

Betrachten wir z. B. die Titration von Tannin durch Permanganat einmal etwas genauer. Was dabei eigentlich vor sich geht, der genaue Verlauf der Reaction, ist uns unbekannt. Nur so viel ist klar, dass die freien Hydroxylgruppen unter Bildung gelbgefärbter, chinonartiger Bindungen oxydirt werden. Da ist es doch denn höchst bemerkenswerth, dass es ein Tannin gibt (s. Analyse No. 1.), das schon durch Kochen mit Wasser in so hohem Grade verseift wird (n. b. ohne wesentliche Bildung von Gallussäure), dass die Titrationsanalyse von 75 auf 82 Proc. steigt. Das heisst: wir haben rund 10 Proc. mehr oxydationsfähige Hydroxylgruppen als vor der Inversion. (Diese Inversion ist keine Glykosidspaltung, da nur minimale Mengen reducirender Substanzen nach Entfernung des Tannins vorhanden sind.)

Dies spricht sehr für die Aufspaltung grösserer Atomcomplexe, die nur lose mit einander verestert sind.

Verbinden wir die Schlussfolgerung, die durch die oben citirte Moleculargewichtsbestimmung bestätigt wird, mit der optischen Activität des natürlichen Tannins und der Inactivität der Schiff'schen Digallussäure, so werden wir meiner Meinung nach nothwendig zur Annahme von leichtspaltbaren Esterverbindungen in der Carboxylgruppe gezwungen. Nur da, scheint mir, kann ein asymmetrisches Kohlenstoffatom entstehen, und ein solches muss doch wahrscheinlich irgendwo im Molecül vorhanden sein.

Für Esterverbindungen in grösserem Maasse spricht wohl auch die merkwürdige Thatsache, dass 1 g Gallussäure genau so viel Permanganat verbraucht, wie 1,505 g Tannin.

Die Gallussäure hat offenbar 3 freie Hydroxylgruppen, die Digallussäure voraussichtlich deren 5. Das aus der Titration hervorgehende Verhältniss würde in der Polygallussäure auf je 2 Gallussäurekerne mit zusammen 6 Hydroxylgruppen annähernd 4 freie und 2 gebundene Hydroxylgruppen ergeben.

Ich bin weit davon entfernt, hierauf allein weitgehende Schlüsse aufbauen zu wollen. Immerhin schien mir die Beobachtung interessant genug, um die Aufmerksamkeit weiterer Kreise darauf zu lenken.

Laboratorium der The Carter's Ink Co., Boston, Mass.

Apparat zur Bestimmung der Wassergase.¹⁾

Von

Friedrich C. G. Müller in Brandenburg a. H.

Zur Bestimmung des im Wasser gelösten freien Sauerstoffs und Stickstoffs dient eine Gasbürette *ABCDE* (Fig. 68), deren Grössenverhältnisse und eigenthümliche Form aus der im Maassstabe 1:5 gehaltenen Fig. 68 ersichtlich sind. Der Bürettenstiel *CD* ist von dem Kühler *H*, das Messrohr *E* von dem Kühlbecher *G* umschlossen. Durch Drehung des mit feiner Bohrung versehenen Stopfens *F* kann das Messrohr *E* vermittels des capillaren Ansatzes *P* mit der Pipette *K* zur Absorption des Sauerstoffs in Verbindung gesetzt werden.

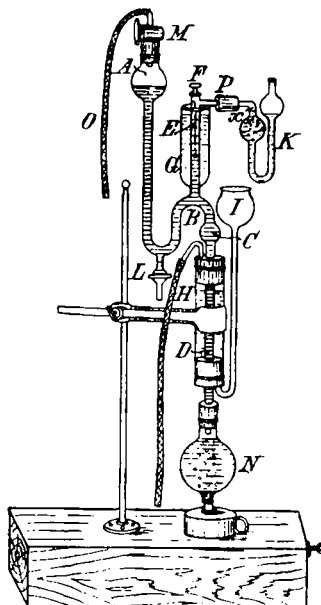


Fig. 68.

Der vorschriftsmässige Gang der Analyse ist nun folgender:

1. Nachdem der Apparat senkrecht in sein Stativ gespannt, die Absorptionspipette *K* angesetzt, der Kühler *H* und der Mantel *G* mit kaltem Wasser gefüllt worden, schiebt man das 100 cc-Kölbchen *N* mit der schwach alkalisch gemachten Wasserprobe mittels des Gummistopfens auf das untere Ende *D* der Bürette, wie Figur es zeigt.

2. Man fülle die Bürette bei ausgezogenem Stöpsel *F* von der Eingusskugel *A* aus mit Erdöl bis zur Mündung der Verbindungscapillare und schliesse dann den Hahn *F*.

¹⁾ Dem obigen unter dem Kennwort „Tenax“ eingereichten Apparate wurde der vom Vorstande des Deutschen Fischereivereins ausgeschriebene Preis nach dem einstimmigen Urtheile einer aus vier Hochschulprofessoren bestehenden Jury im December 1898 zuerkannt.

3. Man bringe mit grosser Flamme das Wasser in *N* zum Sieden und koche es dann 10 Minuten mit kleiner Flamme aus. Die ausgetriebenen Gase, in der Regel 2 bis 3 cc, steigen dabei in das Messrohr auf, während das verdrängte Öl nach der Eingusskugel *A* hinübertritt. Das Auskochen muss so lebhaft vor sich gehen, dass ein Dampfraum oben im Kölbchen entsteht, aber auch nicht zu stark, damit das Öl nicht bis über die kugelige Erweiterung *C* gedrängt wird. So oft letzteres eintreten will, nimmt man die Flamme fort, bis das Wasser aus *CD* zurückschnellt und den Dampfraum im Kolben ausfüllt. Diese Procedur wird gegen Ende des Auskochens unter allen Umständen einige Male ausgeführt, um auch die geringe in den Bürettenstiel gestiegene Wassermenge mit der Hauptmenge zu vermischen und zu entgasen. In der Mitte und am Ende des Auskochens giesst man einen Becher kaltes Wasser durch den Kühler.

4. Man stellt mittels des Ablasshahns *L* Niveaugleichheit her und liest ab.

Wenn Bläschen das Ablesen hindern, werden sie dadurch beseitigt, dass man am Schlauch *O* in schnellen Absätzen saugt, so dass der Meniskus etwa 1 cc hinabgeht und wieder zurückschnellt.

Das Messrohr ist in 0,1 cc getheilt. Der Abstand der Theilstriche ist weit genug, um mit Sicherheit noch 0,01 cc ablesen zu können. Durch eine correspondirende Theilung auf der Rückseite des Messrohrs wird ein Fehler infolge schrägen Ablesens vermieden. Die Correction wegen der Meniskusböschung und etwaiger Nullpunktabweichung ist auf jedem Apparate verzeichnet. Die Reduction des Gasvolums geschieht mit einem thermometerartigen Luftvolumeter, das später in einem besonderen Aufsatze beschrieben werden soll.

5. Durch Blasen an *O* treibe man das Gas, nachdem *F* um 180° gedreht, in die Pipette *K*; das Öl soll dabei nur eben durch den Hahn treten. Nach 2 Minuten zieht man das Gas zurück, um es sofort nochmals 5 Minuten hinüberzutreiben. Jetzt zieht man wieder zurück und achtet darauf, dass die Flüssigkeit in der Pipette immer nahezu den Punkt *X* erreicht. Man wartet bei Vaselineöl mindestens 5 Minuten und liest das Volum des Restgases (Stickstoffs) ab.

Schliessen sich mehrere Bestimmungen an die erste an, so bleibt das Öl in dem Apparat. Man stellt durch Saugen an *O* und Schliessen des Hahns *M* eine schwache Verdünnung in der Bürette her und kann dann, ohne dass Öl ausfliesst, das Kölbchen abziehen und durch ein anderes ersetzen, worauf man weiter verfährt, wie vorgeschrieben.

Gleich nach Beendigung des Auskochens taucht man *N* von oben her in ein Gefäss mit kaltem Wasser, damit es beim Beginn der nächsten Bestimmung auf die Temperatur der Umgebung abgekühlt ist.

Man thut gut, das Messrohr nach jeder Bestimmung auszuwaschen. Das Öl wird dabei durch Saugen an *O* und Schliessen von *M* aus dem Messrohr nach der Eingusskugel *A* hinübergeschafft.

Die Dauer einer solchen Sauerstoff- und Stickstoffbestimmung beträgt von Beginn des Kochens an bei Verwendung gewöhnlichen Petroleums, das für die laufende Wassercontrolle hinreichend genaue Resultate gibt nur 20 Minuten. Bei Vaselineöl hat man lediglich des Abwartens wegen gegen 10 Minuten mehr Zeit nöthig. Dieses Öl gibt als Sperrflüssigkeit wissenschaftlich genaue Zahlen. —

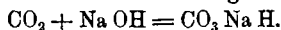
Der Apparat ist mit allem Zubehör in einem Kasten von den Aussenmaassen 50 : 25 : 9 cm in bequemster Weise zwischen federnden Klemmen festgelegt, sodass man jedes Stück mit einem Griff herausnehmen oder wieder einlegen kann. Die Oberseite des Kastens, welche mitten die Fussplatte für das Stativ enthält, ist mit Wachstuch überzogen. Der Apparatenkasten mit Inhalt wiegt nur $3\frac{1}{2}$ k und kann an einem Ledergriff bequem getragen werden. Mit ihm führt man alles mit sich, um an jedem Ort, selbst im Freien oder im Boot, eine Bestimmung der Wassergase ausführen zu können. In der Regel wird man aber an irgend einem passenden Orte Station machen, d. h. dort den Apparatenkasten aufstellen und belassen, während man die Wasserproben in den 100 cc-Kölbchen herbeibolt.

Zum bequemen Auffangen und Heimbringen der Wasserproben dient aber ein Nebenapparat, nämlich der als Gehstock ausgebildete Schöpfstab und ein leichtes am Ledergriff zu tragendes Probekästchen von den äusseren Abmessungen 7 : 15 : 26 cm. Letzteres enthält zwischen Federklammern 6 Stück der fortlaufend numerirten mit durchbohrten Kautschukstopfen und kurzen Glasstöpseln versehenen 100 cc-Kölbchen. Ausserdem kommen noch kleine Trichter, Gummiringe, ein kleines Stabthermometer, zwei Tropfgläschen mit Phenolphthalein und $\frac{1}{2}\%$ NaOH-Lauge hinein.

Man steckt nun beim Probenehmen das Kölbchen mittels eines Gummiringes auf das Rohr an der Krücke des Stabes; von der anderen Seite her durch dieses Rohr und gegen dasselbe durch ein übergestreiftes Schlauchstück abgedichtet den Stiel des mit Watte gefüllten Trichters bis an den Boden

des Kölbchens. Taucht man nun das Ganze, das untere Ende des Stockes erfassend, in das Gewässer, so füllt binnen einer Minute klar abfiltrirtes Wasser den Kolben, während die Luft durch die Krücke und den hohlen Stab ihren Ausweg findet. Die für die spätere Ermittlung des Sauerstoffs und Stickstoffs bestimmten Kölbchen werden, nachdem sie die zur Überneutralisation erforderliche Lauge erhalten, bis zum Überlaufen gefüllt, worauf man, ohne Luft abzufangen, den Kautschukstopfen eindreht, dessen Bohrung mit dem Glasstöpsel schliesst und das Ganze in das Kästchen legt. Handelt es sich um Gewässer, welche stark mit leicht oxydirenden Stoffen verunreinigt sind, so wird behufs Unterbrechung der Sauerstoffzehrung die Probe bis zur bleibenden Röthung mit Permanganatlösung versetzt. Die Wattepfropfen aus dem Trichter können zu einer nachträglichen mikroskopischen Untersuchung in kleinen Düten von Ölpapier bewahrt werden.

Die Bestimmung von freier CO_2 geschieht sofort an der Schöpfstelle titrimetrisch mittels $\frac{1}{25}$ NaOH-Lauge und Phenolphthalein als Indicator, gemäss der Gleichung



Man füllt das Kölbchen bis zur Marke, setzt 2 Tropfen des Indicators hinzu und darauf tropfenweise unter Umschütteln Lauge, bis auch nach 3 Minuten über einer Manschette oder einem weissen Taschentuch noch eine schwache Röthung sichtbar bleibt. Je 3 Tropfen (0,1 cc) zeigen 0,1 cc CO_2 an.

Die Zuverlässigkeit dieses Verfahrens wurde durch umfangreiche sorgfältige Untersuchungen mit Wasserproben von genau bekanntem Gehalt an freier Kohlensäure ausser Zweifel gesetzt, namentlich auch bei Gegenwart neutraler Salze der Alkalien und alkalischen Erden.

Ist die Anwesenheit anderer Säuren zu vermuthen, so füllt man nach der Titration das gut ausgespülte Kölbchen nochmals und nimmt es ordnungsmässig geschlossen mit. Auf der Station steckt man den Glocken-trichter aus dem Apparatenkasten oben durch die Stopfenbohrung, erhitzt über starker Flamme zum Sieden und kocht über kleiner Flamme 5 Minuten lang. Lässt man nun 2 Tropfen des Indicators in den Trichter fallen, so zeigt eine sofort eintretende Röthung die Abwesenheit fixer Säuren an. Bleibt hingegen die Röthung aus, so kühlt man ab und fügt bis zur Röthung $\frac{1}{25}$ -Lauge hinzu. So erhält man die äquivalente Menge der fremden Säure. Diese von der an der Schöpfstelle ermittelten Gesamtmenge abgezogen, ergibt als Differenz die freie CO_2 . —

Der vorstehend beschriebene Apparat ist bereits bei Hunderten von Analysen in und ausserhalb des Laboratoriums erprobt worden, namentlich durch Prof. Zuntz und dessen Assistenten A. Knauth. Letzterer hat bereits ein reiches mit dem Tenaxapparat gewonnenes Beobachtungsmaterial veröffentlicht²⁾. Diese Arbeiten zeigen, welche Fülle von Fragen durch eine fortlaufende Untersuchung der Wassergase aufgeklärt werden können. Ausser den mehr geologischen Fragen nach Vertheilung und Bewegung der Gase in Grundwasser, Flüssen und Meeren, harren in erster Linie die für die biologische Wissenschaft wie den praktischen Fischereibetrieb so wichtigen Wechselbeziehungen des Gasgehalts mit dem Thier- und Pflanzenleben des Wassers einer gründlichen auf chemische Analysen fussenden Bearbeitung. Schliesslich werden die hygienischen und rechtlichen Fragen, welche sich an die Verunreinigung der Gewässer durch Schmutzwässer oder die Abgänge industrieller Anlagen knüpfen, meistens durch Ermittlungen über den Gehalt an gelöstem Sauerstoff entschieden werden können. Die wissenschaftliche Erforschung und fortlaufende Überwachung aller dieser kurz angedeuteten Verhältnisse scheiterte bislang an der Schwierigkeit und Langsamkeit der chemischen Untersuchungsmethoden. Fortan ist mit dem Tenaxapparat dank der Voraussicht des Vorstandes vom deutschen Fischereiverein, insonderheit seines damaligen Generalsecretärs Prof. Dr. C. Weigelt, die Arbeit ungemein leichter gemacht³⁾.

Elektrochemie.

Zur Darstellung von Permanganat bringt das Salzbergwerk Neu-Stassfurt (D.R.P. No. 101 710) die Elektroden in getrennte Zellen oder Abtheilungen mit poröser Scheidewand, und zwar die Kathode in Wasser, die Anode in die Lösung des betreffenden mangansauren Salzes. Beim Einleiten des elektrischen Stromes scheidet sich alsdann in der die Anode enthaltenden Abtheilung das übermangansaure Salz aus, während in der die negative Elektrode enthaltenden Abtheilung das Hydroxyd des betreffenden Metalles unter Wasserstoffentwicklung auftritt.

²⁾ Biolog. Centralbl. 1898, No. 22. Naturwissenschaftliche Rundschau 1898, No. 51 u. 52.

³⁾ Sorgfältig geprüfte vollständige Tenaxapparate, sowie Tenaxbüretten für sich, ausgeführt von der Firma Alt, Eberhardt & Jäger in Ilmenau, werden bis auf Weiteres vom Verfasser abgegeben.