

enthaltenen Mikroorganismen ausser Wirksamkeit gesetzt würden, und dann die gegen Schwefligsäure widerstandskräftige Reihefe zuzusetzen; diese, vielleicht noch in gesteigerter Lebens- und Wachstumsenergie befindliche Hefe wäre dann in der Lage, die gesammten im Rebensaft vorhandenen gährungsfähigen Stoffe für sich allein zu verbrauchen und dadurch nicht nur, was wohl keinem Zweifel unterliegen kann, den Wein bedeutend reintoniger und besser zu machen, sondern auch — und dies ist kaum weniger wichtig — die vielen durch sogenannte falsche Gährung verursachten Krankheiten und damit verbundenen ausserordentlichen Geldverluste für den Winzer auszuschliessen.

Wie allerdings die auf diese Weise in den Wein gelangenden, immerhin nicht unbedeutenden Mengen von Schwefligsäure später wieder in zweckentsprechender Weise aus demselben zu entfernen wären und ob es vor allen Dingen gelingen wird, die Hefe in der von mir bezeichneten Weise vorzubereiten, das ist eine andere Frage: für heute kann ich nur sagen, dass die wenigen orientirenden Versuche, die ich bisher in dieser Richtung anstellen konnte, einen Erfolg nicht unmöglich erscheinen lassen.“

## Das Gasbaroskop, ein neuer Apparat zur Gewichtsbestimmung von Gasen.

Von

G. Bodländer.

Die Methoden der quantitativen Analyse haben eine grosse Bereicherung dadurch erfahren, dass zu den gewichtsanalytischen Bestimmungen die maassanalytischen traten. Fast ebenso sehr wird die quantitative Analyse dadurch an bequemen Untersuchungsmethoden bereichert werden, wenn in noch grösserem Maasse als bisher die gasanalytischen Untersuchungsarten eingeführt werden, welche auf der Bestimmung von Gas Mengen, die bei gewissen Reactionen entstehen, beruhen. Zahlreiche vorzügliche Methoden für die Untersuchung von Körpern auf gasanalytischem Wege sind zu den seit lange bekannten in neuerer Zeit namentlich durch Lunge und seine Schüler, durch Baumann, Hempel u. A. bekannt geworden. Einem gewissen Widerstande begegnen die gasanalytischen Methoden wegen der vielfach überschätzten Schwierigkeit der exacten Ausführung und der Berechnung. Der von mir vorgeschlagene Apparat soll zur

Vereinfachung beider dienen. Es sollen ausserdem neben den bekannten auch einige neue Methoden zur Untersuchung auf gasanalytischem Wege beschrieben werden.

Die für wissenschaftliche und technische Zwecke vorgenommenen Bestimmungen der Mengen von Gasen wurden bisher so ausgeführt, dass das Volumen der Gase gemessen, ihre Temperatur, Druck und Feuchtigkeitszustand bestimmt und dass hieraus das auf 0°, 760 mm und Trockenheit reducirte Volumen berechnet wurde. Durch Multiplication des reducirten Volumens mit dem Gewicht der Volumeinheit des bestimmten Gases erhält man hieraus das Gewicht desselben. Diese Methode erfordert Messapparate, die auf das Genaueste in 0,1 cc eingetheilt sein müssen, Ablesung von Temperatur und Barometerstand und eine sehr umständliche Rechnung. Eine wesentliche Vereinfachung der Rechnung und der Ablesungen haben die Reductionsapparate von Winkler und Lunge, sowie namentlich das Gasvolumeter (d. Z. 1890, 139) des letzteren gebracht. Der von diesen Autoren verfolgte Zweck wird aber einfacher durch Einführung eines neuen Principes der Gewichtsbestimmung von Gasen erreicht. Lässt man nicht gleichzeitig Volumen und Druck der zu bestimmenden Gase variiren, sondern gibt denselben ein bei gegebener Temperatur constantes Volumen, so lässt sich bei geeigneter Wahl dieses Volumens die Gewichtsmenge des Gases direct aus dessen Druck ablesen.

Das bei  $t^0$  und  $b_0$  mm Druck gemessene Volumen  $V$  eines Gases ergibt bekanntlich das reducirte Volumen  $V_0$  nach der Gleichung

$$V_0 = \frac{V \cdot b_0 \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

Da ein reducirtes cc eines beliebigen Gases vom Molekulargewicht  $M$  das Gewicht von 0,0446725 .  $M$  mg besitzt, so ist das Gewicht  $G$  der  $V$  cc des Gases

$$G = \frac{V \cdot b_0 \cdot 273 \cdot 0,0446725 \cdot M}{760 \cdot (273 + t)} \text{ mg.}$$

Der Druck des Gases  $b$ , der bei der Temperatur  $t$  abgelesen wird, muss wegen der Wärmeausdehnung des Quecksilbers und des Maassstabes für genaue Messungen auf 0° reducirt werden, und dies geschieht, wenn der Maassstab aus Messing besteht nach der Formel

$$b_0 = \frac{b}{1 + 0,0001614 t}$$

Will man das Gewicht  $G$  direct aus dem abgelesenen Druck  $b$  bestimmen, so erhält man die Formel

$$G = \frac{V \cdot b \cdot 273 \cdot 0,0446725 \cdot M}{(1 + 0,0001614 t) \cdot 760 \cdot (273 + t)} \text{ mg.} \quad (1)$$

Wählt man  $V$  für alle Messungen so, dass

$$V = \frac{760 \cdot (1 + 0,0001614 t) \cdot (273 + t)}{273 \cdot 0,0446725 \cdot 100} \text{ cc,} \quad (2)$$

so reducirt sich Gleichung (1) auf die einfache Form

$$G = \frac{b \cdot M}{100} \text{ mg.} \quad (3)$$

Hat man ein Gefäss von solcher Eintheilung, dass dasselbe bei der Arbeitstemperatur  $t$  das durch Gleichung (2) bestimmte Volumen leicht festzustellen ermöglicht, so bringt man das zu bestimmende Gas auf dieses Volumen, misst den hierfür erforderlichen Druck in  $dc$  und erhält durch Multiplication dieser Zahl mit dem Moleculargewicht des Gases direct das Gewicht desselben in  $mg$ . Statt die den Druck angegebende Zahl mit dem Moleculargewicht des Gases kann man sie auch mit dem Moleculargewicht des zu bestimmenden Körpers multipliciren, bez. mit einem einfachen Multiplum desselben, das sich aus der chemischen Gleichung der Reaction ergibt, und erhält dann das Gewicht des zu bestimmenden Stoffes. Wenn man also z. B. Stickoxyd aus Natriumnitrat entwickelt hat, so erhält man das Gewicht des letzteren durch Multiplication des Druckes  $b$  in  $dm$  mit 85,08, dem Moleculargewicht des Natriumnitrats. Ist das Stickoxyd aus Nitroglycerin entwickelt worden, wovon 1 Mol. 3 Mol. Stickoxyd bildet, so ergibt sich das Gewicht des Nitroglycerins durch Multiplication des in  $dc$  abgelesenen Druckes mit  $\frac{1}{3}$  des Moleculargewichts vom Nitroglycerin. Will man nach einer später zu beschreibenden Methode den Wirkungswerth einer Chamäleonlösung gegen Eisen aus der Menge der Kohlensäure bestimmen, die dieselbe aus überschüssiger Oxalsäure entwickelt, so ist zu berücksichtigen, dass 1 At. activen Sauerstoffs 2 At. Eisen aus einer Ferro- in eine Ferriverbindung überführt und andererseits aus 1 Mol. Oxalsäure 2 Mol. Kohlensäure entwickelt. Es ist also 1 Mol. Kohlensäure 1 At. Eisen äquivalent und durch Multiplication des von der Kohlensäure ausgeübten Druckes mit dem Atomgewicht des Eisens erhält man den Wirkungswerth der angewandten Chamäleonlösung gegen Eisen. Es bietet also die Anwendung dieser Bestimmungs-methode für die Rechnung alle Vortheile, die das System der äquivalenten Lösungen in der Maassanalyse gewährt.

Hinsichtlich der Berechnung ist noch zu bemerken, dass die in Gleichung (2) eingetragene Zahl 0,0446725 das halbe Gewicht von 1 cc Wasserstoff in  $mg$  nicht ganz genau ausdrückt; vielmehr ergibt sich diese Zahl aus der genauesten, zur Zeit vorliegenden Bestimmung des Gewichtes von 1 l Sauerstoff durch Division der von Rayleigh<sup>1)</sup>

gefundenen Zahl 1,42952 durch 32. Bei allen Berechnungen von Gewichtsmengen aus den Druckdifferenzen sind also die Atomgewichte zu benutzen, für welche  $O = 16$  als Grundlage gewählt ist. Ein besonderer Vortheil dieser aus vielen Gründen von Ostwald vorgeschlagenen Grundlage der Atomgewichte besteht darin, dass man für die meisten Atomgewichte ohne grössere Fehler ganze Zahlen setzen kann. Die genauen Atomgewichte sind nach den Ermittlungen von Clarke<sup>2)</sup> für  $O = 16$ :

H	C	N	O	Na	Mg	S	Cl
1,008	12	14,03	16	23,05	24,3	32,06	35,45
K	Ca	Mn	Fe				
39,11	40	55	56				

Es darf auch nicht übersehen werden, dass das Gewicht gasförmiger Elemente sich aus der Druckdifferenz durch Multiplication mit dem Moleculargewicht, z. B. für Stickstoff mit 28,06 ergibt.

Das Gasbaroskop<sup>3)</sup> (Fig. 141) dient dazu, die Reduction oder Compression eines zu bestimmenden Gases auf das durch Gleichung (2) angegebene Volumen auszuführen und den Druck zu messen, unter dem es dann steht. An dem etwas über 1 m langen Stativ  $J$  ist das Gefäss  $A$  befestigt, welches durch den Dreiweghahn  $B$  mit den Capillaren  $C$  und  $C'$  in Verbindung steht. Der cylindrische Theil  $D$  des Gefässes  $A$  trägt eine Theilung mit den Zahlen 0 bis 30 und der Raum zwischen je zwei Haupttheilstrichen ist in 5 Unterabtheilungen zerlegt. Vom Hahnschlüssel bis zum Theilstrich  $0$  fasst das Gefäss bei  $0^\circ$  das aus Gleichung (2) für  $t = 0$  berechnete Volumen, beim Theilstrich  $1$  bei  $1^\circ$  das für  $t = 1$  berechnete Volumen und so fort. Da die Calibrirung des Gefässes bei  $15^\circ$  erfolgt, muss darauf Rücksicht genommen werden, dass bei dieser Temperatur das Volumen von  $A$  ein anderes ist, als bei den übrigen zwischen  $0$  und  $30$  gelegenen Temperaturen, bei welchen die Messungen vorgenommen werden. Das bei der Calibrirung festzusetzende Volumen ist das  $1,0003876 : (1 + 0,00002584 t)$  fache dessen, welches bei der Temperatur  $t$  bestehen soll, und deshalb kommt für die Calibrirung oder eventuelle Controle derselben die Formel in Betracht:

$$V_{15} = \frac{1,0003876 \cdot 760 \cdot (1 + 0,0001614 t) \cdot (273 + t)}{(1 + 0,00002584 t) \cdot 273 \cdot 0,0446725 \cdot 100} \text{ cc.}$$

Es beträgt  $V_{15}$  für 0, 10, 15, 20 und  $30^\circ$ , bez. 170,19, 176,66, 179,90, 183,15 und 189,66 cc.

<sup>2)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 16, 179. Chem. Centr. 1894, I, 809.

<sup>3)</sup> D. R. G. M. 26 307 vom 16. 4. 1894.

<sup>1)</sup> Chem. News 67, 183, 198, 211. Chem. Centr. 1893, I, 1058.

Durch den Schlauch  $E$  steht  $D$  mit dem kugelförmigen Gefäss  $G$  in Verbindung, welches etwas grösseren Inhalt hat, als  $A$  und mit dem Hahn  $F$  und dem cylindrischen Theil  $H$  versehen ist. Vermittels der Klemme lässt sich  $G$  am Stativ  $J$  so bewegen, dass der cylindrische Theil immer dicht vor dem 1 m langen Maassstabe  $M$ , welcher lothrecht aufgehängt ist und auf Messing eine Millimetertheilung besitzt, vorbeigleitet.

Die Messoperationen bestehen darin, dass durch Heben von *G* bei geeigneter Stellung des Hahnes *B* Quecksilber in die Kugel *A* eingeführt und die Luft vollständig verdrängt wird. Dann lässt man nach Umstellung des Hahnes *B* das zu messende Gas durch Senken von *G* in die Kugel *A* eintreten, schliesst die Verbindung mit *C* und *C*<sup>1</sup> und dehnt durch Senken des Gefässes *G* das Gas in *A* so weit aus, dass das Quecksilber in *D* grade an dem der herrschenden Temperatur entsprechenden Scalentheil steht. Diese Einstellung bewirkt man sehr scharf, indem man die Klemme, welche das Gefäss *G* trägt, am Stativ soweit verschiebt, dass das Quecksilber in *D* etwas tiefer steht als an der der Temperatur entsprechenden Marke. Durch Anziehen der an der Klemme *A* befindlichen Schraube presst man den Schlauch zusammen, wodurch das Quecksilber genau in die gewünschte Höhe getrieben wird. Der Apparat muss mit so viel Quecksilber beschickt sein, dass dasselbe jetzt in dem lothrechten Theile von *H* steht. Derselbe muss sich dicht vor der Scala auf *M* befinden, ohne die Scala aus der lothrechten Stellung zu verdrängen. Man liest, indem man das Auge mit der Kuppe des Quecksilbers und ihrem Spiegelbild auf *M* in eine Ebene bringt, den Scalentheil, vor welchem sich die Kuppe befindet, auf *M* ab. Es gelingt, diese Ablesung mit blossen Auge bis auf  $\frac{1}{10}$  mm genau durch Schätzung auszuführen; genaue Ablesungen lassen sich durch ein Kathetometer oder durch ein am Maassstab verschiebbares Fernrohr mit Noniusvorrichtung bewerkstelligen, sind aber für die meisten Zwecke entbehrlich.

Um den Druck des in dem Gasbaroskop gesammelten Gases zu erfahren, ist eine zweite Ablesung erforderlich, welche erfolgt, nachdem man das zu bestimmende Gas aus dem Gasbaroskop entfernt hat und die Kugel  $G$  so weit gesenkt hat, dass das Quecksilber in  $D$  genau an derselben Stelle steht, wie bei der ersten Einstellung. Man liest dann den Stand des Quecksilbers in  $H$  am Maassstabe  $M$  ab und bildet die Differenz gegen die erste Ablesung. Diese in  $dc$  ab-

gelesene Differenz gibt den Druck des zu bestimmenden Gases und somit sein Gewicht in Milligrammmoleculen. Die Entfernung des zu bestimmenden Gases aus dem Gasbaroskop zwischen den beiden Einstellungen erfolgt, wenn der gesammte gasförmige Inhalt des Gasbaroskops zu bestimmen ist, dadurch, dass man durch Heben von *G* bei geeigneter Stellung von *B* das Gas vollständig aus dem Apparat in die Luft entlässt; es herrscht in diesem Falle bei der zweiten Einstellung in *A* Vacuum. Ist aber nur ein Theil des gesammelten Gases zu bestimmen, z. B. Kohlensäure in einem Gemenge derselben mit Luft, so verbindet man die eine Capillare *C* mit der Capillare einer mit Absorptionsflüssigkeit (z. B. Kalilauge) gefüllten Orsat'schen oder noch besser Hempel'schen Pipette, führt das zu bestimmende Gas in dieselbe über, bewirkt die Absorption durch Schütteln, saugt den nicht absorbirten Gasrest in die Kugel *A* zurück und verdünnt denselben nach Abschluss der Kugel *A* durch den Hahn *B* für die zweite Ablesung, bis sein Volumen gleich demjenigen ist, welches bei der ersten Ablesung das Gemisch des absorbirten und nicht absorbirten Gases eingenommen hatte. Aus den Vorschriften für die Ausführung einzelner gasanalytischer Bestimmungen, welche nachfolgen, ergibt sich, welches Verfahren in jedem Falle einzuschlagen ist. Immer genügen zwei Ablesungen zur Bestimmung des Druckes, also auch der Gewichtsmenge der Gase.

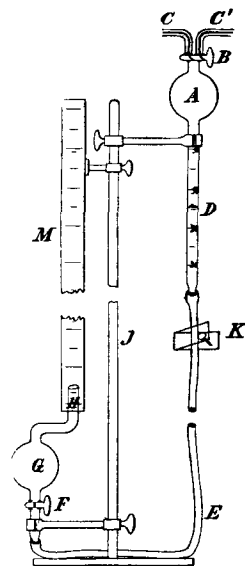


Fig. 141

Zwischen den beiden Ablesungen darf die Stellung des Maassstabes  $M$  und des Gefässes  $A$  an dem Stativ nicht verändert werden. Auch darf keine so lange Zeit zwischen denselben liegen, dass sich in zwischen der Atmosphärendruck oder die Temperatur sehr erheblich ändern könnte. Dagegen ist es erlaubt und für die Bequemlichkeit bei den Ablesungen zweckmässig, die Stellung des ganzen Statives so zu ändern, dass  $H$  ungefähr in Augenhöhe kommt. Steht also bei der ersten Ablesung das Stativ auf dem Boden, so wird man bequem ablesen können, wenn sich  $H$  in der Nähe des oberen Endes des Maassstabes befindet. Bei der zweiten

Ablesung muss, wenn in *A* Vacuum herrscht, *H* etwa 760 mm tiefer gesenkt werden, und es ist für die Ablesung zweckmässig, das Stativ nach erfolgter Einstellung auf einen Stuhl zu stellen. Wenn das zu messende Gas mit Feuchtigkeit gesättigt ist, so sorgt man durch Einsaugen einiger Tropfen Wasser nach *A* dafür, dass auch bei der zweiten Ablesung der Raum in *A* mit Wasserdampf gesättigt ist. Eine Correction für die Feuchtigkeit ist dann überflüssig. Ist bei der Überführung des Gases eine grössere Menge Wasser oder einer anderen Flüssigkeit in das Gefäss *A* gekommen, so stellt man so ein, dass der Meniscus der eingedrungenen Flüssigkeit an der der Zimmertemperatur entsprechenden Stelle steht. Wenn man dann beim Verdrängen des Gases aus *A* dafür sorgt, dass keine Flüssigkeit herausgeschleudert wird und das zweite Mal ebenso einstellt, wie das erste Mal, so braucht man für die eingedrungene Flüssigkeit keinerlei Correction anzubringen. Wenn sich die Menge des Quecksilbers im Apparat während zweier Ablesungen verändert, so übt das nicht den geringsten Einfluss aus.

Man kann aus dem Druck des gemessenen Gases statt seines Gewichts auch sein auf 0° und 760 mm reducirtes Volumen erfahren. Wie leicht aus den obigen Entwicklungen ersichtlich ist, entspricht 1 mm Druck für jedes beliebige Gas  $\frac{1}{446725} = 0,223851$  cc. Die Genauigkeit der mit dem Gasbaroskop ausgeführten Bestimmungen ergibt sich, wenn man die bei beiden Ablesungen und Einstellungen möglichen Fehler zusammen auf 0,2 mm schätzt; der Fehler beträgt dann weniger als  $\frac{1}{20}$  cc. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass jedes beliebige Volumen von 0 bis 250 cc mit derselben Genauigkeit in einer Operation bestimmt werden kann und bei Anwendung eines grösseren Maassstabes, also stärkerer Compression des zu messenden Gases, für dessen Menge überhaupt keine Grenze existirt. Die Ablesungsfehler kann man durch feinere Messvorrichtungen noch weiter reduciren. Eine Verkleinerung des Inhalts der Kugel *A* etwa auf die Hälfte bewirkt, dass die Ablesungsfehler noch geringeren Einfluss haben, weil dann 1 mm nur 0,111925 cc entspricht. Andererseits würde ein grösseres Volumen von *A* die Bestimmung einer grösseren Menge Gas ohne Compression ermöglichen, aber den Ablesungsfehlern grösseres Gewicht geben. Will man immer nur einen Körper, z. B. Natriumnitrat, mit dem Gasbaroskop untersuchen, so kann man das Volumen von *A* so variiren, dass 1 mm Druck genau 1 mg entspricht, oder man kann bei unverändertem *A* eine Scala benutzen, von der jeder Theilstrich vom an-

dern  $\frac{1}{0,8508} = 1,175365$  mm entfernt ist, so dass jeder Theilstrich Druckdifferenz einem mg Natriumnitrat entspricht. Die Vereinfachung der Rechnung wird aber im Interesse allgemeinerer Anwendbarkeit des Apparates besser durch Tabellen erreicht.

Hilfsinstrument für die Messungen mit dem Gasbaroskop ist nur ein Thermometer, und es kann als besonderer Vortheil bezeichnet werden, dass die Benutzung eines Barometers und damit auch die bei dessen Ablesung möglichen Fehler wegfallen. Trotz des grossen Volumens des Messgefässes *A* erstreckt sich der zu calibrirende Theil desselben nur auf ein geringes Volumen, und dadurch wird die Calibrirung genauer und deren Controle wesentlich vereinfacht. Das Gasbaroskop kann als sehr bequeme, gut functionirende Quecksilberluftpumpe mit nur 3 k Füllung auch für andere als analytische Arbeiten vortheilhaft Verwendung finden. Für gewisse Bestimmungen, namentlich für die Stickstoffbestimmung nach Dumas, bietet die Vereinigung von Luftpumpe mit Messapparat besondere Vortheile.

Zur Untersuchung von Stickstoffsauerstoffverbindungen könnte man das Gasbaroskop direct als Nitrometer verwenden, wobei die Röhren *C* oder *C'* trichterförmig erweitert sein müssen. Auf die Schwefelsäure, welche man zur Zersetzung der stickstoffhaltigen Verbindungen einführt, braucht man bei der Messung keine Rücksicht zu nehmen, wenn man nur so einstellt, dass die Oberfläche der Säure vor und nach der Austreibung des Stickoxyds an derselben, der Zimmertemperatur entsprechenden Marke des Rohres *D* steht, und wenn man beim Entfernen des Stickoxyds keine Säure austreten lässt. Zum Temperaturnausgleich und um die Säure zusammenfliessen zu lassen, muss man vor den Ablesungen einige Minuten warten.

Zweckmässiger ist es, nach den Vorschlägen von Lunge die Entwicklung des Gases in einem besonderen Gefäss vorzunehmen und dann das Gas für die Gewichtsbestimmung in das Gasbaroskop überzuführen. Man bringt hierfür die Capillaren des Gasbaroskops und des Entwicklungsgefässes in einem Gummischlauch dicht aneinander und bewirkt die Überführung auf bekannte Weise. Die Capillaren kann man vor der Überführung mit Quecksilber füllen und muss dann nachher das Gas aus ihnen durch die Entwicklungssäuren verdrängen. Man kann aber auch zuerst Luft und nachher die gleiche Menge Stickoxyd in den Capillaren belassen. Zur Prüfung wurde ein chemisch reines Kaliumnitrat in einem besonderen Entwicklungsgefäss durch Schwefelsäure und Quecksilber zersetzt.

Angewandt wurden 0,3124 g Kaliumnitrat. Nach Überführung und Einstellung des Stickoxydes stand das Quecksilber in H beim Theilstrich 806,0. Nach Entfernung des Stickoxyds aus A und Evacuierung der Kugel stand H beim Theilstrich 498,0. Aus der Differenz — 308 mm — ergibt sich die Menge des

$$\text{Stickoxyd} = 308,0 \times 0,3003 = 92,4924 \text{ mg ber. } 92,756$$

$$\text{Kaliumnitrat} = 308,0 \times 1,0114 = 311,51 \quad - \quad - \quad 312,4.$$

Bei der Untersuchung von 0,2622 g Nitroglycerin aus Dynamit betrug die Druckdifferenz 345,0 mm. Da 1 Mol. Nitroglycerin vom Molekulargewicht 227,13 3 Mol. Stickoxyd entwickelt, so multiplicirt man, um direct die Menge des Nitroglycerins zu erhalten, die Druckdifferenz mit  $\frac{1/3 \times 227,13}{100} = 0,7571$ . Es wurden also gefunden  $345,0 \times 0,7571 = 261,2$  mg.

Es kann für die Untersuchung im Gasbaroskop jede beliebige Menge stickoxydhaltiger Substanz eingewogen werden. Will man Überdruck im Entwicklungsgefäss und Messgefäss vermeiden, so darf die Menge der stickstoffhaltigen Substanz nicht grösser sein, als das 7,6fache des in mg ausgedrückten Molekulargewichts derjenigen Substanzen, die 1 Mol. Stickoxyd entwickeln; eine untere Grenze der zulässigen Einwaage existirt nicht. Da das Entwicklungsgefäss während der Entwicklung mit dem Gasbaroskop verbunden sein kann, braucht es nicht so gross zu sein, um die gesammte Menge des entwickelten Gases zu fassen.

Das Gasbaroskop kann auch für die zahlreichen Bestimmungen benutzt werden, in denen in einem Anhängeläschen Gase entwickelt werden, also z. B. für die Untersuchung von Carbonaten durch überschüssige Säuren, für die Untersuchung von Chlorkalk, Braunstein, Kaliumpermanganat durch die Zersetzung mit Wasserstoff-superoxyd, für die Untersuchung des letzteren durch Zersetzung mit Kaliumpermanaganat. Die Ausführung der Bestimmungen erfolgt nach den Vorschriften von Lunge (d. Z. 1890, 81), nur wird das entwickelte Gas, bez. dessen Gemisch mit der verdrängten Luft statt in das Nitrometer oder Gasvolumeter in das Gasbaroskop übergeführt. Das Anhängeläschen muss nach beendeter Entwicklung wieder unter atmosphärischem Druck stehen; um besser auf denselben einstellen zu können, schaltet man zwischen das Anhängeläschen und das Gasbaroskop mittels des T-Rohrs T ein Manometer ein, das mit Quecksilber oder Wasser beschickt ist (Fig. 142). Während der Entwicklung kann man, damit kein Gas durch das Manometer entweicht, bei S den Schlauch abklemmen und erst nach ungefähre Gleich-

stellung der Niveaus in A und G für die genaue Gleichstellung den Quetschhahn lüften. Darauf schliesst man den Hahn des Gasbaroskops, stellt G so ein, dass das Quecksilber in D bei der der Temperatur entsprechenden Marke steht, liest ab, entfernt das Gas aus A vollständig und nimmt die zweite Einstellung und Ablesung auf Vacuum vor. Hat man z. B. Calciumcarbonat durch überschüssige Säure zersetzt, so entspricht 1 mm Druck 1 mg Calciumcarbonat, da dessen Moleculargewicht 100 beträgt. Hat man Braunstein untersucht, so entspricht, da 1 Mol.  $\text{MnO}_2$  mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd 1 Mol. Sauerstoff entwickelt, 1 mm Druck 0,87 mg  $\text{MnO}_2$ .

Wenn das entwickelte Gas Kohlensäure ist, so müssen an den erhaltenen Zahlen Correctionen für die Absorption der Kohlensäure durch die Entwicklungsflüssigkeit angebracht werden. Diese Correctionen können dadurch vermieden werden, dass man das von Lunge und Marchlewski (d. Z. 1891, 229) angegebene Princip anwendet. Hierbei wird die Kohlensäure in einem besonderen Entwicklungskölbchen entwickelt und aus demselben durch die vereinte Wirkung von Luftverdünnung, Erwärmung und Durchleitung eines indifferenten Gases ausgetrieben. Es wird erst das Gemenge von Kohlensäure mit indifferentem Gase und letzteres nach Absorption der Kohlensäure allein gemessen, sodass die Menge der Kohlensäure sich aus der Differenz ergibt. An Stelle des von

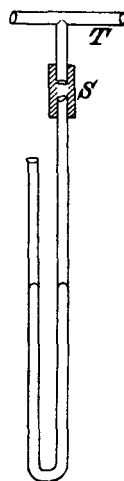


Fig. 142.

Lunge vorgeschlagenen Zersetzungskölbchens kann ein weithalsiges Kölbchen von etwa 100 cc Inhalt mit doppeltdurchbohrtem Kautschukstopfen angewandt werden, welcher einen bis auf den Boden des Gefässes reichenden Hahntrichter trägt und durch dessen andere Bohrung das Rohr eines kleinen Rückflusskühlers in den Kolben geführt wird. Das obere Ende des Rückflusskühlers, der das Eindringen von Condensationswasser in das Gasbaroskop verhindert, steht mit dem Hahn C in Verbindung. Man evacuirt das Kölbchen, in welches man die zu zersetzende Substanz gebracht hat, was durch 5 bis 6 Hebungen und Senkungen der Kugel G fast vollständig erreicht wird. Darauf lässt man aus dem Scheidetrichter die zersetzende Flüssigkeit, z. B. Säure, im Überschuss in das Entwicklungskölbchen treten, während das Gefäss G möglichst tief gestellt und die Verbindung von A mit dem Entwicklungskölb-

chen geöffnet ist. Die Kohlensäure wird durch die Evacuierung und Erwärmung fast vollständig aus der Flüssigkeit verdrängt. Um sie vollständig in das Gefäß überzuführen, genügt es, auf den Hahntrichter ein mit Natronkalk beschicktes Rohr aufzusetzen, den Hahn des Hahntrichters ganz wenig zu öffnen und einen möglichst langsamen Strom kohlensäurefreier Luft unter beständiger Erhitzung der Flüssigkeit durch dieselbe in das Gefäß *A* treten zu lassen. Zahlreiche Versuche haben ergeben, dass wenn nach beendeter, sichtbarer Kohlensäureentwicklung das Quecksilber in *D* etwa 300 bis 400 mm über dem Quecksilber in *G* steht, es genügt, so lange Luft durch die Entwicklungsflüssigkeit zu saugen, bis das Quecksilber in *D* und *H* etwa auf gleichem Niveau steht, um die Kohlensäure vollständig nach *A* zu bringen. Die Einwaage lässt sich, da 300 bis 400 mm Druck für die Kohlensäure zur Verfügung stehen, leicht aus dem Moleculargewicht der Kohlensäure entwickelnden Substanz berechnen. Nachdem das Gemisch von Kohlensäure und Luft in der Kugel *A* des Gasbaroskops gesammelt ist, schliesst man den Hahn *B*, wartet 10 Minuten wegen des Temperatenausgleichs, stellt das Quecksilber in *D* auf die der Temperatur entsprechende Marke ein und liest den Stand des Quecksilbers in *H* am Messstabe *M* ab. Darauf verbindet man *C*<sup>1</sup> mit der Capillare einer Hempel'schen, mit Kalilauge gefüllten Absorptionspipette, führt das Gas aus *A* in diese über, lässt absorbieren, führt das Gas nach *A* zurück, stellt auf dieselbe Marke wie vorher ein und liest den Stand des Quecksilbers in *H* ab. Das Product der Druckdifferenz in mm mit dem hundertsten Theil des Moleculargewichts der 1 Mol. Kohlensäure entwickelnden Substanz ergibt das Gewicht der letzteren in mg. Bei der Untersuchung von 0,3283 g reinen Natriumcarbonats wurden gefunden 512,2 minus 202,8 = 309,4 mm Druckdifferenz; da das Moleculargewicht des Natriumcarbonats 106,1 beträgt, ergibt sich die gefundene Menge desselben zu  $309,4 \times 1,061 = 328,4$  mg. Zu demselben günstigen Ergebniss führten Untersuchungen von Calciumcarbonat.

Bekanntlich lässt sich nach demselben Princip Kohlenstoff im Eisen bestimmen. Ein Roheisen, welches nach Aufschliessung im Chlorstrome und Verbrennung im Sauerstoffstrome 2,81 Proc. Kohlenstoff enthielt, wurde im Ullgrén'schen Apparat mit Schwefelsäure und Chromsäure ohne vorherige Abscheidung des Kohlenstoffs oxydirt und der Apparat direct mit dem Gasbaroskop verbunden. Hier genügt die Entwicklung von

Sauerstoff aus der Chromsäure, um sämtliche Kohlensäure in das Gasbaroskop überzuführen. Die Einwaage betrug 0,7535 g, die beobachtete Druckdifferenz 365,3 minus 187,5 = 177,8 mm; da 1 At. C 1 Mol. Kohlensäure entwickelt, ergibt sich der Kohlenstoffgehalt des Eisens zu  $21,336 \text{ mg} = 2,83 \text{ Proc.}$

Die Genauigkeit, mit welcher mit Hilfe des Gasbaroskops Kohlensäure bestimmt werden kann, legt es nahe, dasselbe Princip auch für andere analytische Zwecke nutzbar zu machen. Dies gelingt mit Hilfe der Reaction, wonach der active Sauerstoff von Manganverbindungen Oxalsäure unter Bildung von Kohlensäure oxydirt. Es wurden 15,18 cc einer Permanganatlösung, von der 1 cc 0,00966 g Eisen aus einer Ferro- in eine Ferriverbindung überführt, in das Entwicklungskölbchen gebracht und darin durch überschüssige Schwefelsäure und Oxalsäure zersetzt. Die für die entstandene Kohlensäure erhaltene Druckdifferenz betrug 261 mm. Da 1 Atom activen Sauerstoff einerseits 2 Molecül Kohlensäure aus Oxalsäure, andererseits 2 At. Eisen einer Ferriverbindung in eine Ferriverbindung überführt, so entspricht 1 mm Druckdifferenz  $\frac{1}{100}$  Milligrammatom Eisen; der Eisenwerth von 1 cc der Chamäleonlösung beträgt also hiernach ( $261 \times 0,56$ ):  $15,18 = 0,009629 \text{ mg Fe.}$  Ebenso lässt sich der Mangangehalt des Eisens mit Hilfe des Gasbaroskops bestimmen. Man löst das Eisen in Salpetersäure, fällt wie gewöhnlich durch Kaliumchlorat, filtrirt, am besten durch Asbest, bringt Filter sammt Niederschlag nach dem Auswaschen mit Wasser in das Entwicklungskölbchen, evacuirt dieses, lässt Schwefelsäure und Oxalsäure im Überschuss zufließen und misst die Kohlensäure, wie gewöhnlich. 0,5401 g eines Spiegeleisens, das, nach der Hampe'schen Methode untersucht, 11,75 Proc. Mangan enthielt, ergab im Gasbaroskop eine Druckdifferenz von 233,5 mm. Da 1 At. Mangan als Dioxyd 2 Mol. Kohlensäure als Oxalsäure entwickelt, so entspricht 1 mm Druckdifferenz dem 200. Theil eines Milligrammatoms, also 0,275 mg Mn. Mithin ergibt sich der Mangangehalt auf diesem Wege zu 11,89 Proc. Noch einfacher wird die Gehaltsbestimmung von Braunstein, Weldonschlamm u. dgl. Umgekehrt lässt sich die Menge eines grösseren, im Lauf der gewöhnlichen Analyse erhaltenen Niederschlages von Calciumoxalat auf sichererem Wege als durch Glühen und Wägen mit dem Gasbaroskop bestimmen, indem man den Niederschlag mit Wasser in das Entwicklungskölbchen bringt und ihn durch überschüssiges Permanganat und

Schwefelsäure zersetzt. Hier entspricht 1 Mol. Kohlensäure  $\frac{1}{2}$  Mol. Ca O und, die Druckdifferenz ist deshalb mit 0,28 zu multipliciren. — Ist die Menge der entwickelten Kohlensäure zu gross, als dass sie auf einmal in das Gasbaroskop übergeführt werden könnte, so misst man zuerst die Hauptmenge der Kohlensäure, entfernt diese und die beigemischte Luft aus dem Gasbaroskop und führt für eine zweite Bestimmung auch den Rest in das Gasbaroskop über<sup>4)</sup>).

Clausthal, Bergakademie. Juni 1894.

### Zur gewichtsanalytischen Bestimmung reducirender Zucker mittels Fehling'scher Lösung.

Von

Dr. C. Killing.

Von den zahlreichen Methoden, welche zur gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung in den Fachblättern vorgeschlagen worden sind, ist keine so zur Herrschaft gekommen, wie die Märcker-Allihn'sche Methode, welche das Kupferoxydul im Soxhlet'schen Asbestfilter auffängt und dann im Wasserstoffstrom reducirt. Alle übrigen Methoden können sich in Bezug auf Genauigkeit mit der eben erwähnten nicht messen. Solange man eine gewisse Concentration der Flüssigkeiten und eine bestimmte Kochzeit immer einhält, geben die Mengen reducirten Kupferoxyduls ein scharfes Maass für den Zuckergehalt der zu prüfenden Flüssigkeiten, und so lange man erproben, heisser Kalilauge und Salpetersäure widerstehenden Asbest zur Beschickung der Filtrirröhrchen zur Verfügung hat, ist die ganze Methode eine sehr brauchbare. Aber seit einiger Zeit ist nach eingezogenen Erkundigungen nirgends mehr langfaseriger, für diese Zwecke tauglicher Asbest zu haben. Kommt derselbe nicht wieder auf den Markt, so dürfte die sonst so gute Resultate gebende Methode bald wieder aus den Laboratorien verschwinden.

Märcker<sup>1)</sup> hat schon darauf aufmerksam gemacht, dass nicht jeder Asbest zur Filtration des ausgeschiedenen  $\text{Cu}_2\text{O}$  tauge. Er sagt, dass gewisser Asbest durch das Filtriren der alkalischen Fehling'schen Lösung und das Lösen des gesammelten Kupfers mittels Salpetersäure sehr stark an Gewicht

verliere, oft 10 mg und mehr. Ich halte es, da in diesem Augenblick die Frage aus dem vorhin genannten Grunde erhöhtes Interesse beansprucht, nicht für überflüssig, zu der Märcker'schen Beobachtung noch einige eigene Daten hinzuzufügen.

Ein schon sechsmal zur Zuckerbestimmung gebrauchtes, mit etwas Glaswolle und kurzfasrigem Asbest, der durch Glühen, Natron und Säure präparirt war, beschicktes Röhrchen wurde mit heisser Fehling'scher Lösung — nach Allihn bereitet — behandelt. 60 cc Lösung wurden mit 60 cc Wasser verdünnt, zum Sieden gebracht und durch das Asbeströhrchen gesogen. Es wurde dann nach einander mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und gewogen: das Röhrchen hatte dabei 5,3 mg verloren. Dann wurde es, wie beim Auflösen von Kupfer, mit conc. Salpetersäure begossen, mit Wasser gewaschen, mit Alkohol und dann mit Äther, schliesslich getrocknet und gewogen: es verlor wieder 3,2 mg. Beim weiteren Behandeln mit Fehling'scher Lösung, gerade wie vorher, verlor das Asbestrohr 2,9 mg, und als es dann wieder 2 mal mit je 2 cc Salpetersäure behandelt wurde, verlor es 7,6 mg an Gewicht.

Ein Röhrchen mit feinstem, besonders ausgesuchtem, geglühtem, langfaserigem Asbest, der sonst aber vorher nicht benutzt war, wurde mehrere Mal mit 20 proc. Natronlauge, mit Wasser, dann mit Salpetersäure behandelt, in der üblichen Weise mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, und verlor bei dieser Präparirung 8,6 mg an Gewicht. Es wurden darauf 60 cc Fehling'scher Lösung + 60 cc Wasser heiss filtrirt, wie wenn es sich um eine  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Filtration handelte, mit Wasser u. s. w. gewaschen, getrocknet und gewogen, Verlust: 2,0 mg. Bei der folgenden Behandlung mit  $\text{HNO}_3$  war der Verlust 3,2 mg, bei der darauf folgenden mit Fehling'scher Lösung 1,1 mg und der dann folgenden mit Salpetersäure war der Gewichtsverlust 3,4 mg. Eine zweite Sorte langfaserigen Asbests verlor in ähnlicher Weise fortwährend an Gewicht, ebenso verhielt sich eine zweite Sorte kurzfasriger, nur mit dem Unterschied, dass dieser trotz längerer Benutzung bedeutend mehr verlor.

Auch die Glaswolle, die in den Röhrchen dem Asbest als Unterlage dient, ist nicht unschuldig; 0,8 g Glaswolle wurden in ein Röhrchen gebracht, mit siedendem Wasser, mit Alkohol, dann mit Äther gereinigt und dann so behandelt, als ob es sich um eine Zuckerbestimmung handelte:

Der Verlust nach Filtr. d. Fehling'schen  
Lösung war

4,5 mg

<sup>4)</sup> Das Gasbaroskop wird durch die Firma Dr. H. Geissler Nachf. Franz Müller in Bonn hergestellt.

<sup>1)</sup> Hdbch. d. Spiritusfabr. 4. Aufl. S. 85.