

Elementaranalyse:

Berechnet		Gefunden
für C_6H_4	$\text{C}_6H_3O(C_2H_5O)$	
C	75.0	75.14 pCt.
H	8.33	8.71 -

Spaltung des Butylphenols durch Phosphorpentoxyd.

Das Butylphenol ist isomer dem Thymol, $C_6H_5\text{---}C_2H_5\text{---}OH$. En-

gelhardt und Latschinoff¹⁾ haben gezeigt, dass Phosphorsäure-anhydrid mit Thymol erhitzt Metakresol und Propylen liefert. Um die Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids auf Butylphenol zu untersuchen, wurden 40 g Phenol mit 15 g Anhydrid auf 280—300° erhitzt, bis keine Gasblasen mehr aus der Schmelze traten. Das in einem Gasometer gesammelte Gas wurde durch eine Auflösung von Brom in Bromkalium absorbirt. Das so erhaltene Bromür erwies sich nach der Reinigung, in der übrigens längeres Fraktioniren erforderlich war, wie zu erwarten, als Isobutylbromür. Es hat einen Siedepunkt von 146—148° C. und ein specifisches Gewicht von 1.808 bei 24° C.

Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

Berechnet für C_6H_5Br	Gefunden
74.07	74.20 pCt.

Die Schmelze, mit Kali verseift und mit Wasserdämpfen destillirt, lieferte gewöhnliches Phenol.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

422. G. Lunge: Ueber die Bestimmung des Stickoxyduls und
einige gasanalytische Apparate.

(Eingegangen am 24. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für wissenschaftliche und für manche technische Zwecke wäre es sehr wichtig eine Methode zu besitzen, durch welche sich Stickoxydul in einem Gasgemenge mit Sicherheit quantitativ bestimmen liesse. Bei der in der nächsten Mittheilung beschriebenen Untersuchung wäre mir eine solche Methode dringend erwünscht gewesen, weshalb ich eine Voruntersuchung über die Bestimmung des Stickoxyduls anstellte.

Bekanntlich wird dieses Gas bei allen Methoden der Gasanalyse erst nach Absorption der meisten anderen Gase berücksichtigt. All-

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1869, 615.

gemein bekannt ist auch seine bedeutende Löslichkeit in Wasser und Alkohol, und musste man eigentlich von vornherein voraussetzen, dass auch die gewöhnlichen Absorptionsmittel für andere Gase lösend auf N_2O wirken werden. Mat hat aber hierauf gewöhnlich gar keine Rücksicht genommen. Eine Ausnahme bildet Cl. Winkler, welcher (Industrie-Gase II, 426) ausdrücklich darauf aufmerksam macht, dass man in Folge der Anwendung verschiedener Absorptionsmittel einen Verlust an N_2O erleidet. Das von ihm erwähnte, aber nicht gebilligte Auskunftsmitte, die Absorptionsmittel vorher mit Stickoxydulgas zu sättigen, ist natürlich völlig ausgeschlossen, da ja dieses Gas aus der Lösung in die anderen Gase abdunsten würde, wenn sie wenig oder nichts davon enthielten. Völlig illusorisch wäre es natürlich, Stickoxydul aufzusuchen zu wollen, wenn man Wasser als Sperrflüssigkeit anwendet, und sind dadurch fast alle Methoden der „technischen“ Gasanalyse in diesem Falle von vornherein ausgeschlossen.

Da nun bei meiner Hauptuntersuchung viel darauf ankam, wo möglich nichts von dem bei den Versuchen entstehenden Stickoxydul zu verlieren, so untersuchte ich zunächst sein Verhalten gegenüber den Flüssigkeiten, welche in der gasometrischen Analyse oder als Sperrflüssigkeit in meinen Versuchen vorkommen, indem ich über Quecksilber gemessene Mengen von reinem N_2O in einer mit Quecksilber gefüllten Gaspipette mit einem bestimmten Volum der betreffenden Flüssigkeiten anhaltend schüttelte und das unabsoorbirte Gas, mit Berücksichtigung der Dampftension der Flüssigkeit zurückmass. Die Bestimmungen wurden sämtlich mehrfach, und zwar bei einer Temperatur von $16-18^{\circ}$ ausgeführt; folgendes waren die Durchschnittsresultate:

	löst vol.
	N_2O
100 Volum Kalilauge von 1.12 spec. Gew.	18.7
100 Volum Kalilauge gesättigt mit Pyrogallol	18.1
100 Volum Natronlauge von 1.1 (7 pCt. NaOH)	23.1
100 Volum Natronlauge gesättigt mit Pyrogallol	28.0
100 Volum concentrirte reine Eisenvitriollösung	19.5
100 Volum Lösung von $FeSO_4$, enthaltend ziemlich viel Oxydsalz und freie Säure	17.7
100 Volum concentrirte Schwefelsäure . spec. Gew. 1.84	75.7
100 Volum Schwefelsäure spec. Gew. 1.80	66.0
100 Volum Schwefelsäure spec. Gew. 1.705	39.1
100 Volum Schwefelsäure spec. Gew. 1.45	41.6
100 Volum Schwefelsäure spec. Gew. 1.25	33.0

Auch Chlorcalcium- und Chlornatriumlösung lösen ganz erhebliche Mengen von N_2O , so dass man an eine Benutzung derselben als Sperrflüssigkeiten nicht denken kann.

Diese Bestimmungen müssten natürlich, um selbständigen wissenschaftlichen Werth zu haben, mit aller Schärfe bei verschiedenen Temperaturen wiederholt werden, beweisen aber schon so, dass sämmtliche Gasanalysen unbrauchbar sind, bei denen es auf Stickoxydul abgesehen war, wenn obige Absorptionsmittel in irgend grösserer Menge zur Anwendung kamen. Wenn man z. B. erst Schwefelsäure, Kohlensäure oder andere Säuren durch Natronlauge, dann Sauerstoff durch Auflösung von Pyrogallol in Alkalilauge, dann NO durch Eisenvitriollösung absorbiert, so muss man, wenn N₂O vorhanden ist, eine ganz bedeutende Menge davon mit fortnehmen, ja kann es wohl auf diesem Wege ganz entfernen und somit völlig übersehen.

Wo grössere Mengen von N₂O vorhanden sind, kann man den einmal unvermeidlichen Fehler ganz bedeutend verringern, wenn man für die Säuren eine feste Kalikugel, für Sauerstoff feuchten Phosphor oder eine Minimalmenge von Kalilauge mit Pyrogallol gesättigt anwendet, wie ich dies bei meiner später zu beschreibenden Untersuchung gethan habe. Schlimmer steht es bei Anwesenheit von Stickoxyd. Ich versuchte auch hier den Fehler zu vermindern, indem ich statt einer Lösung von Eisenvitriol eine mit solcher getränkten Papiermachékugel nahm; aber die Resultate waren nicht brauchbar und ich muss es bis jetzt in ähnlichen Fällen für ein hoffnungsloses Unternehmen halten, eine genaue Analyse von N₂O-haltigen Gasgemengen auszuführen. Um so schlimmer ist es, wenn die Menge des N₂O jedenfalls sehr klein ist, wie etwa in Bleikammer-Gasen.

Aber auch in anderen Beziehungen sind die Schwierigkeiten der Bestimmung von N₂O in Gasgemengen viel grösser, als man bisher angenommen hat, oder als sich bei der Analyse von reinem N₂O herausgestellt hat. Bei der Verbrennung mit Wasserstoff oder Knallgas treten dann leicht unangenehme Nebenreaktionen ein, welche die Resultate unbrauchbar machen. Man hat auch empfohlen, N₂O durch Leiten über elektrisch glühenden Palladiumdraht in 2N + O zu spalten, und durch die Volumvermehrung quantitativ zu bestimmen. Unter Umständen mag dieses Verfahren brauchbar sein; aber die von mir erhaltenen Resultate mit reinem Stickoxydulgas und mit solchem, welches mit Luft verdünnt war, ergaben nur 59.9—67.7—63.5—68.5 pCt. der theoretischen Menge, so dass das Verfahren nicht anwendbar erschien. Dies geht schon daraus hervor, dass ohne Ausnahme das Gasgemenge beim Leiten über den glühenden Palladiumdraht röthlich wurde, bald aber wieder ausbleichte, wobei das Quecksilber des Verschlusses stark angegriffen wurde.

Eine andere Methode, für Fälle in denen sehr wenig N₂O im Gasgemenge vorhanden ist, wird von Winkler a. a. O. S. 429 als möglich hingestellt, aber die Tauglichkeit derselben von erst anzustellenden quantitativen Versuchen abhängig gemacht. Man solle nach

Absorption von salpetrigen Gasen und Sauerstoff den Gasrückstand mit viel Wasserstoff mengen und über schwach erhitzen Palladium- oder Platinasbest leiten, wobei das N₂O der Hauptsache nach in Ammoniak übergehe und alkalimetrisch bestimmt werden könne. Leider gelang es mir nicht diese Methode auch nur für Annäherungsbestimmungen zu verwenden; es wurde immer nur ein kleiner Bruchtheil des vorhandenen N₂O in Ammoniak übergeführt. Vielleicht bekäme man mit einer anders zubereiteten Kontaktsubstanz oder durch Beobachtung besonderer Umstände bessere Resultate; diese Methode hätte dann einen entschiedenen Vorzug vor denjenigen, bei welchen die Gegenwart und Menge des N₂O durch, bei kleinen Mengen nothwendigerweise minimale, Expansionen und Contractionen bestimmt werden soll.

Nach sehr vielen Versuchen in verschiedenen Richtungen blieb ich zuletzt bei der Anwendung von absolutem Alkohol zur Absorption des N₂O stehen. Zwar ist die Löslichkeit der meisten indifferenten Gase in absolutem Alkohol nicht ganz unbedeutend, steht aber doch weit hinter derjenigen des N₂O zurück. In der That kann man, wenn die meisten anderen Gase entfernt sind, z. B. in einem Gemenge von N₂O und Stickstoff, die beiden Bestandtheile auf rein absorptiometrischem Wege (Bunsen's gasometr. Methoden, 2. Auflage, S. 108 ff.) bestimmen. Man kann auch für diesen Specialfall die allgemeine von Bunsen gegebene Formel sehr vereinfachen, wenn Temperatur und Luftdruck während des Versuches als constant angesehen werden können, nämlich:

$$\frac{x}{x+y} = \frac{V - (V_1 + \beta h)}{\alpha h - \beta h} \times \frac{V_1 + \alpha h}{V}$$

x Volum des N₂O

y " " Stickstoffs

α Absorptionscoefficient von N₂O in absolutem Alkohol bei der Beobachtungstemperatur,

β Absorptionscoefficient von Stickstoff unter denselben Umständen

V Volum des Gasgemenges vor dem Versuche

V₁ " " " nach "

h Menge des angewendeten Alkohols in ccm.

Kaum nötig ist es zu erwähnen, dass der Alkohol vorher durch Auskochen von Luft befreit sein muss; der benutzte Apparat wird später beschrieben werden.

Nach dieser Methode erhielt ich aus einem Gemenge von N₂O und Stickstoff in zwei Operationen 68.6 und 70.1 pCt. N₂O; in einem Gemenge von N₂O und atmosphärischer Luft, das 53.1 pCt. N₂O enthielt, ergab diese Analyse 54.7 pCt. Immerhin kann diese Methode, noch mit manchen anderen gasanalytischen an Genauigkeit wetteifern,

ist aber viel zu umständlich für gewöhnliche Anwendung und bei kleinen Mengen von Stickoxydul jedenfalls der zunächst zu beschreibenden weit nachstehend.

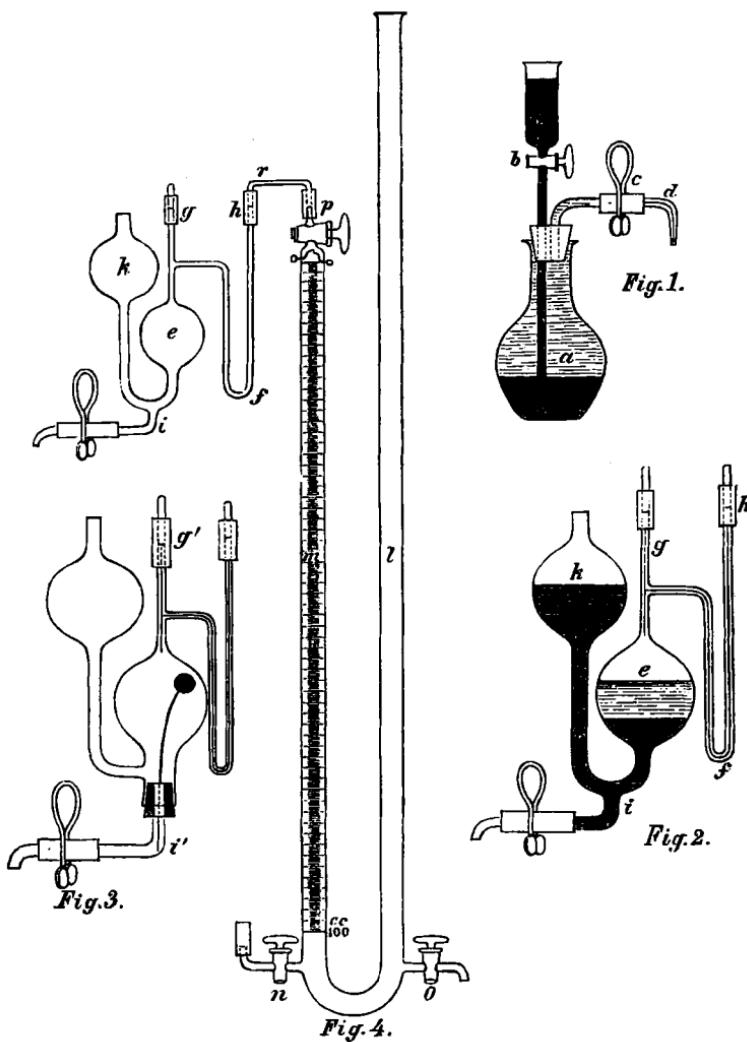
Die Anwendung von Wasser statt Alkohols als Absorptionsflüssigkeit gab, wegen der weit geringeren Verschiedenheit der Coefficienten, nicht so gute Resultate.

In ganz anderer Weise kann man die grosse Löslichkeit des Stickoxyduls in absolutem Alkohol verwerthen, wenn man diesen Körper in grossem Ueberschuss anwendet und dadurch das N_2O aus seinem Gemenge mit anderen Gasen vollständig auswäscht. Natürlich muss man dabei die Löslichkeit der anderen Gase, sowie die erhebliche Tension des Alkoholsdampfes, in Betracht ziehen. Bei dieser Methode bin ich schliesslich für meine Versuche stehen geblieben, als der relativ besten und zugleich einer für meine Zwecke hinreichend einfachen.

Um stets luftfreien Alkohol zur Disposition zu haben, bediente ich mich des kleinen Apparates Fig. 1. a ist ein sehr dickwandiger Kolben von ca. 200 ccm Inhalt, wie er beim Filtriren an der Pumpe gebraucht wird. In seinem Kautschukstopfen sitzt ein glässerner Hahntrichter b , dessen Rohr bis an den Boden des Kolbens reicht, sowie ein unter dem Stopfen endigendes Knierohr mit Quetschhahn c und ziemlich feiner Spitze d . Man füllt a fast ganz mit absolutem Alkohol, und lässt im Wasserbade einige Zeit lang bei offenem Quetschhahn c kochen. Wenn man sicher ist alle Luft ausgetrieben zu haben, giesst man Quecksilber in den Trichter, schliesst c , öffnet b und nimmt zugleich den Kolben aus dem Wasserbad heraus. Während der Abkühlung fliest Quecksilber ein, womit man den Trichter von b stets gefüllt hält. Wenn alles kalt ist, schliesst man b und kann nun den Apparat beliebig lange stehen lassen. Wenn man etwas von seinem Inhalte braucht, so öffnet man b , dann auf einen Augenblick auch c , so dass etwas Weingeist aus der Spitze ausfliest und führt nun letztere in den Apparat ein, in welchem man den luftfreien Alkohol verwenden will. Durch Oeffnen von c und b , während der Trichter stets mit Quecksilber gefüllt bleibt, kann man zu beliebigen Zeiten beliebige Mengen von Alkohol bis auf den letzten Rest derselben auftreten lassen; zuletzt wird a ganz mit Quecksilber angefüllt sein.

Die Absorption des Stickoxyduls, sowie eine Menge anderer gasanalytischer Arbeiten, wurde in einer Gaspiette ausgeführt, welche von der gewöhnlichen (von Etting, Doyère oder Hempel) etwas verschieden ist, wie Fig. 2 zeigt. Die Kugel e dient zur Aufnahme des Gases und des Absorptionsmittels; sie wird mit dem Messinstrumente (dem Eudiometer Fig. 4) durch das gebogene Capillarrohr (Thermometerrohr) f und den Kautschukschlauch h verbunden. Die

senkrechte Abzweigung *g*, für gewöhnlich durch ein Glasstäbchen verschlossen, dient zum bequemen Einfüllen der Absorptionsflüssigkeiten. An dem weiteren Verbindungsrohr zwischen den Kugeln *e*



und *k* befindet sich die Abzweigung *i* mit Kautschukschlauch und Quetschhahn. Das Ganze ist aus sehr starkem Glase gemacht, mittelst weniger Eisenklämmerchen und Schraubchen an ein passend ausgeschnittenes Holzgestell befestigt, und alle bleibenden Kautschukverbindungen mit dünnem Eisendraht fest verschnürt. Solche Pipetten

dienten mir zur Behandlung der Gase mit allen flüssigen Absorptionsmitteln, sowie auch für das Studium des Verhaltens der Gase in Be-rührung mit gewissen Flüssigkeiten. Für feste Reagentien, z. B. Kalikugeln, dient die Pipette Fig. 3, deren Construction aus der Zeichnung auch ohne Beschreibung erhellt.

Die Pipette wird zuerst durch *k* vollständig mit Quecksilber gefüllt, bis dieses aus *g* und *h* überläuft; dann wird das Glasstäbchen in *h* eingesteckt und in den Schlauch von *g* die Spitze *d* des Alkoholapparates Fig. 1 eingeführt. Wenn man nun die Hähne *b* und *c* von Fig. 1 und zugleich *i* von Fig. 2 öffnet, so strömt beliebig viel Alkohol in die Kugel *e*, während Quecksilber bei *i* ausfliesst. Man zieht dann *d* heraus, verschliesst *g* sofort durch ein Glasstäbchen und kann nun das Gas in die Pipette überführen.

Wenn man die Pipette mit Reagentien beschicken will, welche Berührung mit der Luft vertragen, so füllt man sie mit Quecksilber, setzt auf *g* einen kleinen Trichter, füllt das Reagens ein und saugt es durch Ausfliessenlassen von Quecksilber aus *i* nach *e* hinein. Sollte aus Versehen etwas Luft mit eintreten, so giesst man Quecksilber in *k* ein, verdrängt so die Luft aus *e* durch *g* und verschliesst letzteres, sobald das Reagens auszufließen beginnt.

Für die Absorption von Sauerstoff nimmt man am besten die Pipette Fig. 3. Man führt den Platindraht einer Kalikugel in das Auslaufrohr *t'* ein, welches eben durch den Kautschukstopfen hindurchtritt, drückt letzteren fest ein, füllt die Pipette mit Quecksilber und bringt in der eben beschriebenen Weise durch *g'* eine ganz concentrirte Lösung von Pyrogallol in 0.5—1 ccm Wasser ein, welche erst im Innern des Apparates auf die Kalikugel einwirkt und sie theilweise auflöst.

Diese Apparate haben sich beim Gebrauche als sehr zweckmässig erwiesen und können für die Gasanalyse im allgemeinen empfohlen werden. Das Ablassen von Quecksilber aus *i* ermöglicht ein Uebersaugen des Gases durch das Capillarrohr *f*, wenn der Druck im Schenkel *l* des Eudiometers dazu nicht mehr ausreicht, weil die Reibung des Gases zu gross ist, z. B. bei Benetzung mit Lauge oder bei theilweiser Verstopfung der Capillare durch feste Ausscheidungen.

Fig. 4 zeigt das Eudiometer, dessen ich mich bei meinen Arbeiten bedient habe und welches sich auch für viele andere Fälle verwenden lässt. Es ähnelt in der Hauptsache dem Hofmann'schen Vorlesungs-Eudiometer, von dem es sich durch folgende Einrichtungen unterscheidet. Unterhalb der Theilung des Schenkels *m* ist ein Glashahn *n* angebracht, dessen äusseres Rohr ein wenig nach oben gebogen und mit einem kurzen Stückchen Kautschukschlauch überzogen ist. Das hierdurch gebildete Becherchen wird, nachdem das Eudiometer

mit Quecksilber gefüllt worden ist, durch augenblickliches Oeffnen von n zum Ueberlaufen gefüllt. Dann lässt man durch o das Quecksilber aus dem offenen Schenkel l auslaufen, und führt das (am besten capillare) Leitungsröhr, aus welchem das einzuführende Gas schon ausströmt, in den Kautschukbecher bei n ein, wobei ein wenig Quecksilber herausgedrängt, aber gar keine Luft mit eingeführt wird. Wenn man nun, bei offenem Hahne o , den Hahn n behutsam öffnet, so steigt das Gas in dem Schenkel m auf und wird wie gewöhnlich nach Gleichstellung des Quecksilberniveaus gemessen. Will man jetzt ein zweites und drittes Gas einführen, so füllt man das Becherchen bei n von neuem durch augenblickliches Oeffnen dieses Hahnes und verfährt wie oben. Die Theilung des Schenkels m beginnt von dem Hahne p und umfasst 100 ccm, in Zehntel getheilt.

Das Eudiometer dient nur zum Messen und eventuell zum Entzünden von Gasmischungen durch die oben eingeschmolzenen Platin-drähte. Behufs aller anderen Reaktionen werden die Gase in Gas-pipetten der oben beschriebenen Art übergeführt, wozu an der Spitze des Schenkels m ein besonders sorgfältig gearbeiteter Glashahn p mit capillarer Ausströmungsspitze angebracht ist, auf welcher wiederum ein Kautschukbecherchen, mit Draht dicht verbunden, steckt. Dieses wird mit Quecksilber gefüllt und das U-förmige Thermometerrohr r hineingedrückt, wobei sich letzteres ebenfalls mit Quecksilber füllt. (Dieses ist von der Hempel'schen Gasbürette entnommen.) Ebenso wird das Becherchen h (Fig. 2) erst mit Quecksilber gefüllt, und wenn man nun den anderen Schenkel von r hineindrückt, so ist eine luftfreie Verbindung hergestellt, welche am besten durch Schlingen aus feinstem Eisendraht gesichert wird. Nun führt man das Gas aus m in die (vorher mit dem anzuwendenden Reagens beschickte) Pipettenkugel e über, indem man Quecksilber in l eingesetzt und nöthigenfalls solches aus i ablässt, bis Quecksilber aus r , h und f in e eintropft. Die Wirkung des Reagens in e auf das Gas kann man durch Hin- und Herbewegen steigern, was die Kautschukverbindungen gestatten, selbst wenn die Schenkel von r , wie das sein sollte, hei h und p Glas auf Glas stossen. Wenn man die Einwirkung auf das Gas bei höherer Temperatur untersuchen will, so nimmt man die Pipette vom Eudiometer ab, wobei das Gas durch das Quecksilber in f abgeschlossen ist, steckt ein Glasstäbchen in den Becher h und setzt die Pipette in ein Luftbad u. dgl. Um das Gas nach beendeter Reaktion und nach dem Erkalten zu messen, füllt man h wieder mit Quecksilber auf und führt den freien Schenkel von r ein, so dass auch jetzt keine Luft eintreten kann. Dann saugt man das Gas aus e nach m zurück, indem man p öffnet und Quecksilber aus o ablaufen lässt, bei grösserem Reibungswiderstande auch solches in k nachgiess.

Hierbei ist freilich Folgendes zu beachten. Schon des genauen Ablesens wegen ist es besser, wenn nichts von dem flüssigen Reagens in das Eudiometer kommt; ferner würde dies jedesmal eine Reinigung desselben erforderlich machen, und endlich kommt es oft darauf an, dass ein früher angewendetes Reagens sich nicht mit einem späteren mische. Man öffnet daher besser beim Zurücksaugen des Gases den Hahn o nur wenig, damit das Gas nicht zu schnell hinüberströmt und schliesst p sofort, wenn die aus der Pipette nachkommende Flüssigkeit bis an das Ende des horizontalen Theiles von r gekommen ist. Der Inhalt der kleinen Gassäule von diesem Punkte bis an den Hahn p beträgt kaum $\frac{1}{10}$ ccm und ist somit ohne merklichen Fehler zu vernachlässigen.

Man sieht sofort, dass sich dieses Eudiometer, ausser zu gasanalytischen Arbeiten und zu Versuchen über die Reaktionen von Gasen auf einander und auf andere Körper, auch zur Messung des Stickstoffs in der Elementaranalyse verwenden lässt, mit ebenso grosser Bequemlichkeit, wie die neuerdings hierfür aufgekommenen Formen. Man kann ihm freilich den Einwurf machen, welcher allerdings bei den gewöhnlichen käuflichen Hofmann'schen Eudiometern nur zu häufig zutrifft, dass Glashähne (Quetschhähne lassen sich hier nicht gut verwenden) nicht leicht gasdicht schliessen. Es kommt hier natürlich wesentlich auf den Hahn p an. Dass jedoch dieser Vorwurf bei sorgfältiger Arbeit fortfällt, wird durch mein Instrument bewiesen, welches von H. Geissler's Nachfolger (Fr. Müller) in Bonn angefertigt ist. Bei diesem schliessen die Hähne nach ganz leichtem Bestreichen mit Vaselin u. dergl. so dicht, dass bei dem höchsten oder niedrigsten Drucke, welcher sich in dem Apparate herstellen lässt, ein Ein- oder Auströmen von Gas nie bemerkt werden kann.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

423. G. Lunge: Ueber die gegenseitige Einwirkung von schwefliger Säure und Stickoxyd, mit oder ohne Gegenwart von Sauerstoff.

(Eingegangen am 24. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obwohl die von mir im Winter 1880/81 über obigen Gegenstand ausgeführte Arbeit nicht ganz abgeschlossen ist, erlaube ich mir doch, kurzen Bericht über die bisher gewonnenen Resultate abzustatten, da ich nicht weiss, wie bald ich Musse finden werde, diese Untersuchung wieder aufzunehmen.

Die Arbeit von R. Weber (Pogg. Ann. Bd. 130, S. 329) über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Stickoxyd und salpetrige Säure