

Das zum Vergleich notwendige Zahlenmaterial ist zumal für deutsche Holzarten durchaus lückenhaft. Es erscheint deshalb wünschenswert, nach dem für Flachs- und Hanfschäben angewendeten Analysenschema<sup>22)</sup> auch die deutschen, technisch wichtigen, typischen Holzarten erneut zu untersuchen. Eine derartige Untersuchung ist in hiesiger Versuchsstation mit Kiefer, Fichte, Buche, Birke und Espe begonnen worden, über deren Ergebnisse bald berichtet werden soll.

[A. 29.]

## Über die Brauchbarkeit der Kaliapparate unter Berücksichtigung einer neuen Form, des Schraubenkaliapparates.

Von J. FRIEDRICHS.

(Mitteilung aus dem glastechnischen Laboratorium der Firma Greiner & Friedrichs, Stützerbach.)

(Eingeg. 15./3. 1919.)

Trotz mancher Bestrebungen, die dahin zielen, den Kaliapparat durch den Natronkalkturm zu verdrängen, glaube ich nicht, daß die Tage des Kaliapparates gezählt sind, denn sein Vorteil, der in der recht guten Überwachung des Verbrennungs- und Absorptionsverlaufes besteht, wiegt den Nachteil der umständlicheren Handhabung, der ihm zum Vorwurf gemacht wird, bei weitem auf. Der Kaliapparat wird daher noch lange seinen Platz neben dem Natronkalkturm behaupten. Aus diesem Grunde habe ich es unternommen, mit der Veröffentlichung des Schraubenkaliapparates eine zusammenfassende Beurteilung der Kaliapparate im allgemeinen zu geben und sie hinsichtlich ihrer Zweckmäßigkeit einer kritischen Betrachtung zu unterwerfen.

Wohl kaum ein anderer Apparat der Glastechnik hat so mannigfache Wandlungen erfahren wie der Kaliapparat. Die Unhandlichkeit des alten klassischen Modells von Liebig gab den Anlaß zu zahlreichen Verbesserungen; allerdings führte manche Änderung zu unbegreiflichen Abarten. In Anbetracht der Tatsache, daß etwa 60 verschiedene Typen veröffentlicht worden sind, sollte eigentlich ein Bedürfnis, die Schar der Kaliapparate noch zu vermehren, nicht mehr vorliegen. Wenn nun auch ein großer Teil bei vorsichtigem Arbeiten seinen Zweck erfüllt, so haben sich jedoch nur wenige eingebürgert, weil die Mehrzahl den Anforderungen des Laboratoriums nicht gerecht wird.

Die Bedingungen, die ein wirklich guter Kaliapparat erfüllen muß, sind nun so zahlreich, daß das Problem, alle zu berücksichtigen, bei den bisher bestehenden Typen nicht gelöst war.

1. Grundbedingung ist vollständige Absorption des Kohlendioxyds, die auch bei raschem Verbrennungsverlauf sichergestellt sein muß.
2. ist anzustreben ein geringes Gewicht, um die Empfindlichkeit der Wage nicht herabzudrücken.
3. glatte Oberfläche, um Wäagefehler infolge variabler adhären der Feuchtigkeitsmengen zu vermindern.
4. geringer Flüssigkeitsdruck, um Verlusten durch Diffusion an den unvermeidlichen Kautschukverbindungen vorzubeugen und die Gefahr der Aufbauchung des Verbrennungsrohres zu vermindern.
5. großes Fassungsvermögen des vordersten Gefäßes, um beim Zurücksteigen der Kalilauge die gesamte Flüssigkeit aufnehmen zu können.
6. große Stabilität.
7. geringe Zerbrechlichkeit.
8. leichte Herstellung.

Da bei den bestehenden Modellen bald die eine, bald die andere Bedingung nicht berücksichtigt ist, eine Verbesserung in dem Sinne einer Anforderung oft auf Kosten einer anderen geschah, erscheinen mir im allgemeinen die Wege, die bisher zur Vervollkommenung des Kaliapparates eingeschlagen wurden, nicht geschickt gewählt. Dagegen erblicke ich eine glückliche Lösung des Kaliapparatproblems in der Anwendung des Schraubenprinzips, das zuerst von Ferd. Friedrichs<sup>1)</sup> in die Glastechnik eingeführt und bereits bei mehreren Apparaten mit Erfolg angewandt wurde<sup>2)</sup>.

<sup>22)</sup> Eine Erörterung über die Zweckmäßigkeit und über etwa notwendig werdende Erweiterungen des Analysenschemas ist in einer anderen Abhandlung gegeben.

<sup>1)</sup> Nur in Fabrikatalogen veröffentlicht.

<sup>2)</sup> Kühler: Fritz Friedrichs, *Angew. Chem.* **23**, 2425 [1910]; *Chem.-Ztg.* **35**, 1255 [1911]. Gaswaschflaschen: Fritz Friedrichs, *Z. anal. Chem.* **50**, 175 [1911]. Dennis, *J. Ind.*

Um einen Überblick über die konstruktiven Grundlagen der Kaliapparate zu gewinnen, erwies es sich bald als vorteilhaft, sie zu klassifizieren. Die Berücksichtigung des angewandten Absorptionsprinzips ergibt folgende Systematik:

I. Klasse. Kugelhauptprinzip. Verbindung der Absorptionskammern ohne vollständigen Abschluß der Absorptionslösungen untereinander. Gasstrom mit Stauung in den einzelnen Kammern.

Liebig<sup>3)</sup>, Dittmar<sup>4)</sup>, Will & Bredig<sup>5)</sup>, Alverg-nat<sup>6)</sup>, Kyll<sup>7)</sup>, Villiers<sup>8)</sup>, Norris<sup>9)</sup>, Mitscherlich<sup>10)</sup>, De Konink<sup>11)</sup>, Stritar<sup>12)</sup>.

II. Klasse. Prinzip der einfachen Gaswaschflasche. Verbindung der Absorptionskammern mit vollständigem Abschluß der Absorptionslösungen untereinander. Gasstrom mit Stauung in den einzelnen Kammern.

Geißler<sup>13)</sup>, Wetzel<sup>14)</sup>, Stoltzenberg<sup>15)</sup>, Vanden-berghe<sup>16)</sup>, Raikow<sup>17)</sup>, Stromer<sup>18)</sup>, Kob II<sup>19)</sup>, Capra-nica<sup>20)</sup>, Schiff<sup>21)</sup>, Landsied<sup>22)</sup>, Dettloff<sup>23)</sup>, Losa-nitsch<sup>24)</sup>, Berl<sup>25)</sup>, Anderlini<sup>26)</sup>, Heintz<sup>27)</sup>, Gerhardt I<sup>28)</sup>, Bender<sup>29)</sup>, Acre<sup>30)</sup>, Kob II<sup>31)</sup>, Gombert<sup>32)</sup>, Ram-berg<sup>33)</sup>, Türk<sup>34)</sup>, Anderson<sup>35)</sup>, Schöler<sup>36)</sup>, Skinder<sup>37)</sup>, Carasco<sup>38)</sup>, König I<sup>39)</sup>, König II<sup>40)</sup>.

III. Klasse. Vergrößerung der Absorption durch Deformation der Gasblasen. Absorptionslösung mischbar.

Habermann<sup>41)</sup>, Arnold<sup>42)</sup>, Bowen<sup>43)</sup>.

IV. Klasse. Glockenprinzip. Absorptionslösungen vollständig mischbar. Gasstrom mit Stauung in den einzelnen Kammern.

Delisle<sup>44)</sup>, Hill<sup>45)</sup>, Waters<sup>46)</sup>, Gerhardt II<sup>47)</sup>, Rupp<sup>48)</sup>.

V. Klasse. Absorption auf ruhender Oberfläche.

Winkler II<sup>49)</sup>, Ranschauer<sup>50)</sup>.

VI. Klasse. Schlangen- und Schraubenprinzip. Eine Absorptionskammer. Absorptionsflüssigkeit vollständig mischbar. Kontinuierlicher Gasstrom ohne Stauung.

*Eng. Chem.* **4**, 11 [1912]; *Gas-Analysis* **123—126** [1913]; **360** [1913]; Nitrometer: Ferry, *Z. f. anal. Chem.* **51**, 367 [1912]; Fritz Friedrichs, *Angew. Chem.* **23**, 2425 [1911]; *C. A.* **5**, 1347 [1911]; *Chem.-Ztg.* **35**, 1125 [1911]; *J. Am. Chem. Soc.* **34**, 285 [1912]; Orsat-Apparat: Dennis, *J. Ind. Eng. Chem.* **4**, 12 [1912]; *J. f. Gasbel.* **17** [1913]; *Gas Analysis* **81—89** [1913]; Extraktionsapparat für Flüssigkeiten: Fritz Friedrichs, *Angew. Chem.* **23**, 2426 [1910]; *Z. anal. Chem.* **50**, 756 [1911]; *J. Am. Chem. Soc.* **34**, 285 [1912].

<sup>3)</sup> Poggend. Ann. **21**, 1.

<sup>4)</sup> *Chem.-Ztg.* **12**, 1555 [1888].

<sup>5)</sup> *Chem.-Ztg.* **13**, 22 [1889].

<sup>6)</sup> *Chem.-Ztg.* **18**, 1006 [1894].

<sup>7)</sup> *Chem. Zentralbl.* 1906, II, 654.

<sup>8)</sup> *J. of anal. and applied chem.* **5**, 550.

<sup>9)</sup> *Ber.* **3**, 287.

<sup>10)</sup> *Österr. Chem.-Ztg.* **4**, 510.

<sup>11)</sup> *Ber.* **33**, 3394.

<sup>12)</sup> *Angew. Chem.* **22**, 305 [1909].

<sup>13)</sup> *Chem.-Ztg.* **19**, 877 [1895].

<sup>14)</sup> *Chem.-Ztg.* **18**, 1996 [1894].

<sup>15)</sup> *Z. f. anal. Chem.* **25**, 33 [1886].

<sup>16)</sup> *Chem. Zentralbl.* 1899, II, 452.

<sup>17)</sup> *Z. f. anal. Chem.* **28**, 679 [1889].

<sup>18)</sup> *Österr. Chem.-Ztg.* **5**, 31.

<sup>19)</sup> *Pharm. Centralhalle* **48**, 408.

<sup>20)</sup> *Ber.* **42**, 237 [1909].

<sup>21)</sup> *Chem.-Ztg.* **34**, 428 [1910].

<sup>22)</sup> *Gaz. chim. ital.* **24**, 150.

<sup>23)</sup> *Z. f. anal. Chem.* **42**, 625 [1903].

<sup>24)</sup> *Chem. Zentralbl.* 1906, I [1904].

<sup>25)</sup> *Chem.-Ztg.* **23**, 597 [1899].

<sup>26)</sup> *J. Amer. Chem. Soc.* **37**, 388 [1898].

<sup>27)</sup> *Svensk Kemisk Tidskr.* **25**, 109 [1913].

<sup>28)</sup> *Chem.-Ztg.* **21**, 281 [1903].

<sup>29)</sup> *Z. f. Apparatenkunde* **1**, 46—49 [1905].

<sup>30)</sup> *Chem.-Ztg.* **36**, 477 [1912].

<sup>31)</sup> *Chem.-Ztg.* **31**, 26 [1907].

<sup>32)</sup> *J. Ind. Eng. chem.* **2**, 66 [1910].

<sup>33)</sup> *J. Ind. Eng. chem.* **3**, 113 [1911].

<sup>34)</sup> *Angew. Chem.* **5**, 328 [1892].

<sup>35)</sup> *Z. f. anal. Chem.* **30**, 603 [1891].

<sup>36)</sup> *Chem. Zentralbl.* 1909, I, 810.

<sup>37)</sup> *J. Amer. Chem. Soc.* **32**, 1691 [1900].

<sup>38)</sup> *Pharm. Centralhalle* **44**, 85.

<sup>39)</sup> *Z. anal. Chem.* **45**, 560 [1906].

<sup>40)</sup> *Z. anal. Chem.* **52**, 429 [1913].

Tabelle I.

| Apparat                   | 1. Absorption                      |  | Gewicht (gefüllt)<br>g | Oberfläche    | Flüssigkeitsdruck<br>cm (H <sub>2</sub> O) | Fassungsvermögen | Stabilität | Zerbrechlichkeit | Herstellung | Beschreibende Bemerkungen |                                  |
|---------------------------|------------------------------------|--|------------------------|---------------|--|------------------|------------|------------------|-------------|---------------------------|----------------------------------|
|                           | Zulässiger Absorptionswert<br>g/cm | Weg der Gasblasen in der Kalilauge<br>cm |                        |               |  |                  |            |                  |             | Zahl                      | Anordnung der Absorptionskammern |
| I. Klasse                 |                                    |  |                        |               |  |                  |            |                  |             |                           |                                  |
| 1. Liebig                 | 0,038                              | 12                                       | 35 <sup>1)</sup>       | unvorteilhaft | 6  | genügend         | 0          | mäßig            | leicht      | 4                         | 3 nebeneinander                  |
| 2. Dittmar                |                                    | 13                                       | 35 <sup>1)</sup>       | "             | 7  | "                | 0          | "                | mittel      | 4                         | 3 "                              |
| 3. Will u. Bredig         |                                    | 25                                       | 60 <sup>1)</sup>       | "             | 10   | "                | mäßig      | "                | schwer      | 10                        | 3 "                              |
| 4. Alvergnat              |                                    | 18                                       | 40 <sup>1)</sup>       | "             | 10   | "                | 0          | "                | mittel      | 4                         | 3 "                              |
| 5. Kyll                   |                                    | 12                                       | 35 <sup>1)</sup>       | "             | 5  | "                | mäßig      | "                | leicht      | 4                         | 3 "                              |
| 6. Villiers               |                                    | 12                                       | 50 <sup>1)</sup>       | "             | 6  | "                | groß       | "                | "           | 5                         | 3 "                              |
| 7. Norris                 |                                    | 12                                       | 45 <sup>1)</sup>       | "             | 15   | "                | 0          | "                | "           | 3                         | 2 "                              |
| 8. Mitscherlich           |                                    | 10                                       | 55 <sup>1)</sup>       | "             | 30   | "                | 0          | "                | "           | 4                         | übereinander                     |
| 9. De Konink              |                                    | 14                                       | 56 <sup>1)</sup>       | "             | 32   | "                | 0          | "                | "           | 4                         | "                                |
| 10. Stritar               |                                    | 12                                       | 60                     | vorteilhaft   | 14   | "                | groß       | gering           | schwer      | 4                         | "                                |
| II. Klasse                |                                    |  |                        |               |  |                  |            |                  |             |                           |                                  |
| 11. Geißler               | 0,067<br>(0,022) <sup>2)</sup>     | 8  | 54                     | unvorteilhaft | 16   | "                | mäßig      | groß             | "           | 4                         | 3 nebeneinander                  |
| 12. Wetzel                |                                    | (5)                                      | (48) <sup>2)</sup>     | "             | (12)                                       | "                | "          | "                | "           | (3)                       | 3 "                              |
| 13. Stoltzenberg I        | 0,015                              | 6  | 50                     | "             | 14   | "                | "          | "                | "           | 4                         | 3 "                              |
| 14. Vandenbergh           |                                    | 6  | 40 <sup>1)</sup>       | "             | 12   | "                | groß       | mäßig            | "           | 4                         | "                                |
| 15. Raikow                |                                    | 5  | 65                     | "             | 16   | "                | mäßig      | groß             | "           | 4                         | "                                |
| 16. Stromer               |                                    | 6  | 60                     | "             | 14   | "                | "          | mäßig            | "           | 3                         | "                                |
| 17. Kob I                 |                                    | 6  | 60                     | "             | 12   | ungenügend       | 0          | "                | "           | 3                         | 2 "                              |
| 18. Capranica             |                                    | 8  | 37 <sup>1)</sup>       | "             | 16   | "                | mäßig      | groß             | "           | 4                         | 2 "                              |
| 19. Schiff                |                                    | 40                                       | 100 <sup>1)</sup>      | "             | 80   | "                | 0          | "                | "           | 6                         | "                                |
| 20. Landsiedl             |                                    | 5  | 70                     | vorteilhaft   | 12   | "                | mäßig      | gering           | mittel      | 4                         | "                                |
| 21. Dettloff              |                                    | 7  | 60                     | "             | 15   | genügend         | groß       | "                | "           | 4                         | 3 "                              |
| 22. Losanitsch            |                                    | 6  | 55                     | "             | 12   | "                | "          | "                | "           | 3                         | 2 in einer großen                |
| 23. Berl                  | 0                                  | 7  | 60                     | "             | 15   | "                | mäßig      | "                | "           | 4                         | 3 " " "                          |
| 24. Anderlini             |                                    | 9  | 60                     | "             | 19   | "                | groß       | "                | "           | 8                         | 7 " " "                          |
| 25. Heintz                |                                    | 6  | 60                     | "             | 14   | "                | mäßig      | "                | "           | 3                         | 2 übereinander                   |
| 26. Gerhardt I            |                                    | 5  | 55 <sup>1)</sup>       | "             | 11   | "                | "          | "                | "           | 3                         | 2 "                              |
| 27. Bender                |                                    | 8  | 60                     | "             | 16   | "                | groß       | "                | "           | 4                         | 3 "                              |
| 28. Acree                 |                                    | 5  | 60                     | "             | 11   | "                | "          | "                | "           | 3                         | 2 "                              |
| 29. Kob II                |                                    | 10                                       | 38                     | "             | 22   | ungenügend       | "          | "                | "           | 4                         | 2 "                              |
| 30. Gomborg               |                                    | 3  | 65                     | "             | 5  | genügend         | "          | "                | mittel      | 2                         | übereinander                     |
| 31. Ramberg               |                                    | 2  | 65                     | "             | 5  | "                | "          | "                | "           | 2                         | "                                |
| 32. Türk                  |                                    | 7  | 60                     | "             | 14   | "                | "          | "                | schwer      | 3                         | ineinander                       |
| 33. Anderson              | 0                                  | 5  | 55                     | "             | 11   | "                | "          | "                | mittel      | 2                         | "                                |
| 34. Schöler               |                                    | 6  | 55                     | "             | 12   | ungenügend       | "          | "                | "           | 2                         | "                                |
| 35. Skinder               |                                    | 7  | 70                     | "             | 16   | genügend         | "          | "                | "           | 3                         | "                                |
| 36. Carasco               |                                    | 6  | 60 <sup>1)</sup>       | "             | 12   | "                | "          | "                | "           | 2                         | "                                |
| 37. König I               |                                    | 4  | 60                     | "             | 10   | "                | "          | "                | "           | 4                         | 3 in einer großen                |
| 38. König II              |                                    | 4  | 60                     | "             | 10   | "                | "          | "                | "           | 4                         | 3 " " "                          |
| III. Klasse               |                                    |  |                        |               |  |                  |            |                  |             |                           |                                  |
| 39. Habermann             | 0,035                              | 7  | 60 <sup>1)</sup>       | "             | 11   | "                | 0          | "                | leicht      | 1                         | "                                |
| 40. Arnold                |                                    | 5  | 60 <sup>1)</sup>       | "             | 12   | "                | groß       | "                | "           | 3                         | übereinander                     |
| 41. Bowen                 |                                    | 8  | 50 <sup>1)</sup>       | "             | 23   | "                | "          | "                | "           | 4                         | "                                |
| IV. Klasse                |                                    |  |                        |               |  |                  |            |                  |             |                           |                                  |
| 42. Delisle               | 0                                  | 5  | 50                     | "             | 12   | ungenügend       | "          | "                | mittel      | 3                         | "                                |
| 43. Hill                  |                                    | 4  | 45                     | "             | 6  | genügend         | "          | "                | "           | 3                         | ineinander                       |
| 44. Waters                |                                    | 8  | 40 <sup>1)</sup>       | "             | 18   | ungenügend       | 0          | "                | schwer      | 4                         | übereinander                     |
| 45. Gerhardt II           |                                    | 5  | 50                     | "             | 12   | genügend         | groß       | "                | "           | 4                         | "                                |
| 46. Rupp                  |                                    | 3  | 60                     | "             | 7  | "                | mäßig      | "                | "           | 4                         | "                                |
| V. Klasse                 |                                    |  |                        |               |  |                  |            |                  |             |                           |                                  |
| 47. Winkler II            | 0                                  | 35                                       | 160 <sup>1)</sup>      | unvorteilhaft | 8  | ungenügend       | "          | mäßig            | mittel      | 1                         | "                                |
| 48. Rauschauer            |                                    | 15                                       | 80 <sup>1)</sup>       | "             | 16   | genügend         | 0          | gering           | leicht      | 1                         | "                                |
| VI. Klasse                |                                    |  |                        |               |  |                  |            |                  |             |                           |                                  |
| 49. Schlösing             | 0,105                              | 48                                       | 65 <sup>1)</sup>       | "             | 6  | "                | 0          | mäßig            | mittel      | 1                         | Schlange                         |
| 50. Winkler I             |                                    | 45                                       | 60 <sup>1)</sup>       | "             | 10   | ungenügend       | groß       | "                | "           | 1                         | Spirale                          |
| 51. Kyll                  |                                    | 45                                       | 65 <sup>1)</sup>       | "             | 10   | genügend         | "          | "                | "           | 1                         | "                                |
| 52. Gautier               |                                    | 35                                       | 60 <sup>1)</sup>       | "             | 10   | "                | mäßig      | "                | "           | 1                         | "                                |
| 53. Tervet                |                                    | 5  | 45                     | "             | 12   | "                | 0          | "                | "           | 1                         | "                                |
| 54. Walter                |                                    | 30                                       | 50 <sup>1)</sup>       | vorteilhaft   | 12   | ungenügend       | mäßig      | gering           | "           | 1                         | "                                |
| 55. Marquenne             |                                    | 20                                       | 50                     | "             | 10   | "                | groß       | "                | "           | 1                         | "                                |
| 56. Malherbe              |                                    | 15                                       | 50                     | "             | 12   | genügend         | mäßig      | "                | "           | 1                         | "                                |
| 57. Vanier                |                                    | 30                                       | 50                     | "             | 12   | "                | groß       | "                | schwer      | 1                         | "                                |
| 58. Stoltzenberg II       |                                    | 30                                       | 45                     | "             | 10   | "                | "          | "                | "           | 1                         | "                                |
| 59. Schraubenkali-apparat |                                    | 25                                       | 38                     | "             | 5  | "                | "          | "                | leicht      | 1                         | Schraube                         |

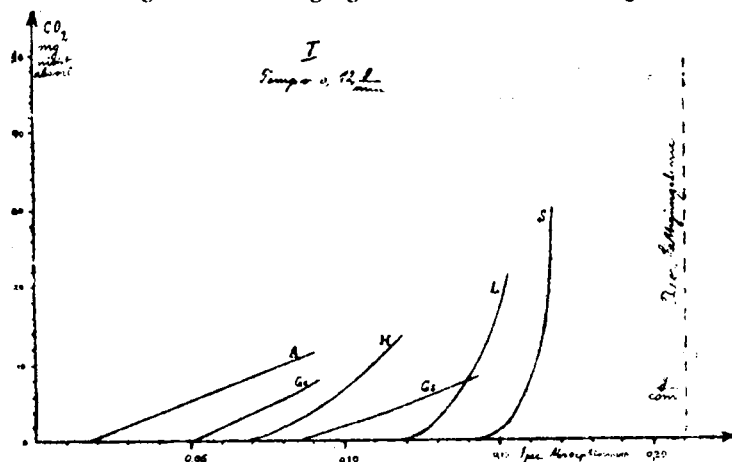
1) Ohne Chlorcalciumrohr gewogen.

2) Nach Treadwell gefüllt.

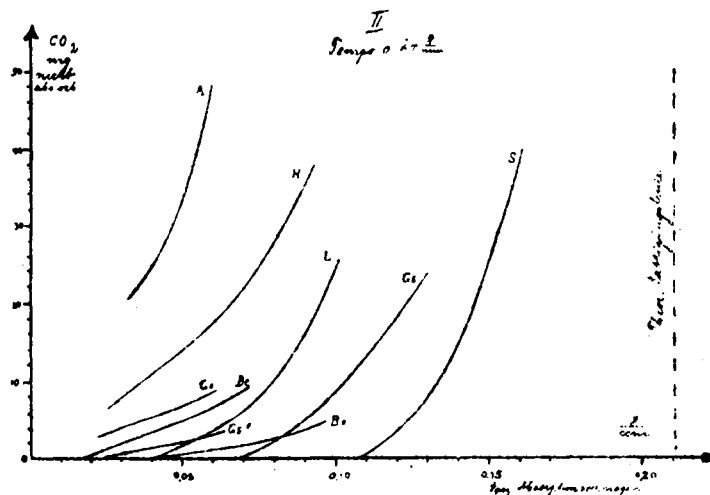
Schlösing<sup>51)</sup>, Winkler I<sup>52)</sup>, Kyll<sup>53)</sup>, Gautier<sup>54)</sup>, Tervet<sup>55)</sup>, Walter<sup>56)</sup>, Marquenne<sup>57)</sup>, Malherbe<sup>58)</sup>, Vanier<sup>59)</sup>, Stoltzenberg II<sup>60)</sup>, Schraubenkaliapparat<sup>61)</sup>.

Zur Klärung der Frage, welcher von den Kaliapparaten der zweckmäßigste ist, wurden sie hinsichtlich ihrer Erfüllung der angegebenen 8 Gesichtspunkte geprüft, von denen einige noch besonderer Erläuterungen bedürfen.

Zu 1. Das Absorptionsvermögen sämtlicher Kaliapparate wurde nicht festgestellt. Ich begnügte mich damit, zum Vergleiche die



Länge des Weges heranzuziehen, den die Gasblasen in der Kalilauge zurücklegen und ermittelte nur bei einigen Vertretern die Absorptionsfähigkeit nach einem kritischen Verfahren, dessen Prinzip auf folgendem beruht. Ein aus 90% Kohlendioxyd und 10% Luft bestehendes, über Wasser, das vorher mit Kohlendioxyd gesättigt worden war, abgesperrtes Gasgemisch wurde mittels eines Aspirators nach sorgfältigem Trocknen in konstantem Strome durch den zu untersuchenden Kaliapparat, hinter den ein Natronkalkrohr geschaltet war, geleitet. Die Gewichtszunahme des Kaliapparates, dividiert durch die Anzahl cem Kalilauge, ergab das spezifische Absorptions-



vermögen, die Gewichtszunahme des Natronkalkrohres die Menge Kohlendioxyd, die im Kaliapparat nicht absorbiert war. Die Notwendigkeit, allen Absorptionsversuchen, ungeachtet des verschiedenen Eigendruckes der Kaliapparate, einen konstanten Gasstrom zugrunde zu legen, erforderte es, zwischen Aspirator und Trockenapparat einen Druckregulator<sup>62)</sup> einzuschalten.

Indem das Druckrohr unter das Wasserniveau so tief eintauchte, als der Druck des Kaliapparates vermehrt um 20 cm beträgt, passierte

<sup>52)</sup> Z. anal. Chem. 21, 546 [1882].

<sup>53)</sup> Chem.-Ztg. 18, 1006 [1894].

<sup>54)</sup> Bull. Soc. Chim. 23, 141.

<sup>55)</sup> Chem. Zentralbl. 1902, I, 901.

<sup>56)</sup> Chem. Zentralbl. 1907, II, 1653.

<sup>57)</sup> Chem.-Ztg. 36, 517 [1912].

<sup>58)</sup> Chem.-Ztg. 33, 1204 [1909].

<sup>61)</sup> Die Kaliapparate ohne Literaturangabe sind Preislisten entnommen. Zum Teil führen diese auch solche Apparate als Kaliapparate an, die wohl nur als Waschflaschen gedacht sind.

<sup>62)</sup> Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen. III. Auflage, 293.

alle Kaliapparate ein Gasstrom von 20 cm (Wasser-)Druck. Dieser Gasstrom wurde durch eine enge Capillare so abgedrosselt, daß in jeder Minute 0,12 oder 0,25 g Kohlendioxyd, entsprechend 1 und 2,5 cem Gasgemisch je Sekunde, in den Kaliapparat eintraten. Zur Untersuchung wurden die Kaliapparate mit einer Kalilauge, bestehend aus 2 Teilen Kaliumhydrat und 3 Teilen Wasser, das Trockenrohr jedoch nur mit Chlorcalcium gefüllt.

Bei den Kaliapparaten, bei denen die Absorptionskammern unter vollständigem Abschluß der Absorptionslösungen miteinander verbunden waren, wurde, um die Absorptionsfähigkeit des Apparates durch Erschöpfung der ersten Kammer nicht in einem dem Gebrauch bei der Elementaranalyse nicht, entsprechenden Weise herabzumindern, nach Anwendung von 0,4–0,5 g Kohlendioxyd, also etwa der Menge, die bei einer Verbrennung vorliegt, die Absorptionsflüssigkeit durch Zurücksaugen gut durchgemischt.

Die Ergebnisse der auf die geschilderte Weise ausgeführten Absorptionsversuche sind in der Tabelle II und den Diagrammen zusammengestellt.

Tabelle II.

| Apparat                  | Füllung (Kalilauge) cem                               | Druck cm | Tempo g. Min | Ange-wandte Menge CO <sub>2</sub> g | spez. Absorptionsver-mögen | CO <sub>2</sub> nichtab-sorbiert mg | Kurve |
|--------------------------|---|----------|--------------|-------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|-------|
| 1. Liebig                | 16  | 6,0      | 0,120        | 1,42                                | 0,091                      | 0                                   | L     |
|                          |   |          |              | 2,01                                | 0,126                      | 1,0                                 |       |
|                          |   |          |              | 2,48                                | 0,155                      | 23,4                                |       |
|                          |   |          |              | 2,72                                | 0,170                      | 62,5                                |       |
|                          | 15  | 6,0      | 0,240        | 0,40                                |                            | 0,5                                 |       |
|                          |   |          |              | 1,07                                | 0,071                      | 7,1                                 |       |
|                          |   |          |              | 1,53                                | 0,100                      | 26,4                                |       |
| 2. Geißler               | 20  | 16,5     | 0,110        | 1,67                                | 0,084                      | 0                                   | Gs    |
|                          |   |          |              | 1,88                                | 0,094                      | 1,2                                 |       |
|                          |   |          |              | 2,33                                | 0,102                      | 2,8                                 |       |
|                          |   |          |              | 2,74                                | 0,137                      | 6,5                                 |       |
|                          | 20  | 17,0     | 0,220        | 1,33                                | 0,067                      | 0                                   |       |
|                          |   |          |              | 1,53                                | 0,077                      | 3,0                                 |       |
|                          |   |          |              | 1,87                                | 0,094                      | 7,9                                 |       |
|                          |   |          |              | 2,61                                | 0,131                      | 24,9                                |       |
|                          | gefüllt nach Vor-schrift von Treadwell <sup>63)</sup> | 15       | 12,5         | 0,210                               | 0,42                       | 0,021                               | Gs'   |
|                          |   |          |              |                                     | 0,84                       | 0,042                               |       |
| 3. Anderson              | 20  | 11,5     | 0,130        | 0,46                                | 0,023                      | 1,1                                 | A     |
|                          |   |          |              | 0,94                                | 0,047                      | 4,6                                 |       |
|                          |   |          |              | 1,58                                | 0,079                      | 9,7                                 |       |
|                          |   |          |              | 2,16                                | 0,108                      | 14,6                                |       |
|                          | 20  | 11,5     | 0,240        | 0,57                                | 0,029                      | 19,8                                |       |
|                          |   |          |              | 0,87                                | 0,044                      | 28,7                                |       |
|                          |   |          |              | 1,17                                | 0,059                      | 49,7                                |       |
|                          |   |          |              |                                     |                            |                                     |       |
| 4. Gombert               | 25  | 5        | 0,100        | 1,26                                | 0,050                      | 0                                   | Go    |
|                          |   |          |              | 1,47                                | 0,059                      | 1,5                                 |       |
|                          |   |          |              | 1,82                                | 0,073                      | 4,0                                 |       |
|                          |   |          |              | 2,26                                | 0,091                      | 7,9                                 |       |
|                          | 20  | 5        | 0,205        | 0,41                                | 0,021                      | 3,0                                 |       |
|                          |   |          |              | 0,82                                | 0,041                      | 5,7                                 |       |
|                          |   |          |              | 1,23                                | 0,062                      | 8,7                                 |       |
|                          |   |          |              |                                     |                            |                                     |       |
| 5. Bender                | 20  | 11,0     | 0,250        | 0,51                                | 0,026                      | 1,9                                 | Bo    |
|                          |   |          |              | 0,36                                | 0,048                      | 4,9                                 |       |
|                          |   |          |              | 1,46                                | 0,073                      | 10,3                                |       |
| 6. Habermann             | 20  | 11,5     | 0,105        | 0,95                                | 0,047                      | 0                                   | H     |
|                          |   |          |              | 1,48                                | 0,074                      | 0,7                                 |       |
|                          |   |          |              | 2,01                                | 0,101                      | 7,2                                 |       |
|                          |   |          |              | 2,41                                | 0,121                      | 14,0                                |       |
|                          | 20  | 11,5     | 0,260        | 0,52                                | 0,026                      | 7,0                                 |       |
|                          |   |          |              | 1,08                                | 0,052                      | 15,3                                |       |
|                          |   |          |              | 1,61                                | 0,081                      | 29,8                                |       |
|                          |   |          |              | 2,13                                | 0,107                      | 50,5                                |       |
| 7. Bowen                 | 18  | 23       | 0,270        | 0,57                                | 0,029                      | 0                                   | Bo    |
|                          |   |          |              | 1,01                                | 0,050                      | 1,0                                 |       |
|                          |   |          |              | 1,55                                | 0,078                      | 2,5                                 |       |
|                          |   |          |              | 2,09                                | 0,105                      | 6,0                                 |       |
| 8. Schraubenkali-apparat | 9   | 4        | 0,115        | 1,33                                | 0,148                      | 0                                   | S     |
|                          |   |          |              | 1,49                                | 0,165                      | 16,7                                |       |
|                          |   |          |              | 1,60                                | 0,178                      | 120,0                               |       |
|                          | 10  | 5        | 0,250        | 0,71                                | 0,171                      | 0                                   |       |
|                          |   |          |              | 0,96                                | 0,096                      | 0                                   |       |
|                          |   |          |              | 1,18                                | 0,118                      | 3,3                                 |       |
|                          |   |          |              | 1,64                                | 0,164                      | 45,0                                |       |

<sup>63)</sup> Lehrb. der anal. Chem. III. Aufl. 298.

Das außerordentlich rasche Tempo, das der einen Versuchsreihe zugrunde gelegt wurde, war deshalb gewählt, um die Kaliapparate in erhöhtem Maße zu beanspruchen und ihre Brauchbarkeit auch solchen Körpern gegenüber wie Nitro- und Diazoverbindungen zu erörtern, bei denen die Verbrennung so rasch verläuft, daß der Hauptzweck des Kaliapparates, die sichere Absorption des Kohlendioxyds, oft nicht erfüllt wird. Das rasche Ansteigen der Kurve nahe der theoretischen Sättigungslinie (Menge Kohlendioxyd, um 1 cem Kalilauge ( $\frac{2}{3}$ ) in Kaliumcarbonat überzuführen) ist das Kriterium für die Leistungsfähigkeit des Absorptionsprinzips. Ein Maß für die Grenze der Brauchbarkeit des Kaliapparates ist der zulässige Absorptionswert, d. h. das maximale spezifische Absorptionsvermögen bei vollständiger Absorption.

Zu 2. Das Gewicht der Glasgefäße schwankt natürlich etwas mit der Geschicklichkeit des Glasbläfers, das des gefüllten Kaliapparates mit der Art der Beschickung. Zum Vergleiche wurden die Apparate mit der die Konstruktion verlangenden Menge Absorptionsmittel gefüllt und dann gewogen. Ein Teil der Kaliapparate wird ohne Chlorcalciumrohr beschrieben und macht die Anschaltung eines solchen mit gesonderter Wägung notwendig.

Zu 4. Die Druckhöhen wurden bei Gebrauchsfüllung mit Hilfe eines Wassermanometers bestimmt. Die Zahlen geben den Druck in cm Wassersäule an, der gerade noch notwendig ist, um das Gas durch den Kaliapparat hindurchzutreiben. Der Druck ist einerseits von der Höhe der Flüssigkeitssäule, andererseits von der Weite der Ausströmungsöffnung abhängig.

Die Zusammenstellung ermöglicht eine objektive Beurteilung der Kaliapparate. Wenn auch auf ein weiteres Eingehen auf Einzelheiten der verschiedenen Typen im Rahmen dieser Darstellung verzichtet werden muß, so sollen doch einige auffällige Punkte noch beleuchtet werden.

Abgesehen von einem Fall, wo die Kaliapparate von Acrié und Bender eine auffällige Übereinstimmung zeigen, fällt auf, daß viele Veränderungen so unwesentlich sind, daß eine Publikation als neuer Kaliapparat hätte gespart werden können. Beim Vergleiche der verschiedenen Konstruktionen ist die Überlegenheit des Schraubenprinzips, das gestattet, die Absorptionsfähigkeit bis nahe zur Sättigung auszunutzen, augenscheinlich. Besondere Erwähnung verdient der alte Liebig'sche Apparat, der recht leistungsfähig ist und trotz seiner 4 Absorptionskammern nur einen geringen Flüssigkeitsdruck besitzt. Das Bestreben, ihm eine handlichere Form zu geben, wie es beim Geißler'schen Kaliapparat und den Modifikationen von Schiff, Landsiedl, Losanitsch, Türk u. a. m. verfolgt wurde, geschah auf Kosten des Flüssigkeitsdruckes und des Gewichtes. Als ein Rückschritt ist es zu bezeichnen, unter Beibehaltung dieses Absorptionsprinzips die Zahl der Absorptionskammern zu verringern (Anderson, Gomborg). Die Abänderung des Gomborg'schen Apparates durch Ramberg, der das Gas in der zweiten Absorptionskammer nur über die Flüssigkeitsoberfläche streichen läßt, bedeutet eine weitere Verschlechterung. Als unvorteilhaft möchte ich die Verwendung von großen Schliffen (Skinder) hervorheben, die, wenn eine Berührung mit Kalilauge nicht peinlichst vermieden wird, sicher festsetzen. Was die Absorptionsfähigkeit dieses Apparates angeht, so

wirkt es nicht gerade empfehlenswert, wenn Herr Skinder die Brauchbarkeit seines neuen Kaliapparates anzupreisen sucht, indem er als Beleg 3 Parallelanalysen anführt, deren Wert unter sich um 6,1% schwanken. Das dürfte wohl eine Verkennung der für wissenschaftliche Arbeiten notwendigen Analysenscharfe sein.

Die Frage nach dem zweckmäßigsten Kaliapparat ist nunmehr diskutabel geworden.

Ohne Zweifel ist dem Schraubenkaliapparat der Vorzug einzuräumen.

Die Abbildung erübrigt eine eingehende Beschreibung. Mit Hilfe eines kleinen, auf den Schliff aufgesetzten Trichters oder durch Ansaugen wird der Apparat mit ungefähr 10 cem Kalilauge (2 zu 3) gefüllt, hierauf die eine Hälfte des angeschliffenen Trockenrohres mit Chlorcalcium, die andere mit Natronkalk oder gestoßenem Ätzkali beschickt. Die offenen Enden verschließt man lose mit Glaswolle. Der Apparat ist nun gebrauchsfähig und wiegt in diesem Zustande etwa 38 g. Trotzdem der Weg, den die Gasblasen in der

Kalilauge zurücklegen, 25 cm lang ist, beträgt der Flüssigkeitsdruck nur 5 cm. Die gedrungene Form sichert eine große Stabilität. Der große Innenraum kann beim Zurücksteigen der Kalilauge die gesamte Flüssigkeit aufnehmen. Die glatte Oberfläche erleichtert das vor der Wägung empfohlene Abwischen und sichert eine geringe Zerbrechlichkeit.

Während längerer Zeit habe ich mit Schraubenkaliapparaten Verbrennungen ausgeführt und recht gute Analysenresultate erzielt, von denen ich einige als Beleg folgen lasse.

#### 1. Dibenzoylhydrazin F. P. 237—238°.

a) 0,2256 g Substanz gaben 0,1026 g  $H_2O$  und 0,5794 g  $CO_2$ .

b) 0,2098 g Substanz gaben 0,0965 g  $H_2O$  und 0,5388 g  $CO_2$ .

Berechnet für

Gefunden:

$C_{14}H_{10}O_2N_2$ :

a)

b)

H 5,04%

5,09%

5,15%

C 60,97%

70,05%

70,03%

#### 2. p-Nitranisol F. P. 54°.

0,2003 g Substanz gaben 0,0860 g  $H_2O$  und 0,4037 g  $CO_2$ .

Berechnet für:

Gefunden:

$C_7H_7O_2N$ :

H 4,61%

4,82%

C 54,89%

54,99%

Der Schraubenkaliapparat wird von der Firma Greiner & Friedrichs G. m. b. H., Stützerbach in Thür., angefertigt. [A. 42.]

## Acetaldehyd und Essigsäure aus Acetylen.

Erwiderung von Dr. A. WUNDERLICH.

(Eingeg. 4/4. 1919.)

Da Herr Dipl.-Ing. Grünstein nach seiner Darstellung, S. 104 diese Zeitschrift, weder vor seiner Anmeldung, noch bisher genau Bescheid über meine Patentanmeldung Nr. 27 177 zur Aldehydsynthese wußte und dem Leser mitteilt, „daß das Patentamt den Patentspruch der Anmeldung Nr. 27 177 nicht bewilligt hat, wie anzunehmen ist, weil er durch die Beschreibung nicht gerechtfertigt war“, so darf ich wohl hier das patentamtliche Urteil anführen, womit der Einspruch der Höchster Farbwerke abgewiesen wurde: „Das bestimmt begrenzte Verfahren der Anmeldung ist in der von der Einsprechenden angezogenen Literaturstelle nicht beschrieben und auch nicht ohne weiteres daraus abzuleiten. Es bietet vor dem Verfahren in der Zeitschrift für anorganische Chemie Bd. 18, S. 56, worauf übrigens in der bekannt gemachten Beschreibung bereits hingewiesen ist, den Vorzug fast quantitativer Ausbeute und vor dem Verfahren in der chemischen Industrie 1895, S. 456, die Möglichkeit kontinuierlichen Arbeitens, sowie vor beiden bekannten Verfahren den Vorteil, bei sehr niedriger Temperatur zu verlaufen.“

Diese Merkmale des neuen Verfahrens sind in der bekannt gemachten Beschreibung klar zum Ausdruck gebracht und von den Einsprechenden nicht in Abrede gestellt. Ein Grund zur Versagung des nachgesuchten Patents liegt mithin nicht vor.“

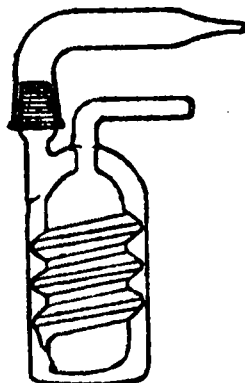
Auch im Beschwerdegeange forderten Patentamt und Einsprechende nur Beschränkung des Anspruchs 1 — s. Wunderlich oder Grünstein — auf niedere Temperaturen. Als jedoch versucht wurde, den Gültigkeitsbereich immerhin bis unter 100°, wenn auch nicht bis unter Siedetemperatur durchzudrücken, brach das Patentamt unerwartet die Verhandlungen durch Versagungsbeschluß kurzerhand ab.

Soviel gegen die Suggestion, „daß das Patentamt den Anspruch der Anmeldung Nr. 27 177 nicht bewilligt hat, wie anzunehmen ist, weil er durch die Beschreibung nicht gerechtfertigt war.“

Die Anmeldung Nr. 29 233 als Zusatzpatent ist nicht vom Jahre 1910 sondern 1907.

Nach dem Falle des Hauptpatents habe ich auch Zusatzpatente nicht weiter verfolgt, da ich annahm, daß von einem im Beschwerdeverfahren gefallenen Patente, also nach jedermann zugänglicher öffentlicher Auslegung, dem Patentansprüche nicht durch nachträgliche Einschränkung auf niedere Temperaturen und überhaupt unter keinen Umständen wieder auf die Beine geholfen werden könne.

[Zu A. 88.]



$\frac{1}{2}$  nat. Größe.

rohres mit Chlorcalcium, die andere mit Natronkalk oder gestoßenem Ätzkali beschickt. Die offenen Enden verschließt man lose mit Glaswolle. Der Apparat ist nun gebrauchsfähig und wiegt in diesem Zustande etwa 38 g. Trotzdem der Weg, den die Gasblasen in der