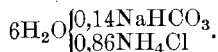
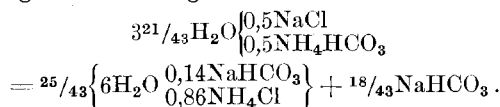


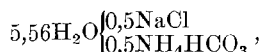
Von Fedotieff sind nun auch die gesättigten Lösungen für die Temperatur von 0°, 30° und 45° untersucht. Die auf die angewandte Darstellungsform umgerechneten Resultate zeigen die Tabelle II und die Figur V. Man erkennt deutlich die Verschiebung der Felder, insbesondere auch des Punktes P<sub>1</sub>. Durch Extrapolation ist von Fedotieff festgestellt, daß bei 32° der Punkt P<sub>1</sub> auf die Verbindungslinie NaHCO<sub>3</sub>—NH<sub>4</sub>Cl zu liegen kommt, um bei höheren Temperaturen sich in das Gebiet NaHCO<sub>3</sub>—NH<sub>4</sub>Cl—NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> zu begeben. Bei 32° und höheren Temperaturen ist demnach P<sub>1</sub> eine kongruent gesättigte Lösung. Die ungefähre Zusammensetzung der Lösung P<sub>1</sub> bei 32° ist



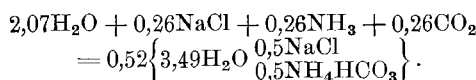
Es lohnt sich, für diese Temperatur folgende Rechnung anzustellen. Zunächst soll die Lösung aufgesucht werden, welche aus P<sub>1</sub> und festem NaHCO<sub>3</sub> sich berechnet und die Salze NaCl und NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> im Verhältnis 1:1 enthält. Wie aus folgender Gleichung:



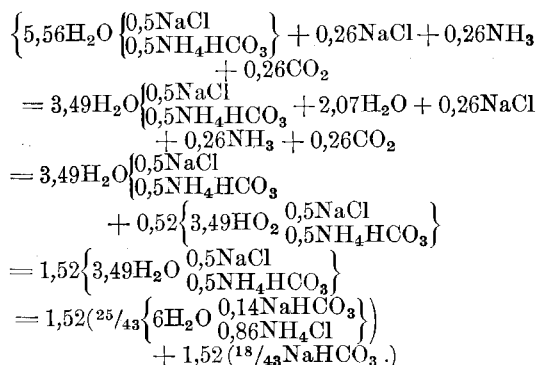
Diese Lösung ist erheblich konzentrierter als die Lösung



von welcher wir in der früheren Rechnung ausgingen, denn sie enthält 5,56 — 3,49 = 2,07 H<sub>2</sub>O weniger. Man würde also der Lösung mit 5,56 H<sub>2</sub>O noch die Ausgangsprodukte NaCl und NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> zufügen können, um daraus NaHCO<sub>3</sub> zu erhalten. Die Mengen an NaCl, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> berechnen sich aus der folgenden Gleichung



Es lassen sich also die Gleichungen bilden, welche die größtmögliche Umwandlung der Bestandteile NaCl, NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> in NaHCO<sub>3</sub> darstellen.



Diese theoretische Erwägung zeigt die Möglichkeit, durch Innehaltung der Temperatur von 32° und Zusatz von festem Kochsalz bei stärkerer Sättigung der Kochsalzlösung an Ammoniak die Ausbeute beträchtlich zu erhöhen.

Hannover.

Königlich Technische Hochschule.

## Neuerungen in Laboratoriumsapparaten.

(Fortsetzung, vergl. Heft 33, S. 1426 [1906]; Heft 24, S. 999 ff. [1907]; Heft 28, S. 1185 [1907]; Heft 30, S. 1279 [1907].)

Von cand. phil. HEINRICH LEISER.

(Eingeg. d. 24./4. 1907.)

### 6. und 7. Automatische Abmeßvorrichtungen für Titrationsanlagen.

Man kommt bekanntlich bei vielen titrimetrischen Bestimmungen sehr oft in die Lage, zu der Flüssigkeit, die titriert werden soll, ein bestimmtes Quantum einer vorgeschriebenen Lösung zuzusetzen, wie beispielsweise die Bestimmung des Mangans mit arseniger Säure nach H. Procter Smith<sup>1)</sup> einen Zusatz von 10 cem AgNO<sub>3</sub>, die Persulfatmethode von G. v. Knorre<sup>2)</sup> 150 cem Ammoniumpersulfat, die Titration von Antimontrioxydverbindungen mit Jodlösung 20 cem Natriumbicarbonat u. a. m. erfordert.

Von demselben Gesichtspunkte aus, von dem man der Schnelligkeit wie der Bequemlichkeit wegen hauptsächlich für chemisch-technische Laboratorien fest montierte Titrationsanlagen eingerichtet hat, könnte man nun die Konstruktion von Apparaten wünschen, welche das vorgeschriebene Quantum automatisch abzumessen gestatten, wobei man diese Arbeit einer mechanischen Vorrichtung um so mehr überlassen darf, als der hierbei erforderliche Grad von Genauigkeit ein ziemlich niedriger ist.

Aus derselben Veranlassung hat man auch für acidbutyrometrische Zwecke seit langem eine ganze Reihe von Abmeßgefäßen in Gebrauch; aber aus dem Überreichtum ihrer Abarten läßt sich allein schon erkennen, daß man stets nach einem noch besseren Modell sucht.

Auf die Kritik dieser vielfach benutzten Vorrichtungen soll hier nicht näher eingegangen werden<sup>3)</sup>, die sich oft schon automatisch nennen, wenn die Flüssigkeit „automatisch“ von oben nach unten fließt.

Verfügt man aber für obigen Spezialfall über einen brauchbaren Apparat, so kann man ihn fast ohne Änderung auf vorliegende Zwecke der stationären Titrationsanlage übertragen.

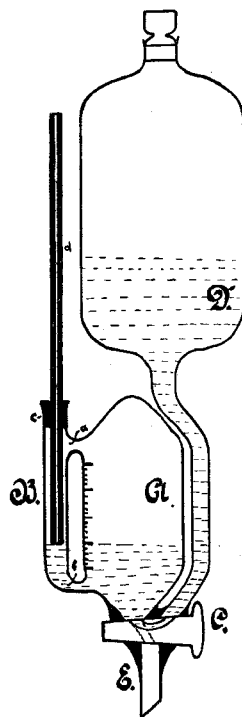


Fig. 1.

<sup>1)</sup> Chem. News 90, 237 (1904), cfr. H. Marshall, Z. anal. Chem. 43, 418—655 (1904).

<sup>2)</sup> Diese Z. 14, 1199 (1901).

<sup>3)</sup> Hierüber vgl. Z. chem. Apparatenkunde, Heft 11, S. 289 ff. (1907).

Um jedoch die Aufgabe zu präzisieren, so handelt es sich sowohl bei der ursprünglichen, als auch bei der abgeleiteten Verwendung darum, eine Flüssigkeit schnell, elegant und ohne sie viel mit der Luft in Berührung zu bringen, selbsttätig abzumessen und sie sodann durch Öffnen oder Schließen eines Hahnes in das Titrationsgefäß ablaufen zu lassen.

Die in Fig. 1 abgebildete

#### 6. Automatische Abmeßvorrichtung.

welche diese Bedingungen besser als die bisher konstruierten Apparate berücksichtigt, ist aufgebaut auf dem Prinzip, daß eine Flüssigkeit in ein Gefäß nur dann hineinlaufen kann, wenn es der eingeschlossenen Luft ermöglicht wird, irgendwo ins Freie zu entweichen; unterbricht man ihren Strom, so hat

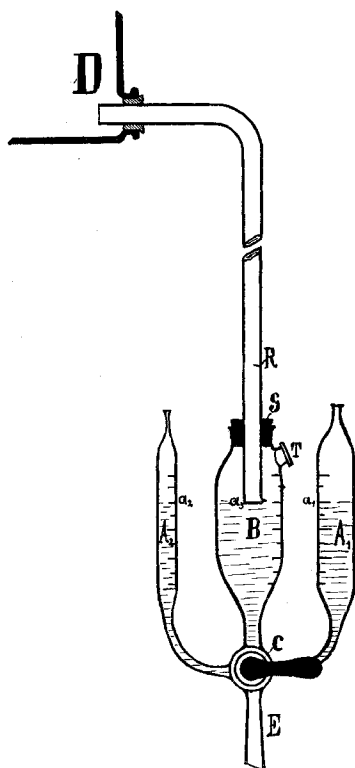


Fig. 2.

man es in der Hand, nur ein bestimmtes Quantum Flüssigkeit eintreten zu lassen; läßt man diese Unterbrechung durch das Flüssigkeitsquantum unmittelbar selbst besorgen, so hat man eine automatische Abfüllung.

Zur Verwirklichung des eben skizzierten Gedankens kommuniziert Rohr B mit der Meßpipette A zweimal durch a und b und ist durch ein Stückchen Kautschukschlauch bei c derart luftdicht abgeschlossen, daß ihr eingeschlossenes Luftvolumen nur durch die Capillare d mit der Atmosphäre in Verbindung steht.

Durch den Dreiweghahn C läßt sich die Meßpipette A sowohl mit der Vorratsflasche D, als auch mit dem Auslauf E derart verbinden, daß stets der andere von beiden Wegen abgeschlossen wird.

Wie das automatische Messen nun zustande

kommt, ist ohne weiteres ersichtlich. Die Flüssigkeit aus der Vorratsflasche schiebt in der Meßpipette A die Luft vor sich her durch a nach B und das unterste Ende der Capillare in die Atmosphäre hinaus. Zugleich steigt sie in dem kommunizierenden B hoch, bis sie ebenfalls die Capillare erreicht, die sie ganz anfüllt. Nun kann die Luft aus der Meßpipette nicht mehr hinaus, der Zufluß stockt automatisch, und durch Drehen des Hahnes kann man das abgemessene Quantum auslaufen lassen.

Eine auf A oder B angebrachte empirische Teilung gestattet die Einstellung der Capillare für verschiedene Maße. Der einzige nicht aus Glas hergestellte Teil, der Kautschukring bei c, kann von Säuren usw. nie angegriffen werden, weil er mit ihnen nicht in Berührung kommt, was ohne Frage nicht unwesentlich ist.

Eine eingehendere Erörterung verlangt jedoch noch das in der Meßpipette allseitig abgeschlossene Luftvolumen, von dessen Veränderlichkeit es abhängen wird, ob die Messung bei gefüllter Vorratsflasche — innerhalb der Fehlergrenze — eben so genau sein wird, wie bei geringem Vorratsvolumen. Setzen wir theoretisch den Fall, daß die Capillare im geeigneten Augenblicke nicht durch Flüssigkeit, sondern durch einen festen Körper, vielleicht einen Schwimmer luftdicht abgeschlossen wird, so erhält, daß die Luftmenge der Meßpipette einmal durch das ganze Flüssigkeitsgewicht in D, das andere Mal nur von einem bedeutend kleineren Bruchteil zusammengeedrückt wird, und es muß mithin bei gleicher Einstellungshöhe der Capillare das Flüssigkeitsniveau der Flasche auf das Maß der Pipette einen entschiedenen Einfluß ausüben.

Sobald man jedoch die praktisch vorliegenden Verhältnisse berücksichtigt und in Betracht zieht, daß der Capillarabschluß auch seinerseits verändert werden kann, verschiebt sich das Bild vollkommen. Nun kann nämlich ein möglicherweise vorhandener Überdruck dadurch ausgeglichen werden, daß die Flüssigkeit in dem Haarrohr bis zum gleichen Gegenbetrage hochgetrieben wird; ihr Niveau muß sich mithin — abgesehen von der Differenz durch Capillaranziehung — zur selben Höhe des Vorrats einstellen. Von einem anderen Gesichtspunkte aus läßt sich das System auch als ein Paar kommunizierender Röhren betrachten, bei denen man also dieselbe Erscheinung beobachten würde; auf jeden Fall wird sich die Messung einerseits bei gefüllter, andererseits bei nahezu geleerter Vorratsflasche nur

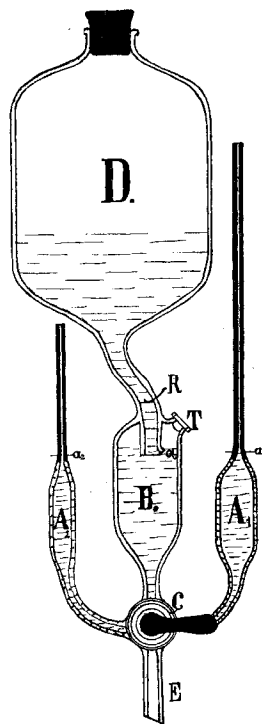


Fig. 3.

dadurch unterscheiden, daß sich die Capillare verschieden hoch anfüllt.

Ich habe nun jedoch an anderer Stelle<sup>4)</sup> Gelegenheit gehabt, die Volumenunterschiede, die durch capillare Flüssigkeitssäulen bedingt sind, zu berechnen und finde sie für eine Höhendifferenz von 45 mm und 1 mm Durchmesser zu 0,0199 ccm, was für 20 ccm Maßflüssigkeit einen Fehler von 0,099% bedeutet, also auch bei technisch genauen Messungen vernachlässigt werden darf.

Hat somit das Hochsteigen in der Capillare bis zum Niveau der Vorratsflüssigkeit innerhalb einer gewissen Fehlergrenze durchaus keine Nachteile, so gibt es dennoch für den Fall zu Komplikationen Anlaß, in welchem, wie Fig. 2 zeigt, bei festen Titrationsanlagen das Vorratsgefäß durch eine oben auf irgend einem Vorsprung stehende tubulierte Flasche ersetzt werden soll. Man kommt hier, will man den eben beschriebenen Apparat verwenden, in welchem Rohr DC sehr lang wird, in die unangenehme Lage, die Capillare bis zur Höhe der tubulierten Flasche führen zu müssen, um ein Überlaufen zu vermeiden.

Da dieses naturgemäß aus vielen Gründen, unter denen die Möglichkeit des Zerbrechens am bestimmendsten auftritt, ganz ausgeschlossen ist, mußte für diese Art der Ausführung das bisherige Prinzip zugunsten eines hier zweckmäßigeren verworfen werden.

Dieses ist jedoch kein anderes, als das der kommunizierenden Röhren.

Füllt man bei der

### 7. Automatischen Abmeßvorrichtung mit kommunizierendem Sammelgefäß

ein weites Rohr, das mit einem engeren in Verbindung steht, bis zu einer bestimmten Marke auf, so wird sich in dem engeren die Flüssigkeit bis genau zu derselben Höhe einstellen; sorgt man ferner dafür, daß durch irgend eine — selbsttätige — Einstellung der Höhenspiegel des weiten Rohres nicht fällt, so wird man jedesmal aus dem engen Rohre das gleiche Volumen entnehmen können. Somit ist also der Weg für die neue Konstruktion vorgezeichnet. Wiederum ist hier C der Dreiweghahn, der die kalibrierten Meßpipetten  $A_1$  und  $A_2$  in vier verschiedenen Stellungen, einmal mit dem Sammelgefäß B, das andere Mal mit dem Auslauf E verbindet und wiederum so, daß jeweils die beiden anderen Wege verschlossen sind.

Angenommen also, die Kalibrierung fordere das Auffüllen von  $A_1$  und  $A_2$  bis zu den Marken  $a_1$  bzw.  $a_2$ , so wird dieses zweifellos stets erreicht werden, wenn sich das Sammelgefäß bis zur Höhe  $a_3$  gefüllt hat und konstant bleibt.

Die nunmehr gestellte Spezialaufgabe wird aber in einfachster Weise gelöst, wenn ein brauchbarer Niveaustanterhalter zur Verfügung steht, der einerseits wenig Platz einnehmen darf, am besten also aus einer einzigen Röhre besteht, andererseits aber auch eine genügende Schmiegsamkeit bei absolutester Betriebssicherheit aufzuweisen hat. Hierzu eignet sich aber einzig und allein eine von mir

früher konstruierte<sup>5)</sup> und in einer ganzen Reihe von Apparaten verwendete<sup>6)</sup> Niveauröhre, die für vorliegenden Zweck entsprechend abgeändert worden ist. Es handelt sich hier wie früher darum, der eintretenden Luft von der Seite her eine Zutrittsmöglichkeit zu verschaffen und, wie ich dies früher durch Anwendung eines Seitenloches ermöglichte, so erziele ich hier denselben Effekt durch ein seitliches Aufreißen des Rohres, eine umgekehrte Ausguß„schnauze“, deren unterer Rand abgeschliffen ist.

Durch dieses Rohr R wird also für gleichbleibende Höhe der Sammelflüssigkeit in B gesorgt, selbstverständlich unter der Voraussetzung, daß die tubulierte Flasche D allseitig geschlossen ist, denn dann wird sofort, sobald sich der Höhenspiegel in B auch nur um ein geringes gesenkt hat, durch die seitliche Ausguß„schnauze“ Luft in das Rohr eintreten und an der seitlichen und oberen Wandung entlang gleitend in die Flasche D gelangen<sup>7)</sup>. Jetzt kann aber Vorratsflüssigkeit in das Sammelgefäß gelangen, und sobald sie hier die Höhe  $a_3$  erreicht, wird sie das Rohr abschließen und einen weiteren Zufluß so lange verhindern, bis sie wiederum unter  $a_3$  gesunken ist.

Natürlich muß das Sammelgefäß mit der Außenatmosphäre in freier Verbindung stehen, was durch den Tubus T geschehen kann, andererseits muß es mit einem Stopfen luftdicht verschlossen werden, solange man die tubulierte Vorratsflasche öffnet und auffüllt.

Was endlich die Genauigkeit der Abmessung angeht, so ist sie für den Fall, daß die Verbindung der Niveauröhre mit dem Sammelgefäß fest hergestellt ist, von jedem nur wünschenswerten Grade und hängt von der Feinheit der Eichung ab, die auf Ausguß hergestellt werden muß.

Andererseits wird aber bei festem Zusammenhange der einzelnen Teile nur ein sehr beschränkter Meßbereich ermöglicht werden, den man im Höchsfalle für zwei Meßvolumina verwenden können.

Wenn sich jedoch, wie bei festen Titrationsanlagen, das Bedürfnis mehr auf die Quantität als die Qualität der Messungen richten sollte, so kann der Apparat derart abgeändert werden, daß der Niveaustanterhalter, in einem Gummiringe G beweglich, auf verschiedene Höhen eingestellt werden kann, wozu auf den Meßpipetten und dem Sammelgefäß noch eine Teilung angebracht werden muß. Auch in dieser Anordnung wird er noch von derselben Genauigkeit sein, wie eine einfache Glasmensur. Zu seiner Bedienung aber hat man hier nur den Dreiweghahn C verschieden zu stellen; die Flüssigkeit fließt selbsttätig bis in die Nähe der Marke, füllt sich in dem Sammelgefäß selbsttätig bis zur vorgezeichneten Höhe und ergänzt sich alsdann sofort in der Meßpipette bis zum genauen Volumen automatisch.

<sup>5)</sup> D. R. P. 23 125/42l.

<sup>6)</sup> Diese Z. **20**, 999 ff. (1907).

<sup>7)</sup> D. R. G. M. 310 765.

<sup>4)</sup> D. R. G. M. 295 773; Z. chem. Apparatenkunde Heft **11**, S. 289 ff. (1907).