

23. Hans Reihlen: Über ein einfaches Gerät zur Darstellung völlig luftfreier Kohlensäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1938.)

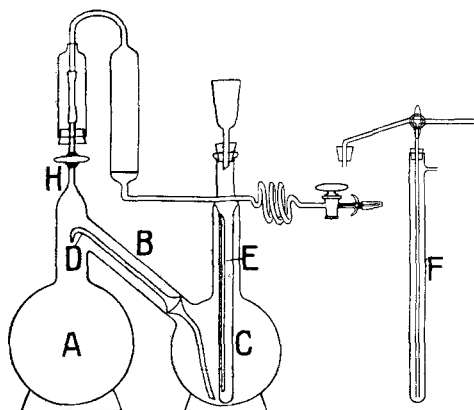
Versuche zur Verbesserung der Mikrostickstoff-Bestimmung nach Dumas-Pregl haben mich veranlaßt, ein handliches Gerät zur Darstellung völlig luftfreier Kohlensäure zu konstruieren.

Unter „völlig luftfrei“ wird dabei ein Kohlendioxyd verstanden, dessen Mikrobäschen im Azotometer durch eine etwa sechsfach vergrößernde Lupe bei gewöhnlicher Beleuchtung nicht mehr wahrgenommen werden können.

Bekanntlich läßt sich ein so reines CO_2 mit Kippschen Apparaten auch bei sorgfältigstem Arbeiten nicht darstellen. Fehlerquellen sind einerseits

die im Marmor eingeschlossene Luft und andererseits die Diffusion von Luft durch die Gummistopfen und die bei so großen Apparaten meist nicht ganz einwandfreien Schliffe.

Die zweite Fehlerquelle ist die bei weitem wichtigere, wovon ich mich während mehrerer Monate dadurch überzeugt habe, daß ich einen Kipp — selbstverständlich mit der Hilfsvorrichtung von Hein — in ein Wasserbassin eingebaut habe. Der Vorteil dieser Anordnung zeigte sich besonders deutlich, wenn der Apparat längere Zeit nicht benutzt wurde. Doch gelang es auch auf diese Weise nie, die Mikrobäschen wirklich zum Verschwinden zu bringen.



Gerät zur Darstellung völlig luftfreier Kohlensäure.

Völlig luftfreies CO_2 kann offensichtlich nur aus Lösungen gewonnen werden.

E. J. Poth¹⁾ hat zwei verhältnismäßig einfache Apparate konstruiert, die aus Kaliumbicarbonatlösung und Schwefelsäure sehr reines und, wenn man sie in der unten angegebenen Weise füllt, ein sogar „völlig luftfreies“ Kohlendioxyd liefern. Indes ist, wie Poth in der zweiten Abhandlung selbst zugibt, die erste Form recht zerbrechlich. Die zweite Form ist zwar stabiler, hat aber immer noch zu viele seitlich hervorstehende Teile, um als einigermaßen bruchsicher bezeichnet werden zu können. Außerdem läßt sie sich nach einem größeren Temperaturabfall nur mit Mühe wieder in Gang bringen, weil der tote Raum ziemlich groß ist.

Das hier beschriebene Gerät beruht auf dem Prinzip von Poth, hat aber keine seitlich hervorstehenden Teile, keine abzuschmelzenden Stutzen und ist unter allen Umständen leicht in Gang zu setzen, auch wenn es in eine Apparatur fest eingebaut ist. Der tote Raum ist sehr klein.

Es besteht aus dem 3-l-Kolben A mit dem rechtsseitig geschlossenen Ansatzrohr B, die beide mit Kaliumbicarbonatlösung gefüllt werden. Zur Aufnahme der Schwefelsäure dient der 2-l-Kolben C. Er steht mit A durch

¹⁾ Ind. engin. Chem., Analyt. Edit. **3**, 202 [1931]; **4**, 440 [1932].

das enge Rohr D in Verbindung, das durch B hindurch bis auf den Boden von C reicht.

In den Hals von C ist das Quecksilber-Überdruckrohr E eingeschmolzen, das durch einen aufgesetzten Glasrütteltiegel gegen Verspritzen von Quecksilber gesichert wird.

Der Ansatz B ist an den Kolben C angeschmolzen und kann als Handgriff für den ganzen Apparat benutzt werden. Sein eigentlicher Zweck aber — es ist dies grundsätzlich neu gegenüber den Konstruktionen von Poth — ist der, als Vorratsgefäß für eine stets konzentrierte und CO_2 -gesättigte Bicarbonatlösung zu dienen.

Erwärmt man diese Lösung auch nur um wenige Grad, so entwickelt sie Kohlensäure und erlaubt so, den Apparat mühelos und ohne ihn von der Stelle zu bewegen, wieder in Gang zu setzen, wenn infolge einer starken Abkühlung der Überdruck im Apparat zu klein geworden ist.

Das auf der Zeichnung wiedergegebene Trockenrohr bedarf keiner Erläuterung. Es ist aus Gründen der Bruchsicherheit nicht durch einen Schliff, sondern durch eine Schlauchverbindung, die unter konzentrierter Chlorcalciumlösung liegt, mit dem eigentlichen Apparat verbunden.

Inbetriebsetzen des Apparats.

Der ganze Apparat, einschließlich der Trockeneinrichtung, wird zunächst evakuiert, mit CO_2 gefüllt und mindestens 2 Tage sich selbst überlassen, damit die an der Oberfläche sehr fest absorbierte Luft gegen CO_2 ausgetauscht wird.

Dieser kleine Kunstgriff ist recht wichtig. Auch die beiden Lösungen, 320 ccm konz. Schwefelsäure in 320 ccm Wasser und 650 g Kaliumbicarbonat in 1700 ccm Wasser, werden zweckmäßigerweise schon vor dem Einfüllen in den Apparat möglichst luftfrei gemacht und unter Luftausschluß eingefüllt. Man stellt sie in zwei kurzhalsigen Rundkolben her, in die durch einen Gummistopfen zwei Glasrohre eingeführt werden. Das eine, zur CO_2 -Einleitung, soll bis fast auf den Boden des Kolbens, das andere, zur Lösungs-Ableitung, nur etwa 3 cm in den Kolbenhals reichen.

Die Schwefelsäure kocht man 20 Min. aus und läßt sie unter CO_2 erkalten, indem man das lange Rohr mit einem nicht zu kurzen Schlauch mit einem Kohlensäure-Kipp verbindet, das kurze Rohr aber, nachdem der Hahn des Kipp geöffnet wurde, über einen ebenso langen Schlauch mit einem Quetschhahn verschließt.

Die Bicarbonatlösung darf natürlich nicht erhitzt werden. Man kocht das Wasser allein aus, läßt wie oben unter CO_2 erkalten und gibt unter Durchleiten von CO_2 das fein²⁾ gepulverte Bicarbonat zu, wenn das Wasser sich auf etwa 30° abgekühlt hat. Beide Kolben werden mit dem Hals nach unten in zwei Stativen aufgehängt.

Der Apparat selbst wird auf einem Korkring zunächst so aufgestellt, daß der große Kolben senkrecht über den kleinen zu stehen kommt.

Die Schwefelsäure wird mittels CO_2 aus einem Kipp bei geöffnetem Hahn H durch das Quecksilberüberdruckrohr in den Kolben C gedrückt.

²⁾ Grob krystallines Bicarbonat löst sich erstaunlich langsam, außerdem können grobe Krystallkörner den Hahn am Apparat verstopfen und dadurch die an sich ganz einfache Füllung zu einer ärgerlichen Angelegenheit machen.

Nunmehr schließt man den Hahn H, bringt den Apparat in seine normale Lage, füllt als Luftabschluß etwas Wasser in das Quecksilberüberdruckrohr und drückt die Bicarbonatlösung durch den Hahn H in den großen Kolben.

Hahn H wird geschlossen und durch Neigen des Apparats auch der Ansatz B mit Bicarbonatlösung gefüllt.

Jetzt wird der Apparat mit dem Bicarbonatkolben auf ein Wasserbad gestellt und die Einfüllvorrichtung F für das Quecksilber (auf der Abbildung rechts) mit dem Überdruckrohr durch einen Gummistopfen verbunden. Das Quecksilber-Vorratsgefäß V wird etwa 10 cm hoch mit Quecksilber gefüllt.

Der freie Arm des Dreiweghahns wird mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden und zunächst durch vorsichtiges Ansaugen das Steigrohr bis zum Hahn mit Quecksilber gefüllt. Der Dreiweghahn wird nun so gedreht, daß das Steigrohr abgeschlossen ist und der Apparat evakuiert wird. Die Bicarbonatlösung entwickelt nun, ohne daß das Wasserbad angeheizt wird, kräftig CO_2 , das man 10 Min. lang absaugt. Der Apparat ist nun völlig luftfrei.

Durch Drehen des Dreiweghahns füllt man nunmehr Quecksilber aus dem Vorratsgefäß in das Überdruckrohr über. Die Höhe der Quecksilbersäule soll etwa 60 mm betragen. Nun schließt man durch Schrägstellen des Dreiweghahns alle drei Leitungszweige ab.

Erzeugung des Überdrucks im Apparat.

Man erwärmt den Bicarbonatkolben auf dem Wasserbad und entwickelt auf diese Weise so lange CO_2 , bis Gasblasen durch die Quecksilbersäule in das Überdruckrohr gelangen und über letzterer Atmosphärendruck herrscht, wovon man sich durch vorsichtiges Drehen des Dreiweghahns, derart, daß das Überdruckrohr und Hg-Vorratsgefäß miteinander verbunden werden, überzeugt. Ist dies der Fall, so entfernt man die Hilfsvorrichtung und nimmt den Apparat vom Wasserbad. Beim Abkühlen wird CO_2 von der Bicarbonatlösung absorbiert, der Unterdruck saugt Schwefelsäure an, so daß wieder CO_2 entwickelt wird, bis der Temperatenausgleich eingetreten ist. Der Apparat ist nunmehr gebrauchsfertig.

Die Höhe der Quecksilbersäule in E bestimmt natürlich den im Apparat maximal erzeugbaren Gasdruck. Er kann ohne weiteres bis auf etwa 250 mm Quecksilbersäule gesteigert werden. Im allgemeinen — namentlich für analytische Arbeiten — ist es indes nicht zweckmäßig, den Druck unnötig hoch zu wählen. Man setzt sich hierdurch nur der Gefahr aus, daß Schlauchverbindungen undicht und glühende Rohre aufgetrieben werden.

Ist der Apparat auf niederen Maximaldruck eingestellt, so kann es nach einem starken Temperaturabfall vorkommen, daß der Überdruck im Säurekolben nicht mehr ausreicht, um die Säure in den Bicarbonatkolben zu drücken.

Man braucht in diesem Fall lediglich die Bicarbonatlösung in dem Ansatzgefäß B leicht zu erwärmen — am besten, indem man einige Windungen Gummischlauch um diesen Teil des Apparats legt und Dampf durchleitet —, um den ursprünglichen Druck wieder herzustellen.

Erhöht man vorher die Quecksilbersäule im Überdruckrohr, so kann man auf dieselbe Weise den Apparat nachträglich auf einen höheren Maximaldruck bringen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ihre Unterstützung.