

zu schaffen, so dass bei der Verbrennung des Gases durchaus keine anderen Verbrennungsprodukte als CO_2 und Wasserdampf auftreten würden.

Der Apparat wird von Hrn. Fr. Müller, Dr. Geissler's Nachfolger, in Bonn nach meinen Angaben angefertigt.

Cöln, Laboratorium der städtischen Gas- und Wasserwerke.

458. J. Geppert: Eine Verbesserung der gasanalytischen Methoden.

(Eingegangen am 3. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Gasanalyse in der von Bunsen gegebenen klassischen Form hat einige Nachteile. Zunächst dauert sie ungemein lange. Dann, um sicher zu sein, dass das im Eudiometer eingeschlossene Gas die Temperatur der umgebenden Luft erlangt hat, muss man vor jeder Ablesung 1—2 Stunden warten. Damit aber die Temperatur der umgebenden Luft nicht oder nur wenig schwankt, ist ein eigenes Gaszimmer erforderlich. Endlich ist für jede einzelne Volumbestimmung eines Gases eine ganze Reihe von Ablesungen am Eudiometer und Barometer nöthig. Ludwig versenkte die Quecksilberwanne mit dem Eudiometer in ein hohes Wasserbecken mit Glasscheiben. Da das Gas im Eudiometer ungemein schnell die Temperatur des Wassers annimmt, das Wasser selbst seine Temperatur nur langsam ändert, so waren damit einige der angegebenen Nachteile beseitigt. Dafür kamen andere hinzu. Zunächst musste jetzt die Höhe der Wassersäule, die auf dem Quecksilberspiegel der Wanne lastet, für sich bestimmt und in Quecksilberdruck umgerechnet werden. Namentlich aber war es für jede am Eudiometer vorzunehmende Manipulation (Kali- und Wasserstoffeinlassung, Verpuffung) nöthig, die Quecksilberwanne mit dem Eudiometer aus dem hohen Wasserbecken heraus und dann wieder hineinzuhelen.

Nach längeren Vorversuchen ist es mir gelungen, eine Methode zu ermitteln, die alle jene Nachteile vermeidet und namentlich eine derartige Schnelligkeit des Arbeitens gestattet, dass unbeschadet ihrer Genauigkeit eine Sauerstoffbestimmung durch Verpuffung mit Wasserstoff in 15—20 Minuten und z. B. eine Analyse der Blutgase in $\frac{3}{4}$ Stunden vollendet werden kann. Zunächst wurde, um das bis jetzt übliche, zeitraubende Senkrechtichten des Eudiometers zu vermeiden, das Eudiometer in einer Cardani'schen Aufhängung, in der es sich stets von selbst senkrecht einstellt, befestigt, eine einfache Aenderung, die sich ausserordentlich bewährte und z. B. auch beim Kalibrieren von grossem Nutzen ist.

Fig. 3 zeigt diese Cardani'sche Aufhängung (L) am Eudiometer befestigt.

Ein Uebelstand trat bei dieser Anordnung hervor: Hing nämlich das Eudiometer so, dass seine Scala sich nicht genau dem Fernrohr gegenüber befand, so wurde die Ablesung ungemein schwierig. Um daher die Scala des Eudiometers beliebig stellen zu können, wurde folgende Construction über die Aufhängung eingeschaltet. Die Cardani'sche Aufhängung läuft an ihrem oberen Ende in eine senkrecht stehende Schraube M aus. Diese wiederum durchbohrt einen Metallring N , in dem sie durch eine Schraubenmutter s gehalten wird. Man kann an dieser Schraube die Aufhängung und mit ihr das Eudiometer um seine Längsaxe drehen und daher jetzt bequem die Scala stellen. An der oberen Seite von Ring N ist ein dünnes Seil befestigt, das an der Decke über eine Rolle läuft, um dann im Zimmer beliebig befestigt zu werden. Dieses wird so angezogen, dass das Eudiometer in der Quecksilberwanne frei hängt.

Ferner wurde die Bestimmung des auf dem Gas im Eudiometer liegenden Druckes vereinfacht.

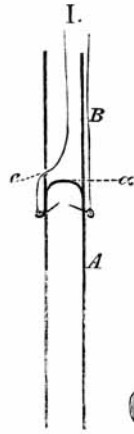
Bunsen bestimmt zu diesem Zweck jedesmal den Barometerstand und die Höhe der Quecksilbersäule im Eudiometer, braucht also vier Ablesungen. Man kann diese Zahl auf zwei reduciren.

Stellt man in eine Quecksilberwanne ein Gefässbarometer und ein mit Gas gefülltes langes Eudiometer senkrecht hinter einander auf, und visirt jetzt durch das Eudiometer hindurch nach dem Barometermeniscus, so kann man den Stand desselben an der Eudiometerscala ablesen, und wenn diese Ablesung durch ein genau wagerechtes, mit Libelle versehenes Fernrohr erfolgt, so liegt dieser an der Eudiometerscala bestimmte Punkt (ich nenne ihn v , Fig. 3) genau in Barometerhöhe über dem Quecksilberspiegel der Wanne. Es ist daher (wenn man den Punkt der Eudiometerscala, an dem sich der Eudiometermeniscus befindet, m , Fig. 3, nennt), $m-v$ der Druck, der auf dem Gas im Eudiometer liegt. Demnach sind durch zwei Ablesungen Druck und Volum des Gases im Eudiometer bestimmt.

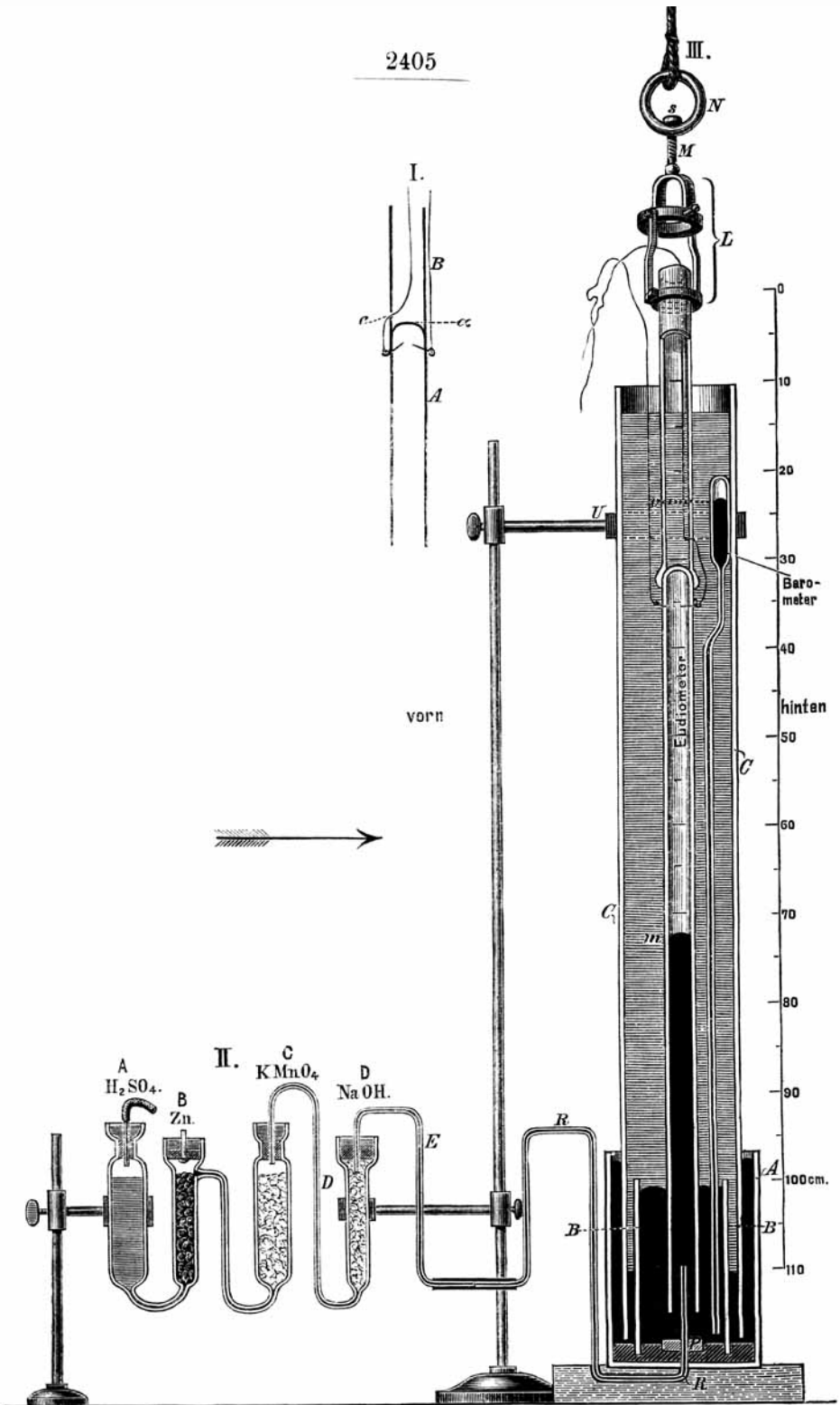
Indess diese Ablesung stiess auf eine Schwierigkeit: Die Strahlenbrechung durch das Eudiometerrohr liess den Meniscus des Barometers stark verkleinert erscheinen.

Man konnte indess diese Unannehmlichkeit vermeiden, wenn man das Eudiometerrohr mit Wasser füllte.

Daher wurde dem Eudiometer folgende Construction gegeben (Schema 2): Das Eudiometer besteht aus zwei Theilen, die vollkommen von einander durch die eingeschmolzene Kuppe α getrennt sind. In den unteren Theil A kommt das zu analysirende Gas; A stellt demnach das frühere Eudiometer dar; in den oberen Theil B ,



vorin



der sich in der Höhe des Barometermeniscus befindet, kommt Wasser. Da nun, wie weiter unten gezeigt wird, das ganze Eudiometer unter Wasser kam, so war es nur nöthig, bei e eine kleine Oeffnung in den Theil B zu machen, um ihn ohne weiteres mit Wasser zu füllen. Die zur Verpuffung dienenden Leitungsdrähte werden vor der Analyse befestigt: einer derselben geht zweckmässig durch e in die Höhe.

Die Vorzüge dieser Methode sind folgende:

1) Das Barometer braucht keine Scala zu haben.

Es genügt eine einfache, oben geschlossene, unten offene Glasröhre mit Quecksilber gefüllt, die sich zweckmässig in der Höhe des Meniscus zu einer Breite von 2 cm erweitert. Damit sie die Ableseung am Eudiometer nicht störe, ist sie unterhalb der Verbreiterung etwas seitlich abgebogen, wie es ein jedes Heberbarometer ist, (siehe Fig. 3). Man überzeugt sich von Zeit zu Zeit, ob eine Luftblase sich in dem Eudiometer sammelt. Alsdann neigt man das Barometer, bis es sich ganz mit Quecksilber gefüllt hat, verschliesst seine unter Quecksilber befindliche Oeffnung mit dem Daumen und entfernt die Luftblase in derselben Weise, wie man sie aus einem Eudiometer nach der Füllung entfernt. Es gewährt dieses Barometer noch einen besonderen Vortheil, wenn man sein Vacuum durch einen Tropfen destillirten Wassers feucht macht. Denn sehr häufig analysirt man die Gase im Eudiometer mit Wasserdampf gesättigt, und da nun bei den Bestimmungen Bunsen's das Barometer trocken war, so musste man in den Tabellen jedes Mal die Temperatur des Wasserdampfes für die betreffende Temperatur ablesen und vom Barometerdruck abziehen, um den wahren Druck zu bekommen, unter dem die Gase im Eudiometer stehen. Ist jetzt das Barometer auch feucht, so fällt diese Rechnung fort.

Dasselbe Princip würde selbstverständlich für jede andere Flüssigkeit als Wasser gelten. Brächte man z. B. absoluten Alkohol oder Salzlösungen in das (vorher trockne) Eudiometer, so brauchte man jetzt nur mit diesen Substanzen die Wände des Barometers zu befeuchten, um ihre Spannung im Eudiometer fernerhin vernachlässigen zu können.

2) Das Barometer braucht nicht absolut senkrecht zu stehen, denn auch bei schiefer Stellung befindet sich sein Meniscus in stets genau derselben Höhe (bei demselben Druck) über dem Spiegel der Wanne.

3) Die Druckbestimmung ist nach dieser Methode sogar noch etwas genauer als nach der Bunsen's. Denn da eine Ableseung bis zu 0.1 mm falsch sein kann, so beträgt die Fehlergrenze bei jener 0.4, bei dieser 0.2 mm.

4) Aendert sich z. B. bei Schwankungen des Luftdruckes der Druck, der auf dem Quecksilberspiegel der Wanne liegt, so ändert sich selbstverständlich auch der Druck, der auf dem Gase in dem Eudiometer lastet, d. h. die Grösse *vm*. Wie aber auch der Druck schwankt, immer zeigt *vm* den Druck, der auf dem Gas im Eudiometer liegt. Versenkt man nun die Quecksilberwanne mit Eudiometer und Barometer unter Wasser, so wird der Druck, der auf dem Quecksilberspiegel der Wanne liegt, vermehrt um den Druck der Wassersäule, vom Quecksilberspiegel der Wanne bis zum Wasserspiegel. Es wirkt aber diese Druckvermehrung, wie eben dargethan, auch sofort auf die Grösse *vm*.

Man braucht daher jetzt nicht mehr, wie in der Ludwig'schen Methode, die Höhe der Wassersäule über dem Quecksilberspiegel der Wanne für sich zu messen:

In der Grösse *vm* ist bereits der Druck der Wassersäule enthalten. Es sind daher auch in der Analyse unter Wasser nur zwei Ablesungen nöthig, um Druck und Volumen des zu messenden Gases zu bestimmen.

Da, wie oben erwähnt, es ziemlich umständlich ist, eine Quecksilberwanne mit Eudiometer in ein Wasserbassin zu versenken, so erschien es einfacher, das Eudiometer mit einem weiten, hohen Glaszylinder zu umgeben, diesen mit Wasser zu füllen und auf eine gleich zu erörternde Weise dafür zu sorgen, dass dieses Wasser im hohen Glaszylinder unten abgesperrt wurde. Diese Intention wurde mit folgender Anordnung ausgeführt (Fig. 3):

In ein einfaches grosses Batterieglas *A* ist mit Colophoniumwachs (schwarz schraffierte Schicht) ein unten abgesprengter Glaszylinder *B* eingekittet, so dass der Raum in *B* mit dem zwischen *A* und *B* gelegenen nicht communicirt. *B* dient als Quecksilberwanne, in der Eudiometer und Barometer stehen.

Sind Eudiometer und Barometer in die Quecksilberwanne eingesetzt, so wird in dem theilweis mit Quecksilber gefüllten Raume zwischen *A* und *B* über Barometer und Eudiometer der hohe, unten abgesprengte Glaszylinder *C* gestülpt. Giesst man nun in *C* Wasser, so fällt das Quecksilber zwischen *C* und *B* und steigt zwischen *C* und *A* und es balancirt die Quecksilbersäule zwischen *A* und *C* nunmehr die Wassersäule im Cylinder *C*.

Dieses Balanciren ist der einzige Zweck des Quecksilbers zwischen *B* und *A*. Der Glaszylinder *C* wird beim Ueberstülpen durch einen einfachen eisernen, an einem Stativ befestigten Ring *U* gesteckt, der ihn hält. Steht der Glaszylinder *C*, ist Wasser in denselben eingegossen, so befestigt man das Eudiometer an die Cardani'sche Aufhängung.

Nunmehr war wesentlich noch eine Schwierigkeit zu lösen: die bequeme Einleitung von Gasen und Flüssigkeiten in das Eudiometer. Es wurde diese Aufgabe durch folgende Konstruktion gelöst:

Das Eudiometer hängt genau über der Mitte von *B*, über der Röhre *R*, oder vielmehr es ragt die Röhre *R* noch in das Eudiometer hinein. Diese Röhre hat eine Lichtung von 1 mm, beginnt im Quecksilberbecken *B*, durchbohrt den Boden von *A*, um dann am Boden und an der Seite von *A* entlang zu gehen. Will man nun Flüssigkeiten, z. B. Kalilauge, in das Eudiometer gelangen lassen, so saugt man zuerst eine Hartgummispritze mit derselben theilweise voll, setzt sie dann durch Schlauch mit *R* in Verbindung, hält die Spritze etwas mit der Spitze abwärts, zieht dann den Stempel noch weiter aus, saugt so die Luft aus *R* heraus und füllt es mit Quecksilber. Die Luft sammelt sich im obern Theil der Spritze, so dass jetzt in der Spritze Quecksilber und Flüssigkeit zusammenstossen. Drückt man nun den Stempel abwärts, so füllt sich *R* mit Flüssigkeit, die zum Schluss in das Eudiometer dringt.

Unter den Gasen, die eingeführt werden, ist eins der hauptsächlichsten der Wasserstoff. Um ihn luftfrei einzuführen, hebt man, ehe man den Wasserstoff entwickelt, durch Zug am Seil das Eudiometer empor und setzt es neben die Mündung der Röhre *R* nieder.

Verbindet man jetzt den Wasserstoffentwicklungsapparat mit *R*, so drängt der Wasserstoff die Luft und das Quecksilber *R* vor sich her und steigt dann in Blasen im Wasser von *C* auf.

Ist alle Luft verdrängt, so zieht man am Seil, das Eudiometer hebt sich und stellt sich von selbst auf die Mündung der Röhre *R* ein, so dass der Wasserstoff in's Eudiometer tritt.

Statt des elektrolytischen wandte ich mit Vortheil den ebenso reinen, aus Zink und Schwefelsäure bereiteten, mit angesäuertem Kali hypermanganicum und Kalilauge gewaschenen an. Um vor Lufttritt sicher zu sein, gab ich ihm folgende Gestalt (Fig. 2):

In *A* befindet sich verdünnte Schwefelsäure, in *B* granulirtes Zink in Stückchen. Eine kleine Versicherung schützt es vor dem Durchfallen nach *A*; in *C* befindet sich Kali hypermanganicum. *A*, *B*, *C* bestehen aus einem Stück in Glas und sind oben mit einfach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. Alle drei Stopfen sind so tief in die Röhre eingedrückt, dass über ihnen noch ein kleiner Raum bleibt, der mit Wasser gefüllt wird. Im Stopfen von *B* steckt ein einfacher, unten knopfförmig aufgetriebener Glasstab, an dem man den Stopfen herauszieht. Der Stopfen von *A* trägt eine Glasröhre, oben mit Kautschukschlauchglasstöpselverschluss versehen. Will man die Schwefelsäure von *A* nach *B* treiben, so bläst man in den Schlauch auf *A* und ist genügend Schwefelsäure übergeflossen, so schliesst man ab. *D* ist eine doppelt gebogene Glasröhre, die mit ihrem Anfangs-

theile den Stopfen von *C* durchbohrt. In ihr befinden sich **Glasperlen** und **Kalilauge**. Auch *D* ist oben mit einem **Kautschukstopfen**, wie *A*, *B* und *C*, versehen. Derselbe ist von einer **Röhre *E*** durchbohrt, deren Form aus dem Schema ersichtlich. *E* wird mit *R* (Fig. 3) durch Schlauch in Verbindung gesetzt¹⁾. Die gegen einander gerichteten Krümmungen von *E* (Fig. 2) und *R* (Fig. 3) haben den Zweck, die ganze Verbindung *RE* durch eine untergesetzte Schale unter Wasser setzen zu können. Da sich der Wasserstoff überall im Apparat unter starkem Druck befindet, so würde jede Undichtigkeit sich dadurch manifestiren, dass Wasserstoff in dem Wasser über den Verschlüssen aufsteigt. Ist hinreichend Wasserstoff entwickelt, so löst man die Verbindung *RE*, öffnet den Verschluss von Stopfen *A* und die Schwefelsäure steigt von selbst nach *A* zurück.

Am Boden des Quecksilberbeckens *B* befindet sich dann noch, durchbohrt von der Röhre *R* ein Gummistopfen *P* (Fig. 3), auf den das Eudiometer zur Verpuffung aufgesetzt wird. Vor der Verpuffung wird die äussere Mündung der Röhre *R* geschlossen. Bei der Verpuffung genügt es, das Eudiometer, nachdem es auf den Gummistopfen herabgelassen, mit der Hand gegen denselben zu drücken. Um eine hinreichende Isolirung der Kupferdrähte, die zu den Platindrähten führen, zu bewirken, lässt man das Wasser bis zu diesen durch einen möglichst weiten Heberschlauch ab und giesst es nach der Verpuffung wieder zu.

Für die Anstellung der Analyse ist es am zweckmässigsten, folgendermassen zu verfahren:

Das Eudiometer wird neben das Barometer in die Quecksilberwanne gesetzt und zunächst einfach in den Ring gelehnt, der nachher den grossen Glaszylinder hält.

Dann wird der grosse Glaszylinder über Eudiometer und Barometer durch den Ring gezogen und mit Wasser gefüllt, dem man durch längeres Stehenlassen in dem betreffenden Raum ungefähr Zimmertemperatur gegeben. Jetzt erst befestigt man das Eudiometer an der Cardani'schen Aufhängung und stellt das Barometer richtig. Die Aufhängung ist so befestigt, dass, wenn das Eudiometer in sie eingeklemmt ist, es über der Röhre *R* hängt. Das Barometer fixirt man zweckmässig in seiner Stellung durch einen umgeschlungenen und aussen irgendwo befestigten Faden. Die Thermometerablesungen werden mit blossem Auge gemacht; das Thermometer muss recht

¹⁾ Es ist zweckmässig für diese Verbindung einen so weiten Kautschuk-schlauch zu nehmen, dass er ganz bequem über die Röhren gestreift werden kann. Man dichtet diesen dann, indem man einen Gummifaden ein paar Mal um ihn herumschlingt, eine Befestigungsart, die dasselbe leistet, wie ein ganz eng schliessender Schlauch.

empfindlich sein, damit man schnell controliren kann, ob die Schichten über dem Eudiometermeniscus gleiche Temperatur haben. Ist dies nicht der Fall, so bläst man vermittelst eines Schlauches Luft in das Wasser.

Die Absorption der Gase durch eingeführte Flüssigkeiten befördert man, indem man durch rhythmisches, langsames Ziehen und Fallenlassen des Strickes, an dem das Eudiometer hängt, das Eudiometer auf- und niedersteigen lässt.

Die angegebene Konstruktion ist, wie ersichtlich, nur für eine Analyse und ein Eudiometer. Ich bin jetzt damit beschäftigt, dieselbe für eine Anzahl gleichzeitiger Analysen umzuändern, einfach, indem ich statt des Glascylinders *C* einen breiten, oben und unten offenen Glaskasten anwende und die untere Konstruktion demgemäss umändere.

Fernerhin bin ich damit beschäftigt, die Methode nach der Seite hin zu vervollkommen, dass eine bequeme Gasabsorption auch durch feste Substanzen ermöglicht wird.

Zum Schluss gebe ich die absoluten Grössen der von mir angewandten Apparate:

Batterieglas *A* ist 14 cm hoch, sein Durchmesser beträgt 12 cm.

Die Colophoniumschicht ist $1\frac{1}{2}$ cm hoch.

Der innere Cylinder *B* ragt aus dieser 8 cm hervor und ist 8 cm breit. Der grosse Glascylinder *C* ist 1.10 m hoch, der Durchmesser seines Lumens ist 9.0 cm, seine Wandstärke $\frac{1}{2}$ cm. Das Eudiometer ist 1.20 m lang. Von der Glaskuppe α bis zum obern Ende beträgt die Länge 40 cm.

Erklärung der Figuren: Die schwarze Schicht bedeutet Quecksilber, die mattgraue Wasser, die stark und schräg schraffierte Schicht Colophoniumwachs, die leicht schraffierte einen Holzblock, auf dem die ganze Konstruktion steht.

459. Francis R. Japp: Constitution des Lophins, des Amarins und des Glyoxalins.

(Eingegangen am 11. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im 11. Hefte der diesjährigen Berichte, S. 1493 veröffentlicht Herr Radziszewski eine Notiz, worin der Verfasser für das Lophin und das Amarin beziehungsweise die beiden Formeln:

