

Die sämtlichen Ergebnisse der im Vorstehenden beschriebenen Versuche seien nun nochmals in knapper Form zusammengestellt:

1. Beim Hindurchleiten eines trockenen Luftstromes durch „rohes“ („ungekochtes“), auf 100° erhitztes Leinöl nahm letzteres pro Tag 0,87 Proc. seines Gewichts an Sauerstoff auf. Die wirkliche Gewichtszunahme betrug 0,41 Proc., der Gewichtsverlust 0,46 Proc. Die mit dem Luftstrom fortgeführten flüchtigen Stoffe enthielten 15 Proc. Kohlensäure; der Rest (85 Proc.) bestand aus flüchtigen Säuren der Methanreihe und anderen organischen Substanzen.

2. Bei hinreichend grosser Berührungsfläche zwischen den zur freiwilligen Sauerstoffaufnahme geneigten fetten Ölen und Luft und entsprechendem Schutz gegen Abkühlung nach aussen hin wird durch den Oxydationsvorgang eine erhebliche Wärmemenge erzeugt. Schafft man eine solche grosse Berührungsfläche durch Tränkung von Faserstoffen mit dem betreffenden Öle, so kann unter günstigen Bedingungen die Wärmeentwicklung bis zur Selbstentzündung der Faserstoffe steigen.

3. Die Grösse der durch diese freiwillige Oxydation erzeugten Wärmemenge ist abhängig; a) von der chemischen Beschaffenheit des betr. Oles, d. h. also von dessen Verwandtschaft zum Sauerstoff; b) von der Grösse der Berührungsfläche zwischen Öl und Luft, also auch von der mechanischen Beschaffenheit des betr. Faserstoffes oder des porösen, bez. in feiner Vertheilung befindlichen Körpers, sowie von dem Mengenverhältniss, in dem das Öl und der letzteres aufnehmende Körper zu einander stehen; c) von dem Schutze gegen äussere Abkühlung, bez. von der zugeführten Wärmemenge; d) von der Einwirkung des Lichtes.

4. Zu 3 a) bis d) ist Folgendes zu bemerken: a) Die 4 in dieser Richtung untersuchten Öle verhielten sich sehr verschieden; beim Rübol liess sich unter den obwaltenden Bedingungen eine Wärmeentwicklung nicht nachweisen, beim Baumwollsaatöl war sie sehr gering, beim „rohen“ Leinöl etwas stärker, beim Leinölfirnis sehr bedeutend. b) Die 5 untersuchten Faserstoffe verhielten sich ebenfalls verschieden; die grösste Wärmeentwicklung wurde bei Anwendung von Seidenfaser beobachtet, dann folgten Thierwolle, Baumwolle, Jute, endlich Hanf. c) Der Schutz gegen Abkühlung und die von aussen zugeführte Wärmemenge ist insofern von wesentlicher Bedeutung, als die Fähigkeit der Öle, sich an der Luft unter Wärmeentwicklung zu oxydiren, bei höherer Temperatur eine wesentlich grössere ist als bei niedriger. d) Im gleichen Sinne wie die Temperatur wirkt das Licht ein.

5. Die Thätigkeit von Mikroorganismen ist für die in Rede stehenden Oxydationsvorgänge bedeutungslos; dieselben sind vielmehr als rein chemische Processe aufzufassen.

## Das Gasgravimeter, ein bequemer Apparat für chemische Analyse auf gasometrischem Wege.

Von

G. Bodländer.

Die analytischen Operationen, welche auf der Gewichtsbestimmung von Gasen beruhen, die bei bestimmten Reactionen entwickelt werden, lassen sich, wie ich in meinen Arbeiten über das Gasbaroskop<sup>1)</sup> gezeigt habe, durch eine Umkehrung der bisher üblichen Methoden der Gasmessung wesentlich vereinfachen. Wenn man nämlich statt das Volumen bei nahezu constantem (atmosphärischem) Druck zu messen, den Druck des Gases bei constantem Volumen feststellt, so erfährt man die Menge des Gases genau durch 1 bis 2 Ablesungen und unter wesentlicher Erleichterung oder völliger Ersparung der Rechnung. Das nämliche, dem Gasbaroskop zu Grunde liegende Princip wird für gewisse gasometrische Untersuchungen in ganz anderer Ausführung bei einem noch einfacheren Apparat, dem hier zu beschreibenden Gasgravimeter, angewandt.

Das Gasgravimeter (Fig. 16) besteht aus der etwa 500 cc fassenden Flasche *A*, mit welcher durch Rohr *R* und Hahn *H* das U-Rohr *U V* verbunden ist. An den Glasstopfen *S*, der dicht in den Hals der Flasche eingeschliffen ist, ist ein 20 bis 50 cc fassender, mit Graduierung versehener Becher *B* angeschmolzen. Von dem U-Rohr ist der eine Schenkel *U* oben geschlossen und hat einen Durchmesser von 20 mm und eine etwa ebenso grosse Höhe; der andere Schenkel *V* hat einen Durchmesser von 2 mm und in seine Öffnung *O* ist ein etwa 50 cm langes, oben und unten offenes Rohr *V'* von 2 mm Durchmesser eingeschliffen. *V'* trägt 1 bis 2 cm von der Biegungsstelle entfernt eine Marke. *V'* ist an einer empirischen oder berechneten Scala *M* so befestigt, dass der Nullpunkt der Scala, wenn *V'* auf *V* aufgesetzt ist, mit der Marke auf *V* zusammenfällt. Der Apparat wird, nachdem er beschickt ist, durch den mit Bleifuss versehenen Halter *C* so zusammengehalten, dass, wenn Druck in *A* herrscht, der Stopfen nicht herausgeschleudert werden kann.

Zur Benutzung des Apparates füllt man das U-Rohr von *O* aus mit so viel Quecksilber, dass dessen Kuppe in *V* mit der Marke auf *V* zusammenfällt, wenn beide Schenkel des U-Rohres unter gleichem Druck

<sup>1)</sup> Z. 1894, 425 bis 431; Ber. d. chem. Ges. 27, 2263.

stehen. Auf den Boden von *A* bringt man die zu untersuchende Substanz (feste Körper oder Flüssigkeiten) in abgewogener oder abgemessener Menge, und in den Becher *B* bringt man die die Zersetzung unter Gasentwicklung hervorrufoende Flüssigkeit, welche im Überschuss vorhanden sein muss. Man setzt den mit hartem Fett eingeschmierten Stopfen auf die Flasche, schraubt dieselbe in den Halter *M* ein, entfernt den Hahn *H* aus seiner Führung und setzt den Apparat in ein grösseres, mit Wasser von Zimmertemperatur gefülltes Gefäss. Nachdem der Apparat hier einige Minuten geblieben ist, setzt man den Hahn *H* so ein, dass derselbe den Inhalt der Flasche absperrt, verschliesst die Öffnung *O*, um ein Herausschleudern von Quecksilber beim Schütteln zu verhüten, durch einen Stopfen und bringt durch Neigen

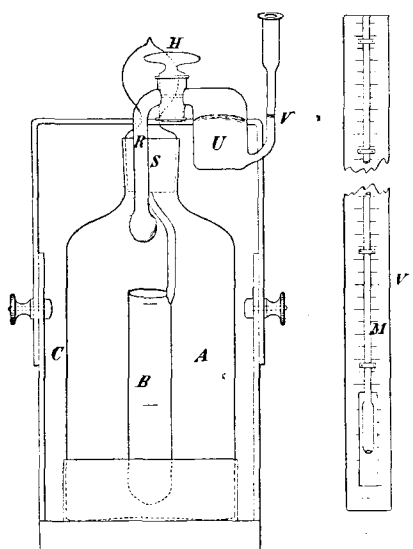


Fig. 16.

des Apparates die Flüssigkeit aus *B* zum Ausfliessen. Man bewirkt durch Schütteln eine Beschleunigung der Reaction und setzt auch nach deren am Aufhören der Gasentwicklung erkennbaren Beendigung das Schütteln 1 bis 2 Minuten fort, um eine vollkommene Mischung des gasförmigen Inhalts und eine vollständige Entbindung des in der Flüssigkeit im Zustande übersättigter Lösung befindlichen Gases zu bewirken. Dann setzt man den Apparat in das Wassergefäss, entfernt den Stopfen von *O* und setzt das Rohr *V'* auf *V* auf. Durch vorsichtiges Drehen von Hahn *H* bewirkt man, dass der Überdruck sich allmählich dem Gefäss *U* mittheilt und das Quecksilber langsam in *V* und *V'* in die Höhe steigt, ohne dass sich Luftblasen zwischen die Quecksilbersäule einschieben. Der Stand des Quecksilbers in *V* oder *V'* zur Scala wird abgelesen und aus

ihm, sowie aus der Zimmertemperatur ergibt sich die Menge des entwickelten Gases bez. des zu bestimmenden Körpers.

Beträgt das Volumen der Flasche *A* einschliesslich des Luftraumes über dem Quecksilber in *U* und abzüglich des von dem leeren Becher *B* eingenommenen Raumes *V* cc, und ist der Apparat mit *w* cc Flüssigkeit beschickt worden, so beträgt der Luftraum  $V - w$  cc. Dieser Raum ist vor dem Eintritt der Reaction mit Luft vom Atmosphärendruck *h* mm und der Temperatur *t* des Zimmers gefüllt. Das auf 0° und 760 mm reducirte Volumen der Luft in *A* beträgt sonach:

$$\frac{(V - w) \cdot h \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

Sind *a* auf 0° und 760 mm reducirte cc Gas entwickelt worden, so beträgt die Gesamtmenge von Luft und entwickeltem Gas, beide auf 0° und 760 mm reducirt:

$$\frac{(V - w) \cdot h \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)} + a \text{ cc.}$$

Diese Gasmenge ist in dem Raum  $V - w$  enthalten, steht aber in demselben unter dem Druck der Atmosphäre vermehrt um den Druck der Quecksilbersäule in *V* und *V'*. Sei die Höhe dieser Säule *b* mm, so ist das reducirte Volumen von Luft und entwickeltem Gas zusammen:

$$\frac{(V - w) \cdot h \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)} + a = \frac{(V - w) \cdot (h + b) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

folglich:

$$a = \frac{(V - w) \cdot b \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)} \text{ cc.}$$

Die Menge des Gases ist also proportional dem Druck der Quecksilbersäule in *V* und *V'* und kann, ohne dass der Barometerstand zu berücksichtigen wäre, direct aus dem Druck *b* berechnet werden. Es sind aber noch einige Umstände zu berücksichtigen, wenn man genaue Ergebnisse erhalten will.

Der Druck im Apparate wird an dem Stande des Quecksilbers in *V* oder *V'* zum Nullpunkt der Scala abgelesen; da aber gleichzeitig mit dem Steigen des Quecksilbers in *V* ein Sinken in *U* auftritt, ist der wirkliche Druck grösser als der abgelesene. Ist der Durchmesser von *V* 2 mm, von *U* 20 mm und sind beide Röhren cylindrisch, so ist der abgelesene Druck *b* das 1,01fache des wirklichen, es ist also für *b* in obiger Gleichung 1,01 *b* zu setzen. Dadurch, dass Quecksilber aus *U* verdrängt wird, steigt ferner der für das Gemisch von Gas und Luft disponible Raum. Beträgt die abgelesene Steighöhe *b* mm, so ist die Grösse des freigewordenen Raumes bei einem Durchmesser von 2 mm für *V* und *V'*  $b \cdot 0,001 \cdot 3,14$  cc. Dieser Raum werde, wie wir ohne jeden Fehler annehmen können, ganz mit dem entwickelten Gas gefüllt; dann beträgt die Menge des zu obigem Werthe hinzuzuzählenden reducirten Gases

$$\frac{b \cdot 0,00314 (1,01 b + b) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)} \text{ cc.}$$

Ein Theil des entwickelten Gases löst sich in der Entwicklungsflüssigkeit; sei der Absorptionscoefficient derselben für mittlere Zimmertemperatur *l* und die Menge der Flüssigkeit *w*, so ist die Menge

des gelösten Gases bei einem abgelesenen Druck  $b$ , also einem wirklichen Druck  $1,01\ b$

$$\frac{w \cdot 1,01\ b}{760} \text{ cc.}$$

Es kommt nur der Partialdruck des entwickelten Gases in Betracht, auch dann, wenn die entwickelten Gase Sauerstoff oder Stickstoff sind, weil die Flüssigkeit mit denselben bei dem in der Atmosphäre herrschenden Partialdruck schon vor der Gasentwicklung gesättigt ist. Die Gesamtmenge des entwickelten Gases beträgt also:

$$(1) \quad a = \frac{(V - w) \cdot 1,01\ b \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)} + \frac{b \cdot 0,00314 (1,01\ b + h) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)} + \frac{w \cdot 1,01\ b}{760} \text{ cc.}$$

Trotzdem in diese erweiterte Gleichung der wechselnde Barometerstand  $h$  eintritt, kann man von einer Bestimmung desselben absehen und für denselben einen Mittelwerth von 750 mm einsetzen. Ist selbst  $h$  in Wirklichkeit um 50 mm niedriger oder höher, so wird, wenn das Volumen von  $V - w$  etwa 480 cc beträgt, die Grösse von  $b$  durch den Fehler nur um das 0,0003 fache seines Werthes beeinflusst, also bei einem Werthe  $b = 333$  mm um 0,1 mm, also eine mit blossen Auge kaum bestimmbare Grösse; die Steighöhe von 333 mm ist fast die höchste, welche bei gewöhnlichen Bestimmungen zur Beobachtung gelangt.

Eine etwas grössere Bedeutung hat der Umstand, dass wegen des zweiten Correctionsgliedes in der obigen Gleichung die genaue Proportionalität zwischen Überdruck und Gasmenge verschwindet. Wenn z. B. die aus 1 g Natriumcarbonat entwickelte Kohlensäure einen Überdruck von 350 mm hervorruft, wird das aus 0,5 g entwickelte Gas einen Überdruck von 175,18 mm statt von 175 mm bewirken.

Berechnet man auf Grund der Formel aus dem bekannten Volumen eines Gasgravimeters, dem Flüssigkeitsvolumen, dem Absorptionscoefficienten des Gases in Wasser und der beobachteten Steighöhe die Menge des zersetzten Stoffes, so findet man mit wenigen Ausnahmen eine genaue Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werthen. Genaue Übereinstimmung ergab sich bei der Bestimmung der Carbonate der Alkalien aus dem Druck der entwickelten Kohlensäure, bei der Bestimmung von Wasserstoffsperoxyd, Kaliumpermanganat, Braunstein, Chlorkalk u. dgl. aus dem Druck des entwickelten Sauerstoffs, bei der Bestimmung des Zinks im Zinkstaub aus dem Druck des Wasserstoffs und der Bestimmung der Ammonsalze aus dem durch Natriumhypobromit entwickelten Stickstoff. Kleine Abweichungen zeigten sich bei der

Zersetzung von Calciumcarbonat durch Salzsäure, indem hier die Verminderung der Dampfspannung des Wassers durch das Chlorcalcium, und vielleicht ein Zurückhalten von etwas Kohlensäure durch die Lösung in Folge von Übersättigung oder eine unvollkommene Zersetzung den Druck etwas erniedrigte. Die Fehler waren sehr gering, aber immerhin der Beobachtung zugänglich. Grössere Abweichungen zeigten sich bei der Bestimmung der Essigsäure aus der aus überschüssigem Calciumcarbonat entwickelten Kohlensäure und bei der Zersetzung von Harnstoff durch Natriumhypobromit. Hier war die Ursache der zu geringen Drucke offenbar eine unvollkommene, bez. zum Theil abnorme Zersetzung. Auch in diesen Fällen aber zeigte sich für die nämliche Substanz ein ganz constantes Verhältniss der beobachteten zu den berechneten Werthen, wodurch es bei Berücksichtigung der vorhandenen Abweichungen möglich war, aus den gefundenen Zahlen die Mengen der angewandten Substanz in zahlreichen Wiederholungen der Versuche genau zu erhalten.

Um die Berechnung der zersetzten Substanz aus dem Druck zu vereinfachen oder entbehrlich zu machen und um gleichzeitig für bestimmte Substanzen den Abweichungen der berechneten von den beobachteten Drucken Rechnung zu tragen, werden dem Gasgravimeter Scalen beigegeben, die so eingetheilt sind, dass die abgelesenen Drucke direct die Gewichtsmengen der zersetzten Substanz angeben. Wegen der Verschiedenheit der anzuwendenden Flüssigkeitsmengen und der Absorptionscoefficienten der entwickelten Gase kann jede Scala ohne weiteres nur für eine bestimmte Klasse von Bestimmungen benutzt werden. Die Zahlen beziehen sich auf Bestimmungen bei  $18^{\circ}$ ; eine einfache, dem Apparat beigegebene Tabelle ermöglicht eine Correction der bei anderen Temperaturen abgelesenen Drucke auf  $18^{\circ}$ , ohne jede Rechnung vorzunehmen.

Als einer der Vortheile, welche die Anwendung des Gasgravimeters gegenüber den gebräuchlichen technischen Gasmessern bietet, ist es anzusehen, dass eine Ablesung des Barometerstandes vollständig erspart und, eine Umrechnung der abgelesenen Zahlen auf normalen Druck vermieden wird. Da keine wässrige Sperrflüssigkeit vorhanden ist, fällt die Absorption des entwickelten Gases, die sonst sehr störend wirkt, weg, und es kommt nur die Absorption in der Entwicklungsflüssigkeit in Betracht, deren Einfluss auf den Druck bei Herstellung der Scalen berücksichtigt ist. Wegen der Grösse der entwickelten Gasmenge spielen kleine, durch

Verschiedenheit der Temperatur und der Concentration der Lösungen bedingte Abweichungen in der Absorption eine vollkommen zu vernachlässigende Rolle. Der leicht handliche Apparat enthält nur Glasverschlüsse, so dass Fehler durch Diffusion und Undichtheiten nicht vorkommen können. Nach vollzogener Einwage ist eine Zeit von höchstens 5 Minuten für eine Bestimmung ausreichend, und der Apparat ist nach einfachem Ausspülen mit Wasser für eine neue Bestimmung bereit. Da die Wände des Gefässes vor und nach der Gasentwicklung befeuchtet sind und das Volumen sich nicht ändert, so ist die Correction für den Wasserdampf vollständig vermieden. Die Temperaturconstanz wird leicht durch Eintauchen in Wasser hergestellt, ohne dass die Ablesung hierdurch erschwert wird, weil die Scala aus dem Wasser herausragt.

Von dem Gasbaroskop unterscheidet sich das Gasgravimeter durch die einfache Construction, die bequemere Handirung und dadurch, dass man für den Apparat nur 3 bis 5 cc Quecksilber braucht. Andererseits lassen sich nicht alle auf Gasmessung beruhenden Operationen mit dem Gasgravimeter ausführen, namentlich nicht diejenigen, bei denen eine stärkere Erwärmung für die Gasentwicklung nöthig ist, und die nitrometrischen Untersuchungen. Die Genauigkeit der Angaben des Gasgravimeters ist in den meisten Fällen fast ebenso gross, wie die der Angaben des Gasbaroskops. Als Hilfsinstrument für das Gasgravimeter genügt ein einfaches Thermometer, an dem die Zahlen bis auf halbe Grade genau abgelesen werden können.

Besonders zweckmässige Verwendung findet der Apparat als Calcimeter, namentlich für die Untersuchung des Rohmaterials der Cementfabrikation, sowie der Knochenkohle. Die Scala trägt 100 Haupttheilstriche, deren jeder etwa 3,6 mm vom nächsten entfernt ist und dazwischen je 4 Untertheilstriche. — Jeder Haupttheilstrich zeigt 0,01 g zersetztes Calciumcarbonat an, und bei Einwage von 1 g liest man direct die Procente Calciumcarbonat in der Mischung ab. Das zu untersuchende gepulverte Material wird trocken auf den Boden des Gefässes gebracht und in den Becher 10 cc Salzsäure mittlerer Concentration. Ob einige Flüssigkeitstropfen mehr oder weniger an den Wänden des Gefässes haften, beeinflusst das Resultat nicht. Zahlreiche Controlbestimmungen haben ergeben, dass die Resultate bis auf 0,1 Proc. genau sind.

Auch zur Titerstellung von Normal-säuren kann man das Gasgravimeter ver-

wenden, indem man die abgemessene Menge der zu stellenden Säure auf den Boden der Flasche A bringt und in den Becher B 10 cc einer Suspension von Schlemmkreide in Wasser. Man wählt eine Suspension von mindestens 200 g auf 1 l Wasser, damit immer ein Überschuss von Calciumcarbonat zugegen ist. Es ist hierbei für das Resultat von geringer Bedeutung, welche Mengen von Flüssigkeit man in den Apparat bringt, da die Volumverminderung durch Einführung von mehr Flüssigkeit den Druck, der durch eine bestimmte Menge Kohlensäure hervorgerufen wird, fast genau um ebenso viel steigert, als die vermehrte Absorption durch die Flüssigkeit und durch die Bildung von Calciumdicarbonat ihn erhöht. Die zur Bestimmung des Calciumcarbonats dienende Scala kann ohne Weiteres zur Titerstellung von Säuren angewandt werden. 1 cc einer Normalsäure entwickelt 22 mg Kohlensäure, also ebenso viel wie 50 mg reines Calciumcarbonat. Der durch 20 cc Normalsäure und 10 cc Kreidesuspension bewirkte Überdruck muss das Quecksilber bis zum Theilstrich 100 der Calcimeterscala treiben. Jeder Haupttheilstrich entspricht  $\frac{1}{5}$  cc Normalsäure oder 2 cc  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure.

Dies Verhältniss gilt nur, wenn Mineralsäuren, namentlich Salzsäure oder Salpetersäure, einzustellen sind, die sich mit Calciumcarbonat vollständig und zu löslichen Salzen umsetzen. Will man den Gehalt von Essigsäure auf gleiche Weise ermitteln, so sieht man, dass die Säure nicht vollständig auch durch noch so grossen Überschuss an Calciumcarbonat neutralisirt wird. Trotzdem kann man das Gasgravimeter gut zur schnellen Bestimmung des Gehaltes an Essigsäure namentlich in solchen Flüssigkeiten anwenden, die ihrer dunklen Farbe wegen eine maassanalytische Bestimmung unmöglich machen. Es werden durch einen Überschuss von sehr feinem Calciumcarbonat 93 Proc. der vorhandenen Essigsäure gebunden; es entspricht also 1 Theilstrich der Calcimeterscala nicht 60, sondern  $0,93 \cdot 12 = 11,6$  mg Essigsäure. Am besten ist es aber, für häufig wiederkehrende Essigbestimmungen eine besondere, eventuell dem Apparat beigegebene Acetometerscala zu benutzen, von welcher jeder Haupttheilstrich 10 mg Essigsäure anzeigt, jeder Untertheilstrich 2 mg, so dass die Bestimmung bis auf ganze Milligramm genau ist. Wendet man 20 cc des zu untersuchenden Essigs zur Prüfung an, so erhält man den Procentgehalt durch Multiplication der abgelesenen Zahl mit 5 bis auf  $\frac{1}{100}$  Proc. genau. Auch hier wurde durch zahlreiche Versuche mit Essig, dessen Gehalt maass-

analytisch ermittelt worden war, die Zuverlässigkeit und Schnelligkeit der Bestimmung festgestellt.

Die gleiche Menge Kohlensäure, welche aus 1 g Calciumcarbonat entwickelt wird, entsteht auch bei der Zerlegung der äquivalenten Menge Natrium- oder Kaliumcarbonat durch Säuren. In der That ist der durch 1,061 g reinen Natriumcarbonats hervorgerufene Druck ebenso gross, wie der durch 1 g Calciumcarbonat bewirkte. Während aber der von kleineren Mengen Calciumcarbonat ausgehende Druck nicht genau der Einwage proportional ist, sodass die Scalentheilstriche in der unteren Hälfte der Scala einen sehr wenig kleineren Abstand von einander haben müssen als in der oberen, ist beim Kalium- und Natriumcarbonat, wenn immer gleiche Flüssigkeitsmengen in den Apparat kommen, der Druck der entwickelten Kohlensäure genau der Menge vorhandenen Alkalicarbonats proportional. Man kann ohne erheblichen Fehler die Calcimeterscala für die Bestimmung der Alkalicarbonate benutzen, wobei bei Einführung von 10 cc Flüssigkeit in den Apparat ein Haupttheilstrich 0,01061 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder 0,028626 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  oder 0,013822 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  entspricht. Für genaue Bestimmungen der Alkalicarbonate wendet man am besten eine besondere Scala an, die wie die für Calciumcarbonat 100 Haupttheilstriche und je 4 Nebentheilstriche zwischen 2 Haupttheilstreichen trägt. Jeder Haupttheilstrich entspricht 4,4 mg  $\text{CO}_2 = 10,61 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3 = 28,626 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O} = 6,21 \text{ mg Na}_2\text{O} = 8,406 \text{ mg NaHCO}_3 = 13,822 \text{ mg K}_2\text{CO}_3 = 9,422 \text{ mg K}_2\text{O} = 10,012 \text{ mg KHCO}_3$ , also immer ein Zehntel des Moleculargewichts in mg bei denjenigen Substanzen, von denen 1 Mol. 1 Mol.  $\text{CO}_2$  entwickelt. Da auch hier der Raum zwischen 2 Theilstreichen 3,6 mm beträgt, so lassen sich bequem noch die Zehntel der angegebenen Mengen bestimmen. Die Maximaleinwagen ergeben sich durch Multiplication der Zahlen mit Hundert.

Das Gasgravimeter bietet ein bequemes Mittel, Carbonate neben Ätzalkalien und Dicarbonate neben Carbonaten zu bestimmen, namentlich auch bei der Untersuchung von Rohsodalauge und carbonisirter Lauge. Man bestimmt in einem Theil der zu untersuchenden Probe das Gesamttalkali durch Titration mit Salzsäure und Methylorange und in einem anderen Theil die Kohlensäure durch das Gasgravimeter, wobei zu beachten ist, dass dasselbe mit 20 cc Flüssigkeit beschickt sein muss.

Sind a cc Normalsäure bei der Titration verbraucht worden, und hat der Druck der Kohlensäure das Quecksilber im Gasgravimeter bis zum Theilstrich b emporgetrieben, so ist, wenn a grösser ist als b/5, Ätzkali neben Carbonat vorhanden und wenn a kleiner als b/5, ist Dicarbonat neben Carbonat vorhanden.

Die Probe enthält, wenn gleiche Mengen für die Titration und Gasentwicklung angewandt worden sind:

wenn a grösser als b/5 ist  
 $b/5 \cdot 31,05 \text{ mg Na}_2\text{O}$  als Carbonat oder  $b \cdot 10,61 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3$   
 $(a - b/5) \cdot 31,05 \text{ mg Na}_2\text{O}$  als Ätznatron oder  
 $(a - b/5) \cdot 40,06 \text{ mg NaOH}$ ,  
 wenn a kleiner als b/5 ist  
 $(b/5 - a) \cdot 31,05 \text{ mg Na}_2\text{O}$  als Dicarbonat oder  
 $(b/5 - a) \cdot 84,06 \text{ mg NaHCO}_3$   
 $(2a - b/5) \cdot 31,05 \text{ mg Na}_2\text{O}$  als Carbonat oder  
 $(a - b/10) \cdot 106,1 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3$ .

Man kann ferner das Gasgravimeter als Azotometer benutzen, indem man zur Bestimmung von Ammonsalzen oder von Harnstoff die zu untersuchenden Proben durch überschüssiges Natriumhypobromit zersetzt. Man verwendet 50 cc Natriumhypobromitlauge und 20 cc der zu untersuchenden Flüssigkeit, oder bei höherem Stickstoffgehalt eine geringere Menge, der man so viel Wasser zusetzt, dass die Gesamtmenge der Flüssigkeit im Gasgravimeter 70 cc beträgt. Weil hierdurch der für das entwickelte Gas disponible Raum kleiner wird als bei der Zersetzung von Calciumcarbonat und weil die Absorption des Stickstoffs eine geringere ist als die der Kohlensäure, ist der vom Stickstoff ausgeübte Druck grösser als der von einem gleichen Volumen Kohlensäure. Es lässt sich nach der Formel (1) der Druck einer gegebenen Menge Stickstoff berechnen und diese Berechnung ergibt für ein Gasgravimeter, dessen Volumen 500 cc beträgt, dass der Druck des aus 70 cc Flüssigkeit entwickelten Stickstoffs um das 1,15fache grösser ist als der des gleichen Volumens Kohlensäure, die aus 10 cc Flüssigkeit entwickelt worden ist. Ein Haupttheilstrich der Calcimeterscala entspricht in Folge dessen nicht 2,8 mg Stickstoff sondern,  $2,8 : 1,15 = 2,435 \text{ mg Stickstoff}$ . Die bei Zersetzung gewogener Mengen Chlorammonium erhaltenen, vom Stickstoff verursachten Überdrucke entsprachen den nach der Formel berechneten. Am besten ist es, für häufige Bestimmungen von Stickstoff in Ammonsalzen auf das Gasgravimeter eine für Azotometrie geaichte Scala zu setzen, die 200 Theilstriche enthält und von der jeder Theilstrich 1 mg Stickstoff  $= 3,8143 \text{ mg Chlorammonium} = 4,7175 \text{ mg Ammonsulfat} = 1,2151 \text{ mg Ammoniak}$  anzeigt. Für die Bestimmung

des Harnstoffes lässt sich dieselbe Scala anwenden. Versuche mit reinem Harnstoff ergaben, dass im Mittel aus zahlreichen Bestimmungen, die geringe Abweichungen von einander zeigten, 93,6 Proc. des im Harnstoff enthaltenen Stickstoffs im Gasgravimeter entwickelt werden. Es zeigt 1 Theilstrich der Scala also 2,0044 mg Harnstoff an oder abgerundet mit genügender Genauigkeit im Vergleich zu den Versuchsfehlern 2 mg. Die Geschwindigkeit der Bestimmung des Harnstoffs im Gasgravimeter macht zusammen mit der Ersparung jeglicher Rechnung den Apparat für physiologische Untersuchungen sehr geeignet. Zu beachten ist, dass die erhebliche Erwärmung, welche bei der Einwirkung der Bromlauge auftritt, eine längere Abkühlung des Apparates auf die Ausgangstemperatur nöthig macht; erst nach etwa 5 Minuten langem Aufenthalt in dem Kühlwasser hört das Quecksilber auf zu fallen.

Eine grosse Anzahl von Bestimmungen lässt sich mit dem Gasgravimeter unter Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd ausführen. Hier sollen nur die Untersuchungsmethoden angeführt werden, deren Ausführbarkeit im Gasgravimeter erprobt worden ist, und bei denen sich immer ausgezeichnete Übereinstimmung mit den auf dem Wege der Gewichts- oder Maassanalyse festgestellten Ergebnissen herausgestellt hat. Es unterliegt keinem Zweifel, dass die zahlreichen, von Baumann u. A. angegebenen, mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd auszuführenden gasometrischen Analysen mit Hilfe des Gasgravimeters zweckmässig vorgenommen werden können. Namentlich eignet sich das Gasgravimeter zur Untersuchung von Chlorkalk durch Zersetzung mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd. Es ist bei der Ausführung nur darauf zu achten, dass nach dem Ausgiessen des Wasserstoffsuperoxyds der Apparat nur 1 Minute lang kräftig geschüttelt und dann schnell in das Kühlwasser gebracht wird. Nimmt man sofort die Druckmessung vor, so entspricht der von der Scala abgelesene Gehalt genau dem nach der Methode von Penot bestimmten. Eine Verzögerung von 1 bis 2 Minuten übt noch keinen störenden Einfluss; wartet man aber längere Zeit, so beginnt die spontane Zersetzung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds unter langsamer Drucksteigerung. Natürlich ist auch hier darauf zu achten, dass die Gesamtmengenmenge genau der entspricht, für welche die Scala eingetheilt ist. Wird ein Apparat von 500 cc Inhalt mit zusammen 50 cc Flüssigkeit beschickt, so entspricht bei 18° 1 mg Chlor einer Steighöhe von 0,466 mm.

Am besten ist es, auch für die Chlorometrie eine besondere, dem Apparat angepasste Scala zu benutzen, die so eingerichtet ist, dass jeder Haupttheilstrich 3,2 mg entwickeltem Sauerstoff = 7,09 mg bleichendem Chlor = 2,23851 cc Chlor von 0° und 760 mm entspricht. Da jeder von diesen Haupttheilstrichen vom nächsten 3,9434 mm entfernt ist, ist es leicht, mit Hilfe von Untertheilstrichen bis auf halbe mg Chlor genau die Bestimmung auszuführen. Vertheilt man 7,09 g Chlorkalk in 250 cc Wasser und bringt 25 cc in das Gasgravimeter, so zeigt ein Haupttheilstrich 1 Proc. bleichendes Chlor, also einen englischen Grad an. Bringt man 11,1925 g Chlorkalk in 250 cc Wasser und 25 cc der Mischung in den Apparat, so entspricht jeder Haupttheilstrich einem französischen Grad, d. h. einem Liter Chlorgas von 0° und 760 mm, welches aus 1 k Chlorkalk entwickelt werden kann. Zur Zersetzung des Chlorkalks führt man in jedem Fall in den Becher B 25 cc neutrale Wasserstoffsuperoxydlösung ein. Der Gehalt derselben muss für die Zersetzungen von 0,709 g 0,6 Proc., für die Zersetzung der 1,11925 g 0,9 Proc. im Minimum betragen. Es ist zweckmässig, keinen zu grossen Überschuss von Wasserstoffsuperoxyd anzuwenden und man benutzt am besten eine 1 proc. Lösung.

Der Gehalt einer Wasserstoffsuperoxydlösung kann gleichfalls im Gasgravimeter festgestellt werden. Wenn man Wasserstoffsuperoxyd durch einen Überschuss von verdünnter Schwefelsäure und Kaliumpermanganat zersetzt, sodass die Gesamtmenge der Flüssigkeit im Apparat 50 cc beträgt, so entspricht jeder Haupttheilstrich der für die Chlorometrie benutzten Scala 3,4 mg Wasserstoffsuperoxyd.

Hat man also z. B. 25 cc einer Lösung zersetzt und dabei einen Überdruck von 12 Theilstrichen an der Scala erhalten, so enthielt die Lösung  $12 \cdot 0,0034 = 0,0408$  g  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,1632$  Proc. Da an der Scala nur Drucke abgelesen werden können, die höchstens 0,34 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  entsprechen, so muss man von Lösungen, die mehr als 1,3 Proc.  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthalten, eine entsprechend geringere Menge in den Apparat bringen und durch Wasserzusatz dafür sorgen, dass die Gesamtmengenmenge im Apparat 50 cc beträgt. Da jeder Haupttheilstrich 2,23851 cc Sauerstoff von 0° und 760 mm entspricht, so kann man auch die aus 1 cc Wasserstoffsuperoxydlösung zu entwickelnde Sauerstoffmenge mit Hilfe des Gasgravimeters feststellen.

Unter Benutzung der gleichen Scala kann man das Gasgravimeter zur Gehaltsbestimmung von Kaliumpermanganatlösung benutzen, indem man dieselbe durch einen Überschuss von Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd zersetzt und auch hier im Ganzen 50 cc Flüssigkeit in den Apparat bringt. Da jeder Haupttheilstrich 3,2 mg Sauerstoff anzeigt, so entspricht er einem Wirkungswerth von 11,2 mg Eisen. Sind z. B. 40 cc einer  $\frac{1}{10}$  Normalchamäleonlösung,

von der also 1 cc 5,6 mg Eisen entspricht, durch 10 cc angesäuerte Wasserstoffsuperoxydlösung zersetzt worden, so muss das Quecksilber bis zum Haupttheilstrich 20 steigen.

Ferner kann der Gehalt von Braunstein an  $\text{MnO}_2$  mit Hilfe derselben Scala ermittelt werden, wenn man wieder die Gesamtmenge der Flüssigkeit auf 50 cc bringt und den Braunstein durch Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd in Lösung bringt. Man übergiesst zur Zersetzung der Carbonate den fein gepulverten Braunstein mit der verdünnten Schwefelsäure, giesst das Wasserstoffsuperoxyd in den Becher, schliesst den Apparat nach eingetretenem Temperaturgleichgewicht und bringt die Substanz in Reaction. Es entspricht ein Theilstrich 8,7 mg  $\text{MnO}_2$ . Hat man 0,870 g Braunstein eingewogen, so zeigt jeder Theilstrich 1 Proc.  $\text{MnO}_2$  an. Man braucht für die Zersetzung des Braunsteins 0,34 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  und wendet letzteres in nicht zu grossem Überschusse an.

Auch das Mangan im Eisen lässt sich sehr bequem und genau mit Hilfe des Gasgravimeters bestimmen. Man fällt das Mangan aus der Lösung des Eisens in concentrirter Salpetersäure durch Kaliumchlorat, verdünnt, filtrirt, wäscht aus und bringt Filter sammt Niederschlag auf den Boden des Gasgravimeters. Dazu gibt man verdünnte Schwefelsäure und in den Becher Wasserstoffsuperoxyd, sodass zusammen 50 cc Flüssigkeit im Apparat vorhanden sind. Das Volumen des Niederschlages kann vernachlässigt werden. Hier entspricht ein Haupttheilstrich der Scala 5,5 mg Mangan.

Zur Gehaltsbestimmung von Zinkstaub benutzt man den Druck des durch concentrirte Salzsäure entwickelten Wasserstoffes. Zahlreiche Versuche haben ergeben, dass man die Auflösung des metallischen Zinks am besten durch 20 cc Salzsäure von 1,2 bewirkt, der man zur Beschleunigung der Auflösung 1 Tropfen sehr verdünnter Platinchloridlösung zusetzen kann. Die bei der Einwirkung der concentrirten Salzsäure auf das Zink eintretende Erwärmung beschleunigt die Auflösung, sodass dieselbe in 2 bis 3 Minuten beendet ist. Die Abkühlung erfolgt wegen der geringen Flüssigkeitsmenge sehr schnell, und dass sie beendet ist, erkennt man daran, dass das Quecksilber nicht mehr sinkt. Die Resultate lassen sich unter Berücksichtigung des Volumens des Apparates und der eingeführten Flüssigkeit aus der in mm gemessenen Steighöhe leicht berechnen, und die Berechnung ergab in mehreren Versuchen genaue Übereinstimmung mit den nach der Methode von

Topf erhaltenen Zahlen. Wendet man die Scala an, welche für die auf der Sauerstoffentwicklung beruhenden gasometrischen Methoden dient, so entspricht ein Haupttheilstrich derselben 0,006947 g metallischem Zink, und bei einer Einwage von 0,6947 g ergeben die abgelesenen Zahlen direct den Procentgehalt des Zinkstaubes an metallischem Zink<sup>2)</sup>.

Clausthal Bergakademie. December 1894.

### Elektrochemie.

Elektrolyse der Nitrosylschwefelsäure. Nach A. Gurmann (Z. anorg. 7, 161) wird bei der Elektrolyse verdünnter Säure am positiven Pol Sauerstoff entwickelt, bei der Elektrolyse concentrirter Nitrose entwickelt der Stickstoff völlig als Stickoxyd.

Apparat zur elektrolytischen Zersetzung von Salzlösungen. Th. Craney (D.R.P. No. 78 539) hat seinen Apparat (d. Z. 1894 646) verbessert, wie Fig. 17 chematisch denselben im Grundriss zeigt; Fig. 18 ist senkrechter Längsschnitt, Fig. 19 ein Querschnitt nach  $x-x$  in Fig. 18. Ein Gefäss  $A$  aus Steingut, Glas, Cement oder am besten aber aus Holz, welches an den erforderlichen Stellen mit einer Bekleidung versehen ist, wird mit einem Deckel  $B$  luftdicht verschlossen, um die sich entwickelnden Gase am Entweichen zu hindern, und mit einem geeigneten Einlassrohr  $C$  zur Einführung der Salzsoole, sowie mit einem Auslass  $D$  zur Entfernung der flüssigen Zersetzungsproducte ausgerüstet. Der ganze Boden des Gefässes ist bedeckt mit einer nicht angreifbaren porigen Masse  $A_2$ , wie Thon, Glas, Sand, Asbest o. dgl. Hierdurch ist eine sog. elektrolytische Scheidewand hergestellt, welche den Vorgang der Elektrolyse nicht hemmt, aber doch die Vermischung und Wiedervereinigung der Zersetzungsproducte verhindert. Die Trennungswände  $E E_1$  zerlegen das Gefäss  $A$  in mehrere Kammern oder Zellen, so dass diese allmählich den freien Flüssigkeitszufluss erhalten und ihn zwingen, abwechselnd über den oberen Rand der einen Trennungswand und unter den unteren der nächsten in seiner Strömung vom einen zum andern Ende des Gefässes zu fliessen. Die Trennungswände können aus gleichem Material wie

<sup>2)</sup> Die Herstellung des gesetzlich geschützten Gasgravimeters und der zugehörigen Scalen ist Herrn Dr. H. Geissler Nachfolger, Bonn übertragen.