

man wasserfreies Nickelchlorür in trockenem Zustande mit Chinolin zusammen erhitzt, färbt sich Letzteres violett bis roth, jedoch wird diese anscheinend entstandene Verbindung durch die kleinste Menge Wasser, Alkohol, Aether oder Säuren zersetzt.

Uranacetat giebt mit Chinolin keine Verbindung.

Aus einer Aluminiumchlorid-Lösung fällt Chinolin Aluminiumhydroxyd aus. Versetzt man nun mit concentrirter Salzsäure, so löst sich das Hydroxyd wieder und bei weiterem Zusatze von concentrirter Salzsäure fällt ein weisser, krystallinischer Körper aus. Durch die Analyse wurde das Salz als  $\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$  erkannt.

Ich habe geglaubt, dies anführen zu dürfen, weil es bis jetzt nicht bekannt zu sein scheint, dass Aluminiumchlorid durch concentrirte Salzsäure aus Lösungen gefällt wird.

Aachen, im Februar 1890.

#### 64. G. Lunge: Das Gasvolumeter, ein Apparat zur Ersparung aller Reductionsrechnungen bei Ablesungen von Gasvolumen.

(Eingegangen am 14. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Vermeidung oder Abkürzung der lästigen Reduction von Gasvolumen auf die Normaltemperatur von  $0^\circ$  und den Normaldruck von 760 mm sind schon eine Menge von Vorrichtungen ersonnen und Tabellen berechnet worden. Die hierher gehörigen Vorschläge lassen sich in zwei Classen theilen: Apparate zur Vermeidung der Volumcorrectionen bei eigentlichen Gasanalysen, und Apparate oder Tabellen für den gleichen Zweck bei gasvolumetrischen Bestimmungen einzelner Bestandtheile flüssiger oder fester Körper. Für den ersteren Zweck können wir wohl sagen, dass die gestellte Aufgabe gelöst ist und künftige Erfinder nur Verbesserungen im Einzelnen werden anbringen können. Man wendet hier am besten das, wie ich glaube, zuerst von Doyère 1848 aufgestellte Princip an, ein bestimmtes Gasvolum, den »Compensator«, von Anfang an auf gleiche Temperatur und Druck wie das zu analysirende Gasgemenge zu bringen, und am Ende der Operation den Druck so zu reguliren, dass wieder dieselben Bedingungen wie anfangs eintreten. Bekanntlich ist später diese Methode von Williamson & Russel, Pettersson, Hempel u. A. in verschiedenen Abänderungen durchgeführt worden, und bietet namentlich

der Apparat von Pettersson <sup>1)</sup> alle wünschenswerthe Bequemlichkeit und Genauigkeit in dieser Beziehung, während derjenige von Hempel <sup>2)</sup> einfacher ist und sich mehr für technische Gasanalysen eignet. Auch Drehschmidt <sup>3)</sup> hat das Princip von Pettersson benutzt, bei dem es wie bei Doyère etc. unnöthig ist, den Druck und die Temperatur zu kennen, weil der »Compensator« es gestattet, die Endgase immer auf dieselben Bedingungen wie die Anfangsgase zu bringen.

Dieses Princip ist aber nicht anwendbar für die gasvolumetrische Analyse fester und flüssiger Körper, bei der nicht Gasvolumen mit anderen Gasvolumen, sondern mit Gewichten in Beziehung zu bringen sind, weshalb man das wirkliche Volum des entwickelten Gases im trockenen Zustande bei 0° und 760 mm Druck kennen muss. Der für wissenschaftliche Zwecke weitaus wichtigste Fall dieser Art ist die Stickstoffbestimmung nach Dumas. Andere einschlägige Methoden werden für technische Zwecke sehr vielfach angewendet, wie für Bestimmung von Kohlensäure, Ammoniak-Stickstoff, Harnstoff, Salpetersäure und Salpetrigsäure im freien Zustande, sowie in ihren Salzen, Estern und anderen Verbindungen u. dgl. m., neuerdings namentlich auch mit Hülfe von Wasserstoffsuperoxyd zur Analyse von Braunstein und Chlorkalk, zur Titerstellung von Chamäleon u. s. w. <sup>4)</sup>

Ich selbst bin in diesem Felde vielfach thätig gewesen, sowohl durch Construction von Apparaten, wie auch durch Ausarbeitung neuer Methoden, und fühlte daher gleich anfangs die grosse, bei technischen Arbeiten noch weit mehr als in einem wissenschaftlichen Laboratorium in's Gewicht fallende Unbequemlichkeit der fortwährenden Reduction der abgelesenen Gasvolumen auf den Normalzustand. In der wohl nicht unbegründeten Annahme, dass vor Allem die Techniker durch diese Unbequemlichkeit von der Einführung sonst sehr guter Methoden abgeschreckt werden würden, unterzog ich mich schon im Jahre 1879 der nicht geringen Arbeit, Tabellen für die Volumen von 1—100 ccm für beliebige Temperaturen und Drucke zu berechnen. Diese zuerst in Dingler's Journal <sup>5)</sup> veröffentlichten Tabellen sind seitdem durch Abdruck in verschiedenen Werken, auch dem Chemiker-Kalender, und in Plakatform weit verbreitet worden. Andere Tabellen sind später von Leo Liebermann und noch sonst berechnet worden. Ausserdem ist auch die gasvolumetrische Analyse für viele specielle Fälle dadurch erleichtert worden, dass Tabellen zur directen Reduction der abgelesenen Volumen einzelner Gase bei verschiedenen Temperaturen und

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anal. Chem. 25, 479; vergl. auch diese Berichte XX, 2129.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2340.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 3242.

<sup>4)</sup> Vergl. z. B. Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, S. 6, 72 und 80.

<sup>5)</sup> Dingler's Journ. 231, 522.

Drucken auf Gewichte von Stickstoff, Ammoniak, Kohlensäure, Salpetersäure, Mangandioxyd, Chlor u. s. w. berechnet worden sind. Endlich giebt es auch noch mehrere Instrumente, mittelst derer ohne Ablesung von Thermometer und Barometer die Correction beliebiger Gasvolumen durch einen einzigen Factor vorgenommen werden kann, von denen ich nur dasjenige von U. Kreusler<sup>1)</sup>, und das bequemere von mir selbst<sup>2)</sup> und gleichzeitig von Cl. Winkler<sup>3)</sup> construirte erwähnen will.

Alle Tabellen haben den Nachtheil, dass sie immer noch eine jedesmalige Beobachtung des Thermometers und Barometers, und darauf eine wenn auch sehr erleichterte Rechnung erfordern. Die Reductionsinstrumente ersparen zwar die erwähnten Beobachtungen mit Hülfe ihrer eigenen Einstellung, aber verlangen doch immer noch Umrechnung der abgelesenen Gasvolumen mit einem Factor. Auch kann man nicht ganz sicher sein, dass die Temperaturen der Gasbürette oder des Nitrometers etc. mit denjenigen des selten ganz dicht dabei anzubringenden Reductionsinstrumentes ganz identisch sind, was ihre Anwendung für Zwecke, bei denen möglichst grosse Genauigkeit erforderlich ist, ausschliesst.

Ich habe nun eine äusserst einfache Methode gefunden, welche auf einem wie ich glaube, bisher noch nicht angewendeten Princip beruht, und welche die Reductionsrechnungen nicht nur bei Gasanalysen, sondern auch bei gasvolumetrischen Bestimmungen fester und flüssiger Körper vollkommen beseitigt. Die Reduction wird hierbei durch eine wenige Secunden erfordernde, mechanische Operation ausgeführt. Ich verbinde nämlich den Gasmessapparat durch ein Dreischinkelrohr gleichzeitig mit einem verstellbaren »Druckrohr« und mit einem dritten Rohr, dem »Reductionsrohr«, in welchem letzteren ein solches Volum Luft abgesperrt ist, dass dasselbe bei Compression auf den Theilstrich 100 genau 100 (oder 50 etc.) ccm trockener Luft von 0° und 760 mm Druck entspricht. Als Sperrflüssigkeit muss man Quecksilber anwenden. Nach Beendigung der eigentlichen analytischen Operation im Gasmessrohr wird das Reductionsrohr und das Druckrohr so eingestellt, dass das Quecksilber im Reductionsrohr auf 100 steht, dabei aber das Niveau mit demjenigen im Gasmessrohr in eine Wagrechte fällt. Wir haben nun in beiden Röhren die Gase unter genau gleichen Druck gebracht, und zwar ist dieser Druck ein solcher, dass das Volum dem der trockenen Gase bei 0° und 760 mm entspricht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 29.

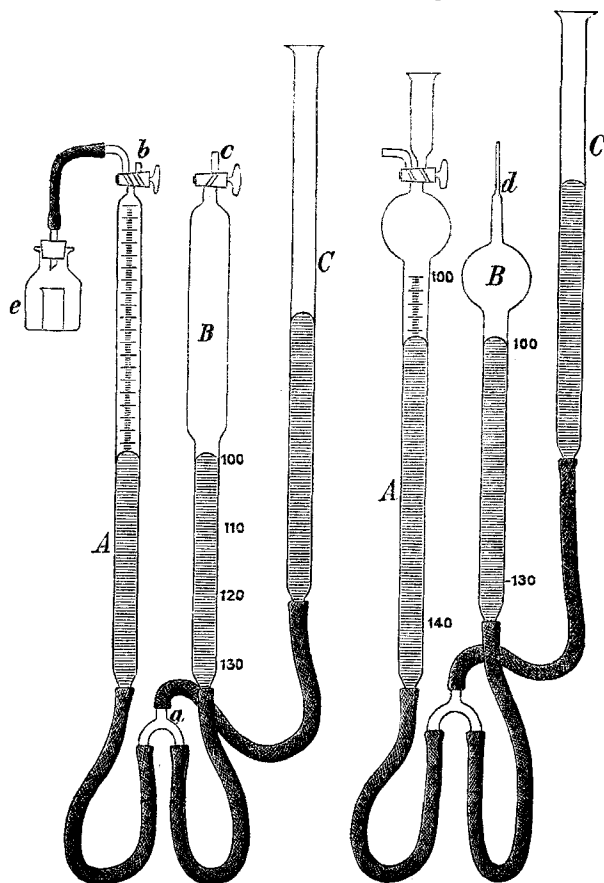
<sup>2)</sup> Chem. Ind. 1885, 163.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 2533.

Diese Methode wird durch Erklärung der Figuren 1—3 deutlicher werden, welche einige besondere Fälle vorstellen, die aber noch erheblich vermehrt werden können. Das Gasmessrohr ist überall durch *A*, das Reduktionsrohr durch *B* und das Druckrohr durch *C* bezeichnet. In Fig. 1 zeigt *A* ein gewöhnliches »Nitrometer« mit Anhänggefäßchen, statt dessen wir uns aber auch die Absorptionsapparate nach Doyère-

Fig. 1.

Fig. 2.



Hempel, oder beliebige andere gasanalytische Hilfsapparate angebracht denken können. Auch kann man selbstverständlich das Nitrometer zur Entwicklung von Gasen im Rohre selbst benutzen, oder kann andere Gase mittelst einer Gaspipette und dergl. in dasselbe nur zur Messung überführen. *B* ist der früher von Winkler und mir beschriebene Gasvolum-Reductionsapparat, dem man entweder eine cylindrische, oder, wie in Fig. 2, eine kugelförmige Erweiterung giebt;

unterhalb derselben findet sich der Theilstrich für 100 ccm, und ist die Theilung noch bis 130 ccm fortgesetzt.

Das Dreischenkelrohr *a* von Glas (oder Eisen) verbindet *A*, *B* und *C* mittelst sehr dickwandiger Kautschukschläuche. Der von mir benutzte Schlauch hat  $4\frac{1}{2}$  mm Wanddicke und  $4\frac{1}{2}$  mm Lichtweite, also  $13\frac{1}{2}$  mm äusseren Durchmesser; man kann ihn leicht auf Röhren von über 10 mm Durchmesser aufziehen, auf denen er dann ohne Drahtschleifen hält, und dem Drucke des Quecksilbers vollständigen Widerstand bietet. Dieser Schlauch ist den mit Lampendochten (nach Hempel) oder mit Kupferdrähten überzogenen weit vorzuziehen.

Alle drei Rohre sind an einem soliden Stativ mittelst Klammern befestigt. Die Klammer von *A* kann für gewöhnliche Zwecke eine Schraubklammer sein; nur für das eigentliche, zum Schütteln bestimmte Nitrometer nimmt man besser auch hier eine starke Federklammer; jedoch wird die nitrometrische Operation besser an einem besonderen (ungetheilten) Apparat vorgenommen und das Gas nur zur Messung nach *A* übergeführt. *B* und *C* werden am besten von Federklammern gehalten, so dass man sie mit einiger Reibung auf- und abschieben kann, ohne dass sie von selbst hinuntergleiten.

In Fig. 2 sehen wir in *A* ein »Kugelnitrometer«, wie man es in solchen Fällen verwendet, wo grössere Gasvolumen zu messen sind. Das »Reductionsrohr« *B* zeigt hier, statt des Hahnes *c*, eine zum Zerschmelzen bestimmte Capillare *d*.

Ich gebe natürlich diese beliebig zu variirenden Zusammenstellungen nur als Beispiele, wie man den Apparat, welchen ich im Ganzen der Kürze wegen als Gasvolumeter bezeichnen will, einrichten kann. Jeder, welcher ein Nitrometer und ein Winkler'sches oder Lunge'sches Gasreductions-Instrument besitzt, kann sich, wie man sofort ersieht, aus diesen für Zwecke der Gasanalyse oder gasvolumetrischer Methoden ein »Gasvolumeter« zusammensetzen, welches ja nur eine Combination beider eben erwähneter Apparate ist. Die Rohre *A* und *B* sollen übrigens möglichst gleiche Weite haben.

Zur ersten (einmaligen) Einstellung des Reductionsrohrs *B* werden die Hähne *b* und *c*, bezw. die Capillare *d*, geöffnet und wird Quecksilber in *C* eingegossen, selbstverständlich unter Vermeidung von Luftblasen. Zugleich führt man ein Tröpfchen Wasser ein, jedoch nicht so viel, dass die Quecksilberkuppe davon bedeckt würde, was die Ablesung sehr erschwert; die eingeschlossene Luft wird auch so mit Feuchtigkeit gesättigt sein. Nun beobachtet man (also ein für allemal) das Thermometer und Barometer, zieht von dem Stande des letzteren die der Ausdehnung des Quecksilbers (1–3 mm) und die der Tension des Wasserdampfes bei der Beobachtungstemperatur entsprechende Höhe ab und berechnet nun, auf welches Volum 100 ccm eines Gases bei diesen Temperatur- und Druckbedingungen ausgedehnt

werden würden. (In dem seltener vorkommenden Falle, wo Gase im trockenen Zustande, z. B. Stickoxyd nach Crum's Methode über Schwefelsäure, gemessen werden müssen, bringt man in das Reductionsrohr *B* nicht Wasser, sondern ein Tröpfchen concentrirte Schwefelsäure ein, und unterlässt dann die Subtraction der Wasserdampf-Tension vom Barometerstande.) Nun hebt oder senkt man das Druckrohr *C*, bis die Quecksilberkuppe in *B* auf der Zahl steht, welche die Ausdehnung von 100 cem trockener Luft von 0° und 760 mm auf die Tagesbedingungen von Temperatur und Luftdruck, bzw. Wasserdampf-Spannung anzeigt und schliesst den Hahn *c*, oder schmilzt die Capillare *d* zu. Man hat nun ein für allemal eine bestimmte Menge Luft eingesperrt, welche, wenn die Temperatur = 0° und der Luftdruck 760 mm wäre, im trockenen Zustande das Volum = 100 cem annehmen muss. Damit sich dieser Zustand dauernd erhält, ist es allerdings bei Fig. 1 und 3 nöthig, dass der Hahn *c* vollkommen schliesst. Wenn derselbe eingefettet ist, und man die obere Ausgangsröhre mit Quecksilber und dann mit einer Gummikappe oder sonst verschliesst, so wird dies meist schon genügen; noch besser wird man einen der neueren, speciell für solche Fälle berechneten Hähne (von Greiner & Friedrichs, oder Geissler & Miescher u. s. w.) anwenden. Es scheint auf den ersten Blick, als ob die Capillare *d* in Fig. 2 doch grössere Sicherheit gewähre; aber ich ziehe doch einen Hahn vor, da es immerhin vorkommen kann, dass durch ein Versehen etwas Gas nach *B* hineingelangt, oder sonst etwas vorfällt, was den Zustand ändert, und da man bei Vorhandensein eines Hahnes jederzeit den Fehler wieder corrigiren kann, was bei der Capillare nur wenige Male durch Abbrechen und Wiederschmelzen angeht. Es ist kaum nöthig zu sagen, dass man sich jederzeit überzeugen kann, ob noch alles in Ordnung ist, indem man eine Thermometer- und Barometerbeobachtung macht und beobachtet, ob das Niveau des Quecksilbers in *B* bei Gleichstellung mit demjenigen in *C* auf der berechneten Zahl steht. Das ist aber nur hin und wieder nöthig; principiell dient jene einmalige Berechnung und Einstellung für unzählige wirkliche Analysen.

Zur Ausführung einer Analyse wird jedesmal die betreffende Operation in ganz gewöhnlicher Art mit dem Gasmessrohr *A* und dem Druckrohr *C* vorgenommen, ohne dass man sich um das Reductionsrohr *B* kümmert; nur darf in diesem das Quecksilber nie bis unter das Schenkelrohr *a* sinken, was nur bei einem groben Versehen vorkommen kann. Nach beendiger Entwicklung des Gases und, wo es sich erwärmt hat, Abkühlung desselben auf Zimmertemperatur, stellt man die Röhren *B* und *C* so, dass das Quecksilber in *B* auf den Theilstrich 100 kommt. Am besten stellt man *B* gleich so, dass die Zahl 100 etwas höher als das Quecksilberniveau in *A* kommt, und hebt *C*,

bis das Quecksilber in *B* den Strich 100 berührt. Nun zieht man am besten gleichzeitig die Röhren *B* und *C* in ihren Federklammern herunter, bis die Niveaus in *A* und *B* vollkommen gleich stehen. Diese Beobachtung wird sehr erleichtert, wenn beide Röhren sich dicht neben einander befinden, und man auf einen Fensterrahmen, eine Mauerschicht u. dergl. mehr als Horizontallinien visiren kann. Selbstredend kann man auch feinere Vorrichtungen zur Beobachtung der Niveaus anbringen. Meist braucht es noch eine kleine Verschiebung, um der Forderung zu genügen, dass die Niveaus in *A* und *B* völlig gleich sind, und dabei *B* auf 100 steht; aber dies ist bei der beschriebenen Art des Vorgehens äusserst leicht und in wenigen Secunden auszuführen. Durch diese mechanische Einstellung hat man nun selbstverständlich in beiden Röhren, *A* und *B*, das eingeschlossene Gas in genau gleicher Weise comprimirt, hat also in *A* genau wie in *B* das Gas auf das Volum gebracht, welches es im trockenen Zustande bei 0° und 760 mm einnehmen würde, und erfährt dieses Volum durch blosse Ablesung in *A*, ohne irgend welche Rechnung, und ohne Beobachtung von Thermometer und Barometer.

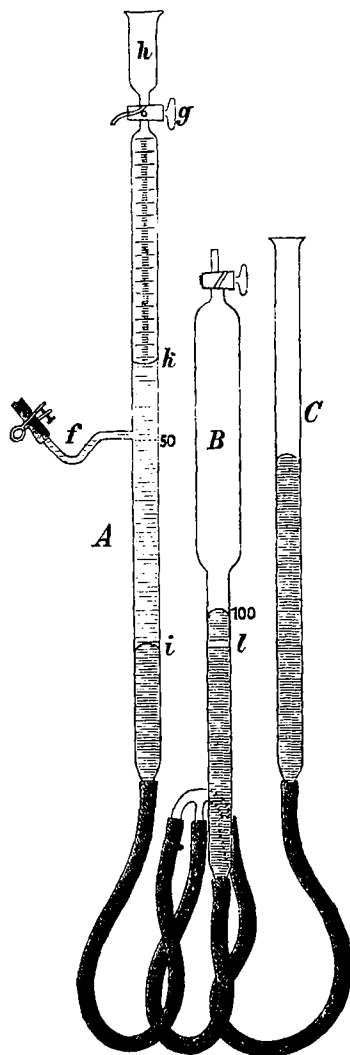
Hierbei ist allerdings angenommen, dass die Temperatur der Röhren *A* und *B* die gleiche sei; aber dies wird doch unter gewöhnlichen Umständen, bei Vermeidung grober Fehler (wie etwa einseitiger Bestrahlung durch eine Gasflamme u. dergl.) genau genug zutreffen. Für ganz genaue Beobachtungen könnte man die Röhren *A* und *B* mit Wassermänteln umgeben, was aber für alle gewöhnlicheren Fälle durchaus entbehrt werden kann.

Es ist noch der besondere Fall zu betrachten, wo man, wie bei Bestimmungen von Kohlensäure, Ammoniakstickstoff, activem Sauerstoff des Braunsteins, Chlorkalks u. s. f. ein Gas in einem besonderen Fläschchen *e* (Fig. 1) entwickelt, welches Luft nach *A* hinüberdrängt. In diesem Falle stellt man zuerst die Niveaus in *A* und *C* auf die gleiche Ebene ein und hat ja jetzt in *A* ein Volum, welches dem in *e* entwickelten Gase bei der Tagestemperatur und dem Tagesdruck entspricht. Nun schliesst man den Hahn *b* und comprimirt, wie vorhin beschrieben, um die Reductionsrechnung durch die mechanische Einstellung von *B* und *C* zu ersetzen.

Fig. 3 stellt einen anderen besonderen Fall vor, welcher für wissenschaftliche Chemiker wohl grösseres Interesse besitzen dürfte, nämlich die Anwendung meines »Gasvolumeters« zur Stickstoffbestimmung bei organischen Elementaranalysen. Hier wird das Rohr *A* länger als sonst gemacht und in seiner Mitte mit dem gewöhnlichen Ansatz *f* zum Einleiten von Kohlensäure und Stickstoff versehen. Der Hahn *g* ist am besten so gestaltet, wie bei meinen früheren Nitrometern, also so, dass man *A* mit dem Becher *h*,

oder mittelst der axialen Bohrung des Hahnschlüssels, entweder *A* oder *h* mit der äusseren Luft verbinden kann. *A* enthält vom Hahne bis gerade unter dem Ansatz *f* 50 ccm, und ist soweit in ccm (oder, wie wir sehen werden, auch anders) eingetheilt, von da bis zum unteren Ende ist noch ein wenig mehr als 50 ccm Raum. Zum Beginn der Operation hebt man *C*, bis das Quecksilber in *A* bis an den Hahn *g* kommt, giesst Kalilauge in den Becher *h* und saugt von dieser durch Senken von *C* so viel ein, dass sie ungefähr auf dem Theilstrich 50 steht. Nun schliesst man den Hahn *g* und führt die Verbrennung ganz wie gewöhnlich aus, wobei, wie immer, die zuerst durch die Kohlensäure verdrängte Luft durch augenblickliches Oeffnen von *g* entfernt wird. Selbstredend muss man während der Verbrennung durch allmähliches Senken von *C* Sorge tragen, dass kein Ueberdruck entsteht. Zuletzt schliesst man *f* ab und comprimirt die Gase in *A* und *B* durch Heben von *C* auf den Normalzustand wie früher. Hier muss jedoch etwas anderes beobachtet werden. Erstens muss man zur Befeuchtung in *B* nicht Wasser, sondern ein Tröpfchen der in *A* angewendeten Kalilauge nehmen. Zweitens, was viel wichtiger ist, muss man auf die Laugenschicht in *A* Rücksicht nehmen. Man darf natürlich das Quecksilberniveau in *B* weder auf das Quecksilberniveau *i* noch auf das Laugenniveau *k* in *A* einstellen, sondern nur so, dass in *B* das Quecksilber um gerade soviel höher als *i* steht, also hinreicht, um die Höhe der Laugensäule *ik* zu compensiren. In der Praxis macht sich dies äusserst leicht, wenn man zur Beschickung des Apparates jedesmal dieselbe Menge Lauge, also, wie oben angezeigt, 50 ccm. und dieselbe Concentration verwendet. Am bequemsten macht man

Fig. 3.





die Lauge = 1.36 spec. Gew., also  $\frac{1}{10}$  von dem des Quecksilbers, misst die Länge des eingetheilten Raumes *A* zwischen 0 und 50 ccm, und macht in *B* für ein Zehntel dieser Länge eine Marke, etwa durch Aufkleben eines Papierstreifens, wie bei *l* angedeutet. Bei der letzten Einstellung operirt man dann so, dass das Quecksilber in *B* auf 100, dasjenige in *A* aber auf derselben Horizontale, wie die Marke *l* steht, was natürlich ebenso leicht und schnell angeht, als wenn man das Niveau *i* auf den Punkt 100 in *B* einzustellen hätte. In der Praxis zeigt sich alles dies von äusserster Einfachheit und verlangt nicht die mindeste Vorübung.

Nach erfolgter Ablesung öffnet man den Hahn *g* in der Art, dass die Lauge durch die Seitenbohrung nach aussen fliesst, saugt durch *h* neue Lauge ein und ist sofort zu einer neuen Verbrennung gerüstet. Bei jedesmaliger Erneuerung der Lauge, welche durch die beschriebene Einrichtung eine so höchst einfache Sache ist, genügen 50 ccm vollständig für Absorption der Kohlensäure. Uebrigens kann man auch bei der Verbrennung den Stickstoff in einem Städel'schen Apparat u. dergl. auffangen und ihn dann mittelst eines oben aufgesetzten Knierohres in ein »Gasvolumeter« gewöhnlicher Construction (Fig. 1) überführen, wo dann keine Compensation für das Laugen-volum nöthig ist.

Man kann nun aber die Rechnung noch weiter vereinfachen, wenn man über der 50 ccm bezeichnenden Marke nicht eine Eintheilung in Cubikcentimeter, sondern statt derselben Theilstriche für je  $\frac{1}{1.254} = 0.798$  ccm (mit Untertheilung in  $\frac{1}{10}$ ) anbringt, von denen jeder direct ein mg Stickstoff anzeigt. Natürlich kann man auch beide Eintheilungen neben einander anbringen. Man kann also mit meinem Apparate unmittelbar nach Beendigung einer Verbrennung und Abkühlung des Gases ohne alle und jede Rechnung den entwickelten Stickstoff in Milligramm und Zehntel derselben ablesen, ohne sich um Thermometer und Barometer zu kümmern.

Selbstverständlich kann man auch für andere Zwecke, bei denen immer eine und dieselbe analytische Operation mit einem bestimmten Apparate ausgeführt werden soll, die Gasmessröhren statt einer Eintheilung in ccm mit einer solchen versehen, welche gleich Gewichtstheile oder bei Anwendung bestimmter Mengen von Substanz gleich Procente anzeigt.

So kann man also für die Bestimmung von Kohlensäure in Knochenkohle oder Kalkstein u. s. w., für diejenige des Ammoniaks mit Bromnatron, für diejenige des Chlors nach meiner Wasserstoff-superoxydmethode und beliebige andere Fälle dem Praktiker noch mehr Rechnungen und Zeit ersparen. Ich behalte es mir vor, das

in meinem »Gasvolumeter« enthaltene Princip in dieser und anderen Richtungen weiter auszubilden, sowie auch Verbesserungen der hier nur schematisch dargestellten Instrumente in Einzelheiten anzubringen, bin aber für jede Anregung von Fachgenossen dabei dankbar. Es sei ausdrücklich bemerkt, dass meine Apparate nicht »zum Patent angemeldet« sind; vielmehr kann Jeder dieselben aus den schon jetzt überall käuflichen und in den Händen vieler Fachgenossen befindlichen Nitrometern und Gasreductionsinstrumenten selbst zusammensetzen. Uebrigens hat sich Hr. C. Desaga in Heidelberg bereit erklärt, beliebige Zusammenstellungen von »Gasvolumetern«, wie auch die in Fig. 3 gezeigten Stickstoffapparate zu liefern.

Zürich, den 11. Februar 1890.

#### 65. H. Kiliani und G. Düll: Ueber die Darstellung von Lävulosecarbonsäure.

(Eingegangen am 17. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um das bisher nicht untersuchte Verhalten der Lävulosecarbonsäure zu Oxydationsmitteln studiren zu können, mussten wir diese Säure in grösserer Menge darstellen, deren Gewinnung aber nach dem früher angegebenen Verfahren<sup>1)</sup> ziemlich mühsam, umständlich und kostspielig erschien. Wir waren deshalb bestrebt, vor Allem die Darstellung der Lävulosecarbonsäure entsprechend zu verbessern, worüber in Folgendem Bericht erstattet werden soll.

Zunächst versuchten wir zur Isolirung der Säure ihr Phenylhydrazid zu benutzen nach der Methode von E. Fischer und Passmore<sup>2)</sup>. Aber selbst bei Anwendung von ganz reiner Lävulosecarbonsäure erhält man aus deren zehnprocentiger wässriger Lösung, welche mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt worden war, weder bei einstündigem Erhitzen in kochendem Wasserbade, noch beim Erkalten und Stehenlassen eine Ausscheidung; erst nachdem man zum Syrup verdampft hatte, bildete sich im Laufe von einigen Tagen ein dicker Krystallbrei. Die auf Thon getrocknete und aus heissem Alkohol umkrystallisirte Substanz schmilzt bei 162° und zersetzt sich bei 188°; nach der Analyse besteht sie thatsächlich aus dem gesuchten Phenylhydrazid, welches aber merkwürdiger Weise die charakteristische

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3070; XIX, 221, 1914.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 2728.