

Das zum Vergleich notwendige Zahlenmaterial ist zumal für deutsche Holzarten durchaus lückenhaft. Es erscheint deshalb wünschenswert, nach dem für Flachs- und Hänschäben angewendeten Analysenschema<sup>22)</sup> auch die deutschen, technisch wichtigen, typischen Holzarten ernst 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 &amp; Friedrichs, Stützerbach.)

(Eingeg. 15.3. 1919.)

Trotz mancher Bestrebungen, die dahin zielen, den Kaliapparat durch den Natronkalkturm zu verhängen, glaube ich nicht, daß die Tage des Kaliapparates gezählt sind, denn sein Vorteil, der in der recht guten Überwachung des Verbrennungs- und Absorptionsverlaufs 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 Kohlenoxyds, die auch bei raschem Verbrennungsverlauf sichergestellt sein muß.

2. ist anzustreben ein geringes Gewicht, um die Empfindlichkeit der Wäge nicht herabzudrücken,

3. glatte Oberfläche, um Wägeschleier infolge variabler adhärierender 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 Kaliapparateproblems 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 andren Abhandlung gegeben.

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

<sup>2)</sup> Kübler: 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. Kugelreihenprinzip. 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>, Alvergnat<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>, Vandenberghe<sup>16)</sup>, Raikow<sup>17)</sup>, Stromer<sup>18)</sup>, Kob<sup>19)</sup>, Capranica<sup>20)</sup>, Schiff<sup>21)</sup>, Landsiedl<sup>22)</sup>, Dettloff<sup>23)</sup>, Losannitsch<sup>24)</sup>, Berlin<sup>25)</sup>, Anderlini<sup>26)</sup>, Heintz<sup>27)</sup>, Gerhardt<sup>28)</sup>, Bender<sup>29)</sup>, Acree<sup>30)</sup>, Kob II<sup>31)</sup>, Gomberg<sup>32)</sup>, Rambert<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>, Raischauer<sup>50)</sup>.

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

Eng. Chem. 4, 11 [1912]; Gas-Analysis 423—426 [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. **11** [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. Centralbl. 1906, II, 654.

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

<sup>11)</sup> Ber. **3**, 287.

<sup>12)</sup> Österr. Chem.-Ztg. **4**, 510.

<sup>14)</sup> Ber. **33**, 3394.

<sup>15)</sup> Angew. Chem. **22**, 305 [1909].

<sup>16)</sup> Chem.-Ztg. **19**, 877 [1895].

<sup>17)</sup> Chem.-Ztg. **18**, 1996 [1894].

<sup>18)</sup> Z. f. anal. Chem. **25**, 33 [1886].

<sup>19)</sup> Chem. Centralbl. 1899, II, 452.

<sup>21)</sup> Z. f. anal. Chem. **28**, 679 [1889].

<sup>22)</sup> Österr. Chem.-Ztg. **5**, 31.

<sup>23)</sup> Pharm. Centralhalle **48**, 408.

<sup>24)</sup> Ber. **42**, 237 [1909].

<sup>25)</sup> Chem.-Ztg. **34**, 428 [1910].

<sup>26)</sup> Gaz. chim. ital. **24**, 150.

<sup>28)</sup> Z. f. anal. Chem. **42**, 625 [1903].

<sup>30)</sup> Chem. Centralbl. 1906, I [1904].

<sup>31)</sup> Chem.-Ztg. **23**, 597 [1899].

<sup>32)</sup> J. Amer. Chem. Soc. **37**, 388 [1895].

<sup>33)</sup> Svensk Kemisk Tidskr. **25**, 109 [1913].

<sup>34)</sup> Chem.-Ztg. **21**, 281 [1903].

<sup>36)</sup> Z. f. Apparatenkunde **1**, 46—49 [1905].

<sup>37)</sup> Chem.-Ztg. **36**, 477 [1912].

<sup>38)</sup> Chem.-Ztg. **31**, 26 [1907].

<sup>39)</sup> J. Ind. Eng. chem. **2**, 66 [1910].

<sup>40)</sup> J. Ind. Eng. chem. **3**, 113 [1911].

<sup>41)</sup> Angew. Chem. **5**, 328 [1892].

<sup>42)</sup> Z. f. anal. Chem. **30**, 603 [1891].

<sup>43)</sup> Chem. Centralbl. 1909, I, 810.

<sup>46)</sup> J. Amer. Chem. Soc. **32**, 1691 [1900].

<sup>47)</sup> Pharm. Centralhalle **44**, 85.

<sup>48)</sup> Z. anal. Chem. **45**, 560 [1906].

<sup>49)</sup> Z. anal. Chem. **52**, 429 [1913].

Tabelle I.

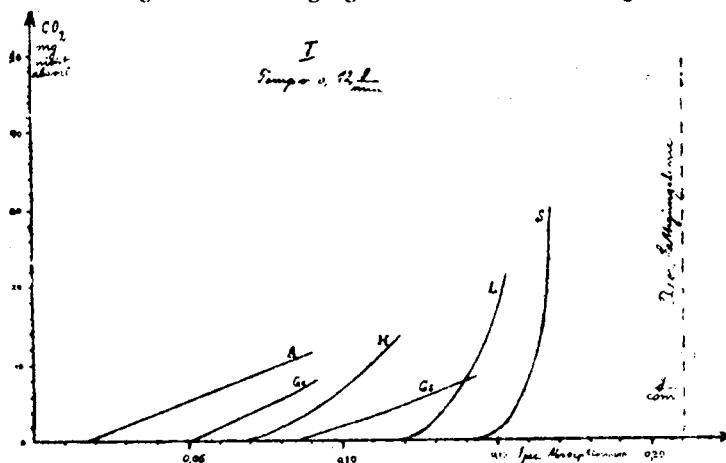
Apparat	Zulässiger Absorptionswert g/cm	1. Absorption		Gewicht (gefüllt) g	Oberfläche	Flüssigkeitsdruck cm (HgO)	Fassungsvermögen	Stabilität	Zerbrechlichkeit	Herstellung	Beschreibende Bemerkungen	
		Weg der Gasblasen in der Kallilauge cm	Gewicht gefüllt g								Zahl	Anordnung der Absorptionskammern
<b>I. Klasse</b>												
1. Liebig	0,038	12	36 <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		"
<b>II. Klasse</b>												
11. Geißler	0,067	8	54	unvorteilhaft	16	"	mäßig	groß	"	4	3	nebeneinander
	(0,022) <sup>2)</sup>	(5)	(48) <sup>2)</sup>	"	(12)	"	"	"	"		(3)	
12. Wetzel		6	50	"	14	"	"	"	"	4	3	"
13. Stoltzenberg I		6	40 <sup>1)</sup>	"	12	"	groß	mäßig	"	4		"
14. Vandenberghe		5	65	"	16	"	mäßig	groß	"	4		"
15. Raikow		6	60	"	14	"	mäßig	mäßig	"	3		"
16. Stromer		6	60	"	12	ungenügend	0	"	"	3	2	"
17. Kob I		8	37 <sup>1)</sup>	"	16	"	mäßig	groß	"	4	2	"
18. Capranica		40	100 <sup>1)</sup>	"	80	"	0	"	"	6		"
19. Schiff		5	70	vorteilhaft	12	"	mäßig	gering	mittel	4		"
20. Landsiedl		6	60	"	15	genügend	groß	"	"	4	3	
21. Dettloff		6	55	"	12	"	"	"	"	3		
22. Losanitsch		2	60	"	15	"	mäßig	"	"	4	3	"
23. Berl		9	60	"	19	"	groß	"	"	8	7	" in einer großen
24. Anderlini		6	60	"	14	"	mäßig	"	"	3	2	2 in einer großen
25. Heintz		5	55 <sup>1)</sup>	"	11	"	"	"	"	3	2	übereinander
26. Gerhardt I		8	60	"	16	"	groß	"	"	4	3	"
27. Bender	0,015	5	60	"	11	"	"	"	"	3	2	"
28. Acrée		5	60	"	11	"	"	"	"	3	2	"
29. Kob II		10	38	"	22	ungenügend	"	"	mittel	2		übereinander
30. Gomberg	0	8	65	"	5	genügend	"	"	"	2		
31. Ramberg		2	65	"	5	"	"	"	"	2		ineinander
32. Türk		7	60	"	14	"	"	"	schwer	3		
33. Anderson	0	5	55	"	11	"	"	"	mittel	2		"
34. Schöler		6	55	"	12	ungenügend	"	"	"	2		"
35. Skinder		7	70	"	16	genügend	"	"	"	3	2	"
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	" "
<b>III. Klasse</b>												
39. Habermanu	0	7	60 <sup>1)</sup>	"	11	"	0	"	leicht	1		
40. Arnold		5	60 <sup>1)</sup>	"	12	"	groß	"	"	3		übereinander
41. Bowen	0,036	8	50 <sup>1)</sup>	"	23	"	"	"	"	4		"
<b>IV. Klasse</b>												
42. Delisle		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		"
<b>V. Klasse</b>												
47. Winkler II		35	100 <sup>1)</sup>	unvorteilhaft	8	ungenügend	0	mäßig	mittel	1		
48. Rauschauer		15	80 <sup>1)</sup>	"	16	genügend	gering	leicht	leicht	1		
<b>VI. Klasse</b>												
49. Schloising		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. Schraubenkalíapparat	0,105	25	38	"	5	"	"	"	leicht	1		Schraube

<sup>1)</sup> Ohne Chlorcalcium-ohr gewogen.<sup>2)</sup> Nach Treadwell gefüllt.

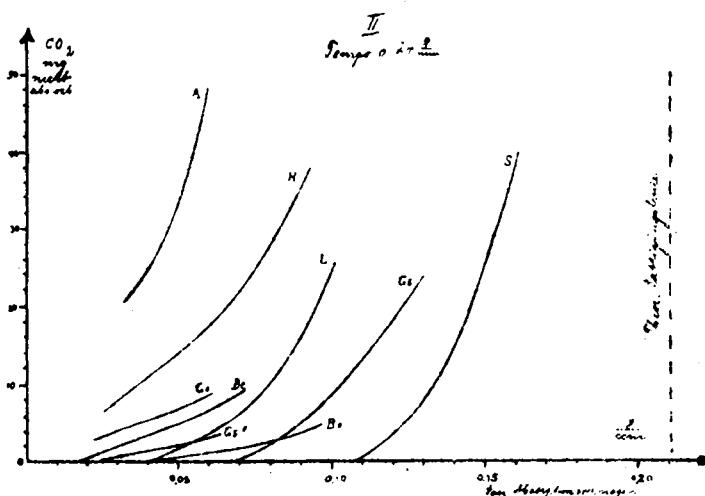
Schlösing<sup>51)</sup>, Winkler I<sup>52)</sup>, Kyll<sup>53)</sup>, Gautier<sup>54)</sup>, Tervet<sup>55)</sup>, Walter<sup>56)</sup>, Marquenne<sup>57)</sup>, Malherbe<sup>58)</sup>, Vanier<sup>59)</sup>, Stoltzenberg II<sup>60)</sup>. Schraubenkaliapparat<sup>61)</sup>.

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 Strom durch den zu untersuchenden Kaliapparat, hinter dem ein Natronkalkrohr geschaltet war, geleitet. Die Gewichtszunahme des Kaliapparates, dividiert durch die Anzahl ccm Kalilauge, ergab das spezifische Absorptions-



vermögen, die Gewichtszunahme des Natronkalkrohrs die Menge Kohlendioxyd, die im Kaliapparat nicht absorbiert war. Die Notwendigkeit, allen Absorptionsversuchen, ungeachtet des verschiedenen Eigendruckes der Kaliapparate, einen konstanten Gasstrom zu grunde 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 ccm 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 einer dem Gebrauch bei der Elementaranalyse nicht entsprechenden Weise herabzu mindern, 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) ccm	Druck cm	Tempo g Min	Ange- wandte Menge CO <sub>2</sub> g	spez. Absorp- tionsver- 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	
2. Geißler	20	16,5	0,110	0,40	0,071	0,5	
				1,07	0,071	7,1	
				1,53	0,100	26,4	
				2,74	0,137	6,5	
gefüllt nach Vor- schrift von Treadwell <sup>63)</sup>	15	12,5	0,210	1,67	0,084	0	Gs'
				1,88	0,094	1,2	
				2,33	0,102	2,8	
				2,74	0,137	6,5	
3. Anderson	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	
4. Goniberg	25	5	0,100	0,42	0,021	0,0	Gs
				0,84	0,042	1,6	
				1,26	0,063	3,6	
				1,58	0,079	9,7	
5. Bender	20	11,5	0,130	0,46	0,023	1,1	A
				0,94	0,047	4,6	
				1,38	0,079	9,7	
				2,16	0,108	14,6	
6. Habermann	20	11,5	0,240	0,57	0,029	19,8	
				0,87	0,044	28,7	
				1,17	0,059	49,7	
				2,26	0,091	7,9	
7. Bowen	20	5	0,205	0,41	0,021	3,0	Gs
				0,82	0,041	5,7	
				1,23	0,062	8,7	
				2,26	0,091	7,9	
8. Schraubenkali- apparat	20	11,0	0,250	0,51	0,026	1,9	B
				0,96	0,048	4,9	
				1,46	0,073	10,3	
				2,95	0,047	0	H
9. Habermann	20	11,5	0,105	1,48	0,074	0,7	
				2,01	0,101	7,2	
				2,41	0,121	14,0	
				3,52	0,026	7,0	
10. Bowen	20	11,5	0,260	1,08	0,052	15,3	
				1,61	0,081	29,8	
				2,13	0,107	50,5	
				3,77	0,029	0	Bo
11. Bowden	18	23	0,270	0,57	0,050	1,0	
				1,01	0,078	2,5	
				1,55	0,105	6,0	
				2,09	0,148	0	S
12. Schraubenkali- apparat	9	4	0,115	1,38	0,165	16,7	
				1,49	0,178	120,0	
				1,60	0,178	0	
				1,96	0,096	0	
13. Schraubenkali- apparat	10	5	0,250	0,71	0,171	0	
				1,18	0,118	3,3	
				1,64	0,164	45,0	
				2,13	0,164	45,0	

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

Das außerordentlich rasche Tempo, das der einen Versuchsserie 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 ccm Kalilauge  $\left(\frac{2}{3}\right)$  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 Glasbläser, 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 Chlortalcumrohr beschrieben und macht die Anschaltung eines solchen mit gesonderter Wiegung 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.

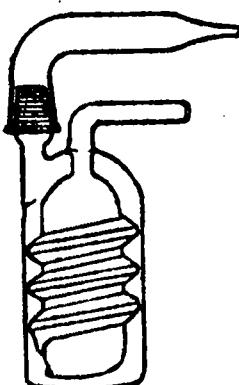
Die Zusammenstellung ermöglicht eine objektive Beurteilung der Kaliapparate. Wenn auch auf ein weiteres Eingehen auf Einzelheiten der verschiedenen Typen im Rahmen dieser Darstellung verzichtet werden muß, so sollen doch einige auffällige Punkte noch beleuchtet werden.

Abgesehen von einem Fall, wo die Kaliapparate von Acreé und Bonde 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 Absorptionsflüssigkeit 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, Gomberg). Die Abänderung des Gomberg'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 Beührung 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 Verkenntung der für wissenschaftliche Arbeiten notwendigen Analysenhärte sein.

Die Frage nach dem zweckmäßigsten Kaliapparat ist nunmehr diskutabel geworden.

Ohne Zweifel ist dem Schraubenkaliapparat der Vorzug einzuräumen.

Die Abbildung erübrigts eine eingehende Beschreibung. Mit Hilfe eines kleinen, auf den Schliff aufgesetzten Trichters oder durch Ansaugen wird der Apparat mit ungefähr 10 ccm Kalilauge (2 zu 3) gefüllt, hierauf die eine Hälfte des angeschliffenen Trockenrohres mit Chlortalcum, die andere mit Natronkalk oder gestoßener 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



$\frac{1}{2}$  nat. Grösse.

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 Wiegung empfohlene Abwaschen 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<sub>2</sub>O und 0,5794 g CO<sub>2</sub>.  
b) 0,2098 g Substanz gaben 0,0985 g H<sub>2</sub>O und 0,5388 g CO<sub>2</sub>.

Berechnet für

C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> :	a)	b)
H 5,04%	5,09%	5,15%
C 69,97%	70,05%	70,03%

Gefunden:

#### 2. p-Nitranisol F. P. 54°.

- 0,2003 g Substanz gaben 0,0860 g H<sub>2</sub>O und 0,4037 g CO<sub>2</sub>.

Berechnet für:

C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N:	a)	b)
H 4,61%		4,82%
C 54,89%		54,99%

Gefunden:

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. 1.4. 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 Patentanspruch 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. 458, die Möglichkeit kontinuierlicher Arbeitens, sowie vor beiden bekannten Verfahren den Vorteil, bei sehr niederer 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 Beschwerdegange 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 Versagungsbeschuß 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 Patentansprache nicht durch nachträgliche Einschränkung auf niedere Temperaturen und überhaupt unter keinen Umständen wieder auf die Beine geholfen werden könne.

[Zu A. 88.]