

säureäther« nachgewiesen, in allen Fällen β -Ketonsäureäther; dieselben sind entweder Homologe der Monalkyl-Acetessigäther (wie der »Propiopropionsäureäther« als Methylpropionylessigäther und der »Valerovaleriansäureäther« als Isopropylisovalerylessigäther) oder Homologe der Dialkylacetessigäther (wie der Dimethylisobutyrylessigäther). Dabei findet aber bei den höher molekularen Estern noch eine Nebenreaction statt, indem der bei Anwendung von Essigäther und auch noch von Propionsäure freiwerdende Wasserstoff hier zum Theil zur Bildung von β -Oxysäuren aus den primär entstehenden β -Ketonsäureäthern verwendet wird.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

491. Walther Hempel: Ueber eine Gasbürette, welche unabhängig ist von Temperatur- und Druckschwankungen der Atmosphäre.

(Eingegangen am 30. Juli.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich einen Apparat beschrieben, welcher Gasmessungen gestattet, die nicht beeinflusst werden durch die Schwankungen des Druckes und der Temperatur der Luft des Arbeitsraumes. Es wird dies ermöglicht, indem der Apparat mit einem mit Wasserdampf gesättigten luftleeren Raum in Verbindung steht. Es ist früher von Williamson, J. W. Russel, Gibbs und Cl. Winckler vorgeschlagen worden, die Berechnungen der Volume von bei verschiedenen Drucken und Temperaturen gemessenen Gasen zu umgehen, indem man dieselben mit einem feucht gehaltenen, in einem Eudiometer abgeschlossenen Luftvolum vergleicht. Dieser Gedanke ist in sehr sinnreicher Weise später von Pettersson²⁾ bei einem Apparat verwerthet worden, welcher gestattet, sehr genaue Messungen vorzunehmen, die nicht beeinflusst werden vom Wechsel des Druckes und der Temperatur der umgebenden Atmosphäre.

Es wird dies erreicht, indem der Gasmessraum durch ein sogenanntes Differentialmanometer mit einem eingeschlossenen Luftvolumen in Verbindung steht.

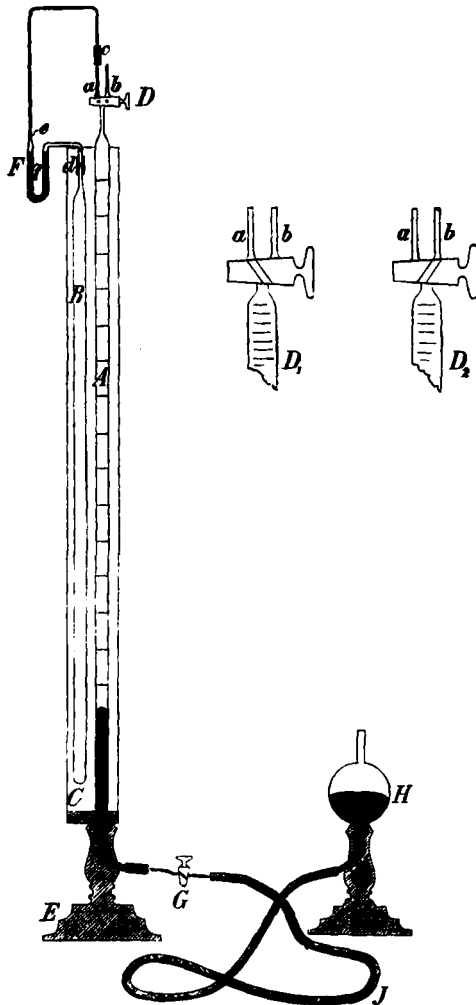
Es ist kein Zweifel, dass der Apparat ein schnelles und sehr genaues Arbeiten gestattet, für die gewöhnlichen Gasanalysen ist er aber

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 267.

²⁾ Zeitschrift für analytische Chemie Bd. 25, S. 467. Diese Berichte XX, S. 2129.

zu zerbrechlich, da an demselben sehr viele Glasröhren und nicht weniger als neun Glashähne angebracht sind.

Ich habe versucht das gleiche Prinzip auf die gebräuchlichen Gasbüretten anzuwenden und einen möglichst einfachen Apparat herzustellen unter Benutzung der von Greiner und Friedrichs erfundenen



schief gebohrten Dreiweghähne. In Fig. 1 ist eine solche »Gasbürette mit Temperatur- und Barometercorrection« dargestellt. *A* ist eine gewöhnliche in 100 ccm eingetheilte Gasbürette, welche in einem schweren, gusseisernen Fuss *E* befestigt ist. Die Bürette ist oben

durch einen Greiner-Friedrichs'schen Glashahn geschlossen, welcher in zwei Capillarröhrchen *a* und *b* ausmündet. Mittelst zweier kurzen Stücke Gummischlauch steht die Bürette mit dem Manometer *F* und dem Correctionsrohr *B* in Verbindung. Das Correctionsrohr ist ein einfaches Glasrohr, welches unten zugeschmolzen ist und bei *d* durch ein Stück Gummischlauch mit dem Manometer *F* communicirt.

Bürette und Correctionsrohr stecken in dem weiten, mit Wasser gefüllten Glasmantelrohr *C*.

Das Rohr *C* ist oben offen und unten durch einen ein Mal durchbohrten Gummistopfen geschlossen. Das Manometerrohr *F* ist in seinem U-förmigen Theil etwa 6 mm weit, von *e* bis *c* ist es capillar, wenn man Quecksilber als Sperrflüssigkeit anwendet, benutzt man Wasser, so ist dieser Theil 3 mm weit. Die Bürette steht durch Gummischläuche in Verbindung mit dem Hahn *G* und der Niveaueugel *H*.

Als Sperrflüssigkeit dient entweder Quecksilber oder mit den zu untersuchenden Gasen gesättigtes Wasser. Werden die Gase feucht gemessen, was im Allgemeinen das Zweckmässigere ist, so bringt man in das Correctionsrohr *B* einen Tropfen Wasser.

Vor Ingebrauchnahme des Apparates muss man ein für alle Mal ermitteln, wie gross der Raum zwischen *f* und *c* im Manometerrohr ist.

Es geschieht dies, indem man ein beliebiges Gasvolumen in die Bürette einsaugt und dann den Dreiweghahn in die Stellung *D*₁ bringt, so dass die Bürette mit dem Manometer communicirt, durch Heben oder Senken der Niveaueugel kann man dann leicht das eingeschlossene Gas auf den Druck des im Correctionsrohr *B* befindlichen Gases bringen. Es ist dies erreicht, wenn die Flüssigkeit im U-förmigen Theil des Manometerrohres *F* in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Hierauf schliesst man den Hahn *G* und liest nun an der Scala die Grösse des Gasvolumens ab.

Oeffnet man dann wieder *G* und senkt die Niveaueugel *H*, so kann man leicht die Flüssigkeit im Manometerrohr bis nach *c* saugen; schliesst man dann den Hahn *D* und liest nun wieder die Grösse des Gasvolumens an der Scala ab, nachdem man vorher durch Heben der Niveaueugel das Gas auf den Druck der umgebenden Atmosphäre gebracht hat, so giebt die Differenz der beiden Ablesungen an, wie gross das fragliche Gasvolumen ist, welches sich zwischen *f* und *e* im Manometerrohr befindet. Dabei ist vorausgesetzt, dass das in *B* eingeschlossene Luftvolumen den zur Zeit herrschenden äusseren Druck hat, was leicht genug erreicht werden kann, da man anderenfalls nur das Manometerrohr bei *d* aus dem Gummischlauch zu ziehen braucht, um etwaige Druckdifferenzen auszugleichen.

Uebrigens kommen bei dieser Messung ganz geringe Druckverschiedenheiten nicht in Frage, da das Gasvolumen an sich sehr klein ist.

Ist diese constante Grösse ermittelt, so verfährt man bei Gasmessungen folgendermaassen: Man füllt zunächst durch Heben der Niveaueugel die Bürette ganz mit Absperrflüssigkeit, verbindet dann das Instrument durch ein Capillarrohr mit dem Raum, welcher das zu untersuchende Gas enthält, und saugt dasselbe ein. Der Dreiweghahn muss dabei die Stellung D_2 haben, sodass das Gas in die Röhre b eintritt. Zum Zweck der Messung bringt man den Hahn in die Stellung D_1 . Es wird hierauf durch entsprechendes Heben oder Senken der Niveaueugel die Flüssigkeit im Manometerrohr in beiden Schenkeln des U-förmigen Theiles gleich hoch eingestellt, der Hahn G geschlossen und dann das Gasvolumen abgelesen. Das wirkliche Gasvolumen ist gleich dem Abgelesenen plus dem Correctionswerth. Nach der Messung saugt man das Gas aus dem Manometerrohr in die Bürette zurück.

Die Absorptionen werden in Gaspipetten¹⁾ vorgenommen, welche mittelst Capillarröhren mit dem Rohre b in Verbindung gebracht werden.

Obgleich der Apparat auch aus einem Stück geblasen werden könnte, so ist es doch zweckmässiger bei c und d Gummiverbindungen anzubringen, da er anderenfalls zu zerbrechlich sein würde. Da die Gummiverbindungen ganz kurz sind und die Gase nur bei den Messungen damit in Berührung kommen, so erwächst selbst bei sehr genauen Analysen dadurch kein Fehler.

Die schief gebohrten Greiner-Friedrichs'schen Glashähne haben den grossen Vortheil, dass ein Undichtwerden durch Rillenbildung, welches bei den gewöhnlichen Glashähnen häufig die Ursache von Undichtheiten wird, ganz ausgeschlossen ist.

Oscar Leuner, Mechaniker des Polytechnikums in Dresden, hat die Ausführung der Instrumente übernommen.

Dresden, im Juli 1887.

¹⁾ Walther Hempel, Neue Methoden zu Analyse der Gase.