

(Mittheilung der Versuchs- und Kontrollstation der Oldenburgischen Landwirtschaftsgesellschaft.)

Über Gaswaschapparate und eine schnelle und genaue Methode der CO_2 -Bestimmung.

Von

Dr. R. Schaller.

Die für analytische Zwecke dienenden Apparate zum Reinigen und Trocknen von Gasen sollen folgenden Anforderungen entsprechen:

1. Die absorbirende Substanz muss dem durchstreichenden Gase eine grosse Oberfläche darbieten und es muss möglichst innig mit ersterer in Berührung kommen.
2. Der todte d. h. der nicht von der absorbirenden Substanz und dem betreffenden Gase eingenommene Raum muss so klein wie möglich sein.

Bei Verwendung von trockenen Körpern, wie CaCl_2 , Natronkalk u. a. sind diese Bedingungen leicht einzuhalten, indem man die passend gekörnte Substanz in lange, der bequemeren Handhabung wegen U-förmig gekrümmte Röhren einfüllt. Für Flüssigkeiten dagegen liegen die Verhältnisse nicht so einfach. Den obigen Anforderungen entsprechen zwar die Pettenkofer'schen Absorptionsröhren sehr gut, sind aber ihrer Länge wegen unhandlich und können deshalb für schneller auszuführende Arbeiten nicht verwendet werden.

Lässt man die absorbirende Flüssigkeit von gekörntem Bimstein aufsaugen, so können ähnliche Röhren wie für feste Substanzen benutzt werden. In diesem Falle kann aber nur eine beschränkte Flüssigkeitsmenge zur Verwendung kommen, die bald unwirksam wird und deshalb oft erneuert werden muss, was gerade bei dieser Methode ziemlich umständlich und zeitraubend ist.

Die einfachen Gaswaschflaschen, bei denen das Gasgemisch nur durch eine niedrige Flüssigkeitssäule steigt, sind, sofern dieses oder einer seiner Bestandtheile quantitativ bestimmt werden soll, ganz unbrauchbar. Die Gasblasen passiren die Flüssigkeit zu schnell, weshalb eine vollständige Absorption nicht stattfinden kann. Um diese zu erreichen, müssen mehrere hintereinander geschaltet werden, wodurch der todte Luft-raum über der Flüssigkeit, der hierbei an und für sich sehr gross ist, noch so bedeutend vergrößert wird, dass ein quantitatives Verdrängen eines Gases viel zu lange Zeit beanspruchen würde.

Die Gaswaschflaschen lassen sich aber mit den oben erwähnten Bimsteinröhren in vortheilhafter Weise combiniren, woraus ein

Absorptionsrohr erhalten wurde, das sich in vieler Hinsicht bewährt hat. Es stellt ein U-Rohr dar, von dem der eine Schenkel nur zur Zuleitung des Gases bestimmt ist und deshalb aus einer engen Glasröhre besteht, der andere dagegen hat dieselbe Weite, wie sie die gebräuchlichen U-Röhre besitzen, und ist vollständig mit Glasperlen oder einem anderen ähnlichen gekörnten Material angefüllt und bis zu $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{3}$ seiner Länge mit der absorbirenden Flüssigkeit beschickt. Die körnige Füllung lässt innerhalb der Flüssigkeit die Gasblasen nicht ungehindert hochsteigen, sie zertheilt und deformirt dieselben nach allen Richtungen, wodurch die Intensität der Absorption ganz bedeutend erhöht wird; ausserhalb der Flüssigkeit schränkt sie den todten Luft-raum ein, verhindert ein Hochsteigen des etwa entstehenden Schaumes und bietet schliesslich dem Gase noch eine weit vertheilte Flüssigkeitsschicht dar, die sich immer wieder durch Spritzen und eine Strecke mit hochgenommene Blasen erneuert. Als Füllung innerhalb der Flüssigkeit dienen am besten kleine runde Glasperlen von gleicher Grösse; solche von unregelmässiger Form und Grösse würden nicht gleich stark zertheilend auf die Gasblasen wirken. Oberhalb der Flüssigkeit sind poröse Körper, die dann natürlich gehörig mit dem flüssigen Absorptionsmittel getränkt sein müssen, besser und zwar poröse Thonstückchen vielleicht geeigneter als gekörnter Bimstein, da erstere vermöge ihrer grösseren Schwere nicht so leicht emporgehoben werden können, wodurch das Angreifen des Stopfens, z. B. durch concentrirte H_2SO_4 , vermieden wird. Der weitere Schenkel wird durch einen mit Bohrung und Glasrohr versehenen Kautschukstopfen verschlossen, er kann aber auch nach Füllung mit dem gekörnten Material zu einem engeren Rohr verjüngt werden; die Flüssigkeit wird dann aufgesogen oder mit Hilfe eines zu einer engen Röhre ausgezogenen Trichters eingefüllt. Ist das Rohr zur Wägung bestimmt, so wird es mit hohlen dünnwandigen Glaskugeln gefüllt. Vom Anbringen von Sicherheitskugeln wurde abgesehen, da hierdurch der todte Raum wieder vergrößert worden wäre; ein Zurücksteigen der Flüssigkeit lässt sich bei einiger Achtsamkeit auch ohne solche leicht vermeiden.

Nach demselben Princip wurde auch ein gut wirkender Kaliapparat construirt, wie ihn die Fig. 235 (V) zeigt. Dieser hat die Gestalt der oben beschriebenen 17 cm langen Rohre, zur Hälfte ist er mit dünnwandigen, 2 mm im Durchmesser haltenden Glaskugeln

versehen und mit ungefähr 10 cc 50proc. Kalilauge beschickt. Im oberen Theile befindet sich ein kleines, 8 cm langes, mit 1 cc concentrirter H_2SO_4 beschicktes Reagirrohr, das mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen ist. Durch die eine Bohrung desselben führt ein in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasenes und unten zu einer Spitze ausgezogenes Glasrohr, durch welches die Luft, welche die Kalilauge passirt hat, zum Trocknen in die Schwefelsäure eintritt. Es genügt vollkommen, dass die Spitze eben in die Säure taucht; so wird ein etwaiges Übersteigen

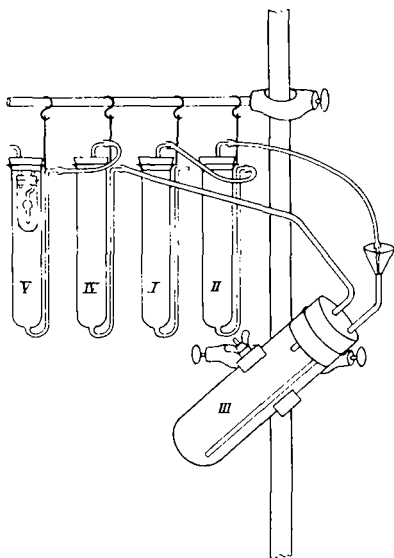


Fig. 235.

und Vermischen der Schwefelsäure mit der Lauge vermieden. Übrigens hat letzteres durchaus keine gefährlichen Folgen. Nach aussen geführt wird die Luft durch ein Glasrohr, das durch die andere Bohrung und durch den äusseren Stopfen des Apparates geht und welches zugleich zum Halten des Schwefelsäurerohres dient.

Mit diesen Apparaten lassen sich Kohlensäurebestimmungen mit grosser Genauigkeit in recht kurzer Zeit ausführen. Die zu vielen Bestimmungen benutzte Zusammenstellung ist folgende: Um die durch den ganzen Apparat zusaugende Luft kohlenstofffrei zu machen, passirt sie zuerst ein oder zwei Absorptionsrohre mit Kalilauge (I und II). Diesen reiht sich das Zersetzungsgefäss (III) an, das aus einem kurzen, weiten Reagirglas besteht, welches mit der zu untersuchenden Substanz und mit einigen Cubikcentimetern Wasser beschickt wird. Es wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein Trichterrohr

bis fast auf den Boden reicht. Im Halse des Trichters ist ein zur Spitze ausgezogenes Glasrohr mit Hilfe eines Stückes passenden Kautschukschlauches eingefügt, welches die Verbindung zwischen den eben erwähnten Absorptionsrohren und dem Zersetzungsgefässe herstellt. In den Trichter gibt man einige Tropfen Wasser, um sich des guten Schlusses zu versichern. Durch die zweite Bohrung des Stopfens führt eine Röhre zu dem mit Schwefelsäure beschickten Trockenrohr (IV) und hinter diesem sind ein oder zu genauen Bestimmungen zwei Kaliapparate (V) geschaltet. Alle Gefässe sind an einem einzigen Stativ angebracht: die Absorptionsrohren aufgehängt, das Zersetzungsrohr mit einer Klemme befestigt.

Zur Ausführung stellt man den Apparat in der angegebenen Weise ohne die Kaliapparate zusammen und saugt nun mit Hilfe eines Aspirators 10 bis 15 Minuten lang Luft durch. Das Durchsaugen ist besser als das Durchpressen, weil so weniger ein Verlust durch Undichtsein der Kautschukverbindungen zu befürchten ist. Da aber beim Saugen die Luft stossweise durch die Flüssigkeit tritt, schaltet man ein oder am Anfang und am Ende des Apparates je ein zu einer sehr feinen Spitze ausgezogenes Stück Glasrohr an. Diese lassen die Luft nur langsam passiren, wodurch ein ganz regelmässiges langsames Durchstreichen der Luftblasen durch die Flüssigkeit erzielt wird. Dann wird der oder werden die gewogenen Kaliapparate eingeschaltet und hierauf unter fortwährendem Durchsaugen von Luft die Zersetzung der Substanz eingeleitet, indem man etwas Salzsäure in den Trichter bringt und dann das in letzterem sitzende Rohr so weit hebt, dass wohl Säure, aber keine Luft durch ihn gelangen kann. Nach einigen Minuten ist die stürmische Kohlensäureentwicklung vorüber. Die Flüssigkeit wird nun erhitzt, bis sie eben mit grossen Blasen zu sieden beginnt, dann wird noch 15 bis 20 Minuten lang Luft durchgesaugen und hierauf sind die Kaliapparate zur Wägung fertig.

Nachstehende Ergebnisse von Analysen, die hintereinander ausgeführt, die also nicht aus einer grösseren Anzahl von Versuchen herausgelesen wurden, zeigen die Genauigkeit, mit der sich bei Benutzung dieser Apparate arbeiten lässt:

Art der Substanz	Angew. Menge	Gef. CO_2	Ber. CO_2	Differenz
	g	g	g	g
Ba CO_3 }	0,5004	0,1118	0,1116	+ 0,0002
rein }	0,4991	0,1115	0,1113	+ 0,0002
Ca CO_3 }				
mit 1,84 Proc.	0,3001	0,1296	0,1296	+ 0,0000
Ca SO_4 }	0,4996	0,2158	0,2157	+ 0,0001

Es wurden hierbei zwei Kaliapparate benutzt, von denen der zweite gar nicht oder weniger als 0,001 g an Gewicht zunahm¹⁾.

Elektrochemie.

Bei der Scheidung armen güldischen Silbers, in welchem ein erheblicher Procentsatz Kupfer sich findet, würde nach A. Dietzel (Z. Elektr. 6, 81) der Elektrolyt an Kupfer sehr bald so reich werden, dass die Fällung reinen Silbers an der Kathode unmöglich wäre. Wollte man daran festhalten, das Silber, dessen Salz die kleinere Zersetzungsspannung zukommt, an der Kathode zu fällen, so müsste eine chemische Zwischenoperation eingeschaltet werden, um den stets rasch anschwellenden Kupfergehalt der Lauge herabzudrücken, und ausserdem müsste zur Aufrechterhaltung eines regelrechten Betriebes die fortwährende Zufuhr von Silbernitratlösung erfolgen. Dieser Zwischenprocess würde das Verfahren zu seinem Nachtheil von den Methoden der Möbius'schen Brandsilberscheidung, der Goldplatincheidung, der Kupferraffination u. a. unterscheiden, mit denen es in Rücksicht auf die Anoden- und Kathodenvorgänge in nächster Verwandtschaft wäre. In der Durchführung würde der Process nicht einfach, im Resultat nicht wirtschaftlich sein. Viel bequemer gestaltet sich die Arbeit, wenn man umgekehrt das Salz mit der höheren Zersetzungsspannung zum Elektrolyten macht, also Kupfer an der Kathode ausscheidet und das mit ihm gemeinsam anodisch in Lösung gehende Silber vor der Kupferfällung in einer Zwischenoperation gegen die äquivalente Menge Kupfer austauscht. Durch diesen Kunstgriff erreicht man den Vortheil, dass sowohl die Concentration der zur kathodischen Abscheidung bestimmten Kupferionen, als überhaupt die Zusammensetzung des Elektrolyten dauernd fast unverändert bleibt. Mit einem einfachen Kreislauf des Elektrolyten lassen sich auf diese Weise die beiden anodisch in Lösung gehenden Hauptbestandtheile des armen güldischen Silbers, nämlich Silber und Kupfer, rein gewinnen. Dieser Kunstgriff wird sich auch für die Scheidung anderer Legierungen mit Nutzen anwenden lassen, beispielsweise für die Nickelpfunderscheidung. Auch manche Erze lassen sich vielleicht nach diesem Princip mit Vortheil zu Gute machen.

¹⁾ Die Glasarbeiten wurden von der Firma C. Gerhardt, Bonn a. Rh., in zufriedenstellender Weise ausgeführt.

Zur Herstellung von Phosphor will L. Dill (D.R.P. No. 105 049) Phosphorsäure und Kohle in einem Thoncylinder *C* (Fig. 236), versehen mit Stromregler *HS*, Ableitungsrohr *A*, Gefäss aus leitendem Material *G*, Stromzuführungen *Z* und Stopfbüchse *B* zersetzen. Man concentrirt Phosphorsäure auf etwa 60 bis 70° B., vermischt dieselbe in heissem Zustande mit grobem Kohlenpulver,

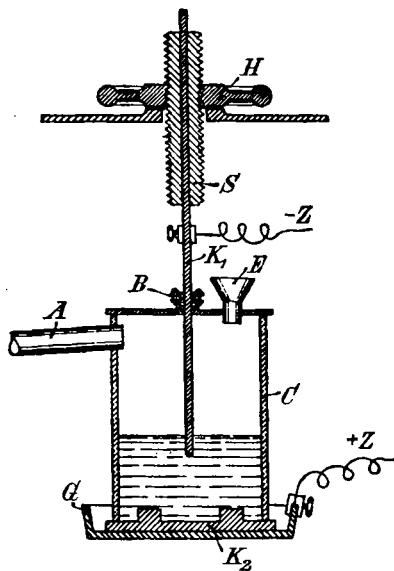


Fig. 236.

und zwar etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ des Gewichtes der Phosphorsäure, füllt sie durch die Einfüllöffnung *E* warm in das Elektrolysirgefäss *C* ein, in welchem sie mit Hilfe von Kohlenelektroden *K*₁ und *K*₂ der Elektrolyse unterworfen wird. Hierbei wird mit einer Stromspannung von 120 V. und einer Stromstärke von 80 bis 150 A. gearbeitet. Sobald der grösste Theil der Phosphorsäure zersetzt ist, unterbricht man für kurze Zeit den Strom und füllt den Apparat durch die Öffnung *E* aufs Neue mit Phosphorsäure.

Elektrolytische Gewinnung von unlöslichen oder schwerlöslichen Oxyden. C. Luckow (D.R.P. No. 105 143) will das Verfahren des Patentes 91 707 dahin erweitern, dass auch Rohstoffe und Abfälle verarbeitet werden können.

Die Elektroden bestehen aus den sogen. Elektricitätsleitern I. Klasse, d. h. aus solchen Körpern, welchen eine metallische Leitfähigkeit eigen ist. Die Elektroden erhalten die Form von Platten oder ähnlichen Körpern mit der Maassgabe, dass die Circulation des Elektrolyten (Ionenbewegung) thunlichst zu begünstigen ist. Beispielsweise werden Drahtgeflechte bez. -netze etwa in recht-