

B. Ein beliebig hergestelltes Gemisch von Natriumcarbonatlösung und Natronlauge verbrauchte für je 10,00 cc: 11,42—11,41—11,40, im Mittel 11,41 cc $\frac{1}{5}$ Normalsäure mit Methylorange; nach Winkler mit Chlorbaryum: 1,90—1,92—1,88, im Mittel 1,90 cc $\frac{1}{5}$ Normalsäure. Dies lässt für vorhandenes Na_2CO_3 : 9,51 cc $\frac{1}{5}$ Normalsäure = 0,1008 g Na_2CO_3 .

Die gasvolumetrische Bestimmung ergab 21,35—21,40—21,65—21,55—21,40—21,50 cc CO_2 , im Mittel entsprechend 0,1016 g Na_2CO_3 . Dies ist an und für sich ein unbedeutender Unterschied gegenüber der Winkler'schen Methode, der so gut wie ganz verschwindet, wenn wir die ersten Bestimmungen als richtiger annehmen, was wir thun dürfen, da das Gemisch doch beim öfteren Öffnen des Stopfens ein wenig CO_2 aus der Luft anziehen musste.

Die Titrirung in der Art, dass erst mit Phenolphthalein auf farblos, dann in derselben Flüssigkeit mit Methylorange auf Roth titriert wurde, ergab:

Phenolphthalein	Methylorange
6,73	11,42 cc $\frac{1}{5}$ N.-Säure
6,72	11,43
6,69	11,42
Mittel 6,71	11,42

Der Unterschied beträgt 11,42—6,71 = 4,71 cc, das wir mit 2 multiplizieren müssen, um auf das Carbonat zu kommen; es bleiben also 9,42 cc für Carbonat und 11,42 minus 9,42 = 2,00 cc $\frac{1}{5}$ Normalsäure und Ätznatron, d. h. 0,0998 g Na_2CO_3 und 0,0160 g NaOH .

Während also bei Vorhandensein von sehr wenig Carbonat die directe Titrirung mit Phenolphthalein und Methylorange hintereinander vollkommen gute Resultate gibt, ist dies bei Anwesenheit von überwiegend Na_2CO_3 nicht mehr ganz genau der Fall, wie übrigens von vornherein zu erwarten, und ist daher diese schnellst auszuführende aller Methoden auf den ersten Fall (also für kaustische Soda und Natronlauge) zu beschränken. Die Cl. Winkler'sche Methode dagegen zeigt in beiden Grenzfällen eine mit der directen gasvolumetrischen Bestimmung der Kohlensäure durchaus genügende Übereinstimmung und ist daher für alle Fälle als richtig zu empfehlen, unter der oben betonten Voraussetzung, dass man die Salzsäure sehr langsam und unter gutem Schütteln zusetzt, weil sonst die rothe Farbe zu spät verschwindet. Küster erklärt dies (brieflich) durch Adsorption des Farbstoffs an den Niederschlag von BaCO_3 , in den die Säure nur allmählich hineindiffundirt.

Die Amberger Gaserzeugungsmaschine und Versuche mit dem von dieser Maschine erzeugten „Luftgas“.¹⁾

Von

Alfons Bujard.

Das bisher mit der carburirten Luft in offenen oder in Argandbrennern erzielte Licht liess viel zu wünschen übrig, auch wurde, wenn bei über 70° siedende Kohlenwasserstoffe (Benzin) verwendet worden sind, die Abscheidung des condensirten Carburirungsmittels in den Rohrleitungen störend. Zu Heizzwecken, zum Verbrennen in Bunsenbrennern war und ist das Luftgas aber bis jetzt immer noch denen willkommen gewesen, die nicht in der glücklichen Lage sind, sich das Leuchtgas ihren Zwecken dienstbar zu machen. Es ist aber nicht allein im Gebläse für kleine Glüh- und Schmelzoperationen, sondern in vielen Laboratorien schon lange mit Erfolg an Stelle des Leuchtgases als Bunsenflamme in Benutzung.

Der Burgemeister'sche Apparat (d. Z. 1892, 236) liefert ein vorzügliches Heizgas, das mittels Petroleumäthers erzeugte Luftgas kann aber auch bei Verwendung von Auerbrennern zu Beleuchtungszwecken dienen. In der Brauchbarkeit der einen hohen Heizwerth besitzenden entleuchteten Luftgasflammen für die Glühlichtbrenner liegt aber gerade der Grund, der zur weiteren Verbesserung der Luftgaserzeugungsapparate geführt hat, und der sie befähigt, überall da, wo kein Leuchtgas zu haben ist, einen willkommenen Ersatz zu bieten. Verfasser hatte Gelegenheit, Versuche mit solchem Luftgas vorzunehmen, zu welchem Zweck ihm eine 15 Flammen liefernde Gaserzeugungsmaschine (kleinste Construction) D.R.P. No. 86 253, D.R.G.M. No. 42 991 und No. 43 504 von der Gasmaschinenfabrik in Amberg zur Verfügung gestellt worden war. Fig. 12 zeigt die äussere Form der Maschine.

Der Apparat besteht aus dem Carburator C, welcher von einem Wasser enthaltenden Mantel K umgeben ist. Diese Vorrichtung ist aufgesetzt auf dem grossen, etwa 25 l des Carburationsmittels fassenden, hermetisch verschlossenen Behälter B, der in P eine Membranpumpe eingesetzt enthält, mittels welcher durch das Rohr Z die von den Fabrikanten Hydririne²⁾ genannte, gaserzeugende Flüssigkeit zum Carburator geführt wird. Der Betrieb des Apparates geschieht

¹⁾ Vortrag, geh. im Württembergischen Bezirksverein; vgl. d. Z. 1896, 676.

²⁾ Spec. Gewicht 0,650 bei 15°. Fractionirte Destillation: 36 bis 68°, also Petroleumäther.

durch den Heissluftmotor M , während der Luftbehälter L mit seinem Druckregulirventil dazu dient, die Pumpenstösse der Maschine und den Druck im Apparat auszugleichen. Das Druckregulirventil Q führt eine Glocke mit Quecksilberverschluss und ist auf 60 mm Druck eingestellt. Die Luftzuführungsrohre R führt bis auf den Boden des Carburators C . Die Röhre R_1 führt der durch R schon carburirten Luft weitere Luftmengen zu; beide Luftzuführungen können mittels der Hähne r und r_1 regulirt werden. Alle überschüssige Luft entweicht durch das Regulirventil Q , sodass nicht mehr Gas erzeugt werden kann, als jeweils gebraucht wird. Die Erzeugung wird also selbstthätig geregelt. Von den aus dem Kühlbehälter K zu dem Motor führenden Rohren $S S_1$ führt das eine (S) dem Motor

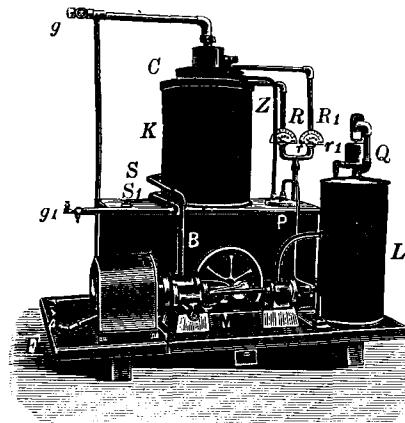


Fig. 12.

Wasser zur Kühlung der Luft aus dem Kühlbehälter zu, während das andere (S_1) das erwärmte Wasser in den Behälter zurückführt. Im Behälter selbst bleibt bei regelrechtem Betrieb das Wasser stets auf Zimmertemperatur, denn das aus dem Motor zurückgeführte warme Wasser erfährt stets durch die im Carburator vor sich gehende Verdunstung wieder die entsprechende Abkühlung.

Die Inbetriebsetzung des Apparates geschieht durch Entzündung der Motorflamme und Antrieb des Schwungrads mittels der Hand und Einstellen des Regulirhahns. Auf die Stärke des Gases kann aus der Beschaffenheit der zum Betrieb des Motors dienenden entleuchteten Bunsenflamme ein ungefährer Schluss gezogen werden.

Zunächst wurde durch geeignete Regulirung der dem Betrieb des Heissluftmotors dienenden Bunsenflamme (nicht vollständig entleuchtete Flamme) carburirte Luft, die ich im Folgenden der Einfachheit halber als

Luftgas bez. Gas bezeichnen werde, dargestellt, mit welcher folgende Versuche vorgenommen worden sind:

Photometrische Bestimmungen:

	Vordruck in mm	Consum in l pro Stunde	Hefner- licht	Vereins- kerzen	100 l Gas geben Vereins- kerzen
Auerlicht I (Stifthöhe 6,5 cm)	44	118	106	85,6	72,5
do.	34	101	97,4	78,7	77,9
do.	55	130	98,4	79,5	61,1
Auerlicht II (Stifthöhe 6,0 cm)	44	104	96,0	77,5	74,5
do.	34	86	73,0	59,0	68,6
do.	55	115	92,8	75,0	65,2

Heizwerth, mittels Junker's Calorimeter unter Berücksichtigung d. Correctur fürs Condenswasser 7750 W.E.

Specifisches Gewicht bei $17,5^{\circ}$ und 744 mm B. = 1,3200.

Versuche, betreffend die Beständigkeit des Luftgases bei der Aufbewahrung in einem Gasometer unter gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen.

Zu diesem Zweck wurde das Gas (und zwar ein starkes Gas) in einen etwa 100 l fassenden Gasometer übergeführt und das Volumen der in dem Gase befindlichen „dampfförmigen Kohlenwasserstoffe“ mittels der von Hempel und Dennies (Berliner Berichte 1891) für die Ermittelung der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe im Leuchtgas empfohlenen, vom Verfasser für den speciellen Zweck etwas abgeänderten Methode ermittelt. Diese Prüfung wurde auf 23 Tage ausgedehnt und der Gehalt an den im Gase befindlichen Kohlenwasserstoffen in den nachstehend näher bezeichneten Zeiträumen bestimmt.

In dem Gase wurden gefunden:

	Temperatur im Gaslaboratorium	Barometer- stand ³⁾	Gefunden Volum.-Proc.
Am 1. Tag	16,5	739	17,9
4. -	21	738	18,0
12. -	17	737	18,0
16. -	18	745	18,1
20. -	19,5	740	18,0
23. -	17	738	18,0 (17,96)

Es war sonach nach einem Zeitraum von 3 Wochen eine Abnahme im Gehalt an Petrolätherdämpfen nicht zu bemerken.

Einwirkung von Kälte auf das Luftgas.

1. Ein mit dem Gas gefüllter Glasgasometer wurde in eine Kältemischung von -20° (Eiswasser und Salz) gestellt. Das Gas hatte bei 15° ein spec. Gewicht von 1,317 und enthielt bei 739 mm B. und $20^{\circ} = 14,2$ Vol.-Proc. dampfförmiges Hydrin (Me-

³⁾ Barometerstand und Temperatur sind nur der Vollständigkeit halber aufgenommen. Für die Untersuchung selbst war beides irrelevant, da es sich ja nur um Procentgehalte von Gas zu Gasvolumen gehandelt hat. Aus gleichem Grund konnte daher auf die Umrechnung auf 0° und 760 mm B. verzichtet werden.

thode Hempel-Dennies). Nach erfolgter 2 stündiger Einwirkungsduer wurde eine Probe des kalten Gases in eine Hempel'sche Bürette übergeführt und nach Annahme der Zimmertemperatur gemessen und der Gehalt ermittelt. Gefunden wurden 12,0 Vol.-Proc., die Abnahme hat sonach 2,2 Vol.-Proc. betragen. An den Innenwandungen des Gasometers konnte, solange das Gefäss noch kalt war, ein feiner tröpfchenförmiger Anflug des ausgeschiedenen Petroläthers bemerkt werden. Zu einer specificischen Gewichtsbestimmung mit Schilling's Apparat hat die abgekühlte Gasmenge nicht ausgereicht.

2. Ein weiterer Versuch im Kleinen wurde noch in der Art vorgenommen, dass 35 l sehr starken Gases (18 Vol.-Proc.) während einer Stunde hindurch durch eine in Eiswasser von 0° gestellte, U-förmig gebogene, 4 mm weite, und 0,6 m lange Glasröhre geleitet und der abgeschiedene flüssige Kohlenwasserstoff gewogen. Aus 35 l des Gases hatten sich 0,8 g abgeschieden = 1,23 cc. 18 vol-procentiges Gas enthält etwa 0,7 cc Hydririn in Dampfform (bei gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen) pro l: 35 l Gas = 24,5 cc, Verlust an Hydririn = 1,23 cc = 5,02 Proc.

3. a) Ein grosser 1000 l fassender Cubicirapparat wurde mit schwächerem Gas (Bunsenflamme an der Maschine blauviolett, mit blaugrünem Kern) gefüllt und folgende Werthe ermittelt:

Petroläthergehalt (dampfförmig) bei 19° und 740 mm B. = 11,5 Vol.-Proc.

Specificisches Gewicht bei 15° = 1,275.

Heizwerth (Mittel aus 3 Bestimmungen) 5612 W.-E. (Condenswasser berücksichtigt).

Leuchtkraft:

	Vordruck in mm	Consum in l pro Stunde	Hefner- licht	Vereins- kerzen	100 l Gas geben Vereins- kerzen
Auerlicht (6,5 cm Stifthöhe)	29	91	51	41,2	= 45,2
Argandbrenner (Rundbrenner)	16	162	21,7	17,5	= 10,8
Standardbrenner 8 ^{a)} (offene Flamme) (Schnittbrenner)	69	4,6	3,7		= 5,3
Auerlicht (6,5 cm Stifthöhe)	29	96	62,7	50,6	52,7
Argandbrenner	18	169,2	16,7	13,5	8,0
Standardbrenner: nicht geeignet.					

a) Dasselbe Gas wurde durch nachstehend beschriebene Vorrichtung abgekühlt und wie oben geprüft:

In eine grosse cubische Wanne war ein 8 Windungen führendes (Ringdurchmesser 35 cm), im Lichten 25 mm weites, 8,25 m langes Bleirohr eingefügt und dasselbe so montirt, dass mittels eines gesteckter Thermometer die Temperatur des Luftgases am Eingang, sowie nach Passirung des Schlangenrohres am Ausgang gemessen werden konnte. Ausserdem war am Ausgang des Rohres, ausserhalb des Behälters, ein mit einem Ablasshahn versehener Wassersack angebracht, um etwaige condensirte Kohlenwasserstoffe ablassen zu können. Das Gefäss wurde mit einer Eiswasser-Salzmischung gefüllt. Die Versuche gaben folgendes Resultat:

^{a)} Bei stärkerem Druck brennt das Gas nicht mehr ruhig.

Temperatur des Gases beim Eintritt + 12° Austritt + 3,5° der Eismischung - 2,0°

Petroläthergehalt (dampfförmig) bei 19° und 740 mm B. = 10,75 Vol.-Proc. Abnahme daher 0,75 Vol.-Proc.

Specificisches Gewicht bei 15° = 1,260; Abnahme 0,015.

Heizwerth nicht bestimmt {Das Gas hat aus Gründen nicht ausgereicht, die zu beseitigen ich nicht im Stande war.
Leuchtkraft do.

Es wurde deshalb noch eine Versuchsreihe, aber mit etwas stärkerem Gase, vorgenommen:

b) Stärkeres Gas (Bunsenflamme an der Maschine blau, mit grünem Kern).

Petroläthergehalt (in Dampfform) bei 20° und 739 mm B. = 14,2 Vol.-Proc.

Specificisches Gewicht bei 15° = 1,317.

Heizwerth (Mittel aus 3 Bestimmungen) = 6875 W.-E. (corrig.).

Lichtstärke:

	Vordruck in mm	Consum in l pro Stunde	Hefner- licht	Vereins- kerzen	100 l Gas geben an Vereins- kerzen
Auerlicht (6,5 cm Stifthöhe)	29	82,8	58,2	47,0	= 56,7
Argandbrenner	18	167,4	26,4	21,3	= 12,7
Standardbrenner 8 (offene Flamme)	67,2	6,3	5,0		= 7,4

Nach Passirung des sub a, α beschriebenen Apparates:

Temperatur des Gases beim Eintritt + 13,3° Austritt + 1,95° der Eismischung - 2°

Petroläthergehalt (in Dampfform) bei 20° und 739 mm B. = 12,0 Vol.-Proc.

Spec. Gewicht bei 15° = 1,265.

Heizwerth (Mittel aus 3 Bestimmungen) = 5406 W.-E. (corrig.).

Lichtstärke:

	Vordruck in mm	Consum in l pro Stunde	Hefnerlicht	Vereins- kerzen	100 l Gas geben	Abnahme der Licht- stärke in Proc.
Auerlicht (6,5 cm Stifthöhe)	29	96	62,7	50,6	52,7	7,0
Argandbrenner	18	169,2	16,7	13,5	8,0	37,0

Grenzen der Explodirbarkeit des Luftyases beim Vermischen mit Luft.

Es wurde mit 5 cc Gas, die mit Luft auf 100 cc verdünnt worden sind, begonnen. Die Gasluftmischung wurde in einer Hempel'schen Bürette abgemessen, in eine Hempel'sche Explosionspipette übergeführt und in bekannter Weise weiter behandelt.

Mit dem Gasgehalt in 100 cc Luft wurde nun von $\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{2}$ cc gestiegen und so lange weitere Mischungen hergestellt und mit der Explosionspipette probirt, bis Explosion erfolgte. Auf gleiche Weise wurde die obere Grenze festgestellt. Gemische von Luft, die 9 bis 26 Proc. von dem Gase enthalten haben, sind durchweg explodirt; war der Gasgehalt in der Luft unter 9 Proc. und

über 26 Proc., so konnten die Gemenge nicht mehr zur Explosion gebracht werden. Die Versuche wurden mit einem Gas vorgenommen, das bei 18° und 738 mm B. 14,8 Vol.-Proc. Petroläther in Dampfform enthalten hat.

Die von Hempel-Dennies empfohlene Methode zur Bestimmung der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe verwende ich schon seit längerer Zeit bei meinen allmonatlich auszuführenden Analysen des Leuchtgases. Bekanntlich wurden beim Leuchtgas neuerdings die schweren Kohlenwasserstoffe, welche man aus der Differenz nach Absorption mittels rauchender Schwefelsäure bestimmt, getrennt in die dampfförmigen und die gasförmigen schweren Kohlenwasserstoffe. Erstere sind hauptsächlich Naphtalin und Benzol. Die Methode besteht darin, dass man in Hempel'schen Absorptionspipetten die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe von absolutem Alkohol absorbiren lässt und in einer zweiten Pipette die von dem Gas aufgenommenen Alkoholdämpfe mit Wasser wegnimmt, das mit Gas gesättigt ist. Die Pipetten sind wie die Hempel'schen Explosionspipetten construit, nur fehlen die bei jenen für die elektrische Zündung eingefügten Platindrähte. Als Sperrflüssigkeit dient natürlich Quecksilber.

Für 100 cc Leuchtgas verwendet man 1 cc absoluten Alkohol und 1 cc Wasser. Die Zeitdauer bis zur Ablesung der entsprechenden Gasvolumen hat 3 Minuten zu betragen. Zur Entfernung von Kohlenwasserstoffdämpfen aus mit diesen carburirter Luft eignet sich, wie vorauszusehen war, die Hempel-Dennies'sche Methode ebenfalls. Nur müssen mindestens 4 bis 5 cc absoluter Alkohol verwendet werden. Zur Wegnahme der von der Luft, die nun von dem Carburationsmittel befreit ist, aufgenommenen Spuren Alkohols genügen 4 bis 5 cc Wasser. Zweckmässig ist, die Absorption in der Weise durchzuführen, dass man das in der Hempel'schen Bürette gemessene Luftgas in die mit absoluten Alkohol beschickte Absorptionspipette überführt und mehrere Minuten schüttelt (2 bis 3), alsdann lässt man das Gas in die Bürette zurücksteigen und führt es darauf ein zweites Mal in die Pipette über, schüttelt einigemale tüchtig durch, und bringt das Gas in die Bürette zurück. Nun führt man das Gas (oder nunmehr die Luft) in die mit Wasser beschickte Pipette und führt den Versuch in bekannter Weise zu Ende.

Chemisches Laboratorium der Stadt Stuttgart im November 1896.

Über den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Rohrzuckers im Wein.

Von

Dr. Paul Kulisch, Geisenheim.

Die Untersuchungen, über deren Ergebniss ich nachstehend berichten möchte, sind veranlasst worden durch Meinungsverschiedenheiten, welche in der Sitzung der Weinstatistik-Commission vom 23. Juni 1895 hinsichtlich der zur Inversion des Rohrzuckers im Wein erforderlichen Salzsäuremenge hervortraten. Die amtliche Anleitung zur chemischen Untersuchung des Weines (d. Z. 1896, 502, 503) schreibt für die Bestimmung des Rohrzuckers vor, den neutralisierten und von Alkohol befreiten Wein zu benutzen, nachdem derselbe soweit verdünnt ist, dass er nicht mehr als 1 Proc. Zucker enthält. Auf 100 cc dieser verdünnten Lösung sollen außerdem vor dem Auffüllen 3 Tropfen einer gesättigten Sodalösung enthalten sein behufs Ausscheidung von Phosphaten, die andernfalls in der Seignettesalzlösung sich ausscheiden und mit dem Kupfer auf dem Asbestfilter gewogen werden würden. Nach dem Salzsäurezusatz soll die Flüssigkeit 30 Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt werden.

Gegenüber dem Vorschlage, zur Inversion des Rohrzuckers nur mit einigen Tropfen Salzsäure schwach anzusäuern, sprach man sich übereinstimmend dahin aus, dass die Menge der Salzsäure quantitativ zu bemessen sei. Hinsichtlich der Menge war die Mehrheit für das Verfahren von Hilger (5 cc 1 proc. Salzsäure auf 50 cc Wein).

Auf Grund meiner Erfahrungen über die Bestimmung des Rohrzuckers konnte ich auch diese Menge noch nicht in allen Fällen für ausreichend halten, da in dem für die Bestimmung vorbereiteten Wein immer mehr oder weniger erhebliche Mengen von Salzen organischer Säuren vorhanden sind. Die Salzsäure wird unter diesen Umständen, mindestens zum Theil, an Basen gebunden und die organische Säure in Freiheit gesetzt. Jedenfalls ist ihre Wirkung unter diesen Verhältnissen viel geringer, als wenn man einen Wein direkt ohne vorherige Neutralisation oder gar eine Rohrzuckerlösung ohne wesentlichen Gehalt an Salzen organischer Säuren mit derselben Salzsäuremenge versetzt. Ich hatte bereits bei meinen Untersuchungen über die Bestimmung des Rohrzuckers in Früchten und Obstsäften (Landw. Jahrb. 1890, 109; 1892, 427. d. Z. 1894, S. 148) die Beobachtung gemacht, dass die an reinen Rohrzuckerlösungen ermittelten