

auch zur raschen Bestimmung der Kohlensäure schon seit langer Zeit verwendet wird. (Vgl. Boekmann: Chem.-tech. Untersuchungsmethoden.) Die Bestimmung beruht auf dem Prinzip, dass man mittels Wasserstoffsuperoxyd aus dem Chlorkalk Sauerstoff entwickelt und denselben in eine mit Wasser gefüllte Flasche leitet, aus welcher ein dem Sauerstoff äquivalentes Wasservolumen verdrängt wird.

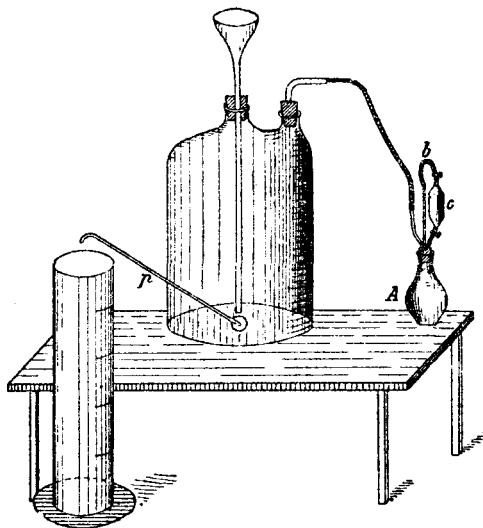


Fig. 219.

In das Entwicklungsgefäß *A* bringt man die auf der Handwage abgewogene und mit Wasser fein verriebene Menge Chlorkalk, in das Rohr *C* gewöhnliche Wasserstoffsuperoxydlösung. Die Ausflussröhre *p*, welche am besten in eine Spitze verläuft, damit sich in derselben nicht so leicht Luftblasen bilden, wird vor Beginn des Versuches so tief herabgelassen, dass aus ihr einige Tropfen Wasser ausfließen. Dieselbe muss vor und nach dem Versuche ganz mit Wasser gefüllt sein. Hiernach stellt man unter die Ausflussröhre einen Messzylinder und öffnet den Hahn an *C*. Es gelangt dann das Wasserstoffsuperoxyd auf den Chlorkalk und der sich entwickelnde Sauerstoff drängt ein ihm gleiches Volumen Wasser aus dem Ausflussrohr *p* in das Messgefäß. Man wartet hierauf bei jedem Versuche eine bestimmte Zeit und liest dann die Wassermenge in dem Messzylinder ab. Die Berechnung geschieht auf Grundlage meiner S. 80 d. Z. veröffentlichten Tabelle.

Hat man z. B. bei einer Temperatur von 10° und einem reducierten Barometerstand 720° bei Anwendung von 2 g Chlorkalk 140 cc abgemessen, so erhalten wir durch eine einfache Multiplication den Procentgehalt des $\text{Ca} \leftarrow \frac{\text{OCl}}{\text{Cl}}$ also

$$(2,858 \times 140) : (400,120)$$

2 g lieferten demnach 0,4 g
100 g 20 Proc.

Um die Brauchbarkeit des Verfahrens zu zeigen, gebe ich hier einige Resultate an, welche ich bei meinen Versuchen erhielt.

1. Angewandt 2 g, Temperatur 15° , Barometerstand red. 720.

$$1 \text{ cc} = 2,794$$

140 cc wurden abgemessen, also 19,55 Proc.

2. Angewandt 2 g, Temperatur 14° , Barometerstand red. 720.

$$1 \text{ cc} = 2,807$$

140 cc wurden abgemessen, also 19,65 Proc.

3. Angewandt 2 g, Temperatur 12° , Barometerstand red. 718.

$$1 \text{ cc} = 2,824$$

139 wurden abgemessen, also 19,63 Proc.

4. Angewandt 2 g, Temperatur 12° , Barometerstand red. 718.

$$1 \text{ cc} = 2,824$$

137 wurden verbraucht, also 19,34 Proc.

Mittel der Versuche = 19,54 Proc.

Die jodometrische Titerstellung dieser Lösung ergab 19,59 und 19,55, Mittel 19,57 Proc.

Diese Resultate zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens, und es empfiehlt sich die Anwendung des Apparates hauptsächlich bei raschen Bestimmungen des Chlorkalkes in den Bleichereien, den Apotheken u. dgl., da der Apparat aus überall käuflichen Gegenständen leicht zusammensetzbare ist und bis auf 0,5 Proc. genaue Resultate liefert.

Bei Anwendung des Apparates zur Kohlensäurebestimmung ist ein Bedecken des Wassers in der grossen Flasche mit Steinöl nothwendig, damit dasselbe keine lösende Wirkung auf das Gas ausüben kann; bei oben erwähnten Bestimmungen ist dasselbe vollkommen unnötig, da die Löslichkeit des Sauerstoffes in Wasser unmerklich klein ist und infolge dessen nicht in Betracht gezogen werden braucht. Überhaupt erweist sich der Apparat zur Chlorkalkbestimmung weit tauglicher als zur Kohlensäurebestimmung in Potasche und Kalksteinen u. s. w., weil der sich entwickelnde Sauerstoff weder von der Zersetzungslösigkeit noch von dem Sperrwasser in irgend erheblicher Menge gelöst wird.

Über die Anwendbarkeit des Lunge'schen Gasvolumeters zur Tensionsbestimmung.

Von

Herm. Rey.

Die bis jetzt gebräuchlichen Methoden für Tensionsbestimmungen beruhen alle darauf, dass die Probe in ein Barometerrohr gebracht wird, in dem der Druck ihrer

Dämpfe bei gegebener Temperatur mehr oder weniger direct abgelesen wird; oder man misst die Höhe einer Quecksilbersäule, welcher die betreffenden Dämpfe das Gleichgewicht halten. Diese und alle ähnlichen Methoden finden sich sehr eingehend besprochen in dem Buche von A. Kahlbaum: „Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen“. Abweichend von diesen Methoden verfährt G. Tammann¹), welcher die Wassermenge wiegt, welche ein gemessenes Gasvolumen bei bekannter Temperatur aus der auf ihre Dampfspannung zu prüfenden Salzlösung u. dgl. aufgenommen hat. Die von Tammann angeführten Versuche beweisen aber nur die grosse Schwierigkeit eines derartigen Verfahrens; genauer als die oben angeführten wird es wohl kaum sein.

Prüfen wir diese ersteren Verfahren auf den Grad ihrer Genauigkeit, so finden wir, dass dieselbe abhängig ist von der Genauigkeit einer Längenmessung. Auf so viele Decimalstellen wir einen Bruchtheil eines Millimeters messen können, auf so viele Decimalstellen können wir auch die Tension irgend eines Körpers bestimmen. Anders gestaltet sich dieses Verhältniss, wenn wir die Längenmessung bez. Druckmessung durch eine Volummessung ersetzen; dabei haben wir es in der Hand, die Genauigkeit beliebig zu vergrössern, da wir Bruchtheile eines Cubikcentimeters um so sicherer bestimmen können, je enger das getheilte Rohr ist, in welchem die Messung vorgenommen wird.

Die Druckmessung, bez. Längenmessung durch Volummessungen zu ersetzen, ist daher der Grundgedanke der zu beschreibenden Tensionsbestimmungsmethode.

Die Frage der Tensionsbestimmung trat an mich heran, als ich zum ersten Male das Lunge'sche Gasvolumeter zur Stickstoffbestimmung bei der Elementaranalyse anwenden wollte. Zur Berechnung der in das Reductionsrohr (S. 139 d. Z.) einzuschliessenden Luftmenge sollte ich die Tension von Kalii- oder Natronlauge von 1,359 spec. G. kennen. In der mir zugänglichen Literatur konnte ich über die Tension so hoch concentrirter Laugen nichts finden ausser einer Arbeit von A. Wüllner aus dem Jahre 1860²). Wüllner stellte eine Formel auf, mit Hilfe deren sich die Tension einer beliebig concentrirten Lauge berechnen lässt (s. w. u.). Da aber Wüllner's Bestimmungen sich nur auf verdünntere Laugen erstrecken, war es immerhin eine Frage, ob diese Formel auch für höher concentrirte Laugen noch gelte.

Eine einfache Überlegung zeigte mir nun, dass das Gasvolumeter selbst sich zu Tensionsbestimmungen eignen könnte. Denken wir uns ein bekanntes Volumen Gas bei bekanntem äusseren Druck, gesättigt mit den Dämpfen der auf ihre Tension zu prüfenden Flüssigkeit. Ändern wir nun diesen äusseren Druck unter Beibehaltung derselben Temperatur, so können wir aus der stattgefundenen Volumänderung die Tension berechnen. Bezeichnen wir das Volumen mit V_1 und V_2 , den Druck mit P_1 und P_2 , die zu bestimmende Tension mit x , so haben wir

$$(P_1 - x) V_1 = (P_2 - x) V_2. \quad I.$$

Somit

$$x = \frac{V_1 P_1 - V_2 P_2}{V_1 - V_2}. \quad II.$$

In dem „Messrohr“ des Volumeters befindet sich eine beliebige Menge Luft, gesättigt mit den Dämpfen der zu untersuchenden Lauge, im „Reduction-rohr“ haben wir absolut trockene Luft, deren Volumen bei 0° und 760 mm 100 cc betragen würde. Durch Verschiebung einer der beiden Röhren stellen wir die Quecksilberniveaus auf gleiche Höhe und lesen deren Stand ab, nun wird das „Druckrohr“ beliebig verschoben und der Stand des Quecksilbers in den beiden anderen Röhren nach erneuter Gleichstellung wiederum abgelesen, womit wir alle Angaben zur Berechnung der Tension besitzen. V_1 und V_2 obiger Formel haben wir im „Messrohr“ abgelesen, P_1 und P_2 ergeben sich aus den entsprechenden Ablesungen im „Reductionsrohr“. Nehmen die eingeschlossenen 100 cc Luft von 0° und 760 mm bei der Temperatur t das Volumen a ein, so ist der zugehörige Druck

$$P = \frac{100 \cdot 760 \cdot (1 + \alpha t)}{a}. \quad III.$$

Wir haben also auch hier die Druckmessung, bez. Längenmessung durch eine Volummessung ersetzt.

Bezeichnen wir die Ablesungen im „Reductionsrohr“ mit R_1 und R_2 , diejenigen im „Messrohr“ mit M_1 und M_2 und setzen wir diese Bezeichnungen nebst dem Werth für P aus Formel III in Formel II ein, so erhalten wir

$$x = \frac{M_1 R_2 - M_2 R_1}{R_1 R_2 (M_1 - M_2)} \cdot 760 \cdot 100 (1 + \alpha t). \quad IV.$$

Da die Einstellungen bei zweckmässiger Anordnung des Instrumentes sehr rasch gemacht sind, können wir ohne grossen Zeitverlust bei ein und derselben Temperatur mehrere Bestimmungen ausführen, indem wir einfach das Druckrohr beliebig verschieben und die Volumen im Reductions- und Messrohr nach Einstellung auf gleiche Höhe ablesen.

¹⁾ Ann. Phys. Chem. N. F. 33. 322.

²⁾ Ann. Phys. Chem. 4. XX. 564.

Haben wir dergestalt die Tension bei irgend einer Temperatur bestimmt, so brauchen wir für die Bestimmung bei anderen Temperaturen nur eine einmalige Ablesung. Es sei a die gefundene Tension bei t_1° , die entsprechenden Ablesungen R_1 und M_1 , bei t_2° R_2 und M_2 , es ist dann die Tension x bei t_2° :

$$x = \frac{760 \cdot 100 (1 + \alpha t_2)}{R_2}$$

$$\left(\frac{760 \cdot 100 (1 + \alpha t_1)}{R_1} - a \right) M_1 (1 + \alpha t_2) \quad V.$$

$$M_2 (1 + \alpha t_2)$$

Natürlich kann man bei allen Temperaturen die Tension auch nach dem ersten Verfahren bestimmen, wodurch man zugleich eine Controle für die Richtigkeit der Bestimmungen bekommt.

Bevor ich zur Beschreibung der angestellten Versuche übergehe, muss ich zum Voraus bemerken, dass ein gewöhnliches Gasvolumeter, wie mir eines zur Verfügung stand, keine Ablesungsgenauigkeit zulässt, die für den vorliegenden Zweck genügend wäre. Die Länge eines Cubikcentimeters im Messrohr beträgt höchstens 1 cm und da das mir für die Ablesungen zur Verfügung stehende Kathetometer ohne Nonius war, war es mir unmöglich, mehr als $\frac{1}{100}$ cc abzulesen, so dass die Ablesungsfehler im allergünstigsten Fall 0,005 cc betragen, welche Fehler schon etwa 0,7 mm in der aus den Ablesungen berechneten Tension ausmachen. Man müsste also für practische Bestimmungen das Messrohr bedeutend verengern. Die Differenzen meiner Bestimmungen sind daher viel zu gross, als dass man ihnen practischen Werth zuschreiben könnte, und ich führe deshalb nur einige Beispiele als Illustration der Methode an, der man mit einem speciell dafür construirten Instrumente einen beliebigen Grad von Genauigkeit geben kann.

Unter besagten Umständen hätte es natürlich keinen Zweck gehabt, sehr viel Sorgfalt auf die Temperaturmessung zu verwenden; um aber vor den allergröbsten Fehlern sicher zu sein, wandte ich folgende Form des Gasvolumeters an, welche von Professor Lunge auch für den gewöhnlichen Zweck des Volumeters verwendet wird, wenn es sich um vollkommene Sicherstellung einer unbedingt gleichen Temperatur beider Gasröhren handelt.

Reductions- und Messrohr R und M (Fig. 220) befinden sich in einem Wassermantel W , der folgendermaßen hergestellt wird. An einem gewöhnlichen Glascylinder von genügendem inneren Durchmesser wird der Glasboden abgesprengt und ein Boden aus Messingblech angekittet, welcher

2 Stutzen s trägt, durch welche sich die Röhren R und M leicht verschieben lassen, ohne dass sie jedoch zu viel Spielraum haben, so dass sie bei genügender Länge der Stutzen (6 cm) von diesen immer in senkrechter Lage erhalten werden. Zur Dichtung und zugleich zur Befestigung der Röhren dienen zwei Schlauchstücke, welche sich an Stutzen und Röhren genau anlegen. Bei passender Wahl der Schläuche wird es sehr leicht erreicht, dass kein Wasser austritt und sich die Verschiebung doch leicht bewerkstelligen lässt. Klammern sind bei dieser Anordnung für die Röhren R und M unnötig, sie werden von den Schläuchen vollständig sicher gehalten.

Um den Wassermantel am Stativ sicher zu befestigen, wurden 2 Ringe r angebracht, von denen der untere den ganzen Apparat trägt, während der obere, der einen etwas grösseren Durchmesser hat, so dass der Rand des Cylinders W auf ihm ruhen kann, ihn vor dem Umkippen bewahren soll.

Um die beiden Niveaus genau in die gleiche Höhe zu stellen, kann man sich des in Fig. 221 gezeichneten Ableselineales bedienen.

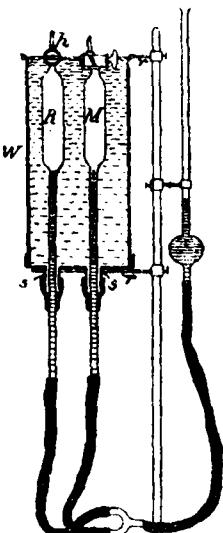


Fig. 220.

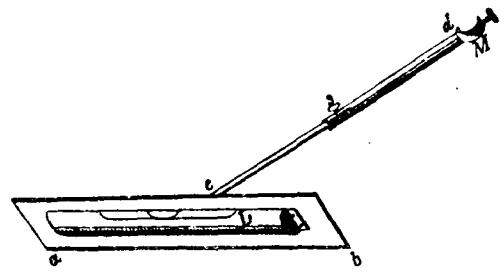


Fig. 221.

Dasselbe besitzt eine Libelle L , mit welcher die Kante ab in Übereinstimmung gebracht ist. Damit man das Instrument jederzeit horizontal stellen kann, ist es um die Axe cd drehbar und wird mit Hilfe der Stellschraube s in der horizontalen Lage festgehalten. Mittels der Muffe M wird das Instrument an einem Stativ befestigt. Im vorliegenden Falle wurde indessen die Horizontalstellung mit dem Kathetometer besorgt.

Zunächst wurde die Tension von Wasserdampf bestimmt, um die erhaltenen Resultate mit schon sicher bekannten Zahlen vergleichen zu können.

Das Reductionsrohr wurde mit der berechneten Menge trockener Luft gefüllt, indem man es zuerst mit Quecksilber füllte, worauf bei tiefstehendem Niveaurohr der Hahn h geöffnet wurde. Die so eingesaugte Luft durchzog mehrere Röhren mit Chlorcalcium, Bimstein in Schwefelsäure getränkten, und zuletzt ein Rohr mit Phosphorpentoxyd. Die Luft zur Füllung des Rohres M wurde durch Wasser geleitet und ausserdem ein Tröpfchen Wasser in die Röhre hereingebracht.

Es wurden bei 18° folgende Ablesungen gemacht:

I	II	III
R. M.	R. M.	R. M.
107,12	105,84	101,86
100,54	104,21	102,91

Nach obigen Formeln die Tension ausgerechnet, ergibt I u. II 15,4 mm, I u. III 14,5 mm, II u. III 16,5 mm, im Mittel 15,47 mm gegenüber der wirklichen Tension von 15,33. Bei anderen Temperaturen waren die Differenzen noch grösser, sie stiegen bis zu 2 mm. In ähnlicher Weise stimmten die für Kali- und Natronlauge gemachten Beobachtungen mit den nach Wüllner berechneten Werthen überein. Ich ziehe es daher vor, hier nur die berechneten Werthe zu geben, da ich sie unter diesen Umständen für die genaueren halten muss.

Wüllner's Formel für Kalilauge lautet:

$$V = 0,00332 T - 0,00000432 T^2$$

wobei T die Tension des Wasserdampfes bei der betr. Temperatur, V die Erniedrigung bedeutet, hervorgebracht durch einen Theil des Hydrates $K_2O \cdot 5H_2O$, gelöst in 100 Th. Wasser.

Kalilauge von 1,359 spec. G. bei 15° zeigte beim Titriren einen Gehalt von 36,21% KOH oder 59,47 Proc. $K_2O \cdot 5H_2O$. In 100 Th. Wasser sind demnach 146,8 Th. Pentahydrat gelöst, wir müssen also die aus obiger Formel berechneten Werthe mit 146,8 multipliciren.

Für Natronlauge gibt Wüllner die Formel $V = 0,004089 T$, welche die Erniedrigung der Tension des Wasserdampfes T angibt, wenn in 100 Th. Wasser 1 Th. des Hydrates $Na_2O \cdot 4H_2O$ gelöst ist. Natronlauge von 1,359 spec. G. bei 15° zeigte beim Titriren einen Gehalt von 32,56 Proc. Na OH oder 54,54 Proc. Tetrahydrat oder in 100 Th. Wasser sind 119,95 Th. $Na_2O \cdot 4H_2O$ gelöst.

Nach diesen Formeln wurden nebenstehende Zahlen berechnet.

Man kann die Genauigkeit obiger Tensionsbestimmungsmethode nicht nur erhöhen durch Verengen des getheilten Rohres, sondern auch durch Vergrössern des Gesammt-

Temperatur	Tension von Na OH 1,359 spec. G. bei 15°	Tension von KOH 1,359 spec. G. bei 15°	Tension von Wasser
10	4,66	4,74	9,14
11	4,98	5,07	9,77
12	5,31	5,42	10,43
13	5,68	5,79	11,14
14	6,05	6,18	11,88
15	6,46	6,60	12,67
16	6,88	7,04	13,51
17	7,33	7,51	14,39
18	7,82	8,02	15,33
19	8,32	8,54	16,32
20	8,85	9,09	17,86

volumens; je grösser dasselbe ist, um so grösser werden die zur Ablesung kommenden Volumdifferenzen zwischen trockner und mit beliebigen Dämpfen gesättigter Luft. Damit bei engen Röhren dieselben nicht zu lang werden, um noch Ablesung von grösseren Volumdifferenzen zu gestatten, dürfte es sich empfehlen, an dem Theil der Röhre, welcher in den Wassermantel hereinragt, Erweiterungen anzubringen. Natürlich muss dann die Volumänderung, welche man durch Verschieben des Niveaurohres hervorbringt, so sein, dass die Ablesung an einer verengten Stelle stattfinden kann.

Die Einstellung der beiden Niveaus ist ziemlich leicht, da man nur eine Röhre zu verschieben braucht, die ganz genaue Einstellung von freier Hand bietet immerhin erhebliche Schwierigkeiten, es dürfte sich empfehlen, hierzu eine Mikrometerschraube anzuwenden.

Zum Schlusse sei es mir vergönnt, Herrn Prof. Dr. G. Lunge für das rege Interesse, welches er dieser Arbeit entgegenbrachte, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Zürich, Chem.-tech. Laboratorium des eidg. Polyt.

Die manometrische Bestimmung von Gas- und Dampfdichten.

Von

Dr. Friedrich C. G. Müller in Brandenburg.

1. Die nachfolgende Methode zur Bestimmung von Gas- und Dampfdichten wurde von mir in ihren Grundzügen zuerst in der Zeitschrift für physik. und chem. Unterricht 2, 274 und 3, 125 veröffentlicht. Bei der Ausarbeitung des Verfahrens und bei der Construction der zugehörigen Apparate hatte ich zunächst Unterrichtszwecke im Auge, und es gelang mir, nicht allein die Volumengewichte gasförmiger Körper, sondern auch