

47. O. Bleier: Ueber gasanalytische Apparate.

(Eingegangen am 13. Januar.)

I. Automatische Abmessung von Gasen in mit Wasserdampf gesättigtem Zustande; Modification von Orsat's Apparat.

II. Apparat für die Gastitrirung.

I.

Der Einfluss der Tension des Wasserdampfes auf das Volumen der Gase bei sonst gleichem Druck ist bekanntlich so bedeutend, dass er auch bei technischen Gasanalysen nicht vernachlässigt werden darf. Um alle daraus entstehenden Fehler zu vermeiden, ist es nothwendig, dass das zu untersuchende Gas während der ganzen Analyse mit Wasserdämpfen gesättigt ist. Dies lässt sich selbst bei leicht löslichen Gasen erreichen, wenn beim Einströmen des zu untersuchenden Gases in das mit Wasser gefüllte Messgefäss das Wasser aus letzterem durch eine enge Ausflussöffnung nur so langsam ausfliessen kann, dass die Wassertropfen, die sonst an den Glaswänden hängen bleiben, von dem langsam sinkenden Wasserniveau mitgenommen werden, während die geringe Menge des noch an den Wänden adhären den Wassers zwar hinreicht, um den Raum mit gesättigten Wasserdämpfen zu erfüllen, andererseits aber selbst von einem leichtlöslichen Gase beim Durchströmen in wenigen Secunden gesättigt wird. Ueber die Anwendung dieses Princip's der Gasabmessung auf Gasbüretten habe ich bereits berichtet ¹⁾.

Dasselbe sollte aber wegen der Vortheile, die es bietet (Zeitersparnis, grössere Genauigkeit und erweiterte Anwendbarkeit der Apparate), bei allen Apparaten, welche zur volumetrischen Analyse leicht- und schwerlöslicher Gase dienen, zur Verwendung kommen, z. B. bei J. Coquillon's Carburometer und Grisoumeter, Bunte-Seger's Gasbürette, und bei den Apparaten von Scheibler, Max Liebig, Lindemann etc. Auf die Durchführung des oben erwähnten Princip's bei den genannten Apparaten, welche eigentlich schon aus dem oben Gesagten klar ist, werde ich noch zurückkommen. Hier soll nur die Anwendung desselben auf Orsat's Apparat beschrieben werden, an welchem ich noch eine andere wichtige Veränderung angebracht habe, die es ermöglicht, in demselben ebenso genaue Resultate zu erzielen wie in Gasbüretten mit Wassermantel.

Modification von Orsat's Apparat.

Beschreibung: Dieser Modification von Orsat's Apparat ist äusserlich die Construction von Rob. Muenke ²⁾ zu Grunde gelegt. Hier

¹⁾ Diese Berichte 28, 2423.

²⁾ Cl. Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse, S. 89; Dingler, Polyt. J. 225, 557.

sollen nur die Abweichungen von derselben beschrieben werden: An dem unteren Ende der Messröhre *A* befindet sich ein Dreiweghahn *h*, welcher die Verbindung mit dem Schlauch *d*, oder dem horizontal nach vorne abzweigenden Glasrohr *b* herstellt. Das letztere ist für das aus der Messröhre ausfliessende Wasser bestimmt und ist mit einer feinen Oeffnung versehen, durch welche das in der Messröhre befindliche Wasser in 2—3 Minuten auslaufen kann. An dem oberen Ende der Messröhre befindet sich ein Zweiweghahn *h'*, welcher dieselbe mit der Glasröhre *r* oder mit der horizontal nach rückwärts abzweigenden Capillarröhre *e* verbindet, durch welche das Gas aus dem Gasometer einströmt. Die Messröhre fasst zwischen den beiden Glashähnen genau 100 ccm. — Die horizontale Glasröhre *r* besitzt an den Stellen, wo die Capillaren nach *C*_i und *C*_{ii} abzweigen, je einen Dreiweghahn, *h''* und *h'''*. *C*_{iii} braucht nicht durch einen besonderen Hahn abgesperrt zu werden. Alles übrige ist identisch mit dem Apparate von Orsat-Muenke.

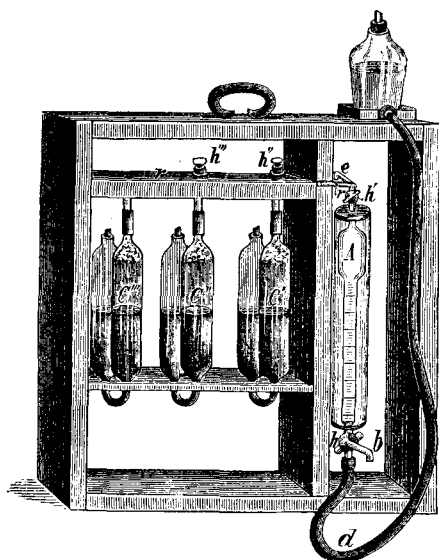


Fig. 1.

Handhabung: Nachdem die Messröhre mit Wasser gefüllt ist, lässt man das zu untersuchende Gas bei *e* eintreten, während das Sperrwasser bei *b* ausfliesst. Nun wird zuerst der Hahn *h'* geschlossen, und dann durch den Hahn *h* die Verbindung der Messröhre mit dem Schlauch hergestellt. Die Absorption kann nun ohne eine weitere Ablesung sofort beginnen, indem man den Hähnen *h'* und *h''* die entsprechende Stellung giebt und das Gas nach *C'* überführt. Der weitere Gang der Analyse erfolgt in der bekannten Weise.

Handhabung: Nachdem die Messröhre mit Wasser gefüllt ist, lässt man das zu untersuchende Gas bei *e* eintreten, während das Sperrwasser bei *b* ausfliesst. Nun wird zuerst der Hahn *h'* geschlossen, und dann durch den Hahn *h* die Verbindung der Messröhre mit dem Schlauch hergestellt. Die Absorption kann nun ohne eine weitere Ablesung sofort beginnen, indem man den Hähnen *h'* und *h''* die entsprechende Stellung giebt und das Gas nach *C'* überführt. Der weitere Gang der Analyse erfolgt in der bekannten Weise.

Die Vorthelle der vorliegenden Modification sind dreifach:

1. Durch die automatische Abmessung wird Zeit erspart und die Genauigkeit erhöht, da eine Ablesung unnöthig ist und die Löslichkeit des zu untersuchenden Gases im Sperrwasser keinen Fehler hervorrufen kann.

Die Vorthelle der vorliegenden Modification sind dreifach:

1. Durch die automatische Abmessung wird Zeit erspart und die Genauigkeit erhöht, da eine Ablesung unnöthig ist und die Löslichkeit des zu untersuchenden Gases im Sperrwasser keinen Fehler hervorrufen kann.

2. Die Anwendung des Apparats ist auch für leichtlösliche Gase möglich. Die Lösung dieses Problems ist bereits mehrfach

versucht worden; so empfiehlt Ferd. Fischer¹⁾ die Verwendung von Petroleum als Sperrflüssigkeit für die Bestimmung der Gesamtsäure ($\text{SO}_2 + \text{SO}_3$) in Röstgasen, aber nur mit halbem Erfolg, denn abgesehen von den Fehlern durch die Tension und die Zähflüssigkeit des Petroleums ist auch die Löslichkeit der Gase in Petroleum nicht so gering als man anzunehmen pflegt, wie St. Gniewosz und H. Walfisz²⁾ nachgewiesen haben.

3. Im vorliegenden Apparat können ebenso genaue Resultate erzielt werden wie in Gasbüretten, weil durch die Verlegung der Eintrittsstelle für das zu untersuchende Gas an die Messröhre selbst ein Fehler behoben wird, der allen bisherigen Modificationen von Orsat's Apparat anhaftet, bei denen das Gas am anderen Ende der Zuleitungsröhre r eintritt. Die zur Vermeidung desselben vielfach gebräuchliche Evacuierung der Zuleitungsröhre vor dem Einfüllen des Gases ist durchaus unzweckmässig, weil auch in diesem Falle der in der Zuleitungsröhre r zurückbleibende Theil des zu untersuchenden Gases zu einer Fehlerquelle wird, die bei der Kohlenoxydbestimmung am meisten, bei der Kohlensäurebestimmung am wenigsten wirksam ist. Bei vorliegendem Apparat hingegen befinden sich zu Beginn des Versuchs in der Zuleitungsröhre r nur die Restgase der vorhergehenden Analyse (Stickstoff, Argon, Kohlenwasserstoffe), welche keinen Fehler verursachen können, weil ihr Volumen durch das Ueberführen in die Absorptionsgefässe nicht geändert wird. Die Dreiweghähne h'' und h''' andererseits verhindern, dass ein Theil des zu untersuchenden Gases bei mehrmaligem Ueberführen in die Absorptionsgefässe in das Glasrohr r weiter hineindiffundirt und sich so der Absorption entzieht.

II.

Die gebräuchlichen Apparate für die Gastitirung gestatten nur die Bestimmung einzelner Gasbestandtheile, aber nicht vollständige Gasanalysen.

Im Folgenden soll nun ein Apparat beschrieben werden, in welchem die Gastitirung mit den volumetrischen Bestimmungen (durch Absorption und Verbrennung) zu vollständigen Analysen verbunden werden kann. Derselbe kann auch für Absorptionsanalysen verwendet werden, welche etwas genauer sind als die in Gasbüretten ausgeführten. — Auch bei einfachen Gastitirungen liefert der vorliegende Apparat etwas genauere Resultate als W. Hesse's Apparat³⁾; denn bei letzterem ist schon die Gasabmessung nicht so genau, da man beim Einsetzen des Kautschukstopfens bis zu der vorgeschriebenen Marke einen kleinen Fehler begeht und auch die hineinragenden Glas-

¹⁾ Ferd. Fischer, Dingler's Polyt. Journ. 258, 28.

²⁾ St. Gniewosz und H. Walfisz, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1, 70.

³⁾ Cl. Winkler, Anleitung zur Unters. d. Industriegase, S. 375.

bestandtheile nicht berücksichtigt sind. Ferner ist die Verwendung eines Kautschukstopfens in der Gasanalyse überhaupt zu vermeiden, weil derselbe Gase sowohl absorbirt als auch diffundiren lässt. Ausserdem werden die Bohrungen des Stopfens während der Analyse einigemal geöffnet, was trotz der Vorschrift, dass die Operationen »behende« auszuführen sind, Anlass zu Fehlern geben kann. Schliesslich ist das Erwärmen des Kolbens durch Anfassen mit den Händen kaum zu vermeiden. Diese Mängel von W. Hesse's Apparat sind im vorliegenden Apparat vermieden. Die Genauigkeit der Resultate in demselben sind praktisch nur durch die Einstellung der Titrirflüssigkeiten und die Ablesefehler beschränkt.

Beschreibung des Apparates: Derselbe (Fig. 2) besteht aus einer Glaskugel *A*, an welche oben ein Zweiweghahn *m*, der zu dem Becheraufsätze *O* oder der Capillarröhre *p* führt, unten der Dreiweg-

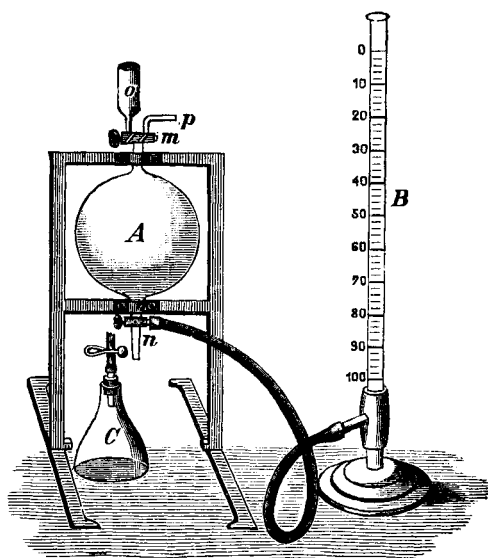


Fig. 2.

verbunden. Zum Absaugen der Flüssigkeit aus *A* durch die Auslaufspitze des Dreiweghahnes *n* dient der zuvor evacuirte Erlenmeyerkolben *C*.

Handhabung bei Titiranalysen: Zunächst trocknet man *A*, z. B. durch Ausspülen mit Alkohol und Aether, und lässt das zu untersuchende Gas, je nachdem es leichter oder schwerer als Luft ist, bei *p*, respective bei *n* eintreten. Nachdem $3\frac{1}{2}$ –4 L. durchgeströmt sind, kann man annehmen, dass die Luft aus *A* verdrängt ist. Man schliesst nun zunächst den Hahn, bei dem das Gas ausströmt, dann den anderen, und lässt das Gas einige Zeit unter Ueberdruck

hahn *n* angeschmolzen ist. Dieser ist mit Blechstreifen an 2 Stellen in einem eisernen Gestell befestigt. Der Inhalt der Glaskugel *A* beträgt 500–600 ccm; der genaue Inhalt zwischen den beiden Glashähnen ist auf dem Glase aufgeschrieben. Als Niveau- und Messgefäss dient die in einem Holz- oder Eisenfuss stehende Röhre *B*, welche 100 ccm fasst und in $\frac{1}{5}$ ccm getheilt ist. Dieselbe ist durch einen 75 cm langen Schlauch mit dem Dreiweghahn *n*

stehen. Inzwischen liest man den Barometerstand und die Temperatur in der Nähe des Apparates ab. Nach ungefähr 5 Minuten hat das Gas die Zimmertemperatur angenommen (wenn es dieselbe nicht schon vorher hatte). Man öffnet nun den einen Glashahn und lässt den Ueberschuss des eingegangenen Gases entweichen, so dass man nun das zu untersuchende Gas bei den herrschenden Temperatur- und Druckverhältnissen genau abgemessen hat. Das abgemessene Volumen, (d. h. der Inhalt der Glaskugel) muss dann auf 0° und 760 mm reducirt werden, wenn die Titerflüssigkeiten auch auf das reducirte Volumen eingestellt sind.

Nun schreitet man zur Absorption des zu titirenden Gasbestandtheils. Absorptionsflüssigkeiten, deren Menge nicht bestimmt zu werden braucht, weil die Titerflüssigkeit direct auf das gelöste Gas einwirkt (z. B. Wasser für Salzsäure und Ammoniak, NaHCO_3 für Schwefligsäure), lässt man einfach aus dem Becheraufsatze einfließen. Solche Absorptionsmittel, hingegen, welche in gemessenem Ueberschusse angewendet werden (z. B. Barytwasser für Kohlensäure, Kalilauge für andere Säureanhydride), müssen in *B* eingefüllt werden, wobei man zunächst eine kleine Menge durch die Auslaufspitze ausfließen lässt, um alle Luftblasen aus dem Schlauche zu verdrängen. Dann lässt man eine gemessene Menge nach *A* eintreten. Wenn die Absorption vollendet ist, wird das Absorptionsmittel durch die Auslaufspitze in den evacuirtten Kolben *C* eingesaugt, mit Wasser, welches aus dem Becheraufsatze einfließt, nachgewaschen und dann nach den bekannten Methoden in *C* titirt.

Man kann nun die Analyse entweder in dem Apparate selbst volumetrisch fortsetzen, oder die Restgase wie aus einem Gasometer in Orsat's Apparat oder in eine Gasbürette überführen und daselbst durch Absorption oder Verbrennung analysiren. Im zweiten Falle muss man die erhaltenen Resultate mit einer Zahl $z = \frac{100 - p}{100}$ multipliciren, wobei *p* die Menge der im ersten Apparate absorbirten Gasbestandtheile ausgedrückt in Volumprocenten bedeutet. Man erhält dann das Resultat in Volumprocenten der ursprünglichen Gasmischung.

Wenn man auf die volumetrische Fortsetzung der Analyse verzichtet, so ist das Absaugen unnöthig, und man kann die Titration in *A* vollenden, indem man die zweite Titerflüssigkeit in derselben Weise eintreten lässt wie die erste und den durch dieselbe entstehenden Ueberdruck durch zeitweiliges Oeffnen des Zweiweghahnes entfernt.

Handhabung des Apparates bei Absorptionsanalysen: Da der vorliegende Apparat nach dem Princip construirt ist, welches nach den Darlegungen im I. Theile auf alle Apparate, welche zur volumetrischen Gasanalyse dienen, angewendet werden sollte, so erfolgt

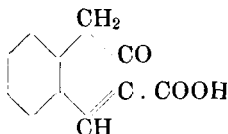
die Gasabmessung in der dort beschriebenen Weise durch Verdrängung des Sperrwassers. Die Absorptionsflüssigkeit befindet sich in der Niveauröhre *B*, in welcher auch alle Messungen ausgeführt werden, indem die Volumverminderung des Gases in *A* gleich ist der Volumverminderung der Flüssigkeit in *B*. Wenn eine Absorption vollendet ist, wird das Absorptionsmittel abgesaugt und ausgewaschen, und die zweite Absorption kann beginnen. Da die Ablesungen in *B* bis auf 0.02 pCt. des abgemessenen Gasvolumens genau sind, so sind die Resultate auch etwas genauer, als die in Gasbüretten erhaltenen. Wenn die Temperatur des Arbeitslocales nahezu constant ist und das Absorptionsmittel mit den nicht absorbirbaren Gasbestandtheilen gesättigt ist, so lässt sich eine Genauigkeit bis auf 0.1 pCt. erreichen.

48. M. Schöpf:

Zur Constitutionsfrage der 2.3-Oxynaphtoësäure.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Nachdem die Constitution der β -Naphtolcarbonsäure vom Schmp. 216° durch die verschiedensten Versuche als einer 2.3-Oxynaphtoësäure festgestellt ist, kommt Möhlau¹⁾ nunmehr auf Grund verschiedener Erwägungen zu der Ansicht, dass die genannte Säure nicht als Oxysäure, sondern als Dihydro-2-keto-3-naphtoësäure aufzufassen und ihr also die Formel



zu ertheilen sei. Dass die 2.3-Oxynaphtoësäure in der That im Sinne dieser tautomeren Formel zu reagiren vermag, haben nun Versuche gezeigt, die Hr. Wilcke auf meine Veranlassung bereits vor einem Jahre ausgeführt und in seiner Dissertation²⁾ beschrieben hat. Zur Erklärung der Ergebnisse dieser Versuche wurde daselbst bereits die von Möhlau angenommene Formel herangezogen. Da es mir wünschenswerth erschien, die Versuche noch weiter auszudehnen und die erhaltenen Resultate eingehender zu begründen, habe ich bisher von einer Veröffentlichung Abstand genommen; im Hinblick auf die Veröffentlichung Möhlau's theile ich nunmehr die bisher erhaltenen Resultate mit, zumal da ich vorläufig durch Arbeiten in anderer Richtung verhindert bin, weitere Versuche auszuführen.

¹⁾ Diese Berichte 28, 3100.

²⁾ Inaug.-Dissert. Rostock 1895, S. 27—36.