, theils aber auch, um dem Laboratoriumsgebrauch besser als ein sehr feiner Apparat Widerstand zu leisten. Auch auf möglichst leichte Montirung und Auseinandernehmen musste Bedacht genommen werden.

Fig. 335 stellt das neue Stativ als Theil eines „Universal-Gasvolumeters“ vor, wie ich es zusammengestellt habe, um in einem wissenschaftlichen oder Fabriklaboratorium fast alle bisher für das Gasvolumeter vorgeschlagene Arbeiten mit einem Instrumente ausführen zu können, und wie ich es nachher im Einzelnen beschreiben werde. Das Stativ besitzt einen schweren, gusseisernen, als Trog (zur Aufnahme von verschüttetem Quecksilber) geformten Fuss, der auf dem Fussboden steht, in der Abbildung aber nicht sichtbar ist. Auf diesem erhebt sich eine dreieckige, schmiedeiserne Stange *a*, von 20 mm Seite und 175 cm hoch. Auf dieser gleitet die dem vorliegenden Zwecke entsprechend ein wenig abgeänderte gusseiserne Gabelklammer *b*, mittels einer Hülse, welche einige Vorsprünge zur glatten Führung an *a* besitzt. Nach Aufschiebung der Klammer wird auf der Spitze der Stange *a* die gusseiserne Seilscheibe *c* in höchst einfacher Weise befestigt. In einer Nuth derselben geht das 3 mm starke Stahlseil *d*, das einerseits in der Mitte der Klammer *b*, andererseits im Innern der Seiltrommel *e* auf ebenso einfache wie haltbare Weise befestigt ist. Die Abmessungen sind so gewählt, dass der vor *a* befindliche Theil des Seiles *d* sich in senkrechter Lage befindet, und da *d* zwischen den beiden mit Quecksilber gefüllten Röhren, also am Punkte der grössten Belastung, angreift, so wird die Klammer *b* mit ihren Röhren leicht und sicher senkrecht auf- und niedergleiten. Der hintere Theil des Seiles wickelt sich auf der gusseisernen, mit einer Spiralfurche versehenen Trommel *e* auf und ab, mittels der Kurbel *f*. Den einen seitlichen Abschluss von *e* bildet das gusseiserne Zahnrad *g* mit der Sperrklinke *h*. Das Rad *g* ist in das Ende von *e* eingeschraubt und kann bei Festhalten von *e* gerade mittels der Kurbel *f* leicht ein- oder ausgeschraubt werden, das erstere zum Montiren, das zweite bei

etwaigem Transport des Apparates. Mit 5 bis 6 Drehungen der Kurbel bringt man die Klammer mühelos von der höchsten in die tiefste Stellung (z. B. zum Evacuiren). Beim Heben wirkt die Sperrklinke *h*, beim Senken wirft man diese mittels einer kleinen, in der Figur sichtbaren Handhabe zurück, wobei sie an einen Stift anschlägt.

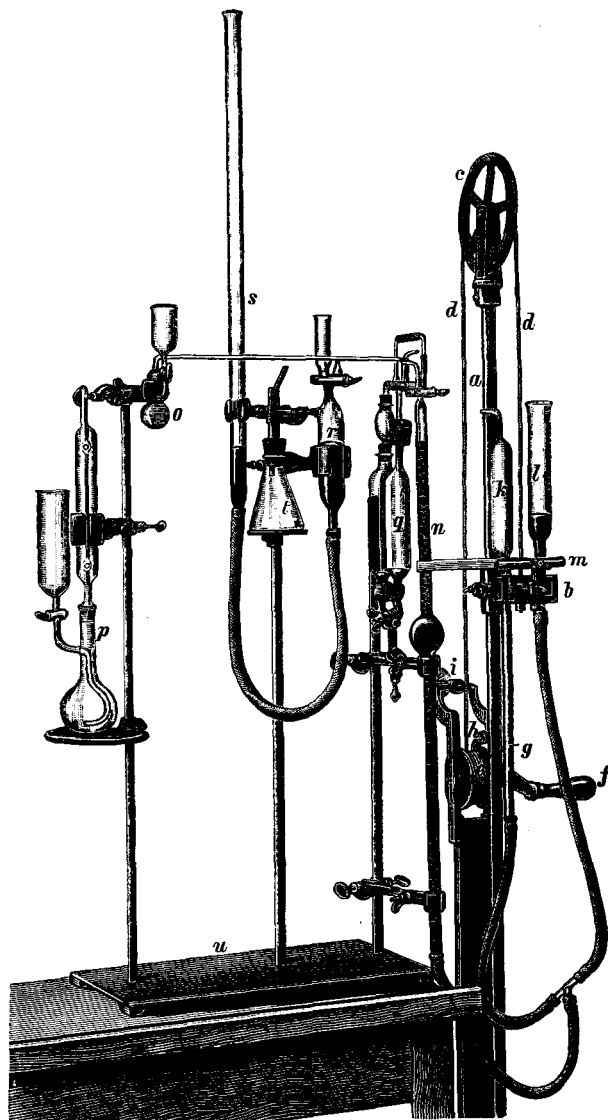


Fig. 335.

Die feine Einstellung der Klammer *b* wird durch die am Gestell der Seiltrommel befestigte Spannvorrichtung *i* bewirkt, indem das Drahtseil *d* durch eine Schraube mehr oder weniger von seiner natürlichen Stellung nach vorn gedrückt wird; man kann dadurch leicht auf $\frac{1}{4}$ eines Zehntel-cc einstellen.

Selbstverständlich kann man jede der beiden Röhren, das Reductionsrohr *k*¹⁾ oder

¹⁾ In der (einer Photographie entnommenen) Zeichnung ist noch ein Reductionsrohr mit Capillare

das Niveaurohr *l*, in der Gabelklammer auf- und niederbewegen, was ja vor jedem Versuche zur genauen Einstellung erforderlich ist; eine sehr grosse Verschiebung ist selten nothwendig, da man das Reductionsrohr in der Regel schon annähernd auf 100 cc eingestellt hält, und mit dem Niveaurohr gemeinschaftlich auf- und niederbewegt.

Behufs der feinen Einstellung ist das von mir in den Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 3948 beschriebene Einstellungslineal mit Wasserwage *m* in einem Vorsprunge der Klammer *b* eingesteckt, in dem es durch eine Stellschraube festgehalten wird; das Lineal reicht seitlich bis zu dem Gasmessrohre *n* hinüber.

Das Gasmessrohr *n* ist so beschaffen, dass es für jede Classe von Operationen brauchbar ist. Es fasst im Ganzen 140 cc (150 cc wäre noch besser, gibt aber eine etwas unbequeme Länge); die Theilung geht oben von 0 bis 30 (in $\frac{1}{10}$ cc), dann kommt eine Kugel und unterhalb dieser wieder die Theilung von 100 bis 140 cc. Man kann also kleine Gasmengen im oberen und grössere im unteren Theile ablesen; die Menge der zu analysirenden Substanz wird sich stets so wählen lassen, dass das Gas nicht gerade zwischen 30 und 70 cc ausmacht. Durch diese Einrichtung erreicht man es, dass selbst grössere Gasmengen mit Genauigkeit gemessen werden können. Ganz unvermeidlich ist dies ja bei der oben erwähnten Methode zur Bestimmung von Kohlensäure und Kohlenstoff.

Das Gasmessrohr *n* ist zwar in seinen beiden Klammern beweglich, wird aber in der Regel nicht bewegt, da die Klammer *b* alles Nöthige besorgt.

Den oberen Abschluss von *n* bildet ein Friedrichs'scher Patenthahn mit zwei schiefen Bohrungen, von denen die eine zu einer rechtwinkligen, die andere zu einer geraden, kurzen Capillare führt. Die erstere ist in der Zeichnung mit der langen Capillare des Kohlensäure-Bestimmungsapparates *o* verbunden, neben dem auch noch der Kohlenstoff-Bestimmungsapparat *p* gezeigt ist, der freilich nur in Hüttenlaboratorien und ähnlichen Fällen gebraucht werden und anderwärts natürlich fortgelassen werden wird. Zu diesen Apparaten gehört auch das mit der zweiten Capillare von *n* verbundene Orsat-Rohr *q*, das zur Absorption der Kohlensäure dient; für alles Nähere muss ich natürlich auf meine früheren Beschreibungen (d. Z. 1891, 229 und 412) verweisen. An einer anderen Stange des-

gezeigt; in Zukunft werden nur solche mit Becherhahnverschluss angewendet werden.

selben Statives befindet sich das Schüttelgefäss *r* mit seinem Niveaurohr *s*, das zur Vornahme aller eigentlichen nitrometrischen Operationen dient, d. h. solcher, bei denen Stickstoffsäuren durch Schütteln mit Schwefelsäure und Quecksilber in Stickoxyd übergeführt und als letzteres gemessen werden, also für die Analyse von Nitrose, Salpeter, Pyroxylin, Dynamit u. s. w. Man schaltet dann natürlich den Apparat *o* aus. Endlich trägt diese Stange auf einem verstellbaren Ringe auch das „Anhängefläschchen“ *t*, für Bestimmung von Chlor im Chlorkalk, activem Sauerstoff im Chamäleon und Braunstein, Jod in Jodlösung, Stickstoff in Ammoniaksalzen u. s. w.

Das Universal-Gasvolumeter lässt sich allerdings nicht zur Bestimmung von Dampfdichten nach Neuberg und mir (Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 729) und von Stickstoff nach der Dumas'schen Methode (ebendas. 1890, 446) verwenden, da für diese Zwecke eigenthümlich geformte Gasmessrohre erforderlich sind.

Es mag hier auch erwähnt werden, wie das Instrument am besten bezogen werden kann. Sämmtliche Glastheile werden von C. Desaga, wohl auch von anderen Apparatenhandlungen, geliefert. Das grobe Stativ *u* mit den 3 Stangen kann man überall erhalten; sein Fuss misst 45×23 cm, die Stangen sind 15 mm dick und 87 cm hoch, und stehen in der Mittellinie des Fusses in etwas ungleichen Entfernungen von einander, nämlich der Mittelpunkt der linken Stange 55 mm vom Rande, die mittlere 22 cm davon entfernt, die rechte (mit dem Gasmessrohre) 15 cm von der mittleren entfernt und 25 mm vom Rande des Fusses. Dieses Stativ steht auf einem 80 cm hohen Tischchen mit Randleiste zum Auffangen von verschüttetem Quecksilber. Das Hauptstativ mit der Gabelklammer und den Vorrichtungen zur Bewegung und genauen Einstellung, einschliesslich des Ableselineals, wird jedenfalls am besten vom Mechaniker Albert Jöge, Rämistrasse, Zürich, bezogen werden, entweder direct oder durch C. Desaga, da Herr Jöge jetzt, wo nach mehrfachen Versuchen ein durchaus brauchbares Instrument herausgekommen ist, zu dem er die Gussmodelle besitzt, dasselbe gewiss nicht nur besser, sondern auch viel billiger als jeder andere Mechaniker liefern kann; der Preis ist weder durch die Kosten der ersten Versuche, noch durch irgendwelche Patentabgabe und dergl. belastet.