

Die Entstehung dieses Kesselsteines ist hauptsächlich auf die Benutzung eines thierischen oder pflanzlichen Fettes als Schmiermittel zurückzuführen. Die dabei eingetretenen chemischen Vorgänge habe ich bereits zum Gegenstand einer Mittheilung in dem hessischen Gewerbeblatt<sup>2)</sup> gemacht und sei deshalb auf diese Zeitschrift verwiesen<sup>3).</sup>

Darmstadt, December 1890.

### Gasanalytische Bestimmung des Sauerstoffs mittels Stickoxyd.

Von

Prof. Dr. L. L. de Koninck.

(Unter Mitwirkung des Pharmazeuten Herrn Ennot.)

Als ich vor einigen Monaten Versuche über gasanalytische Bestimmung des Sauerstoffs durch Absorption machte mit Hülfe von Metalllösungen und vornehmlich mit einer alkalischen, weinsauren Eisenoxydulösung (d. Z. 1890, 727), stellte ich gleichzeitig einige Versuche über das ursprünglich von Priestley gegebene Verfahren an, welches von Cl. Winkler unter den verlassenen Verfahren aufgeführt wird.

Die Resultate wurden, was dieselben nach den Arbeiten von Berthelot<sup>1)</sup> und denjenigen von Lunge<sup>2)</sup> sein mussten, d. h. sehr unregelmässig und wenig befriedigend. Meine Arbeiten bestätigten die Resultate derjenigen von Winkler<sup>3)</sup> welcher umgekehrt über die Bestimmung des Stickoxyds mit Luft oder Sauerstoff Versuche angestellt hat worüber er sagt: „Die eintretende Contraction, mit  $\frac{2}{3}$  multiplizirt, hätte dem vorhanden gewesenen Stickoxyd entsprechen müssen, doch war das Ergebniss stets ein abweichendes, wie denn auch die Constanz der erhaltenen Zahlen zu wünschen übrig liess.“

Kürzlich wurde meine Aufmerksamkeit von Neuem auf die Frage gelenkt durch zwei aufeinander folgende Notizen der Herren J. A. Wanklyn und W. J. Cooper<sup>4)</sup>; in

der ersten bezeichnen sie die gasanalytische Bestimmung des Sauerstoffs durch Stickoxyd nicht nur als genau, sondern selbst als eine der am meisten befriedigenden der ganzen Analyse; in der zweiten Notiz werden die Resultate einiger spärlichen Versuche mitgetheilt, auf welche die Brauchbarkeit gestützt ist, und welche hier zusammengestellt sind.

A.

	I	II
Angewendet reiner Sauerstoff	30,0 cc	40,0 cc
Gefunden Sauerstoff	30,6 cc	39,27 cc
Differenz	+ 2,0 Proc.	- 1,8 Proc.

Ich enthalte mich jedes Commentars.

B.

	I	II	III
Angewendet Luft	80,0 cc	50,0 cc	70,0 cc
Gefunden Sauerstoff	16,47 cc	10,27 cc	14,47 cc
Procent Sauerstoff	20,59	20,54	20,67
Differenz Proc.	- 0,38	- 0,38	- 0,25

Hier ist die Differenz, auf 20,92 Proc. als Normal-Gehalt der Luft berechnet, relativ klein.

In Anbetracht dieser Veröffentlichungen und bevor den Schlussfolgerungen der Verfasser zu entgegnen, glaubte ich einige Versuche wieder anstellen zu müssen, umso mehr als ich die bei meinen früheren Untersuchungen erhaltenen Zahlen nicht aufbewahrt hatte.

Die Arbeitsweise, welche ich eingehalten habe, darf wohl annähernd identisch sein mit derjenigen der Herren Wanklyn und Cooper, soviel die äusserste Kürze ihrer Notizen zu beurtheilen erlaubt, und mit Ausnahme vielleicht von dem, was die Bildung von Stickoxyd betrifft. Die Ausführung der Versuche geschah folgendermaassen:

Eine Pipette von Hempel, Wasserstoffpipette altes Modell<sup>5)</sup>, enthält eine Kupferblechspirale, welche durch einen Glasstab mit Wulst gehalten wird und ist mit verdünnter Salpetersäure gefüllt (spec. Gew. 1,1). Wie der Wasserstoff in der sogenannten Wasserstoffpipette, welche mit Zink und Schwefelsäure beschickt ist, bildet sich das Stickoxyd nach Bedarf, obschon sehr langsam, und der Apparat enthält davon immer eine gewisse Menge. Aber selbst mit dieser verdünnten Säure ist das gebildete Stickoxyd nicht vollkommen farblos; ein sehr leichter gelblicher Schein zeigt die Anwesenheit von Spuren von NO<sub>2</sub>; um den Irrthum zu vermeiden, welcher daraus entstehen würde, wurde das Stickoxyd bei allen Versuchen in der Bürette mit Wasser behandelt, bevor zur Messung geschritten wurde.

<sup>2)</sup> Gew. Hessen 1890 S. 4.

<sup>3)</sup> Vgl. die Übersicht der älteren Arbeiten, Dingl. 230 S. 135; d. Red.

<sup>1)</sup> C. r. 77 S. 1448.

<sup>2)</sup> Ber. deutsch. G. 1885 S. 1376.

<sup>3)</sup> Cl. Winkler, Anltg. z. ch. Unters. der Ind. Gase II. 813.

<sup>4)</sup> Chem. N. 62, S. 155 u. 179.

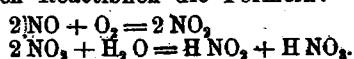
<sup>5)</sup> Neue Methode z. An. der Gase 1880, 68. Fig. 11.

Bei Vornahme eines Versuches zur Bestimmung des Sauerstoffes müssen, naturgemäß, das Stickoxyd und das Gemenge mit dem zu bestimmenden Sauerstoff, zuerst einzeln gemessen und alsdann über Wasser vereinigt werden. Unter den verschiedenen möglichen Arbeitsweisen, habe ich ebenso wohl in Anbetracht der Einfachheit der Ausführung als auch der Genauigkeit der Resultate, der folgenden den Vorzug gegeben: Das zu analysirende Gas wird in eine Bürette von Winkler-Hempel eingeführt; das Stickoxyd ist in einen zweiten gleichen Apparat eingeleitet; wie weiter oben erwähnt, schüttelt man diese Bürette, um jede Spur von NO<sub>2</sub> zur Absorption zu bringen, wobei sich unter anderem auch der Vortheil darbietet, das Wasser mit Stickoxyd zu sättigen. Nach einigen Minuten Ruhe, liest man die Volumen der Gase in den beiden Büretten ab, alsdann, indem man die beiden Büretten durch eine mit Wasser gefüllte Capillarröhre verbindet, lässt man das den Sauerstoff enthaltende Gas, in die das Stickoxyd enthaltende Bürette eintreten und trennt die beiden Apparate.

Man neigt zu verschiedenen Malen die die Gase enthaltende Bürette fast horizontal, alsdann richtet man dieselbe wieder rasch in die Höhe, um die Mischung zu begünstigen und die Absorption zu beschleunigen; endlich liest man mit den gegebenen Vorsichtsmassregeln das Volumen des Restes ab. Diese Ablesung darf erst nach einem Zeitraum von 12 bis 15 Minuten stattfinden, wonach erst die in Folge der Reaction erwärmten Gase die Temperatur des Laboratoriums wieder angenommen haben, bez. das Volumen unverändert bleibt.

Da der Rückstand Stickoxyd enthält, ist der Versuch so zu führen, wie angegeben ist, d. h. die Sauerstoff haltenden Gase in die Stickoxyd enthaltende Bürette einzuführen und nicht umgekehrt; dieses letztere Verfahren würde in der That dahin führen, ein Stickoxyd enthaltendes und ein Sauerstoff enthaltendes Gas in derselben Bürette zu messen, wobei das Wasser sich wechselweise mit dem einen und dem andern dieser Gase sättigen würde, wodurch Fehler veranlasst würden.

Die als berechnet angegebenen Zahlen sind erhalten, indem für die Zusammensetzung der Luft 20,92 Proc. Sauerstoff angenommen wurde und für die stattfindenden Reactionen die Formeln:



Nach diesen Formeln ist die durch die Mischung erfolgte Contraction, gleich dem Dreifachen des Volumens des Sauerstoffs.

Reihenfolge	cc angew. Luft cc zugesetztes Stickoxyd	Summe	Rückstand nach der Reaction	Contraction	Sauerstoff berechnet	Differenz berechnet	Verhältniss zwischen dem Sauerstoff und der Contraction
-------------	---	-------	--------------------------------	-------------	-------------------------	------------------------	--

#### A. Atmosphärische Luft.

1.	50,0	45,1	95,1	62,4	32,7	21,80	+0,88 1:3,13 <sup>6)</sup>
2.	49,6	40,7	90,3	52,2	38,1	25,60	+4,68 1:3,67
3.	49,8	40,6	90,4	54,0	36,4	24,37	+3,45 1:3,49
4.	50,0	37,0	87,0	52,8	34,2	22,80	+1,88 1:3,27
5.	50,0	36,6	86,6	52,6	34,0	22,67	+1,75 1:3,25
6.	50,0	36,6	86,6	52,6	34,0	22,67	+1,75 1:3,25
7.	50,0	34,8	84,8	51,2	38,6	22,40	+1,48 1:3,21
8.	50,0	29,5	79,5	45,8	33,7	22,47	+1,55 1:3,22
9.	50,0	28,8	78,8	45,7	33,1	22,07	+1,16 1:3,16
10.	50,0	24,4	74,4	44,0	30,4	20,27	-0,65 1:2,91
11.	50,0	21,0	71,0	45,6	25,4	16,93	-3,99 1:2,43
12.	50,0	21,0	71,0	45,6	25,4	16,93	-3,99 1:2,43
13.	50,0	20,9	70,9	46,6	24,3	16,20	-4,72 1:2,32

#### B. Gemenge von Luft und Stickstoff, enthaltend 17,6 Proc. N.

14.	49,2	41,4	90,6	58,0	32,6	22,09	+4,49 1:3,76
15.	51,1	42,1	93,2	64,0	29,2	19,04	+1,44 1:3,25 <sup>6)</sup>
16.	50,0	30,2	80,2	55,1	25,1	16,73	-0,87 1:2,85 <sup>6)</sup>

#### C. Reiner Sauerstoff?<sup>7)</sup>

17.	16,5	80,4	96,9	48,6	48,3	97,58	-2,42 1:2,93
-----	------	------	------	------	------	-------	--------------

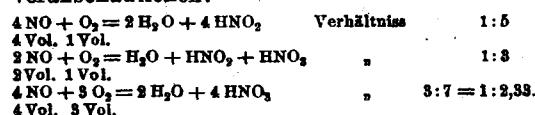
#### D. Anwendung von Stickoxyd, gemengt mit Stickstoff.

18. — Zu dem Rückstande von Versuch No. 1, welcher 62,4 cc betrug und, wie dies leicht zu berechnen ist, 39,4 cc Stickstoff und 22,86 Stickoxyd enthielt, fügte man 20 cc Luft, demnach 15,82 cc Stickstoff und 4,18 cc Sauerstoff. Die Summe betrug somit 82,4 cc. Der nach der Reaction erhaltene Rückstand betrug 68,2 cc, woraus sich 14,2 cc für die Contraction ergaben und das Verhältniss 1:3,40 zwischen dem Volumen des Sauerstoffs und der Contraction.

Vom analytischen Standpunkte aus, bedürfen diese Zahlen keines Commentars; ein Verfahren, welches Resultate ergibt, welche statt 100 zu ergeben zwischen 77,5 und 122,5 schwanken, ist absolut unbrauchbar.

Vom allgemeinem Standpunkt aus gestattet aber der Vergleich der verschiedenen Versuche einige Feststellungen, welche nicht ohne Interesse sind.

Das Verhältniss zwischen dem Volumen des Sauerstoffs und der erlittenen Contraction nach beendeter Reaction mit dem Stickoxyd, kann theoretisch zwischen 1:2,33 und 1:5, schwanken wie dies die folgenden Formeln veranschaulichen:



Die Versuche No. 2 bis 13 zeigen, dass je stärker das Verhältniss des Stickoxyds

<sup>6)</sup> Mischung sehr rasch.

<sup>7)</sup> Dargestellt durch Erhitzen einiger Gramme chlorsauren Kalis in Mischung mit Kupferoxyd und direct in der Bürette aufgefangen.

ist, eine desto grössere Menge von Salpetrigsäure gebildet wird, wenn die Mischung der Gase unter denselben Bedingungen erfolgte. Beim Versuch No. 2 sind die  $\frac{3}{4}$  des Stickoxyds, welche reagirt haben, in Salpetrigsäure übergeführt, wie dies die Formel zeigt:

$$2,67 \text{ NO} + \text{O}_2 + 1,33 \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ HNO}_3 + 0,67 \text{ HNO}_2$$

welche damit correspondirt.

In Versuch No. 13 sehen wir im Gegentheil die vollständige Umwandlung des reagirenden Stickoxyds in Salpetersäure, ob-schon man gerade bei diesem Versuche die nöthige Menge Stickoxyd angewendet hatte, welche, wenn in der Gesamtheit zur Wirkung gelangt,  $\frac{1}{2}$  Salpetrigsäure und  $\frac{1}{2}$  Salpetersäure hätte ergeben müssen. Der Vergleich der Versuche No. 1 und 2 ebenso wie derjenigen No. 14 und 15 zeigt den Einfluss der Geschwindigkeit, mit welcher die Gase gemischt und die Producte durch Wasser absorbirt sind. Schliesslich zeigt No. 18, dass die Verdünnung des Sauerstoffs und des Stickoxyds durch träge Gase, wodurch die Reaction naturgemäss verlangsamt wird, die Bildung von Salpetrigsäure begünstigt.

Laboratorium der analytischen Chemie der Universität Liège — December 1890.

### Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure.

Das Entwickelungsfläschchen A (Fig. 58) zeigt an der Seite eine Ansatzröhre mit der Kautschukblase C.

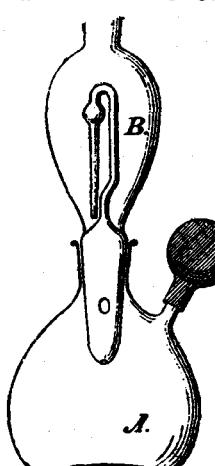


Fig. 58.

Das Säuregefäß wird bis zur kugelförmigen Erweiterung des Heberröhrchens mit Schwefelsäure gefüllt, welche gleichzeitig zum Entwickeln und Trocknen der Kohlensäure dient. Durch einen leichten Druck auf die Kautschukblase entweichen einige Luftbläschen durch die Schwefelsäure; beim Nachlassen des Druckes steigt durch die Heberöhre etwas Säure über. Letztere kann jedoch nicht direct zum Carbonat gelangen, da sie in der sackartigen Verlängerung des oberen Gefäßes zurückgehalten wird, welche ihren Inhalt in kleinen Tropfen abgibt. Durch diese Anordnung wird eine zu heftige Ent-

wicklung der Kohlensäure vermieden. Die entwickelte Kohlensäure strömt dann durch die obere Öffnung der Tropfröhre in die Heberöhre und entweicht, nachdem sie die Säure durchzogen hat.

Ein ähnlicher Apparat mit besonderem Trockengefäß wird später beschrieben werden.

Greiner und Friedrichs, Stützerbach, Thür.

### Emaillierte Wasserbäder mit emaillirten Einsatzringen.

Von

B. Fischer.

Bei der toxikologischen Untersuchung von Leichentheilen werden in fast allen Organtheilen mit einer gewissen Regelmässigkeit quantitativ nicht mehr bestimmmbare Mengen von Kupfer aufgefunden.

Ich habe mir nun die Frage vorgelegt, ob dieselben nicht vielleicht doch im Verlaufe der Untersuchungen in die Massen hineingelangen und dabei in erster Linie an die zum Erwärmen, Abdampfen u. dgl. benutzten Wasserbäder aus Kupfer gedacht. Man kann die äussere Fläche einer Porzellschale noch so sorgfältig abwischen, es ist nicht unmöglich, dass ihr trotzdem noch Spuren von Kupfersalzen anhaften, welche beim Filtriren in die zu untersuchende Flüssigkeit gelangen.

Um diese Fehlerquelle vollständig auszuschliessen, hat auf meine Veranlassung die Firma J. H. Büchler in Breslau, Wasserbäder aus emaillirtem Eisenblech anfertigen lassen, deren Einsatzringe — und das ist der wesentliche Punkt der Neuerung — gleichfalls aus emaillirtem Eisenblech bestehen.

Zwei solcher Wasserbäder habe ich seit 7 Monaten ständig im Gebrauche und bin mit denselben sehr zufrieden. Sie können nicht mehr die Quelle für die Verunreinigung der Proben mit Kupfer sein, seien sehr sauber — den Porzellanringen ähnlich — aus und lassen sich mit Leichtigkeit sauber erhalten.

Hervorragende Fachgenossen, welchen ich je ein Exemplar übersendete, haben sich über diese Wasserbäder günstig geäußert, so dass ich die Aufmerksamkeit weiterer Kreise wohl auf dieselben lenken darf.

Ich darf nicht verfehlten, hinzuzufügen, dass ein schwacher Kupfergehalt der Organtheile sich auch jetzt noch beobachten lässt, und dass ich gegenwärtig beschäftigt bin, die letzte Fehlerquelle, d. i. den Gebrauch messingner Brenner auszuschliessen.

Chem. Untersuchungsamt der Stadt Breslau.