

Einfache Vorrichtung zum Reguliren der Temperatur in Trockenkästen.

Von

Dr. G. Nass.

Es sei mir gestattet, ein kleines Hilfsmittel zu erwähnen, welches es ermöglicht, eine bestimmte Temperatur, in einem Luftbad oder Trockenkasten zum Beispiel, ziemlich constant innezuhalten, selbstverständlich aber einen Thermoregulator weder ersetzen kann noch soll.

Die Regulirung vom Gashahn aus ist bekanntlich meist schwierig zu bewirken, ebenso gestattet dies auch ein über den Gaszuleitungsschlauch gesetzter Quetschhahn nur schlecht, da man nicht gut beurtheilen kann, in welchem Maasse man die Gaszufuhr vergrössert oder verkleinert hat.

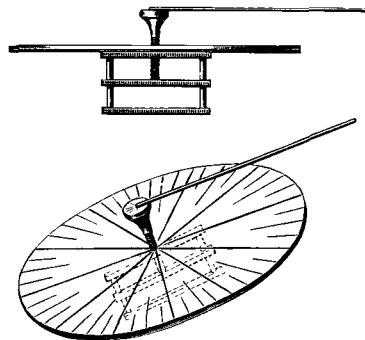


Fig. 171 und 172.

Ich bediene mich für alle Zwecke, bei denen es auf geringe Temperaturdifferenzen nicht ankommt, folgender Vorrichtung. Auf den Schraubenkopf eines gewöhnlichen Hoffmann'schen Quetschhahns wird ein stärkerer Draht von etwa 2 mm Durchmesser und etwa 10 cm Länge aufgelöthet. Auf der oberen Platte des Quetschhahns befestige man, z. B. mittelst Fischleim, einen Kreis aus Cartonpapier in der aus den Abbildungen ersichtlichen Weise. In dem Kreis hat man vorher eine beliebige Anzahl von Durchmessern gezogen, die man zweckmäßig mit fortlaufenden Nummern versieht.

Zum Gebrauch zieht man den so vorbereiteten Quetschhahn wie einen gewöhnlichen über den betreffenden Schlauch und kann nun durch Drehen an dem aufgelötheten Draht die Gaszufuhr ziemlich genau reguliren. Immerhin ist es aber nothwendig, sich von Zeit zu Zeit von der Temperatur zu überzeugen, da ja der Druck des Leuchtgases stets mehr oder minder grossen Schwankungen unterworfen ist.

Durch längeren Gebrauch habe ich mich

davon überzeugt, dass bei einiger Aufmerksamkeit diese kleine Vorrichtung den an dieselbe gestellten Anforderungen vollkommen genügt.

Charlottenburg, im Juli 1894.

Ein einfacher Apparat für gasanalytische Zwecke.

Von

Dr. C. Kippenberger.

(Aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angew. Chemie der Universität München.)

Um eine Trennung von Wasserstoff und Kohlensäure unter Umgehung der Benutzung der bekannten gasvolumetrischen Apparate, welche aus besonderen Gründen im vorliegenden Falle nicht zur Anwendung gelangen konnten, zu bewirken, stellte ich mir aus Glasröhren eine Vorrichtung zusammen, welche dem Apparat zu Grunde lag, dessen Abbildung neben skizzirt ist und im Nachstehenden näher beschrieben werden soll, da sich der Apparat in dieser Form auch für quantitative gasanalytische Zwecke verwerthen lässt.

Der Cylinder A ist mit einer in $\frac{1}{10}$ cm getheilten Scala versehen; im Innern befinden sich zwei unten halbkreisförmig gebogene Röhren a und b, von denen die eine, b, nach ihrem Austritt aus dem Cylinder oben wieder halbkreisförmig gebogen und gegen Ende verengt ist, während die andere im rechten Winkel verläuft. Die Anordnung und Grösse der Röhren a und b ist derart gewählt, dass bei Füllung des Apparates mit Flüssigkeit die Niveaus der Röhren mit dem bei dem Verschluss-

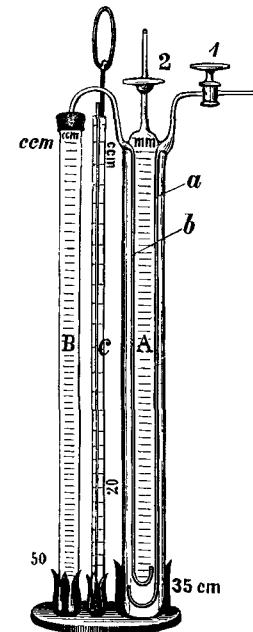


Fig. 173.

hahn 2 in einer Ebene liegen und dass der Inhalt der Röhre a dem der Röhre b gleichkommt. B ist ein in $\frac{1}{10}$ cc getheiltes Messrohr und C ebenfalls ein solches, jedoch enger und daher weniger Flüssigkeit fassend und mitsammt der in ihr befindlichen, mit kurzem Gummischlauchansatz versehenen Röhre in $\frac{1}{10}$ cc eingetheilt.

Der Apparat soll nun dazu dienen, die Gase im Cylinder *A* aufzufangen, nachdem dieselben die Röhre *a* passirt und dann durch die im Cylinder *A* befindliche Flüssigkeit hindurchgegangen sind. Die in *A* befindliche Flüssigkeit reinigt dann das Gas, bez. lässt, wenn mehrere Gase vorliegen, bei Anwendung von Flüssigkeit zweckentsprechender Zusammensetzung eine Trennung derselben bewerkstelligen. Hat man so z. B. Wasserstoff und Kohlensäure zu trennen, so füllt man den Cylinder *A* mit Alkalilauge entsprechender Concentration, die Kohlensäure wird dann durch diese zu Alkalicarbonat gebunden, während sich der Wasserstoff oberhalb der Flüssigkeitssäule ansammelt, dabei ein gleiches Volumen Flüssigkeit verdrängend, welches durch Röhre *b* abfliesst und in der Röhre *B* gemessen wird. Ein anderes Beispiel bietet die Trennung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Hier dient als Füllflüssigkeit des Cylinders *A* eine schwefelsaure Kupfersalzlösung (Kupfersulfat); bei langsamem Einleiten des Gasgemisches, was durch Regelung der an Röhre *a* befindlichen Schraube oder Verschlussahnhes bewirkt werden kann, wird sämmtlicher Schwefelwasserstoff von der Kupfersulfatlösung gebunden, während die Kohlensäure in den oberen Theil des Cylinders tritt und dort wiederum ein durch Röhre *b* ablaufendes gleiches Volumen Flüssigkeit verdrängt. Es ergibt sich hieraus, dass man zur Bestimmung der Menge eines aus Substanzen irgend welcher Art entwickelten Gases oder Gasgemenges das Entwicklungsgefäß mit Röhre *a* verbindet (dicker Gummischlauch), sodann die in Röhre *a* befindliche Flüssigkeit durch Einleiten eines in der vorgelegten Flüssigkeit löslichen Gases (z. B. Kohlensäure bei Alkalilaugefüllung) vollständig entfernt, so dass auch dadurch Röhre *b* vollständig gefüllt ist, nun das zu messende Gas durch Röhre *a* in den Cylinder *A* treten lässt und dieses schliesslich mit jenem in der Cylinderflüssigkeit löslichen Gase vollständig in den Apparat bringt. Anstatt die Flüssigkeit aus Röhre *a* vor Beginn der Operation der Gasentwicklung mittels eines in der Cylinderflüssigkeit löslichen Gases zu entfernen, kann man dasselbe nach vollständiger Füllung des Apparates auch durch Absaugen aus Röhre *b* bewerkstelligen, indessen wird die erstere Manipulation in den meisten Fällen die bequemere sein.

Will man in diesem Falle den Apparat vor Einleiten des zu messenden Gases wiederum vollständig füllen, — was aber durchaus nicht zur Bedingung gehört — so geschieht dies nach Öffnen des Hahnes 2 in der unten näher angegebenen Weise. Während

der Gasentwicklung stellt man den ganzen Apparat in ein weites Gefäß (breiten Glasylinder), das mit Wasser gefüllt ist, so dass die Temperatur mit Hülfe eines Schwimmthermometers beständig beobachtet und eventuell durch Wasserzu- oder -abfluss regulirt werden kann. Ist die Gasentwicklung im normalen, langsamem Tempo erfolgt, sowie dies z. B. bei der Elementaranalyse zu sein pflegt, so wird sich das Gas, nachdem die Gesammtmenge desselben in Cylinder *A* getreten ist, noch um ein ganz geringes ausdehnen und dadurch noch 1 bis 2 Tropfen Flüssigkeit aus der Röhre *b* herausdrücken; ist die Gasentwicklung hingegen eine stürmische gewesen, so hat sich das oberhalb der Flüssigkeit ansammelnde Gas natürlich mehr ausgedehnt, als seinem Volumen bei normalen Verhältnissen gleichkommt. Zwar tritt gegen Ende der Operation, nachdem die Gasentwicklung allemal eine langsamere geworden, ein gewisser Ausgleich dieser Verhältnisse ein, indessen kommt es zuweilen vor, dass auch dann noch das Gas mehr Flüssigkeit verdrängt hat, als seinem Volumen unter normalen Verhältnissen entspricht, und um diesen Fehler zu corrigen, soll die Messröhre *C* dienen. In solchen Fällen tritt die Flüssigkeit in Röhre *b* naturgemäß zurück, sobald das zu messende Gas vollständig in den Cylinder *A* getreten ist; verbindet man dann von diesem Augenblick an Röhre *b* mit der in Messröhre *C* befindlichen Glassröhre, welche ganz unter Wasser bez. einer der in Cylinder *A* befindlichen gleichen Flüssigkeit taucht, so wird hierdurch in dem Verhältnisse, als sich das Gasvolumen in Cylinder *A* zusammendrückt, eine entsprechende Menge Flüssigkeit aus der Messröhre *C* abgehoben. Die Quantität der letzteren wird an der Messröhre *C* abgelesen und von der Flüssigkeitsmenge, welche man in Röhre *B* aufgefangen hat, abgezogen.

Es ist nun noch zu berücksichtigen, dass durch die Flüssigkeitssäule im Cylinder *A* ein erhöhter Druck auf dem Gasvolumen lastet. Zur Ermittlung derselben dient die auf *A* eingeätzte Centimeterscala. Man liest die Höhe des Gasvolumens in Millimetern ab, dieselbe gleicht sich mit der doppelten Höhe der Flüssigkeitssäule aus, während der Rest dagegen als erhöhter Wasserdruk wirkt und als solcher in Centimetern bez. Millimetern abgelesen werden kann. Dieser erhöhte Wasserdruk wird durch Division mit 13,6 in Quecksilberdruck in Millimetern umgerechnet und als solcher dem beobachteten Barometerstand zuaddirt. Die Division behufs Umrechnung des Wasserdrukkes in Quecksilberdruck lässt sich mit Hülfe bekannter

Tabellen ersparen. Die in Messröhre B aufgefangene und durch C eventuell corrigirte Flüssigkeitsmenge ist also gleich dem Volumen des zu messenden Gases und man hat daher also nur noch nötig, das in Cubikcentimetern abgelesene Volumen auf 0° und 760 mm Druck zu reduciren, mit der Beachtung, dass das Gas in feuchtem Zustande aufgefangen worden ist. Es geschieht dies nach der bekannten Formel:

$$V_1 = \frac{V \cdot (B - h)}{760 \cdot (1 + 0,00367 \cdot t)},$$

wobei V_1 = auf 0° und 760 mm Barometerstand reducirtes Gasvolumen,

V = abgelesenes Volumen Flüssigkeit (= Gasvolumen),

B = beobachteter Barometerstand + dem in Quecksilberdruck umgerechneten erhöhten Wasserdruck,

h = Tension des Wasserdampfes bei der beobachteten Temperatur t in Millimetern Quecksilber.

Oder man setzt eventuell, um direct das Gewicht des gemessenen Gases zu erfahren, den für dieses Gas entsprechenden Factor ein.

Flüssigkeit steigt aus Cylinder A in die Woulf'sche Flasche D zurück.

Beim Gebrauche des Apparates ist zu beachten, dass die Röhre a vor dem Eintretenlassen des zu messenden Gases vollständig leer ist, da sich im anderen Falle natürlich ein Fehler ergeben muss. Hierzu und ausserdem, wenn man aus dem Apparat zunächst Luft, oder anderes Gas, das nicht mit dem zu messenden Gase zusammentreten soll, entfernen will, muss der Apparat durch Röhre b öfters wieder nachgefüllt werden. Man schliesst dann Schraube oder Glashahn 1, öffnet Glashahn 2, lässt aus D nach Öffnen des Quetschhahnes d am besten zunächst den Gummischlauch ganz mit Flüssigkeit füllen und verbindet diesen dann erst mit Röhre b . Hierdurch wird vermieden, dass die im Gummischlauch befindliche Luft zuerst ebenfalls noch durch Cylinder A hindurch geht.

Die Anwendung des Apparates ergibt sich so bei Bestimmung einer Anzahl von Gasen, z. B.: H, N, O, H_2S , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , einer Anzahl organischer Gase und Gasgemenge und wird sich auch bei Bestimmung der Salpetersäure verwenden lassen, indem man das entwickelte Stickoxydgas mit Kohlensäure vollständig aus dem Entwicklungskolben treibt und auch vor dieser ganzen Operation die Luft im Apparate durch Kohlensäure ganz entfernt und somit einer Oxydation des Stickoxyds vorgebeugt hat. Auch eine Anzahl anderer quantitativer Bestimmungen, bei denen ein Gas zu messen ist, dürfte sich mit Hülfe dieses Apparates ausführen lassen.

Da der Inhalt der Röhre a gleich dem der Röhre b ist, so kann man in den seltenen Fällen, in denen man ein Gas oder Gasgemenge direct in den Apparat eintreten lassen will, ohne dass man die Röhre b vorher luftleer oder in oben angegebener Weise mit einem anderen, in der Cylinderflüssigkeit löslichen Gase entleert hat, dies einfach dadurch bewirken, dass man die Flüssigkeit aus Röhre b durch langsames Einblasen entfernt und dann Röhre b zunächst mit einer Verschlussvorrichtung (Quetschhahn) versieht, bis die Verbindung mit dem Gasentwicklungsapparat hergestellt ist. Das Gas tritt dann in die mit Flüssigkeit gefüllte Röhre a ein und schiebt hier die Flüssigkeitssäule vor, welche zunächst in Cylinder A und dann in Röhre b tritt.

Ich habe den Apparat auf seine Genauigkeit u. a. auch durch Anwendung bei Stickstoffbestimmungen im Verbrennungsrohre benutzt und dabei brauchbare Zahlen erhalten, woraus sich die Brauchbarkeit auch

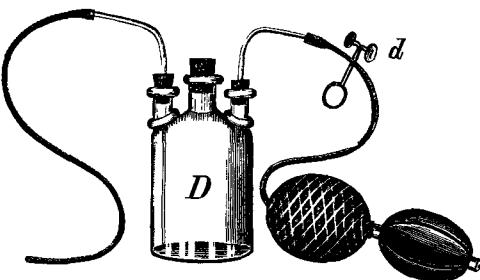


Fig. 174.

Die Füllung des Apparates mit Flüssigkeit geschieht mit Hülfe eines Gummiballoons, der durch eine kurze Röhre mit der ersten Öffnung der Woulf'schen Flasche D verbunden ist, welche die Füllflüssigkeit enthält, während aus der entgegengesetzten Öffnung der Flasche eine lange, vom Boden der Flasche aus reichende Glasröhre mündet und mit einem Gummischlauch zweckentsprechender Länge versehen ist. Verbindet man letzteren mit Röhre b des Apparates und öffnet den Quetschhahn d , nachdem man den Gummiballon mit Luft gefüllt hat, so strömt die Flüssigkeit durch die Röhre b und füllt den Cylinder A . Will man den Apparat schnell entleeren, ohne ihn umkehren zu müssen, so ist es nur nötig, die dritte, hier also die mittlere, Öffnung der Woulf'schen Flasche zu öffnen, nachdem vorher die Verbindung mit dem Apparat in der eben angegebenen Weise hergestellt war. Röhre b nebst Gummischlauch wirkt dann als Heber und die

für andere gasanalytische Zwecke schon von selbst ergibt.

Vorzüglich geeignet ist der Apparat aber auch für qualitative Zwecke behufs Auffangen eines Gases und darauffolgende Analyse desselben. Hierzu ist natürlich nur der Cylinder *A* mit Verschlussahnh und den Innenröhren nothwendig. Das durch die Cylinderflüssigkeit gereinigte Gas kann dann in beliebigen Portionen entnommen und untersucht werden. In den meisten Fällen genügt hierzu ein kleiner, etwa 15 cm hoher Cylinderapparat.

Zu technischen Zwecken, und hauptsächlich in solchen Fällen, in denen man grössere Mengen Gas zu messen oder verschiedene Gase zu trennen hat, kann man den Cylinder *A* durch eine mit drei Öffnungen und mit Centimeterscala versehene Woulf'sche Flasche zweckentsprechender Grösse ersetzen. Hier wird man dann durch die eine der Öffnungen eine der Röhre *a* und durch die entgegengesetzte Öffnung eine der Röhre *b* entsprechende Vorrichtung anbringen und zum Auffangen der Flüssigkeit einen Messcylinder entsprechender Grösse wählen. Messrohr *C* mit Innenrohr ersetzt dann ein entsprechend kleiner Messcylinder, mit Steigerrohr versehen und mit diesem dem Inhalte nach eingestellt¹⁾.

Die gewichtsanalytische Bestimmung reducirender Zucker mittels Fehling'scher Lösung.

Von

Dr. A. Prager.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Gerichts-Chemikers Dr. Bein.)

Seite 431 d. Z. macht Killing unterrichtiger Würdigung der bei der gewichtsanalytischen Bestimmung reducirender Zucker hervortretenden Schwierigkeiten auf die vielen, in letzter Zeit für diese Bestimmung vorgeschlagenen Methoden aufmerksam, welche zum Theil an einer gewissen Unsicherheit kranken. Auch ich habe, da ich oft zahlreiche derartige Bestimmungen nebeneinander auszuführen hatte, diesen Mangel unangenehm empfunden und sah mich genöthigt, nach

¹⁾ Herstellung und Vertrieb der beschriebenen Apparate hat die Firma Dr. Bender & Dr. Hobein, München, Gabelsbergerstrasse, übernommen. Dieselbe liefert Apparate für quantitative Zwecke in zweckentsprechender normaler Grösse, sowie auch kleinere Apparate ohne Messröhren für qualitative Analysen.

einer Methode zu forschen, welche, in verhältnissmässig kurzer Zeit ausgeführt, doch genaue Resultate ergeben musste.

Die Ungenauigkeiten, welche bei der unter normalen Verhältnissen als genau geltenden Methode von Märcker-Allihn eintreten können, sind von Killing genügend gewürdigirt worden; ebenso sind diejenigen Fehler, welche durch directe Wägung resp. Veraschung des auf einem Filter gesammelten Kupferoxydulniederschlages entstehen, von Killing, Nihoul (Chemzg. 1893, 500; 1894, 881) und Grünhut (das. 1884, 447) hervorgehoben worden.

Dennoch gibt diese letztere Methode unter Beachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln genaue Resultate, wie ich mich durch Hunderte von Vergleichsbestimmungen, welche z. Th. mit Lösungen von bekanntem Gehalte ausgeführt wurden, überzeugt habe. Wenn nämlich der zu sammelnde Niederschlag nicht minimal ist, dann erhält man selbst nach wiederholtem Abdampfen des Kupferoxyds mit Salpetersäure schliesslich doch zu niedrige Resultate. Der Grund hiervon liegt in der Bildung kleiner Klümpchen von Kupferoxyd beim Glühen, welche reducirtes Kupfer im Innern hartnäckig einschliessen und es Oxydationsmitteln unzugänglich machen. Es gelingt nun auf folgende Weise, die Bildung solcher Klümpchen zu verhindern und damit nach der bezeichneten Methode genaue Resultate zu erhalten:

Der nach genauer Einhaltung der Kochdauer gewonnene Niederschlag von Kupferoxydul wird auf einem Doppelfilter gesammelt, Filter nebst Niederschlag nach Auswaschen gut getrocknet, was in einer Viertelstunde geschehen kann, der Niederschlag möglichst vollständig auf ein fehlerfreies Glanzpapier geklopft und das Filter allein im Platintiegel verascht. Die Asche lässt sich durch einen gut ausgeglühten Platinendraht in ein feines Pulver zerdrücken, worauf nach dem Erkalten des Tiegels das Kupferoxydul von dem Glanzpapier in bekannter Weise in den Tiegel gebracht wird. Mit ganz kleiner Flamme wird nun der Tiegelinhalt unter stetem Rühren mit einem geglühten Platinendraht erhitzt, wobei sich das Kupferoxydul in ein ganz feines Pulver von Kupferoxyd umwandelt. Nunmehr kann bei bedecktem Tiegel noch einige Minuten mit grösserer Flamme erhitzt und dann gewogen werden. Selbst nach wiederholtem Eindampfen mit Salpetersäure habe ich bei auf solche Art entstandenem Kupferoxyd eine Gewichtszunahme niemals feststellen können. Bei Anwendung stets gleich grosser Filter desselben aschefreien Filtrirpapieres