

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1891. Heft 8.

Neuer Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure (insbesondere der gebundenen) auf gasvolumetrischem Wege.

Von

G. Lunge und L. Marchlewski.

Die Aufgabe einer gleichzeitig einfachen, schnellen und dabei doch wirklich genauen Methode zur Bestimmung von Kohlensäure ist wohl bisher kaum als vollkommen gelöst zu betrachten, trotz der Unzahl von Methoden und Apparaten, welche für diesen Zweck schon vorgeschlagen worden sind. Wir können uns hier nicht darauf einlassen, alle diese Methoden einer kritischen Besprechung zu unterziehen, und wollen nur die verschiedenen Klassen derselben anführen, wobei wir in erster Linie auf die an Basen gebundene Kohlensäure Rücksicht nehmen.

Eine Menge von Apparaten sind ersonnen worden, um gebundene Kohlensäure durch den Gewichtsverlust beim Austreiben mittels einer stärkeren Mineralsäure unter Zurückhaltung der Feuchtigkeit zu bestimmen. Hierbei muss man unter allen Umständen erhitzen, um die Kohlensäure auch wirklich zu entfernen, und ist dadurch der doppelten Fehlerquelle ausgesetzt, dass etwas Feuchtigkeit bei den nothwendigerweise stets geringen Dimensionen des Trocknungsapparates entweichen kann, sowie dass die grosse Glasfläche nach dem Erhitzen eine andere Menge von Feuchtigkeit als vorher auf sich condensiren kann. Für genaue Bestimmungen ist deshalb diese Methode nicht zuverlässig genug und bei kleinen Mengen versagt sie ganz. Dabei erfordert sie eine feine analytische Wage von ziemlich grosser Tragkraft, so dass sie auch den Technikern nicht bequem ist, ausser wenn diese sich mit Annäherungsergebnissen begnügen wollen. Wären gerade die Techniker damit zufrieden, so würden die für sie bestimmten gasvolumetrischen Methoden nicht eine so grosse Verbreitung erreicht haben.

Die Austreibung der Kohlensäure unter Aufkangung derselben in einer alkalischen Flüssigkeit und titrimetrische Bestimmung als Calcium- oder Baryumcarbonat kann ganz gute Resultate geben, verlangt aber zu

diesem Zwecke ziemlich grosse Übung und kann durch Absorption von Luftkohlensäure leicht zu Fehlern führen. Für technische Zwecke wird dieses Verfahren wohl wenig angewendet; gleich dem vorigen eignet es sich kaum für Bestimmung kleinerer Mengen. Dem nicht chemisch ausgebildeten Techniker ist es kaum zugänglich. Fresenius (Quant. Anal. I, 452) kritisirt sie keineswegs vortheilhaft und hebt die verschiedenen Fehlerquellen desselben hervor.

Die Austreibung der Kohlensäure unter Absorption derselben und Wägen des Absorptionsapparates wird meist für die genaueste aller Methoden gehalten. Dieselbe wird gewöhnlich in der ihr von Fresenius (Quant. Anal. I, 449) oder von Classen (Mohr's Titrimethode 6. Aufl. S. 597) beschriebenen Form ausgeübt. Der Eine von uns hat seit vielen Jahren mit dieser Methode gearbeitet und zahlreiche seiner Schüler danach arbeiten lassen. Dabei hat er immer und immer wieder die Erfahrung gemacht, dass man zwar bei grösserer Übung und unausgesetzter Sorgfalt ganz genaue und übereinstimmende Resultate, namentlich auch für kleinere Gewichtsmengen, bekommen kann, dass aber gerade bei dieser Methode bei ungenügender Übung die allergrössten Fehler begangen werden, durch Übertreiben von Säure, durch ungenügendes Zurückhalten des Wassers, bei grösseren Mengen durch unvollkommene Absorption der Kohlensäure u. s. w. Selbst gewandte Chemiker müssen sich auf diese Methode längere Zeit einüben, ehe sie sich darauf verlassen können; dem nicht speciell chemisch ausgebildeten Techniker ist sie ganz unzugänglich. Dass übrigens die Anwendung von Kupfersulfat zur Zurückhaltung der Salzsäuredämpfe, wie sie von obigen Autoren vorgeschrieben wird, besser zu vermeiden ist, geht aus neueren Versuchen von Langley hervor, welche dieser bei Prüfung der Kohlenstoffbestimmungsmethoden in Eisen und Stahl angestellt hat. Er hat sich überzeugt, dass die Salzsäure nur dann zurückgehalten wird, wenn man das Kupfersulfat unbedingt wasserfrei, vollkommen frisch und in verhältnissmässig grosser Menge anwendet. Schon eine sehr kleine Menge Hydratwasser verringert seine Absorptionskraft für

HCl sehr bedeutend. Diese Beobachtung erklärt viele der bei der betreffenden Methode vorkommende Unregelmässigkeiten, und jedenfalls wird man nicht sagen können, dass diese Bestimmungsart selbst für wissenschaftliche Zwecke alle gerechten Ansprüche befriedigt, während sie für technische Zwecke überhaupt wenig geeignet ist, weil sie einen complicirten Apparat verlangt und ungemein zeitraubend ist (man muss, um nicht grobe Fehler zu machen, die Kohlensäure sehr langsam austreiben, dann noch mindestens eine halbe Stunde Luft durchleiten, vier Wägungen machen, den Inhalt der U-Röhren oft erneuern u. s. f.).

Die letzte hier zu besprechende Klasse von Methoden ist diejenige der gasvolumetrischen, welche zunächst nur für technische Zwecke, als „Calcimeter“ u. dgl. m. aufgestellt wurden, in neuester Zeit aber auch namentlich durch Pettersson den für wissenschaftliche Arbeiten genügenden Grad von Genauigkeit erhalten haben. Die älteren, technischen Apparate von Scheibler, Dietrich, Rumpf, Bauer u. s. w. (vgl. Zusammenstellung der Literatur bei Jäger und Krüss, Z. anal. Ch. 1888, 721) sind mit so bedeutenden Fehlerquellen behaftet, dass sie den heutigen Anforderungen selbst der Techniker kaum entsprechen (vgl. meine Kritik in Ch. Indr. 1886, 166, sowie Jäger und Krüss a. a. O.). Dabei sind sie z. Th. recht kostspielig und durch die Nothwendigkeit der Temperatur- und Barometerbeobachtung, sowie des Gebrauchs von zahlreichen Tabellen (bei dem Dietrich'schen Apparate werden deren sieben mitgegeben) recht lästig.

Ein Hauptübelstand der gasvolumetrischen Methoden ist die Löslichkeit der Kohlensäure in der Entwicklungsflüssigkeit, während man diejenige in der Sperrflüssigkeit auf verschiedenen Wegen, am sichersten durch Anwendung von Quecksilber, vermeiden kann; alle Apparate, welche letzteres nicht thun, sind von vornherein für irgend genauere Zwecke zu verwerfen. Zur Correction der Löslichkeit in der Entwicklungsflüssigkeit geben manche der erwähnten Erfinder Tabellen, bezogen auf genau einzuhaltende Gewichtsmengen der Substanz, Volume und Concentrationen, welche für jeden Procentgehalt einen anderen Werth ergeben. Dass dies nicht nur lästige Rechnungen verursacht, sondern auch keineswegs zuverlässig ist und sein kann, liegt auf der Hand. Jäger und Krüss (a. a. O.) suchen diesen Übelstand zu vermeiden, indem sie die Zersetzung der Carbonate nur durch so viel ziemlich concentrirte Salzsäure vornehmen,

als eben zur Entwicklung der Kohlensäure erforderlich ist; hierdurch wird das Volum der Flüssigkeit auf ein Minimum beschränkt und durch die Sättigung derselben mit dem entstehenden Chlorid zugleich ihr Lösungsvermögen für Kohlensäure grösstentheils aufgehoben. Dies mag unter Umständen recht annähernd genaue Zahlen ergeben; aber sicher ist das Verfahren keinesfalls, und für kleine Kohlensäuremengen ist es gewiss von vornherein gar nicht bestimmt. Die Messung des Gases kann dabei mit einem Nitrometer, wie der Eine von uns es längst vorgeschlagen hat (Lunge a. a. O.), erfolgen; Jäger und Krüss arbeiten mit einer Hempel'schen Bürette, statt deren man auch ein Azotometer (Th. Meyer, Chemzg. 1889 S. 568) u. dgl. m. anwenden kann, wobei aber der Nachtheil des Wassers als Sperrflüssigkeit eintritt, welcher gewiss auch durch einen grösseren Luftinhalt des Entwicklungsgefässes nicht ganz gehoben wird.

Thörner (d. Z. 1889 S. 643) sättigt die zur Kohlensäureentwicklung dienende Salzsäure vorher durch ein wenig Natriumbicarbonat mit Kohlensäure und verwendet dann nur so viel, als eben nöthig. Fuchs (Chemzg. 1889 S. 873) macht fast gleichzeitig denselben Vorschlag. Dabei ist aber übersehen, dass die Löslichkeit der Kohlensäure in der schliesslich entstehenden Chloridlösung eine andere als in der ursprünglich angewendeten Salzsäure ist; ganz abgesehen davon, dass beide die Kohlensäure über Wasser auffangen.

Eine gründlichere und bessere Modification des gasvolumetrischen Verfahrens ist diejenige, wonach man die Kohlensäure nebst aller im Apparat vorhandenen Luft durch anhaltendes Kochen in eine Gasbürette überführt, das gesammte Gasvolum misst, die Kohlensäure aus demselben durch Absorption entfernt und ihr Volum durch Zurückmessen des Rückstandsgases bestimmt. Auf diesem Princip beruht der Apparat von Wiborgh zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen, zweckmässig modificirt von v. Reis („Stahleisen“ 1888 S. 257). Auch Thörner (a. a. O.) hat eine Form dieses Apparates angegeben. In vollkommenster Weise ist dieses Verfahren von Pettersson ausgebildet worden (Ber. d. G. 1890 S. 1402). Er kocht die Substanz mit verdünnter Säure im luftverdünnten Raume, wobei die Kohlensäure zugleich durch Wasserstoff verdrängt wird, welcher sich aus einem kleinen Stückchen Eisen- oder Aluminiumdraht entwickelt, was zugleich das am Ende des Versuches auftretende heftige Stossen der

Flüssigkeit beseitigt. Die beim Kochen entwickelten Gase werden über Quecksilber gemessen und daraus die Kohlensäure durch ein Orsatrohr entfernt. Die rückständige kohlensäurefreie Luft wird ganz oder theilweise aus der Bürette ausgestossen, wieder evacuirt, von Neuem gekocht, das Gas gemessen und von Kohlensäure befreit und diese Operation drei- bis viermal wiederholt, worauf alle erhaltenen Kohlensäuremengen zusammengezählt werden. Wir bezweifeln nicht, dass dieses Verfahren genaue Resultate gibt (für Carbonate gibt übrigens Pettersson nur eine einzige Beleganalyse). Es ist aber durch die Nothwendigkeit des mehrmaligen Auskochens, Überführens der Gase und Bestimmung der Kohlensäure ziemlich complicirt und langwierig; für technische Zwecke dürfte es schon aus diesem Grunde keine ausgebreitete Anwendung finden.

Allen erwähnten Verfahren ist es gemeinsam, dass das Thermometer und Barometer beobachtet und das Kohlensäurevolum darnach auf 0° und 760 mm reducirt werden muss, was zwar durch Tabellen, wie diejenige von Thörner (a. a. O.) erleichtert werden kann, aber immer eine etwas lästige Arbeit bleibt. Namentlich gilt dies für die Cementfabrikanten oder andere nicht chemische Techniker, in deren Arbeitsräumen sich wohl häufig kein Barometer findet. Man darf sagen, dass gerade diese bisher kein Instrument oder Verfahren besaßen, welches den erforderlichen (auch hier nicht ganz gering zu bemessenden) Grad von Genauigkeit mit genügender Einfachheit und Schnelligkeit in der Ausführung verband.

Wir glauben nun in dem jetzt zu beschreibenden Apparate eine vollkommene Lösung der Aufgabe geboten zu haben. Derselbe gestattet, Kohlensäurebestimmungen sowohl in kleinster Menge, wie auch in den daran reichsten Substanzen mit einer Genauigkeit anzustellen, wie sie bei keiner der bisher bekannten Methoden irgend übertroffen wird, dabei aber mit einer Leichtigkeit und Sicherheit, wie sie wohl bei keiner anderen Methode erreicht wird, und mit grösserer Bequemlichkeit und Schnelligkeit, als es selbst die rohesten „technischen“ Methoden gestatten. Unsere Methode ist, wie leicht ersichtlich sein wird, am nächsten mit derjenigen von Pettersson verwandt, unterscheidet sich aber von dieser nicht nur durch den Wegfall der besonderen Reduction auf 0° und 760 mm, sondern auch dadurch, dass ein einziges Auskochen genügt, und damit entsprechend nicht nur an Zeit, sondern auch, weil man nur 2 statt 6 bis 8 Ableesungen hat, an den unvermeidlichen kleinen

Ablesungsfehlern und Rechnungen gespart wird; aber auch sonst ist die Methode in wesentlichen Stücken von der Pettersson'schen verschieden.

In Fig. 116, welche den Apparat in $\frac{1}{9}$ der natürlichen Grösse, aber in richtigen Maassverhältnissen darstellt, zeigt A das Zersetzungskölbchen. Für die Analyse von festen Substanzen genügt ein Inhalt desselben von 30 cc, und ist es besser, keine grösseren Gefässe zu verwenden. Für die Bestimmung der Kohlensäure in Lösungen oder diejenige von Kohlenstoff in Eisen wird man entsprechend grössere Gefässe, eventuell mit Kühlvorrichtungen für das Gas, verwenden. Das Kölbchen, welches in Fig. 115 in halber Grösse gezeigt ist, besitzt ein angeschmolzenes Seitenröhrchen *a*, das in einen Glashahn *b* und Trichter *c* ausläuft. In seinen 18 mm weiten Hals

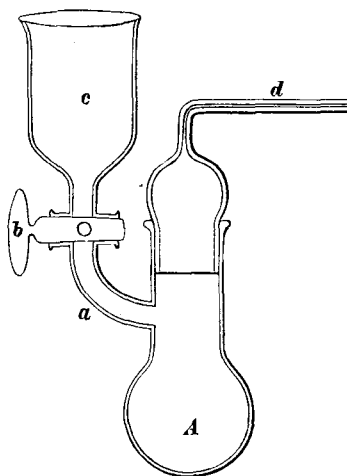


Fig. 115.

ist ein hohler Stopfen recht gut eingeschliffen, welcher in eine ziemlich feine, 35 cm lange Capillare *d* ausläuft. Diese führt zu dem Seitenröhrchen *e* eines Gasvolumeters, nach dem in d. Z. 1890 S. 139 erläuterten Princip zusammengesetzt. Man kann hierbei ein für anderweitige Zwecke vorhandenes Instrument benutzen, wenn dasselbe zwei Bedingungen erfüllt, nämlich wenn es erstens einen Fassungsraum von mindestens 140 cc und zweitens einen Doppelbohrungsbahn *f* besitzt. Wenn man aber den ganzen Apparat ausschliesslich zu Kohlensäurebestimmungen verwenden will, also z. B. in Cementfabriken, Zuckerfabriken u. dgl. m., so gibt man dem Gasmessrohr *B* besser die in der Figur gezeigte Form. Dasselbe hat dann eine kugelförmige, fast 100 cc haltende Erweiterung dicht unter dem Hahn *f*; der Theilstrich 100 befindet sich also gerade unter der Kugel, und die Theilung

ist auf dem cylindrischen Rohre bis 150 in $\frac{1}{10}$ cc fortgesetzt. Der Hahn *f* (ein Friedrichs'scher Patenthahn) besitzt eine in das Seitenröhrchen *e*, und eine andere in das im rechten Winkel dazu gekrümmte Capillarröhrchen *g* auslaufende schiefe Bohrung, beide natürlich mit der Kugel von *B* communicirend. Das Röhrchen *g* ist durch Kautschuk mit einem anderen capillaren Knieröhrchen verbunden, welches unten in einen Doppelbohrungshahn *h* ausläuft. Letzterer steht mit dem Orsatrohre *E* in Verbindung, das mit Kalilauge oder Natronlauge (1 Th. Ätznatron auf 3 Th. Wasser) gefüllt ist und am besten von einem verti-

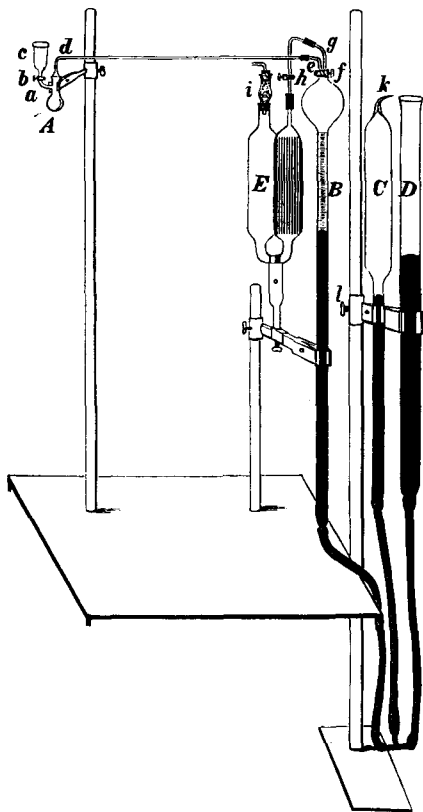


Fig. 116.

calen Arme derselben Klammer getragen wird, welche das Rohr *B* fasst, wie aus der Figur ersichtlich. Alle Kautschukverbindungen, ausser der einen bei *e*, sind mit Draht vollkommen dicht zugeschnürt. Auf dem offenen Schenkel des Rohres *E* sitzt ein Natronkalkröhrchen *i*, dessen Zweck der Schutz der Füllung von *E* gegen atmosphärische und Athmungskohlensäure ist. Die anderen zu dem Gasvolumeter gehörigen Theile, das Niveauröhr *D* (welches man am besten etwa 3,5 cm weit und stark im Glase nimmt) und das Reductionsrohr *C*, sind von selbst verständlich. Es muss jedoch bemerkt werden, dass die in d. Z. 1891 S. 197 beschriebene Gabelklammer, welche

beide Röhren *C* und *D* gleichzeitig, aber gegeneinander verschiebbar, trägt, gerade für den vorliegenden Fall äusserst zweckmässig ist und thatsächlich dafür zum erstenmale construirt wurde; sie ist hier mit *l* bezeichnet.

Das Reductionsrohr *C* läuft besser in eine zugeschmolzene Capillare *k* aus, da man sich auf einen Hahn nicht auf längere Zeit verlassen kann (welche Capillare man übrigens zweckmässig durch einen Kautschuküberzug schützt). Für den Techniker, dem ein Barometer nicht immer zur Hand ist, hatte Einer von uns (d. Z. 1890 S. 227; vgl. auch Rey, das. S. 229) ein Verfahren ausgearbeitet, wonach man in den Apparathandlungen Reductionsröhren gleich fertig stellen und mit Quecksilberinhalt versenden kann. Derselbe hat aber schon in d. Z. 1891 S. 198 darauf aufmerksam gemacht, dass der Bezug solcher fertiger Reductionsröhren, welcher immerhin verschiedene Schattenseiten (abgesehen von den Kosten) hat, ganz erspart werden kann, da der Apparat sein eigenes Barometer ist. Um ihn einzustellen, bestimmt man zunächst den Barometerstand des Augenblickes, entweder an einem sonst vorrätigen Barometer oder an dem Apparat selbst. Zu letzterem Zwecke treibt man durch Heben von *D* alle Luft aus *B* aus, schliesst den Hahn *f* und senkt das Rohr *D*, bis der Abstand der Quecksilberkuppe in *D* von *f* über 760 mm beträgt, wo dann natürlich das Quecksilber die Spitze von *B* verlässt; am besten lässt man es bis unterhalb der Kugel sinken, klemmt *D* fest und wartet kurze Zeit, um sich zu überzeugen, ob *f* dicht schliesst, ob also das Quecksilberniveau in *B* unverändert bleibt. Nun misst man mittels eines beliebigen Maassstabes den Verticalabstand zwischen den beiden Quecksilberkuppen in *B* und *D*, welcher natürlich gleich dem Barometerstande ist. Von der bis auf mm abgelesenen Zahl zieht man für Temperaturen unter 12° 1 mm, zwischen 13 und 19° 2 mm, zwischen 20 bis 25° 3 mm für die Ausdehnung des Quecksilbers ab; den Rest, also den wirklichen Luftdruck in mm, nennen wir *b*. Ein neben *C* aufgehängtes Thermometer gibt die Temperatur *t* (in Celsiusgraden) an. Nun berechnet man, welchen Raum bei der Temperatur *t* und dem Luftdruck *b* ein mit Feuchtigkeit gesättigtes Luftvolum einnimmt, das im trockenen Zustande bei 0° und 760 mm Luftdruck = 100 cc sein würde, und zwar nach der Formel:

$$\frac{100 \times (273 + t) 760}{273 (b - f)}$$

in welcher f die Spannung des Wasserdampfes bei der Temperatur t bedeutet. Die Grösse f wird für Temperaturen zwischen 12 und 25° nahe genug $= t - 2$ genommen; d. h. bei 15° kann man die Wasserdampfspannung $= 13$ mm annehmen u. s. f.; die Formel wird also dann:

$$\frac{100 \times (273 + t) 760}{273 (b - t + 2)}.$$

Gesetzt z. B., die Temperatur sei 18°, die ursprüngliche Ablesung des Luftdruckes 755 mm, dann ist $b = 755 - 2 = 753$, und die Formel wird:

$$\frac{100 \times (273 + 18) 760}{273 (753 - 18 + 2)} = 109,9.$$

Man stellt dann, nachdem man am besten f geöffnet hat, das Niveaurohr D so ein, dass das Quecksilber in C gerade auf dem Theilstriche 109,9 und in B und D natürlich in gleicher Höhe steht. In den Hohlraum von C hat man, um denselben mit Wasserdampf gesättigt zu erhalten, schon vorher ein Tröpfchen (nicht mehr!) Wasser gebracht, am leichtesten durch Einsaugen an der Capillare K . Jetzt schmilzt man die Capillare K zu, was schon mit einer Weingeistlampe angeht, wobei man aber Erwärmung von C durch ein Schild von Pappe oder etwas der Art verhüten muss. Man überzeugt sich, ob das Quecksilber noch auf 109,6 steht und hat nun das Reductionsrohr C ein für allemal fertig gestellt, so dass spätere Temperatur- und Luftdruckbeobachtungen unterbleiben können.

Wenn nun der ganze Apparat fertig zusammengestellt ist, so überzeugt man sich zunächst davon, ob er ganz dicht hält, und zwar am besten durch einen blinden Versuch. Hierzu bringt man in das Kölbchen A etwa 0,1 g feinen Aluminium- oder Eisendraht¹⁾, öffnet den Hahn f so, dass A durch d und e mit B communicirt (welches vorher durch Heben von D mit Quecksilber gefüllt war) und evacuirt nun durch Senken von D . Die jetzt nach B eingedrungene Luft wird nach aussen entfernt, indem man den Hahnschlüssel bei h herausnimmt und B wieder hebt, bis das Quecksilber bei f steht. Diese Operation des Absaugens aus A und Auspressens durch h wird noch zweimal wiederholt, was genügende Luftverdünnung bewirkt. Nun lässt man aus dem Becher c reine, mit dem vierfachen Volum ausgekochten Wassers verdünnte Salzsäure durch b nach A fließen, bis dieses etwa zu einem Drittel gefüllt ist und erwärmt A , worauf sofort eine sehr lebhaft Entwickelung

lung von Wasserstoffgas eintritt, während deren man stets Sorge trägt, dass das Quecksilber im Niveaurohr D niedriger als in B steht. Wenn sämtliches Aluminium gelöst und die Flüssigkeit in A vollkommen klar geworden ist, öffnet man den Hahn b und lässt dadurch so viel Säure aus c nach A treten, bis sie in den Hals der Capillare d gelangt. Nun schliesst man den Hahn f , schiebt D in seiner eigenen Klammer so hoch, dass das Quecksilber in C auf 100 kommt und stellt mittels der gemeinschaftlichen Gabelkammer l beide Röhren C und D gleichzeitig so ein, dass die Niveaus in B und C auf eine Linie fallen, worauf man zur völligen Ausgleichung der Temperaturen das Ganze etwa 10 Minuten stehen lässt. Inzwischen bringt man die Natronlauge in E durch Hineinblasen bei i so hoch, dass sie bis in das äussere Ansatzröhrchen des Hahnes h tritt, welcher vorher durch diesen Ansatz nach aussen communicirte, jetzt aber geschlossen wird. Auch kann man jetzt das Gefäss A abnehmen, durch Auswaschen von Säure befreien und für die eigentliche Kohlensäurebestimmung bereit machen, sodass beim Warten auf die Temperaturengleichung kein Zeitverlust entsteht. Den hohlen Pfropf von A kann man meist, ohne die Capillare d von e abnehmen zu müssen, schon durch Ausspritzen von unten reinigen. Wenn nun die Temperatur in B sich mit der äusseren ausgeglichen hat (was wegen der grossen Quecksilbermasse schnell von statten geht), so liest man das Volum in B ab, immer natürlich erst, wenn man sich überzeugt hat, dass das Quecksilber in C auf 100 und mit demjenigen in B genau auf einer Linie steht; dann stellt man den Hahn h so, dass E mit g communicirt, öffnet nun den Hahn g , drückt das Gas aus B durch Heben von D in das Absorptionsrohr E , saugt es durch Senken von D wieder nach B zurück und wiederholt dieses Spiel noch zweimal. Beim letzten Male lässt man die Lauge aus E wieder genau bis an den Hahn h steigen, schliesst sofort diesen Hahn (der Hahn f bleibt offen), stellt das System CD wieder so, dass das Quecksilber in C auf 100 und zugleich auf demselben Niveau mit demjenigen in B steht und liest wieder den Stand in B ab. Wenn der ganze Apparat dicht geschlossen hat und die Zersetzungs-säure frei von Kohlensäure gewesen ist, so muss sich der Stand des Quecksilbers in B vor und nach der Behandlung mit Kalilauge gleich bleiben.

Ein kleiner Fehler wird allerdings hierbei dadurch begangen, dass wir vor dem Hinüberdrücken nach E das Gas nur im

¹⁾ Wir ziehen den jetzt ja hinreichend billigen Aluminiumdraht vor, in welchem 0,1 g etwa 120 cc Wasserstoffgas entwickelt.

Messrohr *B* auf den Normalzustand von 0° und 760 mm comprimirt hatten, nach der Behandlung in *E* aber auch in der Capillare *g* diese Compression bewirkt haben. Dieser Fehler ist jedoch so klein, dass er keinen merklichen Einfluss auf die Ablesungen ausübt.

Nachdem man sich durch den eben beschriebenen blinden Controlversuch (wie man ihn nur in längeren Zeiträumen zu wiederholen braucht) vom Schlusse des Apparates überzeugt hat, treibt man das Gas aus *B* durch Heben von *D* wieder vollständig aus und kann nun eine Analyse beginnen. Hierzu bringt man in das Kölbchen *A* die vorher abgewogene Substanz und dazu etwa 0,08 g feinen (0,2 mm dicken Aluminiumdraht, d. h. so viel, dass sich daraus ein wenig über 100 cc Wasserstoffgas entwickeln kann, so dass das Gas stets in dem engen cylindrischen Theile von *B* gemessen wird. Am bequemsten wägt man von dem vorrätigen Draht einmal die obige Menge aus, misst die betreffende Drahtlänge, schneidet eine grössere Anzahl gleich langer Drahtstücke ab, wickelt jedes derselben zu einem kleinen Bündel zusammen und benutzt immer ein solches für jede Bestimmung. Man setzt den Stöpsen auf *A* auf, evacuirt ganz in der vorhin beschriebenen Weise, wobei *E* als Pumpe dient, lässt dann durch *b* ein wenig Säure (genügend zur Zersetzung des Carbonats) nach *A* hineintreten und erwärmt gelinde etwa 2 Minuten. Dann lässt man wieder etwas Säure zutreten, erwärmt wieder 2 Minuten und wiederholt dies noch nöthigenfalls zweimal, so dass sich *A* bis zur Höhe von *a* füllt. Das Erwärmen kann ganz gut mittels einer Weingeistlampe geschehen; in Folge der starken Luftverdünnung kommt die Flüssigkeit schon bei niedriger Temperatur in's Kochen. Hierdurch und noch mehr durch die bei der Auflösung des Aluminiums eintretende (übrigens erst nach fast völliger Zersetzung des Carbonates beginnende) Wasserstoffentwicklung wird sämtliche Kohlensäure aus der Flüssigkeit ausgetrieben. Man hält mit dem Erwärmen ein, wenn die Gasentwicklung zu stürmisch wird, und wartet, bis das Aluminium sich völlig aufgelöst hat und die Flüssigkeit ganz klar geworden ist; während dessen wird *E* immer so gestellt, dass das Quecksilber darin etwas tiefer als in *B* steht. Wenn alles klar ist, lässt man durch *b* soviel Säure nach *A* eindringen, dass sie bis zur Capillare *b* oder noch besser bis fast ganz an den Hahn *f* reicht, schliesst den Hahn *f* und verfährt wie bei dem blinden Versuche; d. h. man wartet etwa 10 Minuten bis zur Tempera-

turausgleichung (während welcher Zeit man *A* für einen neuen Versuch reinigen und die Substanz dafür abwägen kann), stellt *C* und *D* so, dass die Niveaus in *B* und *C* zusammenfallen, während *C* auf 100 steht, liest in *B* ab, führt das Gas zur Absorption der Kohlensäure dreimal nach *E* hinüber und zurück, lässt schliesslich die Lauge wieder bis *h* steigen, stellt *C* und *D* auf das neue Volum in *B* ein und liest wieder ab, wobei man bei grösseren Mengen von Kohlensäure zur Temperatúrausgleichung wegen der bei der Absorption entstanden kleinen Erwärmung wieder einige Minuten wartet. Gewöhnlich kommen, trotz der sehr gut wirkenden Luftkühlung in der Capillare *d*, einige Tropfen Wasser nach *B* hinüber; man kümmert sich nicht um diese, da man ja nur den Unterschied der beiden Ablesungen braucht, und liest ruhig bei der Quecksilberkuppe in *B* ab. Ein Wassermantel um *B* ist vollkommen unnöthig; eine grosse Anzahl von Versuchen haben gelehrt, dass ein Warten von höchstens 10 Minuten in allen Fällen ausreicht, um die Temperaturen von *B* und *C* vollkommen auszugleichen. Ein Versuch dauert überhaupt 15 bis 20 Minuten, und kann man dazwischen hinein noch die Substanz für einen neuen Versuch abwägen.

Der Unterschied beider Ablesungen vor und nach der Behandlung mit Natronlauge $= n$ ergibt natürlich die Kohlensäure, ausgedrückt in cc des auf 0° und 760 cc reducirten Gases, oder aber, nach Multiplication mit 1,966, das Gewicht der Kohlensäure in mg. Nennen wir also das angewandte Gewicht der Substanz *g*, so enthält die Substanz $\frac{n \times 0,1966}{g}$ Proc. Kohlensäure. Man

kann sich aber auch diese kleine Rechnung ersparen, wenn man gleich ein passendes Gewicht der Substanz abwägt (am besten verschieden, je nachdem man mehr oder weniger kohlensäurereiche Substanzen vor sich hat), um an den cc der Kohlensäure gleich die Procente abzulesen. Man kann zweckmässig folgende Gewichte wählen:

	Abzuwägende Substanz	1 cc CO ₂ -Gas entspricht
bei an CO ₂ reicher Substanz	0,1966 g;	1 Proc. CO ₂
" " " weniger reicher Substanz	0,3932 "	0,5 " "
" " " armer Substanz	1,966 "	0,1 " "

Ebenso leicht kann man die Resultate gleich auf kohlensauren Kalk beziehen. 1 cc CO₂ = 0,001966 g CO₂ = 0,004454 CaCO₃, also beim Gewicht *g*: $\frac{n \times 0,4454}{g}$ Proc. CaCO₃, und nach dem vorhin gegebenen Schema:

	Abzuwägen	1 cc Gas entspricht
Bei reichen Substanzen	0,2227	2,0 Proc. Ca CO ₃
„ ärmeren „	0,4454	1,0 „ „
„ ganz armen „	2,227	0,2 „ „

Folgende Analysen belegen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

	Abgew. g	Gef.CO ₂ cc	CO ₂ g	Proc. CO ₂	Berechn.
1. Chemisch reine Soda.					
a)	0,1061	22,50	0,0441	41,40	41,52
b)	0,1161	24,45	0,0481	41,40	
c)	0,1196	25,30	0,0497	41,58	
d)	0,1558	32,80	0,0645	41,38	
			Mittel	41,44	
2. Reiner Kalkspath.					
a)	0,1302	29,10	0,0572	43,93	44,00
b)	0,1262	28,15	0,0553	43,83	
c)	0,0977	21,8	0,0429	43,86	
d)	0,0942	21,0	0,0413	43,93	
e)	0,1081	24,15	0,0475	43,92	
f)	0,0856	19,12	0,0376	43,91	
			Mittel	43,90	
3. Mergel.					
a)	0,8488	8,35	0,0164	1,88	
b)	0,6474	6,40	0,0126	1,94	
				1,91	

In Classen's Apparat gefunden: 1,88

4. Mergel.					
a)	0,2585	12,6	0,0248	9,58	
b)	0,2453	11,95	0,0235	9,57	
5. Hydraulischer Kalk.					
a)	0,4506	1,75	0,003440	0,76	
b)	0,7974	3,10	0,006094	0,76	

6. Wetterkalk.					
	0,4684	0,67	0,00132	0,28	

In Classen's Apparat gefunden: 0,27

Der oben beschriebene Apparat wird von J. G. Cramer, Spiegelgasse, Zürich, oder C. Desaga, Heidelberg und gewiss auch von jeder anderen Apparatenhandlung geliefert. Monopol- oder Patentgebühren ruben auf demselben nicht.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Beitrag zur Kenntniss der Wirkung der „mechanischen“ Filtration bei der Rohzucker-Erzeugung.

Von

Ed. Donath (Brünn).

Nachdem durch die Vervollkommenung der Scheidung und Saturation die Mengen des bei der Rohzuckerfabrikation angewendeten Spodiums immer geringer wurden, konnte man seit mehreren Jahren die Spodiumfiltration ganz umgehen, und die Zahl der ohne Spodium arbeitenden Rohzucker-

fabriken ist mit jedem Jahr im Zunehmen begriffen. Bis auf die nun vollständiger erfolgende Saturation (bis auf 0,025 Alkalinität und darunter) hat sich an dem Betriebe nichts wesentlich geändert und an die Stelle der Spodiumfilterbatterie ist eine Reihe verschiedenartig construirter Apparate getreten, welche man gemeinschaftlich als „mechanische“ Filter bezeichnet.

Schon der Anblick der hierbei benutzten Filtertücher und Filtersäcke, welche fast ausnahmslos, insbesondere aber die von der Dicksaftfiltration herrührenden, eine bräunlichgelbe und mitunter jedoch intensiv kastanienbraune und waschechte Färbung besaßen, zeigte, dass man es hierbei nicht ausschliesslich blos mit einer mechanischen Filtration, also mit der Zurückhaltung suspendirter feiner Niederschläge zu thun habe. Um hierüber einen näheren Aufschluss zu erhalten, habe ich vorläufig folgende einschlägige Objecte einer Untersuchung unterzogen.

A. Schlammiger Überzug auf den äusseren Flächen der Filtersäcke eines zur Dünnsaftfiltration benutzten Wellblechfilters. (Die Filtersäcke sind grösstentheils aus einem Baumwollgewebe gefertigt.)

B. Schmieriger, sehr dunkel gefärbter Überzug auf den äusseren Flächen der Filtersäcke des beim selben Betriebe zur Dicksaftfiltration benutzten Wellblechfilters.

C. Das Gewebe dieser letzteren Filtersäcke, welche intensiv kastanienbraun und vollständig waschecht gefärbt waren.

D. Äusserst schmieriger, grauer Überzug auf den äusseren Flächen eines Proskowetz-Filters¹⁾, das zur Dicksaftfiltration benutzt war. (Die Dünnsaftfiltration in diesem Falle erfolgte durch ein Swoboda-Schlauchfilter.)

E. Asche des hierbei benutzten Filtergewebes, welches lichtbraun gefärbt war.

Diese Überzüge wurden nach dem vorsichtigen Abschaben ohne weitere Auswaschung zur völligen Trockniss gebracht und in diesem Zustand untersucht; daraus erklärt sich der namentlich bei B. hohe Zuckergehalt (durch die Concentration des eingeschlossenen Dicksaftes) und der in allen Aschen der Überzüge vorhandene höhere Gehalt an Alkalisalzen. A. war sehr zersetzlich und ging in feuchtem Zustande nach einigen Tagen in Gährung über; beim Trocknen war ein dem Scheideschlamm ähnlicher Geruch wahrnehmbar. B. roch beim

¹⁾ Bei diesen äusserst wirksamen, meines Wissens in der Fachliteratur noch nicht beschriebenen Filtern (Patentinhaber Zuckerfabriks-Director Proskowetz in Sokolnitz bei Brünn), ist in sehr sinnreicher Weise das Princip der Filterpressen combinirt mit dem der Osmogene in Anwendung gebracht.