

tritt das Glycerin fast momentan in das Innere desselben. Auch am Boden des Musterziehers sind Schlitzte angebracht, die ermöglichen, Teile des Salzes vom Boden des Fasses zu entnehmen. Der Musterzieher ist derartig konstruiert, daß durch eine einfache Drehung des oben angebrachten Griffes alle Schlitzte gleichzeitig geschlossen werden können. An einem Zeiger erkennt man, ob der Musterzieher geöffnet oder geschlossen ist. Bei größeren Musterziehern. (von 25 mm Durchmesser) kann man durch eine dritte Drehung nur die Bodenschlitzte öffnen und schließen. Beim Gebrauch wird der Musterzieher geschlossen in das Faß eingeführt; sobald er den Boden berührt, wird er 1—2 Sekunden geöffnet und sodann wieder geschlossen. Enthält das Faß abgesetztes Salz, so muß der Musterzieher geöffnet werden, ehe er durch das Salz gestoßen wird, damit das abgesetzte Salz in genügender Menge in die Röhre des Musterziehers gelangt. Es wird aber in diesem Falle beinahe unmöglich, ein genaues Muster zu ziehen, deshalb sollte das Muster stets sofort nach der Füllung der Fässer gezogen werden. [A. 81.]

## Beiträge zur exakten Gasanalyse.

VON ARTHUR WILHELMI,

Chemiker an der Oberschlesischen Zentralstelle für  
Grubenrettungswesen und Versuchsstrecke, Beuthen  
Oberschlesien.

(Eingeg. d. 7./8. 1911.)

Die Probenahme von Gasen erfolgte bisher in der Weise, daß Gefäße von  $\frac{1}{4}$ —10 l Inhalt, aus Glas oder Blech bestehend, nach vorheriger Füllung mit Wasser, mit der Gasquelle verbunden, oder an Ort und Stelle entleert und nach Wiederschließen der Hähne oder Stopfen, dem Laboratorium übersandt wurden.

Die Gefäße werden zur Analyse bei Öffnung des unteren Verschlusses in ein Gefäß mit Wasser gestellt, wobei das obere Ende mittels Gummischlauches unter Ausströmen von etwas Gas mit dem Analysenapparat verbunden wird.

Durch das Eigengewicht des Gefäßes dringt das Wasser in dieses ein und drückt das Gas heraus.

Von dem Wasser werden unter Umständen einzelne Gasbestandteile absorbiert und andere dementsprechend zu hoch gefunden. Jedenfalls kommt das Gas hierbei zweimal mit Wasser in Berührung.

Das Überfüllen des Gases in ein Gefäß mit Quecksilberabsperrung, z. B. in die Schondorfschen Röhren, bietet keinerlei Vorteile, weil das Überleiten von Gas aus einem größeren Glas- oder Blechgefäße, zunächst doch unter Zuhilfenahme von Wasser geschehen muß, woraus noch größere Unstimmigkeiten sich ergeben können. Die Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit in diesem Falle dürfte bei großen Gefäßen wegen Amalgamation oder wegen der großen Menge Quecksilber untunlich sein.

Die Sättigung des Sperrwassers mit dem zu untersuchenden Gas kann natürlich nur bei bekannten Gasgemischen Anwendung finden. Um die Berührung von Gas und Wasser zu vermeiden,

bedient man sich verschiedener Ansaugvorrichtungen, jedoch wird dabei meist nicht berücksichtigt, daß mindestens der 15- bis 20fache Inhalt des Probegefäßes durch Pumpen usw. erneuert werden muß, auch fehlt darüber jede Kontrolle, oder aber Zeit und Umstände gestatten diese Art von Probenahme nicht.

Doch hat diese Methode vor der ersten, wenn kleine Gefäße angewandt werden und mit Quecksilberabsperrung gearbeitet wird, Vorzüge, schließt aber auch noch erhebliche Fehlerquellen ein.

Diese Übelstände suchte Vf. durch Einführung von Vakuumpipetten zu beseitigen, mit deren Hilfe eine äußerst rasche, fast fehlerfreie Gasprobenahme wohl in allen Fällen möglich ist. Gleichzeitig können aber diese Pipetten auch dazu dienen, eine bestimmte Menge Gas durch ein Absorptionsmittel zu saugen, um einen bestimmten Gasbestandteil zu bestimmen, in welchem Falle die Pipette nach dem Absorptionsgefäß angeschlossen wird.

Die in Abbildung 1 abgebildete Pipette hat zwei Hähne mit schräger Bohrung. Die Hahngehäuse sind, um ein Herausstoßen des Hahnkükens und das Eindringen von Luft zu verhindern, an einem Ende geschlossen. Die Enden der Hahnwirbel sind so gebogen, daß, bei geschlossenen Hähnen, diese mit den Ansatzrohren parallel liegen. Um die Hähne vor unzeitigem Öffnen zu schützen, wird bei der Stelle a eine Schnur oder Drahtschlinge mit Plombe befestigt, sowohl nach dem Evakuieren wie auch nach der Probenahme. Das Auspumpen einer solchen Röhre wird mit einer Quecksilberpumpe nach Töpler-Hagen in fünf Minuten bis zu dem höchsten Vakuum erreicht. Das Vakuum erhält sich in den Pipetten nach angestellten Versuchen auf gleicher Höhe gut über 14 Tage.

Um zu messen, wie groß das Vakuum der Pipetten ist, ob und wie lange dasselbe konstant bleibt, bestimmt man deren Inhalt durch Messung oder Wägung des ausfließenden Wassers. Hierauf werden die Pipetten ohne Hähne bei ca. 120° getrocknet, die Hähne geschmiert, nach dem Erkalten eingesetzt und evakuiert. Unter Wasser wird der untere Hahn geöffnet und dann wieder geschlossen, wenn der innere Wasserspiegel der Pipette mit dem Wasserspiegel des Gefäßes gleich hoch steht.

Die Differenz der Wassermengen zeigt die noch vorhandene Luftmenge, welche sich durch eine kleine Rechnung in Prozenten ergibt und bei der Analyse selbstverständlich in Rücksicht zu ziehen ist.

Bei Büretten mit 100 Teilen, aber nur mit einem wirklichen Inhalt von 50 ccm ist diese Zahl um die Hälfte kleiner. Um umständliche Rechnung zu ersparen, stellt man, um den entsprechenden Betrag, der bei guten Pipetten konstant ist, mehr Gas ein und hat diese Zahl nur beim Sauerstoff- und Stickstoffgehalt des Gases entsprechend zu berücksichtigen. Jedenfalls ist die Luftmenge äußerst klein. Um Gas zu entnehmen, wird die Plombierung durchschnitten, und ein Hahn einige Sekunden

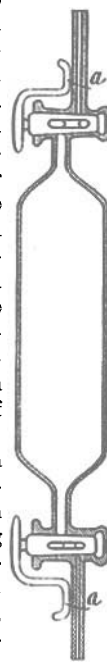


Abb. 1.

geöffnet. Soll die Probe nicht aus der umgebenden Luft, wie im Bergwerksbetriebe, sondern aus einem Apparat usw. entnommen werden, so wird die Verbindung so kurz und so eng wie möglich gemacht. Im Laboratorium wird das Gefäß unter Quecksilberabschluß geöffnet und mit dem Apparat verbunden. Diese Art der Probenahme ist zur Untersuchung von Nachschwaden der Sprengstoffe an Versuchsstrecken, welche sofort nach Verschwinden der Lichterscheinung zu geschehen hat, oder im Bergwerks- und Hüttenbetriebe, um Proben irrespirabler Gase zu erhalten, welche natürlich nur von Mannschaften mit künstlichen Atmungsapparaten geholt werden können, besonders geeignet und für alle anderen Fälle anwendbar. Wo es notwendig erscheinen sollte, kann die Öffnung des Pipettenhahnes auch aus der Ferne oder automatisch geschehen.

Zur Untersuchung der Gase von Brennstoffen, welche durch natürliche oder künstliche Vorgänge bei verschiedenen Verhältnissen sich ergeben und zum Zwecke der Erforschung von Brandgasen, Schlagwettern usw. oder zur Gewinnung bestimmter reiner Gase dienen, sind ausschließliche Apparate mit Quecksilberabsperzung im Gebrauch, weil diese allein genaue Messungen zulassen. Jedoch haben sich sowohl in der Anwendung verschiedener Absorptionsmittel, als auch bei Apparaten Fehlerquellen ergeben, deren Ausschaltung durch Konstruktion eines neuen Universal-Gasanalysenapparates gelungen sein dürfte.

Zur Bestimmung von Sauerstoff in Grubenluft und Gasen ist Phosphor in Gebrauch, auch wird derselbe durch Verbrennung mit elektrolytisch hergestelltem Wasserstoff bestimmt, wenn er als komprimierter Sauerstoff zur Untersuchung vorliegt. Die Pyrogallatlösung gibt nach längerem Gebrauch Kohlenoxyd ab, und so kann es vorkommen, daß man dieses in Gasen findet, in welchen keine Spur vorhanden ist. Auch muß man über die Anzahl der Absorptionen genau Buch führen, um die Lösung rechtzeitig zu erneuern, und sie sorgfältig vor Luft schützen. Die Anwendung von alkalischer Hydrosulfidlösung bietet gegenüber dieser Lösung einige Vorteile.

Die schweren Kohlenwasserstoffe werden zurzeit mit rauchender Schwefelsäure und in der Laugenpipette bestimmt. Es hat sich aber bei deren Anwendung gezeigt, daß auch die Feuchtigkeit der Gase mit absorbiert wird, und eine beträchtliche Volumverminderung eintritt, welche trotz der Nachbehandlung in der Laugenpipette nicht etwa nach Verschwinden der Anhydridnebel gleich oder nach geraumer Zeit denselben Feuchtigkeitsgehalt wieder erreicht, als der Temperatur und dem Barometerdruck, unter dem das Gas steht, entspricht.

Auf diese Weise kann man leicht irre geleitet werden und die Feuchtigkeit als schwere Kohlenwasserstoffe bestimmen, andererseits kann man solche Beobachtungen aber auch nur mit einem fehlerfreien Apparate unter Quecksilberabsperzung machen.

Die atmosphärische Luft z. B. hat unter Berücksichtigung des Feuchtigkeitsgehaltes dann auch entsprechend weniger Sauerstoff als 20,95% und weniger Stickstoff usw. als 79,05%. Diese Erscheinung hat zu Versuchen geführt, andere Absorp-

tionsmittel, wie z. B. Absorptionsöle usw., wie sie in der Großindustrie zur Aufnahme von Benzol, Naphthalin dienen, anzuwenden, jedoch sind die Versuche darüber wegen gleichzeitiger Absorption anderer Gase noch nicht abgeschlossen. Wenn das Gas vorher durch gut schließende evakuierte Röhren, welche scharf getrocknetes Chlorcalcium enthalten, geleitet wird, so würde ein bei Behandlung mit Schwefelsäure und Kalilauge sich ergebendes Volumen als schwere Kohlenwasserstoffe zu betrachten sein.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd, wie es in Grubengasen vorkommt, steht Palladiumchlorür in Anwendung.

Die bei dieser Reaktion entstehende, sehr geringe Menge Kohlensäure löst sich in der Flüssigkeit oder wird in der Laugenpipette absorbiert, jedoch ist mit der  $\frac{1}{100}$  ccm Bürette in den meisten Fällen keine Volumdifferenz zu messen, auch noch nicht bei schwacher Verfärbung der Lösung, so daß Gehalte unter  $\frac{1}{100}\%$  praktisch bedeutungslos sind.

Zur Bestimmung kleinerer Kohlenoxydgehalte ist nach Winklers colorimetrischer Methode (Z. anal. Chem. 1889, 275) die in Abbildung 2 wiedergegebene Pipette konstruiert worden, welche die Einführung der Palladiumnatriumchloridlösung in Tropfen und das Arbeiten unter Luftabschluß in dem von Sauerstoff befreiten Gasrest gestattet.

Zur Bestimmung größerer Gehalte von Kohlenoxyd, wie in Leuchtgas, Wassergas usw., werden alle brennbaren Gase durch Explosion und Verbrennung bestimmt, wozu die bei der Beschreibung des Apparates konstruierte Pipette dient, deren Anwendung viel schneller und absolut fehlerfrei zum Resultate führt. Die brennbaren Gase werden nach der Lunge'schen Formel (Chemisch-technische Untersuchungsmethoden Ausgabe 1905, Bd. II, S. 598) berechnet. Die Anwendung von Kupferchlorürammoniak oder der salzsäuren Lösung wurde aus den oben erwähnten und folgenden Gründen aufgegeben:

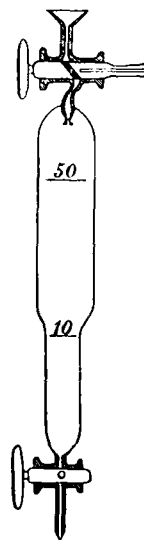


Abb. 2.

1. Tensionerscheinungen ergaben oft ein Plus im Volumen.

2. Der bei der Bestimmung brennbarer Gase verbleibende Gasrest war, nach kurzer Zeit mit Luft gemischt, nicht mehr explosionsfähig, was namentlich bei Wiederholung der Bestimmung auffiel.

Die von Winkler angegebene Lösung Kupferchlorür und Natriumchlorid bietet infolge ihres spez. höheren Gewichts, wenn sie gegen Luft durch Paraffinöl geschützt ist, einige Vorteile, sie ist jedoch, wie oben ausgeführt, vollständig entbehrlich.

Zur schnellen Absorption der einzelnen Gasbestandteile wurden besondere Reaktionskörper konstruiert, deren Vorteile und Wirkungsweise in der Beschreibung näher erläutert sind.

Bei Apparaten nach dem Orsatprinzip muß aus praktischen Gründen die Leitung, an welche die Bü-

rette und die Pipetten nacheinander angereiht sind, ziemlich weit und lang sein.

Das stagnierende Gasvolumen aber zeigt bei genauen Messungen Differenzen, auch unterläuft bei Mehrweghähnen zu leicht ein Irrtum, wenn nicht besondere Sicherheitsvorkehrungen einen solchen vollständig ausschließen.

### Beschreibung des neuen Universal-Gasanalysenapparates mit Zentralhahn.

Die Abbildungen 3 und 4 zeigen die Glasteile im Querschnitt und den Einbau derselben in einem Stativ.

An dem auf Abbildung 3 ersichtlichen Hahn AB sind die in einer Ebene liegenden, gleich langen Ca-

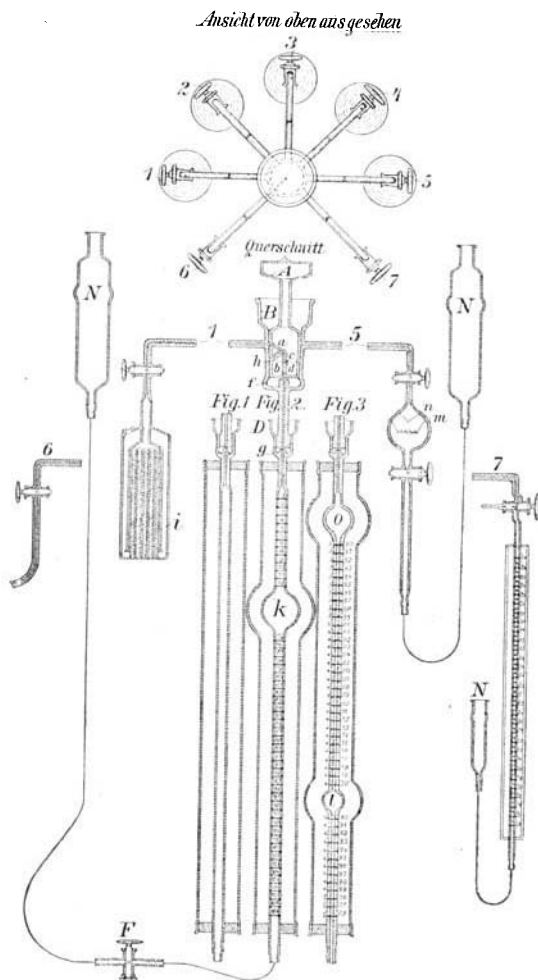


Abb. 3.

pillarrohre 1—5 zum Anschluß für die durch Hähne geschlossenen Pipetten 1—5 oder für andere Einrichtungen angeordnet, welche durch die Bohrung (a, d) des Stopfens A und den leicht auslösbaren Büretten verschiedener Teilung in Verbindung gebracht werden können.

Die von der Bohrung a, d abgezweigte Bohrung b führt zu einer den Hahnstopfen A oder das Gehäuse B umlaufenden Ringnut c, welche das Gaseinlaßrohr 6 und das Manometer 7 verbindet.

Das in f und g befindliche zu Differenzen führende Luftvolumen wird durch Füllung der Räume mit Quecksilber verdrängt. Durch den kleinen Zwischenraum der Schliffteile kann bei Ausdehnung des Quecksilbers durch Erwärmung der Überschuß in die Bürette treten, so daß der Stopfen A nicht in die Höhe gedrückt werden kann. Es ist also eine Kompensationsdichtung, welche mittels Quecksilbers durch Flächenanziehung zustande kommt. Um die Schliffteile immer leicht drehbar zu erhalten, ist durch diese Abdichtungsweise dem Eindringen von Sperrflüssigkeiten, welche eine Emulsion mit dem Hahnfett bilden würde, vorgebeugt.

In die becherförmigen Erweiterungen B und D wird Quecksilber gegossen, welches zur Kontrolle über die Dichtigkeit der Schliffstellen dient.

Die Ringnut c in Verbindung mit dem durch einen besonderen Dreiweghahn geschlossenen Manometer am Rohre 7, welches in der einen Stellung mit der Außenluft, in der anderen Stellung mit der Bürette kommuniziert, hat den Zweck, bei beliebiger Stellung des Zentralhahnes das Gasvolumen korrigiert einzustellen, um es an der Bürette, die mit Wassermantel und  $\frac{1}{10}^{\circ}$ -Thermometer versehen ist, abzulesen. Durch diese Volumeinstellung, welche zugleich genaue Korrektoren des Gasvolumens mit viel weniger Zeitaufwand gestattet, wird jedem erschwerten und fehlerhaften Ablesen, welches bisher durch Visieren der Flüssigkeitsspiegel des engen Bürettenrohres und des erheblich größeren oft weit davon abstehenden Niveaufäßes, deren Meniskus doch ganz verschieden ist, vorgebeugt. Der Konstruktion des Zentralhahnes liegt der Gedanke zugrunde, bei vollkommener Abdichtung aller Teile unter Ausschaltung auch des kleinsten stagnierenden Gasvolumens die denkbar kleinste Verbindung zwischen Bürette, den Pipetten und einem Manometer derart herzustellen, daß alle Entfernungen der Bürette zu den Pipetten gleich groß sind, um alle zu Differenzen führende Ursachen zu beseitigen, wodurch dieser Apparat zur genauesten Untersuchung von Gasgemischen der verschiedensten Art geeignet ist.

Die Bürette, Fig. 2, faßt ca. 102 Teile in  $\frac{1}{10}$  Teile geteilt, hat eine obere Teilung bis 12 cm, eine Erweiterung K und Fortsetzung der Teilung von 75—102 cm, sie dient zur speziellen Analyse von stark brennbaren Gasen, wie Leuchtgas, Koks-Ofengas usw. Die obere Teilung hat den Zweck, Teile des von absorbierbaren Bestandteilen befreiten Gasrestes zu entnehmen, mit Luft zu mischen und in der Pipette 5 zur Explosion oder Verbrennung zu bringen.

Bürette Fig. 3 faßt ca. 502 Teile in  $\frac{1}{100}$  cm geteilt, hat oben eine Erweiterung O, die Teilung beginnt bei ca. 390 Teilen, setzt sich fort bis 420, geht in die Ausbauchung l über und endet in der Teilung von 490 bis ca. 502 Teilen.

Diese Spezialbürette dient zur Untersuchung von sehr stark mit Luft verd. brennbaren Gasen, wie z. B. Wetterströmen in Bergwerken, sie gestattet, alle Bestandteile eines Gasgemisches auf 100% mit  $\frac{1}{100}\%$  Genauigkeit zu bestimmen. Die Absorptionpipetten 1 haben schraubenförmig gedrehte, hohle oder massive Füllkörper i, welche vermöge ihrer großen Oberfläche, ohne Gaseinschlüsse

eintreten zu lassen, die Absorptionsflüssigkeit lange auf ihrer Oberfläche zurückhalten, indem die Flüssigkeit auf schräger Ebene ihren Lauf bedeutend verzögert, so daß z. B. die Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe mittels rauchender Schwefelsäure, welche, wie bekannt, durch andauerndes Schütteln erst beendet ist, in diesem Falle aber durch fünfmaliges Hin- und Herleiten des Gases gelingt.

In der Pipette 5 sind die Explosionsdrähte n und der Glühdraht m gemeinsam im Glaskörper eingeschmolzen.

Diese Vorrichtung beseitigt die beschränkte Anwendung der Bestimmung von Gasen durch Explosion und die fraktionierte Verbrennung von Gasbestandteilen, gestattet aber auch, jedes unbekannte Gasgemisch ohne weiteres genauest zu bestimmen, durch Explosion und Verbrennung.

Durch Versuche ist festgestellt worden, daß Gasexplosionen nicht immer vollständig verlaufen, weshalb unbekannte Gasgemische zweckmäßig erst explodiert und dann nachgeglüht werden, um genaue Resultate zu erhalten.

Die Glausteile sind an dem auf Abbild. 4 abgebildeten Stativ elastisch verlagert.

Die drei Teller A, B, C sind durch drei Säulen O verbunden.

Auf dem unteren Teller A steht die Gleitstange M, an welcher der vorn offene Niveaualter J durch die um 90° drehbare Ringöse K verschiebbar und in jeder Höhe arretierbar in Verbindung steht. Die Stange M ist durch den Winkel H an dem Teller C angeschraubt.

Das Niveaugefäß für die Explosions- und Verbrennungspipette an der gezahnten Stange N, durch Triebrad L in jeder Höhe feststellbar, ist durch Winkel H, am Teller C, und dem Ausleger R an der Säule O befestigt.

An den drei Säulen O ist der Bürettenhalter Q verschiebbar.

Die Bürette ruht mit dem Gummistopfen des Wassermantels auf dem Halter Q, wodurch eine elastische leicht auslösbare Verbindung zwischen Hahn und Bürette besteht.

An dem Teller C sind die durch Schrauben verstellbaren, nach allen Seiten hin leicht beweglichen Pipettenhalter befestigt.

Der Teller C hat vorn einen Ausschnitt und einen rechtwinklig gebogenen Außenrand, an dem die Pipetten durch Schellenbänder P angeschraubt sind und einen Innenrand mit Vertiefungen, worin

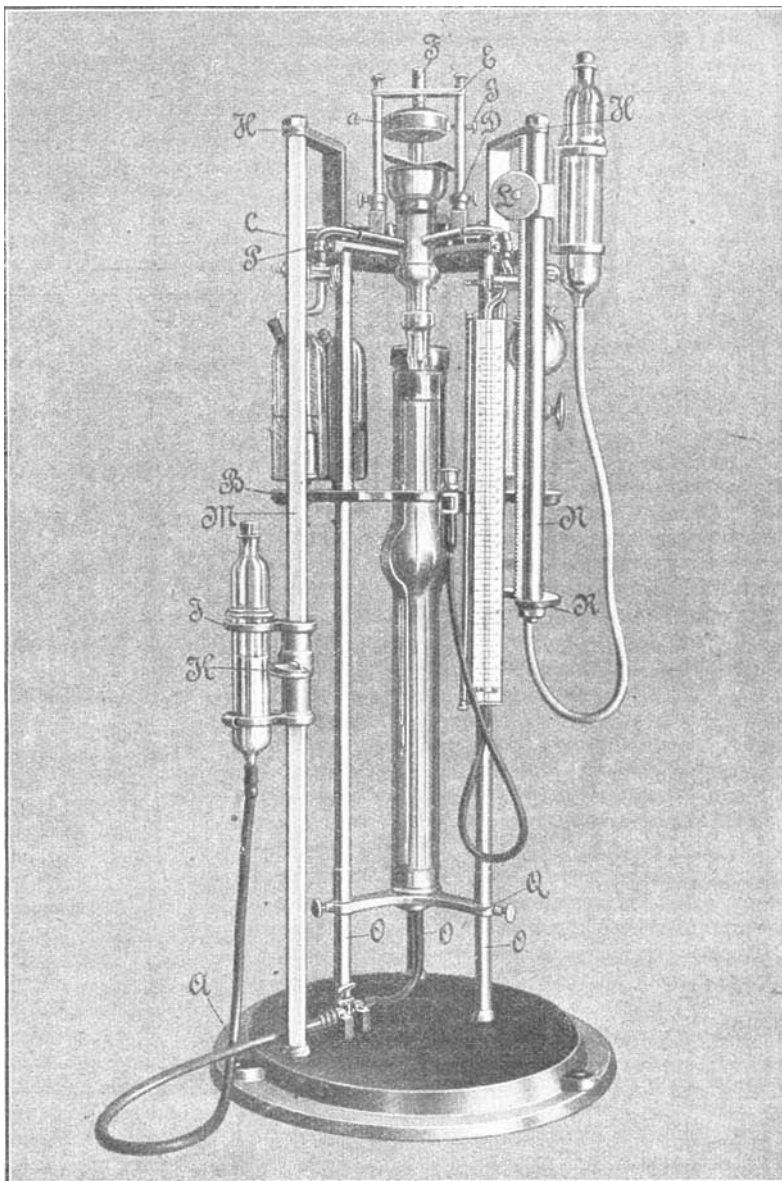


Abb. 4.

die Hahncapillaren, welche mit Gummischlauch überzogen sind, ruhen.

Die durch Schrauben D verstellbare Brücke E trägt in der Mitte eine Druckfeder F, welche auf den Hahnstopfen A drückt. Um eine falsche Hahnstellung zu vermeiden bzw. sofort präzise einzustellen, ist der Stopfen mit Nuten und fortlaufenden Zahlen versehen, in welche die gefederte Schneide G springt, welche beim Drehen des Hahnstopfens A

einen fühlbaren Widerstand und beim Weiterdrehen ein Geräusch verursacht.

Zur Explosion, Verbrennung und Erzeugung von reinem Sauerstoff und Wasserstoff, dient eine elektrische Einrichtung, bestehend aus zwei Akkumulatoren, Funkeninduktor und einem Umschalter. Durch Anschluß der Glühdrahtklemmen an einen etwas abgeänderten Vorlesungsapparat wird Wasserstoff und Sauerstoff entwickelt.

Alle vorgenannten Apparate werden in bester Ausführung von der Thüringischen Glasinstrumentenfabrik A.-G. Alt, Eberhardt & Jäger in Ilmenau allein hergestellt. [A. 49.]

## Über die Titration von Alkalicarbonaten neben Ätzalkalien oder Bicarbonaten.

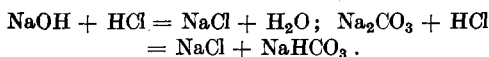
Von Dr. J. TILLMANS und O. HEUBLEIN.

Mitteilung aus der Chemisch-hygienischen Abteilung (Abteilungsvorsteher: Dr. J. Tillmans) des Städtischen Hygienischen Instituts in Frankfurt a. M. (Direktor: Prof. Dr. M. Neisser).

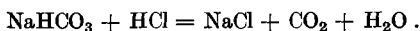
(Eingeg. 11.3. 1911.)

Für die titrimetrische Bestimmung von Alkalicarbonaten neben Ätzalkalien oder Bicarbonaten verfährt man in der Weise, daß man zunächst mit Phenolphthalein als Indicator auf farblos titriert, dann Methylorange zusetzt und bis zum Umschlag dieses Indicators weiter titriert. Die dabei vor sich gehenden Reaktionen sind die folgenden:

Phenolphthalein:



Methylorange:



Aus diesen Gleichungen folgt also, daß für die Bestimmung von Carbonaten neben Ätzalkalien der verdoppelte Säureverbrauch bei der Methylorange-titrierung (zweite Gleichung) dem vorhandenen Carbonat entspricht; dieser Wert von dem Gesamtsäureverbrauch abgezogen, ergibt diejenige Säuremenge, die für das Alkalihydroxyd verbraucht wurde.

Bei Carbonat neben Bicarbonat ist der Phenolphthaleinwert mit 2 multipliziert auf Carbonat zu berechnen. Dieser Wert von der Methylorangetitration (Gesamtsäureverbrauch) abgezogen, ergibt den Säureverbrauch für Bicarbonat.

Küster<sup>1)</sup>, ferner Lunge<sup>2)</sup> und später Lunge und Lohhöfer<sup>3)</sup> haben sich mit dieser Methode beschäftigt. Küster fand, daß die Bestimmung nicht ganz genau ist. Wenn man eine carbonathaltige Alkalilauge mit Salzsäure unter Phenolphthaleinzusatz titriert, so verblaßt bei einem bestimmten Punkt der Indicator sehr stark, von hier an verschwindet aber die leichte, noch bestehende Rosafärbung, entgegen dem, was man bei der Titration von sonstigen starken Basen mit Phenolphthalein gewohnt ist, nur sehr langsam und undeutlich. Man ist im Zweifel, ob die Titration als fertig zu betrachten ist oder nicht. Küster zeigte, daß ein merklicher Überschuß von Säure dazu gehört, um die Lösung vollkommen farblos zu machen. Lunge bestätigt diese Beobachtung; er fand, daß diese Methode für die Bestimmung von wenig Carbonat neben viel Hydroxyd genügend genau ist, nicht aber für den umgekehrten Fall.

Nach Lunge und Lohhöfer kommt die Titration dem richtigen Werte näher durch Zusatz von Kochsalz, eine Beobachtung, die auch schon Küster gemacht hatte.

Küster erklärt diese Erscheinungen durch die elektrolytische Dissoziationstheorie.

Es will uns jedoch scheinen, als wenn von den genannten Autoren einem Umstande nicht in genügendem Maße Rechnung getragen ist, nämlich dem Entweichen der Kohlensäure aus der Lösung während des Titrierens. Wenn man Salzsäure in eine Alkalicarbonatlösung einträufelt, so wird die Reaktion in der Weise vor sich gehen, daß das Carbonat zunächst vollständig zersetzt wird unter Freiwerden von freier Kohlensäure. Diese freie Kohlensäure bindet sich nun an das überschüssige Natriumcarbonat zu Bicarbonat. Sollte nun etwas Kohlensäure entweichen, so würde man naturgemäß mehr Salzsäure verbrauchen müssen, als diesem Vorgange entsprechen würde.

Küster schreibt auf S. 142 seiner oben erwähnten Abhandlung: „Ein Verlust von Kohlensäure kann nicht wohl der Grund dafür sein, daß man zuviel Salzsäure verbraucht, denn bei einigermaßen vorsichtigem Arbeiten sieht man keine Spur von Kohlendioxyd aus der Lösung entweichen.“

Wir stellten folgenden Versuch an: In einen Erlenmeyerkolben, der einen seitlichen Ansatz besaß (Nutschflasche) wurden 200 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Sodalösung eingefüllt. Der Hals wurde mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch den Stopfen waren zwei durch Glashähne verschließbare Scheidetrichter, deren Rohre bis in die  $\frac{1}{10}$ -n. Sodalösung tauchten, geführt, von denen der eine mit weiterer  $\frac{1}{10}$ -n. Sodalösung, der andere mit  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäurelösung beschickt war. An dem seitlichen Ansatz wurde ein durch Hahn verschlossenes evakuiertes Rohr, das Barythydrat enthielt, mit Gummischlauch angesetzt. Wir ließen nun aus dem einen Scheidetrichter vorsichtig unter leichtem Umschwenken 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure in den Erlenmeyerkolben einfließen. Ein Entweichen von gasförmiger Kohlensäure an der Einflußstelle der Säure konnte in keiner Weise wahrgenommen werden. Wir öffneten dann für einen Moment den Hahn des evakuierten Röhrchens, gleichzeitig wurde auch der Hahn des Scheidetrichters, in dem sich die  $\frac{1}{10}$ -n. Sodalösung befand, geöffnet, so daß kein Unterdruck entstehen konnte, sondern die Sodalösung in dem Maße, in dem Luft in das evakuierte Röhrchen eingesaugt wurde, in den Erlenmeyerkolben nachtrat. Beim Durchschütteln des evakuierten Röhrchens trübte sich sofort die Barythydratlösung, ein Beweis, daß freie Kohlensäure in dem Luftraum über der Sodalösung vorhanden war, daß also nicht alle entstandene Kohlensäure an die Soda zu Bicarbonat gebunden, sondern ein Teil in den Luftraum entwichen war. Der Versuch

<sup>1)</sup> Z. anorg. Chem. **13**, 141 (1897).

<sup>2)</sup> Diese Z. **10**, 41 (1897).

<sup>3)</sup> Diese Z. **14**, 1125 (1901).