

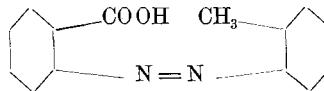
entspricht bis zu einem gewissen Grade der durch Ausäthern isolirbaren Anthranilsäure; jedenfalls lässt die titrimetrische Methode das Maximum der Ausbeute erkennen. So wurde gefunden, dass bei Anwendung von festem Ätzkali ohne Lösungsmittel die Ausbeute gering ist; sie bleibt gering, auch wenn man Äthylalkohol als Lösungsmittel nimmt. Als Hauptproduct der Reaction tritt dann eine braune, in heissem Wasser schmelzende Masse auf, die sich beim Ansäuren des Destillationsrückstandes ausscheidet. Günstiger verläuft die Reaction mit concentrirtem wässrigen Alkali, obwohl auch hierbei die Bildung jenes Nebenproductes im Vordergrund steht. Zweckmässig verfährt man so, dass man 1 Theil o-Nitrotoluol mit 1 Theil Ätzkali und $\frac{1}{2}$ Theil Wasser 5 Stunden lang am Rückflusskühler in einem mit Glasperlen beschickten Kolben erhitzt. Dabei wird ein Theil des Nitrotoluols zerstört unter Bildung von Säuren, die mit Wasserdampf flüchtig sind, darunter Blausäure. Ihre Menge ist aber gering. Zu ihrer Bestimmung wurde die nach fünfständigem Verkochen von 100 g o-Nitrotoluol mit 100 g Ätzkali und 50 g Wasser erhaltenen Reactionsmischung mit Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Das Uebergehende neutralisierte 38,4 ccm Normalkalilauge.

Die Umwandlung von o-Nitrotoluol in Anthranilsäure unter dem Einfluss von Ätzkali geht ohne Vermittelung des Luftsauerstoffs vor sich. 25 g o-Nitrotoluol mit 25 g Ätzkali und 12,5 ccm Wasser 5 Stunden lang in einer Wasserstoffatmosphäre gekocht gaben 5,47 g Anthranilsäure, 0,2448 g Ammoniak, 3,16 g Toluidin und nur 1,1 g nicht in Reaction gegangenes o-Nitrotoluol.

Dass die Methylgruppe des Ortho- so wohl wie des Paranitrotoluols durch Behandeln mit wässrigem oder alkoholischem Kali oxydirt werden kann, ist bereits seit längerer Zeit bekannt. Die Oxydation ist entweder eine partielle, d. h. zwei Mol. des Nitrotoluols vereinigen sich unter Verlust von je einem Wasserstoffatom zunächst zu Dinitrodibenzyl, woraus dann weiter Dinitro- und Dinitrosostilben entstehen (dies wiesen für das p-Nitrotoluol Fischer und Hepp nach⁶⁾), oder aber die Oxydation ist eine totale, geht also bis zur Bildung der Carboxylgruppe; auf diesem Wege erhielt Klinger⁷⁾ aus dem o-Nitrotoluol Säuren, die er als Azo- und Azoxysäuren erkannte, beispielsweise von folgender Constitution:

⁶⁾ Berichte 26, 2231. 1893.

⁷⁾ Berichte 16, 941. 1883. Klinger und Pitschke, Berichte 18, 2551. 1885.



Amidobenzoësäure aber erhielten die genannten Forscher auf diesem Wege nicht, anscheinend deshalb nicht, weil ihre alkalischen Laugen eine zu geringe Concentration hatten. Es bilden sich nämlich nur Spuren Anthranilsäure bei Anwendung von verdünnterem Alkali. 25 g o-Nitrotoluol, mit 25 g Ätzkali und 25 ccm Wasser, also doppelt so viel Wasser als vorher, 5 Stunden gekocht, gaben nur 0,10 g Anthranilsäure. 22,2 g des o-Nitrotoluols wurden wiedergewonnen, es waren also nur 2,7 g in Reaction getreten. Die Ammoniakentwicklung war verhältnissmässig beträchtlich und betrug 0,284 g NH₃.

Die vorliegende Arbeit war bereits seit längerer Zeit abgeschlossen, konnte aber aus Gründen der Patentnahme nicht veröffentlicht werden. Inzwischen sind die interessanten Mittheilungen von J. Schmidt⁸⁾, Wohl⁹⁾ und Bamberger¹⁰⁾ erschienen, deren Bedeutung für das Verständniss der von uns beschriebenen Reaction auf der Hand liegt, obwohl sie nur analoge Vorgänge und nicht die Bildung von Anthranilsäure betreffen.

Bei einem Theil dieser Untersuchung wurden wir von Herrn Dr. Kufferath auf das beste unterstützt, wofür wir ihm unseren Dank aussprechen.

Die flüssige Kohlensäure des Handels.

Von Dr. J. C. A. Simon Thomas.

(Mittheilung aus dem Marine-Laboratorium zu Amsterdam.)

Die grossen Preisunterschiede, welche bei einer Ausschreibung für flüssige Kohlensäure in Stahlcylindern für die Kältemaschinen auf den Kriegsschiffen vorkamen, veranlassten mich, die Kohlensäure, welche von verschiedenen Lieferanten angeboten wurde und deren Ursprung ein verschiedener war, auf ihre Reinheit zu untersuchen. Ich glaube, dass die Resultate dieser Untersuchung auch einiges allgemeine Interesse beanspruchen können. In der mir zu Gebote stehenden Literatur habe ich über die Untersuchung flüssiger Kohlensäure nur zwei Mittheilungen finden können, eine kurze von Fleck¹⁾, in

⁸⁾ Berichte 32, 2918. 1899.

⁹⁾ Ebenda 32, 3486. 1899.

¹⁰⁾ Ebenda 33, 271. 1900.

¹⁾ Vierteljahrsschr. Nahrungs- und Genussmittel 1889, IV, 78.

welcher darauf hingewiesen wird, dass bei Anwendung von roher, arsenhaltiger Salzsäure die Kohlensäure für Bierdruckapparate Chlorarsen enthalten kann, und eine ausführliche von Dr. L. Grünhut²⁾, in welcher auch ein Gang der Analyse angegeben wird. Grünhut fand in den drei von ihm untersuchten Fällen keine gasförmigen Verunreinigungen; die eudiometrische Analyse ergab immer innerhalb der Fehlgrenzen 100 Proc. Dagegen beobachtete er, dass das entbundene Gas immer deutliche Reactionen auf organische und reducirende Substanzen gab, indem es concentrirte Schwefelsäure bräunte und Kaliumpermanganat in saurer oder alkalischer Lösung nach mehrstündigem Durchleiten entfärbte. Den Ursprung dieser Verunreinigungen fand er in den Rückständen, welche nach völligem Ausblasen der Flaschen in denselben zurückblieben: eine braune, trübe, tintenartige Flüssigkeit, die der Hauptsache nach aus Glycerin und Eisenoxyd bestand. Er vermutet, dass das Glycerin von der Compressionspumpe in die Kohlensäureflaschen gelangt ist und unter Mitwirkung von Kohlensäure und Feuchtigkeit Eisen gelöst hat. Grünhut macht keine Mittheilung darüber, wie die von ihm untersuchte Kohlensäure bereitet war.

Wie den Lesern dieser Zeitschrift aus dem Vortrag des Herrn O. Wentzky³⁾ bekannt sein wird, wird die flüssige Kohlensäure des Handels auf vier verschiedene Weisen fabrikmäßig hergestellt: nämlich aus der natürlichen Kohlensäure, welche in verschiedenen vulkanischen Gegenden der Erde entströmt; aus Carbonaten, wie Magnesit und Kalkstein; durch Verbrennung von Koks nach dem Verfahren von Ozouf; aus der Kohlensäure, welche bei der Gährung entsteht.

Die verschiedenen Flaschen flüssiger Kohlensäure, welche ich untersucht habe, entstammten den drei ersten Verfahren. Flüssige Kohlensäure aus Gährungskohlensäure bereitet scheint bis jetzt auf dem Continent von Europa nicht in den Handel zu kommen, obschon, wie ich gehört habe, sie von der Brauerei Guinness & Co. zu Dublin in den Handel gebracht wird.

Der Gang der Untersuchung war im Allgemeinen der folgende:

Zunächst wurde qualitativ geprüft, ob das ausströmende Gas in Natronlauge nicht lösliche Gase enthielt, und wenn dieses der Fall, welcher Natur dieses Gas war. Dann wurde das Gas, jedesmal während einiger Stunden, durch Jod-Jodkaliumlösung geleitet, um auf Schwefigsäure zu prüfen, durch

sauere Bleiacetatlösung, um zu sehen, ob es Schwefelwasserstoff enthielt, und nach dem Verfahren von Grünhut durch concentrirte Schwefelsäure und durch saure und alkalische Kaliumpermanganatlösung, um organische Verunreinigungen aufzufinden.

Ich kann gleich vorausschicken, dass in keinem Falle weder Schwefigsäure, noch Schwefelwasserstoff oder organische Verunreinigungen gefunden wurden.

Nachdem also qualitativ die Bestandtheile festgestellt waren, wurde zur quantitativen Analyse geschritten und erstens durch Auffangen über Quecksilber in einer Messröhre und Absorption der Kohlensäure durch Natronlauge die Menge des in Natronlauge unlöslichen Gases bestimmt. Dann wurde eine Wasserbestimmung in der Weise ausgeführt, dass man, wie bei einer Elementaranalyse, das Gas durch eine Chlorcalciumröhre und einen Kaliapparat leitete, Kohlensäure und Wasser nebeneinander bestimmte, und die Menge des Wassers aus der Summe beider berechnete.

Die verunreinigenden Gase, welche gefunden wurden, waren Luft oder Kohlenoxyd, und da es sehr wahrscheinlich war, dass diese Gase wegen ihrer viel grösseren Flüchtigkeit hauptsächlich im Anfang entwichen, wurde die Bestimmung der in Natronlauge unlöslichen Gase noch einmal ausgeführt, nachdem man die Flasche bis zu einer gewissen Menge hatte leerblasen lassen. Wie viel Kohlensäure dann ausgeblasen war, konnte festgestellt werden durch Wiegen der Flaschen, da sie alle vor der Untersuchung gewogen waren und nach völligem Entleeren zurückgewogen wurden.

Endlich liess man die Flaschen ganz leer blasen und wurden die Rückstände in den Flaschen, der Natur und Menge nach, bestimmt.

Die Resultate der Untersuchung sind die folgenden:

Flasche	Ursprung der Kohlensäure	Wasser-gehalt Proc.	Gehalt an in Natron-lauge unlös-lichen Gasen Vol.-Proc.		Natur des Gases
			Vol.-Proc.		
I	Aus Koks, nach dem Verfahren von Ozouf.	0,07	2,0		Luft
II	Natürliche . .	0,10	0,8		Luft
III	Aus Magnesit .	0,13	4,0		Kohlenoxyd
IV	Künstlich berei-tet ⁴⁾	0,03	3,4		Kohlenoxyd
V	Aus kohlensäure-haltigen Gestei-nen	0,17	5,7		Luft

²⁾ Chem. Zeitung 1895, 505 u. 555.

³⁾ Diese Zeitschrift 1898, 1193.

⁴⁾ Nähere Angaben konnte ich nicht erhalten.

In dem letzten Fall wurde die nähere Zusammensetzung der Luft nach Bunsen mit Pyrogallussäurekalium bestimmt und gefunden, dass sie aus 85,1 Vol.-Proc. Stickstoff und 14,9 Vol.-Proc. Sauerstoff bestand, dass sie also etwas reicher an Stickstoff war als die gewöhnliche Luft.

Die Wiederholung der Bestimmung der in Natronlauge unlöslichen Gase, nachdem eine bestimmte Menge Kohlensäure ausgeblasen war, ergab Folgendes:

Flasche	Angeblasen	Gehalt an fremden Gasen
I	die Hälfte	nicht mehr bestimmbar
III	-	-
IV	Neun Zehntel	-
V	Ein Drittel	0,8 Vol.-Proc.

In Flasche II wurde diese Bestimmung nicht gemacht, da der Gehalt zu Anfang schon so gering war.

Die Menge der Kohlensäure in den Flaschen und die Rückstände betragen:

Flasche	Inhalt	Rückstand	Natur des Rückstandes
I	10,0 kg	0,5 g	Wasser und Spur suspendirtes Eisenoxyd.
II	10,3 -	520 g	517 g Wasser und 3 g Eisenoxyd
III	10,1 -	1 g	Wasser und Spur suspendirtes Eisenoxyd
IV	8,0 -	nichts	-
V	9,9 -	8,5 g	Wasser und Spur suspendirtes Eisenoxyd

Man ersieht aus diesen Analysen, dass im Allgemeinen die Reinheit der flüssigen Kohlensäure des Handels eine recht gute ist. Der Wassergehalt des erst ausgeblasenen Gases ist ganz ohne Bedeutung. Von mehr Gewicht ist der Gehalt an fremden Gasen; in dieser Beziehung war das natürliche Gas das reinste, aber auch bei den anderen war der Totalgehalt nicht gross und kann man diesen gewiss auf weniger als die Hälfte des beim Anfang gefundenen schätzen, da, wenn die Flaschen halb leer geblasen sind, die Menge der fremden Gase schon nicht mehr bestimmbar ist. Das Vorkommen von Kohlenoxyd in dem Gase, aus Magnesit bereitet, scheint mir darauf hinzuweisen, dass die Kohlensäure nicht durch Aufschliessen mit Säure, sondern durch Erhitzung frei gemacht ist und dass das Kohlenoxyd durch reducirende Substanzen, welche dabei anwesend waren, entstanden ist. Dieses Vorkommen von Kohlenoxyd in der flüssigen Kohlensäure scheint mir doch etwas bedenklich, wenn sie in den sehr begrenzten Schiffsräumen gebraucht werden soll, indem bei eventuellen Undichtigkeiten der Kältemaschi-

nen, welche am meisten beim Anfang des Arbeitens vorkommen können, dann gerade das sehr giftige Kohlenoxyd in der grössten Menge in die umgebende Luft entweichen wird. Ich habe denn auch die flüssige Kohlensäure, welche frei ist von Kohlenoxyd, vorgezogen und unter die Lieferungsbedingungen aufnehmen lassen, dass die flüssige Kohlensäure als verunreinigende Gase nur Luft enthalten darf. Die Rückstände, welche nach dem völligen Leerblasen der Flaschen in denselben verblieben, waren nur bei der Flasche aus natürlicher Kohlensäure von Bedeutung, nämlich ungefähr 5 Proc. von dem Gewichte der flüssigen Kohlensäure; in den anderen Fällen erreichten sie nicht einmal 0,1 Proc. Ich kann mir keinen Grund denken, warum bei der natürlichen Kohlensäure immer nothwendiger Weise ein so grosser Gehalt an Wasser vorkommen soll, und es ist mir wahrscheinlich, dass hier, wie der Fabrikant mir versicherte, ein Versehen vorlag, indem man versäumt hatte, die Flaschen, welche von den Mineralwasserfabrikanten oft mit einer gewissen Menge Wasser zurückkommen, vor der erneuten Füllung nachzusehen und das Wasser auszugießen. Immerhin ist es ein Zeichen, dass man auch auf diese Umstände bedacht sein muss.

Apparat zum Schöpfen von Wasserproben aus beliebiger Tiefe.

Von Prof. Dr. Friedrich C. G. Müller,
Brandenburg a. H.

Der in eine Bleiplatte A (Fig. 1) gelötete Bügel B hängt mittels einer Spiralfeder E und des Carabinerhakens F an dem Ringe einer Lothleine oder eines Messbandes. Im Bügel kann eine Flasche D von 400 ccm mit Hülfe der Klemmvorrichtung C befestigt werden. Die Flasche wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen versehen und die beiden Bohrungen mit dem U-förmigen, aus einem Glässtäbchen hergestellten Stöpsel H verschlossen. Letzterer sitzt an der Kette I, welche durch die Spirale hängt und mit ihrem oberen Ende im Ringe von F befestigt ist.

Es ist einleuchtend, dass, wenn diese Vorrichtung ins Wasser hinabgelassen ist, ein kurzer Ruck an der Leine das Herausziehen des Stöpsels H zur Folge hat, da ja

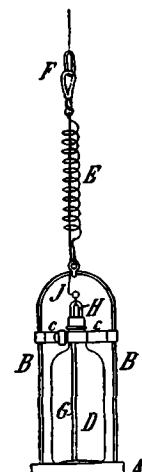


Fig. 1.