

Tabelle II. Essigsäurebestimmungen in den Acetylcellulosen.

Nr. des Versuchs	Materialmenge	Methode der Verseifung	Dauer der Verseifung	Menge der Essigsäure in g	Essigsäure in %
Lederer	1a 4,7062	alkalisch	48 Stdn.	2,73	58,0
	1b 4,4800	"	36 "	2,56	58,0
	2a 4,3230	sauer	48	2,72	62,4
	2b 4,2532	alkalisch	36	2,64	62,0
	3a 3,8316	"	48	2,33	60,7
	3b 4,0011	"	48	2,52	62,9
	3c 4,3680	sauer	60	2,77	63,3
	1a 2,2970	"	60	1,42	61,9
	1b 4,2342	alkalisch	48	2,63	62,0
	1c 4,3950	"	36	2,63	60,0
Bayer	1d 4,4600	"	36	2,69	60,2
	1e 4,1872	sauer	36	2,51	60,0
	2a 5,2156	alkalisch	48	3,09	59,2
	2b 5,5613	"	48	3,29	59,1

Tabelle III. Bestimmung des Reduktionsvermögens der Verseifungsprodukte der Acetylcellulosen.

Versuchs-Nr.	Essigsäure in %	Menge der Acetylcellulose	Menge der abgeschiedenen Cellulose	Abgeschiedenes Kupfer	Kupfer in %
Lederer	1b 58,0	4,4800	1,8816	0,1142	6,1
	1c 58,0	4,1174	1,7493	0,1105	6,3
	2b 62,0	4,2532	1,6162	0,1011	6,2
	2c 62,0	4,2003	1,5961	0,1045	6,5
	2d 62,0	4,3547	1,6548	0,1049	6,3
	3a 62,3	3,8316	1,4445	0,0918	6,3
	3d 62,3	4,1499	1,5645	0,1034	6,6
	1b 60,8	4,2342	1,6598	0,0853	5,1
	1c 60,8	4,3950	1,7228	0,0935	5,4
	1d 60,8	4,4600	1,6883	0,0989	5,8
Bayer	2a 59,2	5,2156	2,1384	0,1342	6,3
	2b 59,1	5,5613	2,3333	0,1371	5,9
	2c 59,0	4,2257	1,7325	0,1001	5,8

Tabelle IV. Bestimmung des durch Gegenwart von Hydratcellulosen festgehaltenen Kupfers; korrigierte Kupferzahlen.

Versuchs-Nr.	Menge der abgeschiedenen Cellulose	Kupfermenge, von der Hydratcellulose festgehalten.	Hydrikupfer im % des Ausgangsmaterials	Korrigierte Kupferzahl
Lederer	3a 1,4445	0,0150	1,0	1,2
	3b 1,5645	0,0164	1,0	1,2
Bayer	2a 2,1384	0,0187	0,9	1,2
	2b 2,3333	0,0185	0,8	1,2
	2c 1,7325	0,0142	0,8	1,2

Tabelle V. Reduktionsvermögen der Verseifungsprodukte von Acetylcellulosen nach Morck, Little und Walker (mit reiner Phenolsulfonsäure).

Menge der Acetylcellulose	Essigsäure in %	Menge der abgeschiedenen Cellulose	Abgeschiedenes Kupfer	Kupfer in %
6,0847	60	2,4339	0,1340	5,5
3,7545	60	1,5018	0,0800	5,3
8,3320	60	3,4328	0,0480	1,4

Da die Kupferzahl des Ausgangsmaterials 1,2 beträgt, sind von 5,4 ($1,4 + 1,2$) abzuziehen; die „korrigierte“ Kupferzahl ist 2,8.

Tabelle VI. Bestimmung des Reduktionsvermögens der Verseifungsprodukte von Acetylcellulosen nach dem Verfahren von Knoll & Co.

Versuchs-Nr.	Essigsäure in %	Menge der abgeschiedenen Cellulose	Abgeschiedenes Kupfer	Kupfer in %
Ferrosofalt	1	61	5,9081	0,1200
	2c	61	4,1436	0,0720
Diäthylaminsulfat	1a	60	4,7531	0,0908
	1b	60	4,1216	0,0776
	2a	60	4,4178	0,0771
Ammoniumsulfat	1a	61	5,3628	0,0897

Tabelle VII. Bestimmung des durch Gegenwart von Hydratcellulosen festgehaltenen Kupfers; korrigierte Kupferzahlen. Acetylcellulosen nach Knoll & Co.

Versuchs-Nr.	Menge der Acetylcellulose	Menge der abgeschiedenen Cellulose	Kupfer in % des Festzells	Ausgangsmaterial	Korrigierte Kupferzahl
Ferrosofalt	2a 4,1984	1,6374	0,0263	1,6	1,2
	2b 4,5100	1,7589	0,0313	1,8	1,2
Diäthylaminsulfat	2b 3,0971	1,2388	0,0181	1,5	1,2
	1b 5,5126	2,1499	0,0332	1,5	1,2
Ammoniumsulfat	1b	5,5126	2,1499	0,0332	1,5

Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

Über eine Verbesserung der R. Fresenius'schen Methode zur Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehaltes von Gasen.

Von Prof. Dr. F. HENRICH in Erlangen.

(Eingeg. 11./I. 1909.)

Bis zum Jahre 1904 waren die Gasgemische, die den Wiesbadener Thermalquellen entströmen, nur in relativ primitiver Weise analysiert worden. Die Kohlensäure hatte R. Fresenius¹⁾ in der Weise bestimmt, daß er das Gas in graduierten Meßzylindern auffing, über Quecksilber absperre und dann mit Kalilauge behandelte. Aus der Größe der Absorption wurde auf das Volumen der Kohlensäure geschlossen.

Als ich 1904 meine Untersuchungen über die Radioaktivität der Wiesbadener Thermalquellen begann, erwies es sich bald als wünschenswert, die Gase nach neueren Methoden zu analysieren²⁾. Es

¹⁾ Jahrbücher des nassauischen Vereins für Naturkunde 1850, 177 u. 1886, 15.

²⁾ Diese Z. 18, 1011 (1905); Berl. Berichte 31, 4196 (1908).

stand mir damals nur eine Buntebürette zur Verfügung und mit diesem, in geübter Hand sehr zuverlässigen Instrumente habe ich die Gasgemische, die dem Kochbrunnen, der Adlerquelle, der Schützenhofquelle und dem neuen goldenen Brunnen frei entströmen, auf Kohlensäure und Sauerstoff analysiert.³⁾ Außerdem habe ich Schwefelwasserstoff, Radiumemanation und Argon, später⁴⁾ Helium und Neon in diesen Gasen nachgewiesen und soweit als möglich quantitativ bestimmt. Es ergaben sich folgende Volumprozente, die sich auf 20° und 750 mm beziehen:

	Koch- brunnen	Adler- quelle	Schützen- hofquelle	Gas der Quelle des gol- denen Brun- nens
Von Kalilauge Absorbier- bares	84,8	77,6	32,4	67,5
Sauerstoff	0,2	1,2	0,2	0,4
Stickstoff	12,7	18,4	62,05	
Methan	0,6	0,8	0,45	
Edelgas (inkl. Ra-Emana- tion)	1,7	2,0	4,9	32,1

Zugleich wies ich nach, daß die Zusammensetzung der Gase bei den drei Hauptquellen fortwährend geringen Schwankungen unterworfen ist.

Drei Jahre nach der Veröffentlichung meiner ersten

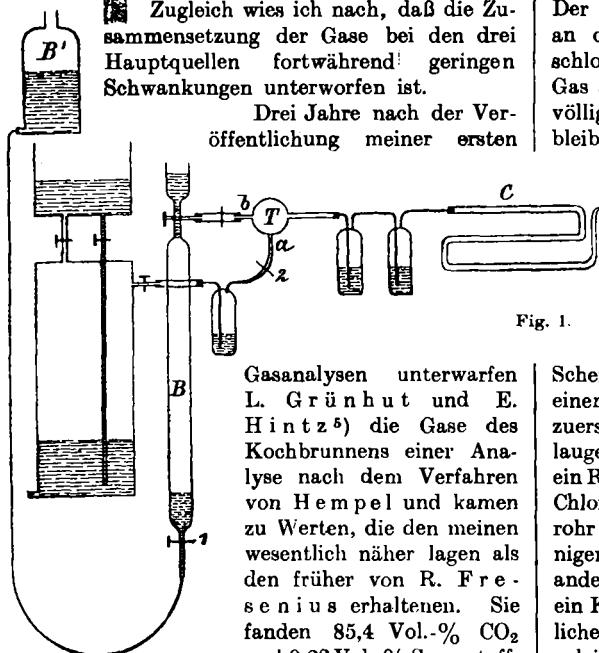


Fig. 1.

Gasanalysen unterwarfen L. Grünhut und E. Hintz⁵⁾ die Gase des Kochbrunnens einer Analyse nach dem Verfahren von Hempel und kamen zu Werten, die den meinen wesentlich näher lagen als den früher von R. Fresenius erhaltenen. Sie fanden 85,4 Vol.-% CO₂ und 0,22 Vol.-% Sauerstoff.

1886 hatte R. Fresenius in den Gasen des Kochbrunnens eine geringe Menge leichtes Kohlenwasserstoffgas gefunden und nach einer Analyse seine Menge zu 0,053 Vol.-% angegeben. Grünhut und Hintz wiederholten 1906 auch die quantitative Bestimmung dieses organischen Bestandteiles und fanden 0,28 Vol.-% Methan.

Als ich 1907 zur Ergänzung meiner Analysen der Gase von vier Thermalquellen die Bestimmung

³⁾ Diese Z. 17, 1757 (1904).

⁴⁾ Diese Z. 18, 1011 (1905); 20, 49 (1907).

Physikal. Ztschr. 1907, 112; Berl. Berichte 31, 4196 (1908).

⁵⁾ Jahrb. d. nass. Vereins f. Naturkunde 60, 53 (1907).

des Methans wiederholte, fand ich schon gleich höhere Werte für diesen Kohlenwasserstoff als meine Vorgänger. Wie diese bediente ich mich zur Methanbestimmung einer Methode, die R. Fresenius ausgearbeitet hatte⁶⁾ und die besonders für Gasgemische mit geringen Mengen Kohlenwasserstoff die besten Resultate gibt. Diese Methode beruht darauf, daß man den Kohlenwasserstoff mit glühendem Kupferoxyd verbrennt und die Verbrennungsprodukte wiegt. Obwohl ich große Übung in der Elementaranalyse habe, mußte ich erst einige Versuche machen, bis ich gut übereinstimmende Resultate erhielt. Dabei ergaben sich eine wesentliche Abänderung der alten Methode und einige zeitgemäße Ergänzungen in der Apparatur. Es dürfte deshalb wünschenswert sein, meine Erfahrungen hier mitzuteilen. Bisher hat man die Gase stets über eine Schicht von ca. 25 cm glühendem Kupferoxyd geleitet. Diese Schicht ist zu kurz, und man verwendet zweckmäßig eine solche von 75 cm glühenden Oxyds. Die in Fig. 1 gezeigte apparative Anordnung gab mir stets übereinstimmende Resultate.

Das Kugel-T-Rohr T steht mit seinem Schenkel a mit einem mit Luft gefüllten Gasometer und einer Waschflasche mit Kalilauge in Verbindung. Der Schenkel b ist durch kurzen Gummischlauch an den Dreiweghahn der Buntebürette B angegeschlossen, in der man vor jedem Versuch 100 ccm Gas abmisst, das durch Kalilauge von Kohlensäure völlig befreit ist. Das untere Hahnrohr der Bürette bleibt mit dem Reservoir B' verbunden. Der

Schenkel c des Kugel-T-Rohres ist mit einem Trockensystem C verbunden, das zuerst zwei Waschflaschen mit Kalilauge und konz. Schwefelsäure und dann ein Rohr mit Natronkalk und gekörntem Chlorcalcium enthält. Nun folgt das Verbrennungsrohr D, das auf eine Länge von 70—75 cm mit körnigem Kupferoxyd gefüllt ist. Ihm sind an der anderen Seite erst ein Chlorcalciumrohr E₁, dann ein Kaliapparat E₂ oder Natronkalkrohr in der üblichen Weise angeschlossen. Nun folgt ein Chlorcalciumrohr, das mit der mehrere Liter Wasser enthaltenden Flasche F verbunden ist. Sie dient als Aspirator, und man ersieht die Anzahl Liter aus angebrachten Marken.

Ehe ich die Apparate E₁ und E₂ das erstmal an das Verbrennungsrohr anschloß, wurde natürlich das Kupferoxydrohr im trockenen Luftstrom gut ausgeglüht. Um dann zu sehen, wie das mehrstündige Durchleiten kohlensäurefreier Gase die Apparate E₁ und E₂ beeinflußt, wurden sie in der üblichen Weise mit dem Verbrennungsrohr verbunden und dann im blinden Versuch ein Luftstrom zwei Stunden lang in raschem Tempo durch die völlig zusammengesetzte Apparatur ge-

⁶⁾ Z. anal. Chem. 3, 339 (1864).

leitet, während das Kupferoxyd im Glühen war. Folgendes sind die Resultate:

Gewicht des Chlorcalciumapparates vorher	= 47,9232,
Gewicht des Chlorcalciumapparates nachher	= 47,9234
Gewicht des Kaliapparates vorher	= 58,6745
Gewicht des Kaliapparates nachher	= 58,6745

Man sieht also, daß die Gewichte der Apparate durch das zweistündige Durchleiten von Luft so gut wie nicht beeinflußt wurden⁷⁾.

Nun wurden jedesmal 100 ccm Thermalquellengas, das von Kohlensäure befreit war, in der Bürette abgemessen und Barometerstand und Temperatur notiert. Nachdem das Rohr im Luftstrom ausgeglüht und die Apparate E₁ und E₂, sowie die Bürette angeschlossen waren, wurde zunächst der Dreiweghahn der Buntebürette so eingestellt, daß das Gas seinen Weg durch die Apparate nehmen kann. Dann wurde der Hahn 1 vorsichtig geöffnet und das Gas vorsichtig durch die Trockenapparate in den Verbrennungsraum geleitet. Die geringen Mengen Wasser der Capillaren und der Schlauchverbindung fangen sich in der Kugel des T-Rohres. Ich leitete das Gas in ziemlich raschem Tempo durch die Apparatur, aber doch so, daß die Blasen sich beim Durchstreichen der Waschflüssigkeiten noch zählen ließen. Immerhin dauerte es 15—20 Minuten bis das Wasser von B' durch den Ansatz b in das Kugel-T-Rohr zu tropfen begann. Nun wurde Hahn 1 geschlossen, der Schraubenquetschhahn 2 geöffnet und Luft in solchem Tempo eingeleitet, daß die Gasblasen sich in den Waschflaschen noch gerade zählen ließen. Übereinstimmende Resultate erhält man nur, wenn mindestens 2 l Luft durch den Aspirator abgesaugt worden sind, was etwa anderthalb Stunde dauert. Dann werden die Apparate E₁ und E₂ abgenommen und, verstopft, die übliche Zeit im Wägezimmer stehen gelassen. Folgendes sind die Resultate:

I. Gas des Kochbrunnens.

27./12. 1907: 100 ccm von Kohlensäure befreites Kochbrunnengas von 20° und 744 mm Druck lieferten 0,0068 g CO₂ und 0,0056 g H₂O. Das entspricht 0,53 Vol.-% CH₄ von 0° und 760 mm.

30./12. 1907: Nach einer neuen Entnahme von Gas aus der Quelle lieferten 100 ccm von Kohlensäure befreites Kochbrunnengas bei 20° und 750 mm 0,0069 g CO₂ und 0,0054 g H₂O. Das entspricht 0,53 Vol.-% Methan von 0° und 760 mm.

II. Gas der Schützenhofquelle.

100 ccm des kohlensäurefreien Gases von 20° und 751 mm lieferten 0,0012 g CO₂ und 0,0006 g

⁷⁾ Die Luft im Gasometer stammte dabei nicht aus dem Zimmer, sondern wurde im Freien eingefüllt, und das zum Waschen benutzte Kaliumhydroxyd war nicht mit Alkohol gereinigt.

⁸⁾ Will man mehr als 100 ccm Gas zur Verbrennung verwenden, so kann man durch ein zwischen b und dem Dreiweghahn der Bürette angebrachtes capillares T-Rohr von neuem füllen und das Gas gleich daraus wieder über das glühende Kupferoxyd leiten.

H₂O. Das entspricht 0,41 Vol.-% Methan von 0° und 760 mm.

III. Gas der Adlerquelle (Sprudel am Badhaus Adler-Krone).

100 ccm kohlensäurefreies Gas von 20° und 752 mm lieferten: 0,0068 g CO₂ und 0,0045 g H₂O. Das entspräche 0,77 Vol.-% Methan von 0° und 760 mm, indessen ist hier das Verhältnis von C : H nicht genau C : H₄.

IV. Gas des Goldenen Brunnens (Goldgasse).

100 ccm von Kalilauge nicht absorbierbares Gas von 20° und 741 mm lieferten: 0,0029 g CO₂ und 0,0027 g H₂O. Das entspricht 0,45 Vol.-% Methan von 0° und 760 mm.

Die Berechnung ergibt, daß beim Kochbrunnen, der Schützenhofquelle und der Quelle des goldenen Brunnens, das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff auf CH₄ stimmt. Bei der Adlerquelle ist das nicht der Fall. Hier ist vermutlich etwas ungesättigter Kohlenwasserstoff beigemischt.

R. Fresenius gibt l. c. zwar an, daß man außer der Kohlensäure auch das gebildete Wasserwagen solle, aber bei seiner Analyse des Kochbrunnengases auf leichten Kohlenwasserstoff fehlt die Wassermenge. Genau so ist es bei Grünhut und Hintz in ihrer ersten Abhandlung. Auch sie geben bei ihrer Verbrennung des von Kohlendioxyd befreiten Kochbrunnengases mit glühendem Kupferoxyd nur die Menge gebildeter Kohlensäure, nicht die des Wassers an, vermutlich weil letztere nicht auf CH₄ stimmte.

Aus der trefflichen Übereinstimmung der Kohlenwasserstoffbestimmungen zweier von mir zu verschiedenen Zeiten unternommenen Gasproben, sowie aus dem richtigen Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff konnte ich auf die Richtigkeit meiner Resultate schließen.

Der Unterschied meiner Methanbestimmungen von den früheren veranlaßte die Herren Grünhut und Hintz, ihre Kohlenwasserstoffbestimmungen zu wiederholen. Als Herr Grünhut mir dies mitteilte, machte ich ihm darauf aufmerksam, daß ich meine Resultate mit meinem Verbrennungsrohr von der bei Elementaranalysen üblichen Länge erhalten habe und nicht mit einem solchen von 25 cm Länge.

Um größere Gewichtsmengen Kohlensäure und Wasser zu erhalten und so die Genauigkeit der Wägungen zu erhöhen, verwendeten Grünhut und Hintz einmal 996, ein anderes Mal 1155 und 1533 ccm Gas von 0° und 760 mm Druck zur Verbrennung. Als sie statt der kurzen die von mir vorgeschlagene lange Schicht glühenden Kupferoxyds vorlegten, erhielten auch sie bei den Gasen des Kochbrunnens Zahlen für Kohlensäure und Wasser, die dem Verhältnis von C : H₄ entsprechen. Während ich Ende 1907 bei 20° und 750 mm 0,58 Vol.-% Methan bei zwei an verschiedenen Tagen entnommenen Gasproben festgestellt hatte, fanden sie im März und April 1909 bei 3 Versuchen 0,42, 0,55 und 0,53 Vol.-% von 0° und 760 mm Druck.

Nachdem ich nachgewiesen habe, daß die Gase der Wiesbadener Thermalquellen stets geringe

Unterschiede in der Zusammensetzung zeigen, sind diese Schwankungen leicht zu verstehen.

Durch die neuen Analysen ist somit außer Zweifel gestellt, daß die früheren Werte des Methan gehaltes der Kochbrunnengase von R. Fresenius, sowie von Grün h u t und Hintz falsch waren.

Entscheidend für die neuen Resultate war die Anwendung einer längerern Schicht glühenden Kupferoxyds. „Bei der Analyse einer am gleichen Tage entnommenen Gasprobe, bei der versuchs halber ein kurzes, nur 30 cm langes Verbrennungsrohr benutzt worden war, hatten sich nur 0,27 Maß prozentige Methan ergeben: ein Hinweis auf die Notwendigkeit, lange Rohre zu benutzen.“ Mit diesen Worten bestätigen Grün h u t und Hintz meine Erfahrungen. Es muß eine lange Schicht von Kupperoxyd vorgelegt werden, wenn die Resultate einer Methanbestimmung nach R. Fresenius genau sein sollen. Darin liegt der Schwerpunkt der Verbesserung jener Methode.

Grün h u t und Hintz freilich suchen ihn an eine andere Stelle zu verlegen. Obwohl sie gefunden haben, daß mit der zehnfachen Menge Gas, als die war, welche ich anwendete, Resultate erhalten werden, die mit den meinen nahezu identisch sind, raten sie dazu, 1—1,5 l von Kohlensäure befreites Gas zur Methanbestimmung zu verwenden. Dadurch wird die Zeit dauer einer solchen Analyse um $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden erhöht. Das steht meines Erachtens in keinem Verhältnis zur größeren Genauigkeit der Resultate:

Neue Analyse von Grün h u t und Hintz. Angewendet 996, 1533 und 1155 ccm von Kohlensäure befreites Kochbrunnengas von 0° und 760 mm Gehalt an CH_4 = 0,42, 0,53 und 0,55 Vol.-%.

Analyse von Henrich.

Angewendet je 100 ccm kohlensäurefreies Kochbrunnengas von 0° und 760 mm. Gehalt an CH_4 = 0,53 0,53 Vol.-%.

Nur in seltenen Fällen wird es nötig sein, mehrere Hundert Kubikzentimeter von Kohlensäure befreites Gas zu nehmen.

Um größere Mengen von Gas der Quelle zu entnehmen und es zugleich von Kohlensäure zu befreien, beschreiben Grün h u t und Hintz einen Aspirator, der im Prinzip identisch ist mit dem, welchen C. L. Winkler in seinem „Lehrbuch der Technischen Gasanalyse“ S. 17 beschreibt. Dieser Aspirator, eine einfache Fünffilterflasche mit spritzflaschenartigem Verschluß, wird mit zwölf Prozentiger Kalilauge unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln gefüllt und dann das Gas eingesaugt. Durch zeitweises Verschließen der Flasche und Schütteln der Kalilauge wird die Kohlensäure absorbiert. Das Arbeiten mit einem solch großen Aspirator ist umständlich und zeitraubend. Viel

rascher gelangt man mit einem azotometerartigen Apparat zum Ziel, den ich schon früher benutzte, und der inzwischen für die Zwecke der Gasentnahme besonders unter gleichzeitiger Befreiung von der Kohlensäure verbessert worden ist. Man kann den Apparat in Größen bis zu zwei Litern herstellen lassen; ich habe momentan einen von 1,5 l Fassungsraum in Gebrauch, der durchaus handlich und von nicht unbequemen Dimensionen ist.

Das weite Rohr A des Apparates in Fig. 2 verjüngt sich oben zu einem Ansatzrohr mit Glashahn oder Gummischlauch, Klemmschraube und Kniestück B⁹). Unten verengt es sich zu dem 2 bis 3 cm breiten und 4—5 cm hohen Quecksilberreservoir C. Von diesem zweigt sich seitlich das zweifach gebogene Ansatzrohr D ab, das 3—4 mm lichte Weite hat, und dessen vertikaler Teil 20 cm lang sein soll. Am besten befestigt man diesen Teil mit

Kork und Bindfaden an A. Mit dem Ende von D ist ein dickwandiger Schlauch durch Ligatur verbunden, der durch die Klemmschraube I hermetisch verschlossen werden kann. Mit dem unteren seitlichen Stutzen von A ist durch guten Gas schlauch und durch Ligaturen ein Niveaugefäß E verbunden. Bei größeren Dimensionen von A verwendet man hierzu Flaschen mit unterem seitlichen Tubulus, bei kleineren die üblichen birnförmigen Niveaugefäße. Der Teil C des Apparates wird in der aus Fig. 2 ersichtlichen Weise mit Quecksilber gefüllt. In A und E gibt man Kalilauge oder andere passende Sperrflüssigkeit. Das Ganze wird auf einem passenden Eisen- oder Holzgestell am besten so montiert, daß man A vertikal verschieben kann. Einem Holzgestell gibt man zudem am besten eine schrankartige Anordnung, ähnlich wie bei den Orsatapparaten,

so daß die Apparatur wie ein Koffer transportierbar ist.

Bei der Entnahme des Gases wird die Leitung aus Schlauch und Glasrohr, die mit dem umgekehrten Trichter in der Quelle in Verbindung steht, an den Schlauch von D' angeschlossen, wobei Quetschhahn 1 offen ist. Man füllt zuerst A fast völlig mit Kalilauge, indem man E hebt und Hahn 2 schließt. Senkt man nun E, so entsteht durch die Niveau differenz eine Pumpvorrichtung, die auch in solchen Fällen das Gas leicht nach A befördert, wo der Druck des Gases im umgekehrten Trichter sehr gering ist. Je nach der tieferen und höheren Stellung von E kann man das Gas rascher oder langsamer aus der Quelle pumpen. Um die Luft aus D' und D zu entfernen, vernachlässigt man die erste Portion des hintergepumpten Gases. Ohne D' schließen zu müssen, hebt man E, öffnet Hahn 2 bei B und läßt so lange Kalilauge in ein vorgehaltenes Fläsch-

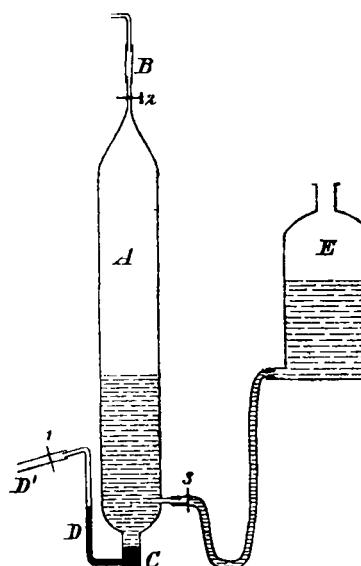


Fig. 2.

⁹) Wo es bequemer ist, wird man hier einen Glashahn anbringen lassen.

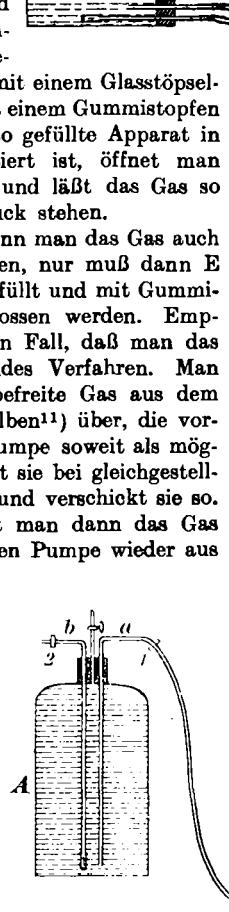
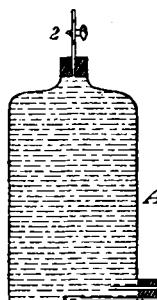
schen strömen, bis das Winkelrohr völlig damit gefüllt ist¹⁰⁾). Man verstopft es darauf mit Gummischlauch und Glasstöpsel und senkt nun E so lange, bis das Gas in langsamem Strom in A eintritt. Ist es mit Gas gefüllt, so hebt man E für einige Minuten und schwenkt vorsichtig die Kalilauge in A, wobei das Volumen des Gases sich bald verringert. Nur läßt man nach dem Senken von E von neuem Gas eintreten und wiederholt den Prozeß des Hebens und Senkens von E, bis das Azotometer nur noch unabsoorbierbares Gas enthält. Dann wird E hochgestellt, die Quetschhähne 1 und 3 werden geschlossen, Schlauch D' noch mit einem Glasstöpselchen versehen und auch E mit einem Gummistopfen verschlossen. Nachdem der so gefüllte Apparat in das Laboratorium transportiert ist, öffnet man dort Quetschhahn 3 und E und läßt das Gas so bis zum Gebrauch unter Druck stehen.

Bei guter Verpackung kann man das Gas auch in diesem Apparat verschicken, nur muß dann E mit Lauge oder Wasser aufgefüllt und mit Gummistopfen und Ligatur verschlossen werden. Empfehlenswerter ist aber für den Fall, daß man das Gas verschicken will, folgendes Verfahren. Man füllt das von Kohlensäure befreite Gas aus dem obigen Azotometer in Glaskolben¹¹⁾ über, die vorher mit der Quecksilberluftpumpe soweit als möglich evakuiert waren, schmilzt sie bei gleichgestellten Niveaus in E und A ab und verschickt sie so. Am Bestimmungsorte pumpt man dann das Gas mit Hilfe einer Töplerischen Pumpe wieder aus diesem Kolben heraus.

Dieser azotometerähnliche Apparat dürfte sich auch für viele andere gasanalytische Arbeiten empfehlen, weil er leicht und rasch arbeitet, und man es durch Heben und Senken des Niveaugefäßes E leicht in der Hand hat, das Gas in jedem gewünschten Tempo abzusaugen.

Will man mehrere Liter Gas von Kohlensäure befreien und der Gefahr entheben sein, daß Kalilauge durch Unvorsichtigkeit oder durch einen unglücklichen Zufall in die Quelle gelangt, so empfehle ich noch folgende zwei Typen von Apparaten¹²⁾.

Die im Verhältnis zu ihrer Breite relativ hohe Flasche A in Fig. 3 wird oben mit einem Stopfen verschlossen, der einen Glashahn oder ein einfaches Glasröhren mit Quetschhahn trägt. Dies Röhren schneidet im Innern genau mit dem Stopfen ab. Der untere Tubulus der Flasche trägt einen



doppelt durchbohrten Gummistopfen, der mit Ligatur festgehalten wird. Durch die eine Durchbohrung dieses Stopfens geht ein einfaches Glasrohr von 6–8 mm lichter Weite, das durch einen Schlauch mit dem Niveaugefäß B verbunden ist. Durch die zweite Durchbohrung geht ein Glasrohr, das im Innern der Flasche, gut befestigt, ein Bunsenventil trägt. Dies Bunsenventil soll aus mäßig dicken, gutem Schlauch hergestellt sein und muß vor jeder neuen Gasentnahme auf seine Dichtigkeit geprüft werden. Außen trägt das Glasrohr des Bunsenvents einen kurzen Schlauch, der an die Gaszuleitung angeschlossen wird. Vor dem Versuch füllt man Flasche A vollkommen mit ca. 10%iger Kalilauge

an und verbindet sie mit dem Reservoir, das nur im unteren Teile einige Zentimeter hoch Kalilauge enthält. Dann schließt man den Schlauch des Bunsenvents an den Schlauch an, der mit dem Trichter in der Quelle in Verbindung steht. Senkt man nun das Niveaugefäß B um etwa einen Meter, so wird das Quellengas durch das Bunsenventil eingesaugt, und man reguliert durch den Quetschhahn 1 den Gasstrom so, daß er mäßig rasch einströmt. Von Zeit zu Zeit schüttelt man die Flasche A vorsichtig so, daß die Kalilauge die Wände benetzt und befördert dadurch die Absorption der Kohlensäure. Wenn die ersten 100–200 ccm Gas eingetreten sind, hebt man das Niveau-

gefäß und öffnet Hahn 2, um sie wieder herauszulassen, weil sie noch geringe Mengen von Luft aus den Leitungen enthalten. Ist das Hahnrohr wieder völlig mit Kalilauge gefüllt, so senkt man B wieder und das Einsaugen des Gases beginnt von neuem. Ist der größte Teil der Flasche mit Gas gefüllt, so schwenkt man die Lauge im Gefäß A öfters vorsichtig an den Wänden entlang und hebt zuweilen das Niveaugefäß B, um das Gas in A unter Druck zu setzen. Ist die Flasche genügend mit Gas gefüllt, so schließt man den Quetschhahn 3 am Bunsenventilrohr, löst den Schlauch von der Gaszuleitung und verstopft ihn noch mit einem Glasstab. Dann setzt man das Gas in A unter Druck und schließt den Quetschhahn 1, um auch dessen Schlauch vom Niveaugefäß B zu lösen und mit Glasstab zu verschließen. Nun läßt sich der Gasometer mit dem Gas leicht transportieren.

Fast noch empfehlenswerter ist es, statt der zweifach tubulierten eine einfach tubulierte Flasche A zu nehmen. Man verschließt sie (Fig. 4) mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen, der fest in den Hals der Flasche eingedrückt und mit Ligatur festgebunden ist. Durch die eine Durchbohrung geht ein Glasrohr mit Glashahn oder Schlauch und Quetschhahn, das im Innern der Flasche nicht über den Stopfen hinausragen darf, sondern genau

¹⁰⁾ Es genügt auch, wenn man nur bis etwas über den Verschluß füllt.

¹¹⁾ S. H e m p e l , Gasanalytische Methoden 3.

¹²⁾ Diese und die folgende Zeichnung hat stud. Boelian in dankenswerter Weise für mich ausgeführt.

Fig. 4.

mit ihm abschließen muß. In die zweite Bohrung ist ein starkwandiges Glasrohr a von ca. 7—8 mm Dicke eingesetzt, das bis auf den Boden geht und durch einen Schlauch mit dem Niveaugefäß B verbunden wird. Die dritte Durchbohrung enthält ebenfalls ein starkwandiges Glasrohr b, das so weit vom Boden der Flasche endigt, daß das an seinem Ende gut befestigte Bunsenventil nur noch etwa 1 mm vom Boden entfernt ist. Zu Beginn des Versuches wird A mit Lauge gefüllt, b mit der Gasquelle verbunden und dann das Niveaugefäß B gesenkt. Das Gas tritt dann durch das Bunsenventil ein, und man reguliert durch den Schraubenquetschbahn 1 den Gasstrom. Auch hier entfernt man die ersten übergegangenen 100—200 ccm, weil sie Luft aus den Leitungen enthalten, in der oben angegebenen Weise. Ist A mit Gas gefüllt, das von Kalilauge nicht mehr weiter absorbiert wird, so stellt man das Gefäß B hoch, so daß geringer Überdruck herrscht, schließt den Schlauch an b mit Klemmschraube 2 und Glastab, dann den Schlauch an a in der gleichen Weise und transportiert den Gasometer in das Laboratorium. Selbstverständlich müssen die Gummischläuche durch Ligaturen an a, B und b befestigt und das Bunsenventil aus tadellosem Gummischlauch hergestellt werden.

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1909¹⁾.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. 21./1. 1910.)

Allgemeines, Literatur.

Prinzipiell neue Methoden der Fettanalyse sind nicht bekannt geworden, trotzdem sie sehr zu wünschen wären, hängt doch, wie Lewkowitsch²⁾ in einem Vortrag vor der Société chimique de France ausführte, von der Weiterentwicklung der Fettanalyse auch diejenige der Fettindustrie ab. Daß andererseits diese Weiterentwicklung auch mit derjenigen der reinen, voraussetzungsgleichen Wissenschaft zusammenhängt, dürfte kaum bestritten werden, und erfreulicherweise läßt sich in dieser Beziehung ein erneuter Aufschwung der Fettchemie konstatieren. In erster Linie sind hier die Arbeiten von A. d. Grün zu nennen. Seine Habilitationsschrift: Über die Konstitution der Fette³⁾ bringt als Einleitung eine knapp und klar geschriebene Geschichte der Fettchemie, soweit sich die letztere mit der Konstitutionsermittlung des Glycerins, der Fettsäuren und der Glyceride befaßt, und im experimentellen Teil einen Auszug aus den wertvollen Arbeiten des Verf. über die Konstitution der Ricinolsäure und über die Synthese der Glyceride (1907, 1906). Für die technische Fettchemie ist von aktuellem Interesse die Reduktionsmethode Sabatier-Sendérens, es scheint, als ob das alte Problem: Überführung der flüssigen

¹⁾ Der Bericht für 1908 findet sich in dieser Z. 22, 769 (1909); für 1907: 21, 1125 (1908); für 1906: 20, 817 (1907); für 1905: 19, 985 (1906); für 1904: 18, 369 (1905) usw. Der Hinweis erfolgt einfach durch Beisetzen der betreffenden Jahreszahl.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 155.

³⁾ Zürich 1908.

Fettsäuren in Kerzenmaterial durch obige Methode seiner endgültigen Lösung entgegenginge. Intensiv gearbeitet wird in den letzten Jahren auch in der Seifenchemie, wo die physikalische Chemie mehr als anderswo berufen erscheint, dunkle Fragen aufzuklären.

Von Lehrbüchern sind erschienen: Lewkowitsch-Bontoux, Technologie et analyse chimiques des huiles, graisses et cires, tome II⁴⁾. B. Lach, Die Stearinfabrikation⁵⁾. M. Bottler, Die Lack- und Firnisfabrikation⁶⁾.

Auf dem VII. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in London befaßte sich die 9. Subkommission⁷⁾ (Präsident Lewkowitsch, deutsche Mitglieder H. Olden, U. B. B. E. Lohde, F. H. R. i. o. n.) mit drei Fragen der Fettanalyse, von welchen im speziellen Teil noch die Rede sein wird. Der 2. internationale Kongreß zur Unterdrückung der Verfälschung von Lebensmitteln usw. in Paris (18.—24./10. 1909) faßte auch verschiedene, die Speisefette betreffende Beschlüsse⁸⁾.

Fette Extraktion, Fettbestimmung.

Bei der Extraktion im großen scheint der Tetrachlorkohlenstoff das Benzin doch nicht verdrängen zu können, der Verband deutscher Färbereien und chemischen Waschanstalten sagt ersterem auch heute noch nach, daß er giftig, zu teuer und zu schwer ist und Eisen und Kupfer angreift⁹⁾. Auch zur Fetteextraktion im Laboratorium ist er nach O. Ramstedt¹⁰⁾ nicht zu empfehlen, weil er bei Ölsaaten und Ölkuchen zu hohe Werte gibt, und die letzten Spuren nur durch Abblasen zu entfernen sind. Auch in Faeces findet man mit CCl_4 zu hohe Resultate¹¹⁾. Dagegen empfiehlt ihn A. Kreutz¹²⁾ zur Fettbestimmung in Schokolade und Kakao, weil er im Gegensatz zum Äther das Theobromin nicht löst. Neu ist die Anwendung von Chloralalkoholat, mit welchem (an Stelle von wasserfreiem Na_2SO_4) die wasserhaltige Substanz zu einem Brei angerührt wird, den man alsdann mit Äther auszieht, der Verdunstungsrückstand wird mit CCl_4 aufgenommen. E. Guademann¹³⁾ will in wasserhaltigen Stoffen, wie Milchpräparaten, Zuckerwerk usw. die wässrige Lösung mit CuSO_4 fällen und den noch feuchten Niederschlag direkt mit Äther ausziehen.

Bei der Milchfettbestimmung scheint man mehr und mehr wieder zur Gerberschen Acidbutyrometrie zurückzukehren, außerdem werden auch einige ähnliche Methoden empfohlen, bei welchen das Zentrifugieren wegfallen soll¹⁴⁾.

⁴⁾ Diese Z. 22, 2311 (1909).

⁵⁾ Diese Z. 22, 1291 (1909).

⁶⁾ Diese Z. 22, 1531 (1909).

⁷⁾ Vgl. den Bericht der internationalen Analysenkommission an den VII. Kongreß, S. 180—197; Supplement S. 11—13.

⁸⁾ Diese Z. 22, 2583f. (1909).

⁹⁾ Diese Z. 22, 999 (1909).

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. 1909, 93; diese Z. 22, 450 (1909).

¹¹⁾ A. D. Emmet, J. Am. Chem. Soc. 31, 693; diese Z. 22, 1766.

¹²⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 680—684, 587; diese Z. 22, 741 (1909).

¹³⁾ Ref. diese Z. 22, 838 (1909).

¹⁴⁾ M. Vogtherr, Chem. Zentralbl. 1909, I, 684; A. Bruno, Chem. Zentralbl. 1909, II, 1007.