

470. G. Lunge: Verbesserungen am Gasvolumeter.

(Eingegangen am 14. October.)

An diesem durch meine früheren Mittheilungen in diesen Berichten (1890, 440) und sonst wohl genügend bekannten Apparate zur Vornahme beliebiger, mit dem Messen von Gasen verknüpfter Operationen ohne Benutzung des Thermometers und Barometers habe ich wieder einige Verbesserungen angebracht.

Den wichtigsten Theil des Apparates, das »Reductionsrohr«, welches ein bei 0° und 760 mm Druck im trocknen Zustande genau den Raum von 100 ccm einnehmendes Luftvolum einschliesst, hatte ich früher vorgeschlagen, entweder mit einem Gashahne oder noch besser mit einer nach der Einstellung zuzuschmelzenden Capillare abzuschliessen. Ich musste mich bald überzeugen, dass keiner der gewöhnlichen Glashähne, auch nicht die verschiedenen neuen Formen von »Patenthähnen« u. dergl., wenn sie auch für die gewöhnlichen gasanalytischen Operationen genügen, einen dauernd luftdichten Abschluss gewährt, und bei den starken Druckveränderungen, wie sie z. B. bei der von Neuberg und mir ausgearbeiteten Dampfdichte-Bestimmungsmethode unter vermindertem Druck, oder bei der von Marchlewski und mir herstammenden Methode zur Bestimmung von gebundener Kohlensäure und von Kohlenstoff im Eisen etc. nothwendig sind, würde bei den besten gewöhnlichen Glashähnen kaum auf Sicherheit des Reductionsrohres während mehrmaligen Gebrauches zu rechnen sein. Da nun der ganze Vortheil des Gasvolumeters darauf beruht, dass die einmalige Einstellung des Reductionsrohres für eine unendlich grosse Zahl von Gasmessungen ausreicht, wenn das in diesem Rohre eingeschlossene Luftvolum wirklich unveränderlich bleibt, aber doch eben nur in diesem Falle, so hatte ich späterhin empfohlen, von einer Abschliessung durch einen Hahn ganz abzusehen und sich einer, nach erfolgter Einstellung zuzuschmelzenden, Capillare zu bedienen, um so mehr als selbst bei an und für sich absolut dicht schliessenden Hähnen, falls solche überhaupt erhältlich wären, die Gefahr einer Störung durch unbemerkte oder gar böswillige Drehung des Hahnes immer vorhanden ist.

Bei längerem Gebrauche haben aber auch die Capillaren verschiedene Unbequemlichkeiten gezeigt. Bei Anfängern kommt hin und wieder eine Erwärmung des Luftgefässes und natürlich dadurch erfolgende Ausdehnung der Luft während des Zuschmelzens trotz des vorgeschriebenen Pappschildes vor; auch bricht bei ungeschickter Manipulation wohl einmal eine Capillare, trotzdem diese sehr dick im Glase gehalten sind, ab. Beim Evacuiren, wie es ja bei den oben erwähnten Methoden regelmässig ausgeführt werden muss, kann

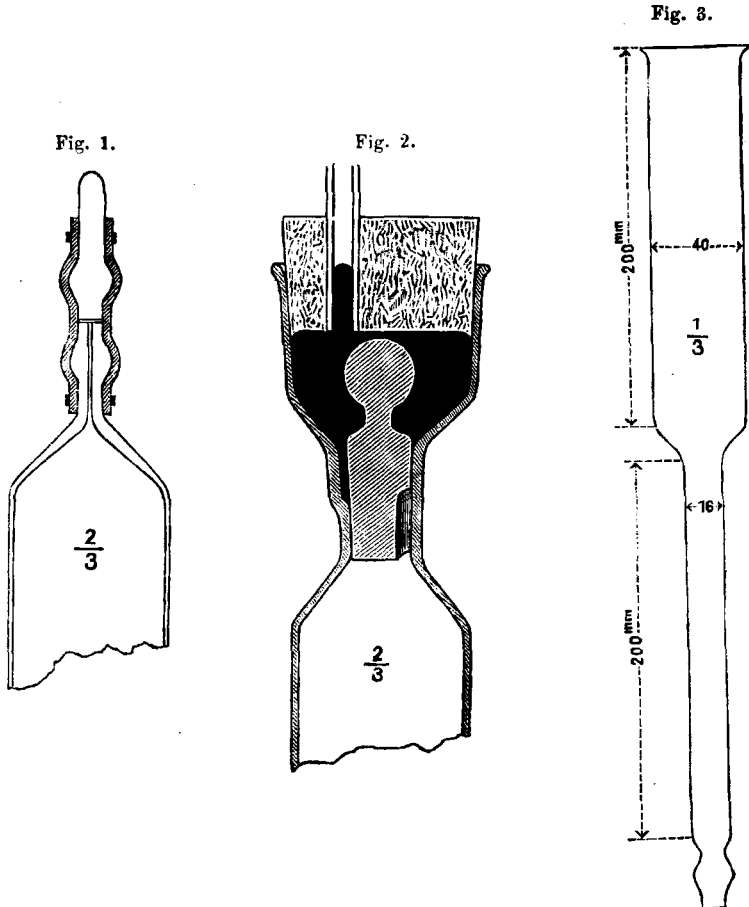
es, wenn auch nur durch ein grobes Versehen, vorkommen, dass etwas Luft aus dem Reductionsrohr ausgesaugt wird. Wenn man die Gasbürette behufs Reinigung abnehmen muss, oder wenn man sonst eine Aenderung vornimmt, bei der es erforderlich ist, das Reductionsrohr durch Abklemmen des Schlauches zu isoliren, so kann es immerhin vorkommen, dass eine Luftblase ein- oder austritt. In allen diesen Fällen muss man die Capillare öffnen und wieder zuschmelzen, und bei mehrmaliger Wiederholung dieser Operation werden dann recht merkliche Ungenauigkeiten entstehen, da man dann schwerlich immer wieder genau auf 100.00 ccm kommen wird.

Es drängte sich mir demnach als äusserst wünschenswerth auf, einen Verschluss für das Reductionsrohr zu construiren, der einerseits absolut gasdicht auch bei stark vermindertem oder vermehrtem Drucke ist, der aber andererseits beliebig geöffnet und wieder geschlossen werden kann. Ich habe diese Aufgabe auf zwei verschiedenen Wegen zu lösen gesucht, von denen ich den einen als genügend, den anderen sogar als vollkommen gelungen hinstellen kann.

Die erste dieser Formen ist in Fig. 1 gezeigt. Das Gefäss des Reductionsrohres läuft oben in eine Thermometerrohr-Capillare aus, die oben vollkommen abgeschliffen, und auf die ein gleich dicker, massiver Glasstab genau aufgeschliffen ist. Dieser, sowie auch die Capillare, sind zur besseren Dichtung für das Kautschukröhrchen, das sie verbinden soll, mit einer kleinen Anschwellung versehen, und wird in gewöhnlicher Weise die Dichtung durch Umschnürung mit feinem Eisendraht verstärkt, worauf das Kautschukröhrchen noch mit einem guten Lack überzogen wird. Selbstverständlich befindet sich der Nullpunkt der Theilung an der Mündung der Capillare. Behufs der Einstellung wird auf die Capillare das Gummiröhrchen aufgesteckt und festgeschnürt, so dass die eine Hälfte desselben über die Capillare herausragt; das Niveauröhr wird in bekannter Weise so eingestellt, dass das Quecksilber im Reductionsrohr das Volum anzeigt, welches 100 ccm trockene Luft beim Thermometer- und Barometerstand des Tages einnehmen würden; dann giesst man in das Kautschukröhrchen ein Tröpfchen Quecksilber, welches nicht in die Capillare eindringt, setzt nun den Glasstab ein und bindet auch diesen fest. Wenn dies in richtiger Weise geschieht, wenn der Schliff gut ausgeführt ist und das Kautschukröhrchen gut lackirt ist, so hält der beschriebene Verschluss genügend sicher, selbst bei starken Druckwechseln, und kann doch immer wieder ohne Beschädigung des Apparates gelöst und erneuert werden.

Ich ziehe aber der eben beschriebenen Construction die in Fig. 2 in $\frac{2}{3}$ Naturgrösse gezeigten Abschluss bei weitem vor, da er nicht nur leichter einzustellen und wieder zu öffnen ist, sondern auch unvergleichlich grössere Sicherheit gewährt. Das Reductionsrohr ist hier

oben zu einem Becher erweitert, und der Uebergang zwischen beiden durch einen starkwandigen Hals vermittelt. In den letzteren ist ein etwas konischer, dünner Glasstopfen recht gut eingeschliffen. Der Stopfen wird mit Paraffin oder Vaseline eingefettet, damit er auch nach längerer Zeit wieder leicht gedreht werden kann; auch wird er dann natürlich von vornherein dichter schliessen. Eine senkrechte Rinne zieht sich zur einen Hälfte in dem Stopfen, zur anderen in dem



(an dieser Stelle etwas verdickten) Halse entlang, so dass ein Luftkanal entsteht, wenn beide Hälften der Rinne übereinander fallen, aber bei Drehung des Stopfens sofort Verschluss eintritt. Die vollkommene Sicherung dieses Verschlusses wird dadurch bewirkt, dass man in den Becher Quecksilber giesst, welches bis 1 cm unter den Rand reicht. Es ist von vornherein klar, dass bei dieser Art des

Verschlusses auch bei der tiefsten Senkung des Niveaurohres nie Luft eingesaugt werden kann; vorher müsste ja alles Quecksilber aus dem Becher eintreten. Aber der Versuch hat gezeigt, dass ebenso auch bei mehreren Wochen ununterbrochen fortgesetztem extremen Ueberdrucke (durch Hochstellung des Niveaurohres) keine Spur von Luft austritt, und die Luftmenge im Reductionsrohr vollkommend unverändert bleibt. Trotzdem begnüge ich mich nicht mit der durch das Quecksilber gewährten Dichtung an sich, sondern verschliesse den Becher noch mittelst eines Korkes oder Kautschukstopfens, der bis zu dem Glasstopfen herabreicht und auf diesen drückt; um dem Quecksilber im Becher Spielraum zur Volumveränderung bei Temperaturwechsel zu geben, ist in den Kautschukstopfen ein Glasröhrchen eingesetzt, in das das Quecksilber eben eintritt. Hierdurch schützt man sich auch vor Verschütten des Quecksilbers bei Bewegung des Apparates, und ist jedenfalls nunmehr eine geradezu vollkommene Unveränderlichkeit des Verschlusses gegen zufällige Störung verbürgt. Will man sich auch noch gegen böswillige Manipulationen oder Spielereien Unberufener schützen, so kann man ja den Kautschukstopfen an dem Becher anbinden und versiegeln.

Bei dieser Einrichtung ist die Einstellung, der Abschluss und eine beliebige Correction des Reductionsrohres nach etwa vorgekommenen Störungen selbst jedem Anfänger ohne weiteres möglich; dabei kostet sie, wie ich mich überzeugt habe, nur ganz unbedeutend mehr (etwa 40 Pf.) als die Einrichtung Fig. 1 oder die früher angewendete Capillare, und möchte ich mithin jedem Benutzer des Gasvolumeters empfehlen, bei Neuanschaffungen nur den »Becherbahn-Verschluss«, wie ich ihn nennen will, zu wählen.

Ich lasse die Reductionsröhren jetzt aber noch in einer anderen Beziehung etwas anders als früher machen. Statt den Punkt 100 ccm gerade unterhalb des erweiterten Theiles anzubringen und die Theilung bis 130 ccm fortzusetzen, lasse ich jetzt den verengten Theil bei 95 ccm anfangen, die Theilung bis 125 ccm fortsetzen (was für alle gewöhnlichen Fälle vollkommen ausreicht, aber im Nothfalle ja leicht überschritten werden kann) und lasse den Durchmesser dieses verengten Theiles so wählen, das 1 ccm darin so nahe wie möglich gerade 10 mm Höhe einnimmt (was bei einer lichten Weite von 11.3 mm genau eintreffen würde, aber eben nur annähernd der Fall sein braucht). Hierdurch wird folgender Vortheil gewonnen. Bei manchen Operationen werden die Gase im feuchten, bei anderen im trocknen Zustande gemessen. Ersteres ist der häufigere Fall; aber der zweite Fall tritt gerade bei einer sehr wichtigen Klasse von Analysen ein, nämlich bei den eigentlichen »nitrometrischen« Bestimmungen, wo man freie oder gebundene Salpetersäure oder salpetrige Säure durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure und Queck-

silber in Stickoxyd überführt und durch Messen des letzteren bestimmt. Hierher gehört die Analyse der »Nitrose«, des Salpeters, des Dynamits, des Pyroxylins u. s. w. Da wo man ein Gasvolumeter ausschliesslich für den eben erwähnten Zweck benutzt, wird man das Reductionsrohr nach der gleich anfangs von mir gegebenen Vorschrift durch Einbringen eines Tröpfchens concentrirter Schwefelsäure gleich auf trockene Gase einstellen; umgekehrt da, wo man immer nur feuchte Gase zu messen hat, wie bei Dampfdichte-Bestimmungen, Stickstoffbestimmungen, Kohlensäurebestimmungen u. s. w., wird man das Reductionsrohr gleich darauf einstellen. In recht vielen, vor allem in Hochschul- und Handelslaboratorien, wird man aber sehr gern ein und dasselbe Instrument für beide Arten von Gasen verwenden wollen, und vor allem muss man dies bei dem von mir anderwärts zu beschreibenden Universalgasvolumeter mit mechanischer Einstellung thun können. Ich habe zwar nun schon längst darauf hingewiesen, dass und wie man das thun kann, nämlich indem man ein feuchtes Reductionsrohr für Messung von trockenen Gasen niedriger und ein trockenes Rohr für Messung von feuchten Gasen höher als sonst normal stellt und zwar um so viel Millimeter, als die Wasserdampfspannung bei der betreffenden Temperatur beträgt; dies ist aber immerhin, da man dabei einen Maassstab anbringen muss, eine gewisse Erschwerung der Ablesung, die bei der nun getroffenen Einrichtung ganz fortfällt. Will man z. B. mittels eines feuchten Reductionsrohres ein trockenes Gas bei der Temperatur 15° messen, bei der die Wasserdampfspannung = 12.7 mm ist, so stellt man das Niveaurohr erst wie gewöhnlich so ein, dass das Quecksilber im Reductionsrohre auf 100° steht, bringt aber nun das Quecksilber im Gasmessrohre nicht mit diesem Punkte, sondern mit dem Theilstriche 98.7° des Reductionsrohres ins Niveau, was mit Hilfe des von mir beschriebenen »Einstellungsliniales« (diese Berichte 1891, 3948) besonders leicht angeht. Man hat nun im Gasmessrohre eine Quecksilberhöhe von 13 mm über derjenigen, die im Reductionsrohre steht; man comprimirt also das trockene Gas in dem ersteren weniger als das feuchte Gas in dem letzteren, und zwar um den der Spannung des Wasserdampfes entsprechenden Betrag, so dass demnach die Reduction in normaler Weise ausgeführt ist. Selbstredend verfährt man genau umgekehrt, wenn man ein feuchtes Gas mit einem trockenen Reductionsrohr messen will; man muss dann das Niveau im Gasmessrohr nicht auf das, immer bei 100° verbleibende Niveau im Reductionsrohr, sondern um so viel Zehntel-Kubikcentimeter d. h. Millimeter niedriger einstellen, als der gerade herrschenden Wasserdampfspannung entspricht. Es kommt übrigens auf dasselbe heraus, wenn man das Quecksilber im Reductionsrohre selbst um so viel tiefer oder höher als 100° stellt, als der Wasserdampftension ent-

spricht und dann das Quecksilber im Gasmessrohre mit dem Theilstriche 100 im Reductionsrohr ins Niveau bringt.

In vielen Fällen kann man allerdings diese Abänderung der Einstellung dadurch umgehen, dass man das Reductionsrohr für feuchte Gase einstellt und dann die Gase auch immer feucht misst, selbst wenn sie ursprünglich in trockenem Zustande entwickelt worden waren. Wenn man z. B. eine Nitrose-, Salpeter-, Dynamituntersuchung nicht in dem Gasmessrohre selbst, sondern in einem besonderen, nicht eingetheilten Reactionsgefäße vornimmt und das Stickoxydgas zur Messung in das Gasmessrohr überführt, was ich gerade bei Anwendung des Gasvolumeters besonders dringend empfohlen habe, so braucht man nur in das Gasmessrohr vorher ein Tröpfchen Wasser einzusaugen, um das übertretende Gas zu befeuchten. Hierbei erspart man also die Beobachtung des Thermometers und die oben beschriebene Abänderung bei Einstellung der Quecksilberniveaus.

Wenn man sich nur für den eben erwähnten Zweck einrichten will, so genügt es vollkommen, die Theilung des Reductionsrohres bei 95 ccm anfangen zu lassen, da man nie mit mehr als 30 mm Dampfspannung zu rechnen haben wird; auch braucht man dann nicht über 125 ccm zu gehen. Mancher wird aber gern das Gasvolumeter auch in der von Japp vorgeschlagenen Weise benutzen wollen, bei der man im Stande ist, statt der Gasvolumina direct Gewichte abzulesen (Journ. Chem. Soc. Trans. 1891, 894). Man braucht dann nicht, wie Japp es vorgeschlagen hat, ein bürettenförmiges Reductionsrohr mit gleichförmiger Theilung von 0—50 ccm anzuwenden und das zur Reduction dienende Luftvolum auf 25 ccm zu beschränken, was die Genauigkeit der Reduction wesentlich geringer macht (vergl. diese Berichte 1891, 1656). Man muss zu diesem Zwecke die Theilung des Reductionsrohres bei 90 ccm beginnen und bis 150 ccm verlängern, und dann wie folgt verfahren. Bei der ersten Einstellung wird wie gewöhnlich eine dem reducirten Volum von 100 ccm gleiche Luftmenge eingeschlossen und natürlich in allen gewöhnlichen Fällen nach meinen früheren Vorschriften verfahren. Will man aber statt Cubikcentimeter gleich Milligramm ablesen, so stellt man das Quecksilber im Reductionsrohre auf die Litergewichte der betreffenden Gase $\times 100$ ein, also z. B.

für atmosphärische Luft auf 129.4	
> Sauerstoff	> 143.0
> Stickstoff	> 125.5
> Stickoxyd	> 134.3.

Wo die Theilung nicht dazu ausreicht, wird man sich anderweitig helfen können, also z. B. für Kohlensäure nicht auf 196.6, sondern auf 98.3 einstellen und dann jedes Cubikcentimeter im Gasmessrohre = 2 mg rechnen. Man kann dieses Princip sogar noch weiter aus-

dehnen, indem man nicht das Litergewicht des wirklich vorhandenen Gases, sondern das diesem entsprechende Gewicht der Substanz, die man durch die Analyse schliesslich ermitteln wollte, ansetzt. So wird man z. B. bei der von mir vorgeschlagenen Analyse von Chlorkalk durch Wasserstoffsuperoxyd, wo ja für Cl_2 im Chlorkalk immer O_2 entwickelt werden, ein Drittel des Litergewichtes von Chlor = 105.6 einsetzen und dann jedes Cubikcentimeter des entwickelten Gases = 3 mg rechnen. Bei der azotometrischen Bestimmung des Stickstoffs wird man diesen nicht mit seinem wirklichen Litergewichte, sondern, entsprechend dem constanten Fehler bei dieser Methode, um $2\frac{1}{2}$ pCt. höher ansetzen, also das Reductionsrohr auf $\frac{125.5 \times 100}{97.5} = 128.7$ einstellen; oder noch bequemer, um sofort Ammoniak (corrigirt für jenen Fehler) abzulesen, auf $\frac{125.5 \times 17 \times 100}{14 \times 97.5} = 156.3$; für Harnstoff mit der Correction 92 pCt., aber dividirt durch 2, um jedes Cubikcentimeter Gas = 2 mg zu rechnen = $\frac{125.5 \times 60 \times 100}{28 \times 92 \times 2} = 146.2$.

Um statt CO_2 gleich CaCO_3 abzulesen, setzt man $\frac{196.6 \times 100}{44 \times 4} = 111.7$, wo dann jedes Cubikcentimeter Gas = 4 mg Calciumcarbonat ist; oder um CO_2 gleich auf Kohlenstoff (im Eisen u. dgl.) abzulesen, = $\frac{196.6 \times 12 \times 2}{44} = 107.2$, wo dann jedes Cubikcentimeter Gas = 0.5 mg Kohlenstoff zu setzen ist u. s. f. Es wird wohl aber selten für lohnend erachtet werden, zu solchen Zwecken eine für die weit- aus zahlreicheren Fälle nicht so zweckdienliche (weil unbequem lange) Form des Reductionsrohres zu wählen, da man für die eben ausgeführten Fälle noch schneller zum Ziele kommt, wenn man nach meinem Vorschlage (Zeitschr. für angew. Chem. 1890, 143) bestimmte Substanzmengen anwendet und dann gleich Procentzahlen ablesen kann, während man in anderen Fällen, wie bei der Dampfdichte-Bestimmung nach Neuberg und mir oder der Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen (diese Berichte 1890, 446) so wie so besondere Instrumente anwenden muss, denen man dann gleich eine besondere Theilung statt der Cubikcentimeter-Scala geben wird.

Eine weitere Verbesserung des Gasvolumeters bezieht sich auf das Niveaurrohr, dem ich nun die in Fig. 3 in $\frac{1}{3}$ Naturgrösse gezeichnete Form gebe, die bedeutend an Quecksilber erspart und sich leichter als die überall gleich weite Form einspannen lässt.

Endlich sei noch erwähnt, dass ich nach längeren Versuchen ein sehr bequemes eisernes Stativ construirt habe, bei dem das Niveaurrohr und Reductionsrohr in einer Doppelklammer, in der sie wieder einzeln verstellbar sind, mittels eines dünnen Stahlseiles, einer Rolle,

Seiltrommel und Kurbel auf- und abbewegt werden können, wobei ein Zahnrad mit Sperrklinke für die grobe, und eine einfache Spannvorrichtung für die feine Einstellung angebracht sind. Dieser Apparat, der sich am meisten da empfiehlt, wo das Gasvolumeter zugleich als Luftpumpe gebraucht wird, z. B. bei den schon im Eingang erwähnten Verfahren zur Dampfdichte- und zur Kohlensäure-Bestimmung, der aber auch sonst die Arbeit mit dem Gasvolumeter in allen seinen anderen Anwendungen ungemein erleichtert, soll an einem anderen Orte abgebildet und ausführlicher beschrieben werden, und möchte ich hier nur anführen, dass er von Hrn. Mechaniker Albert Jöge, Rämistrasse, Zürich (ohne Belastung durch irgend welche Patentgebühr u. dgl.) genau nach meiner Anweisung geliefert wird; auch Hr. C. Desaga in Heidelberg kann ihn aus dieser Quelle besorgen. Hr. Jöge liefert übrigens nur das eiserne Stativ mit Zubehör, nicht die Glastheile des Gasvolumeters selbst, die ja überall im Handel zu haben sind.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

471. L. Claisen: Ueber die Condensation des Acetaldehyds mit Aceton.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 25. October.)

Während die Vorgänge bei der Condensation einerseits des Acetaldehyds und andererseits des Acetons durch die Arbeiten von Lieben, Kekulé, Wurtz, v. Baeyer und anderen Chemikern eingehend untersucht und vollständig aufgeklärt worden sind, liegen über die Producte, welche bei der Einwirkung condensirender Agentien auf ein Gemisch von Aldehyd und Aceton entstehen, nur dürftige Angaben vor. Nach den Gesetzmässigkeiten, wie ich sie durch frühere Untersuchungen¹⁾ bezüglich der Wechselwirkung zwischen Aldehyden und Ketonen festgestellt habe, würde dabei zunächst die Bildung eines Aethylidenacetons,



also eines Crotonsäure-Methylketons, zu erwarten sein. Bereits vor 10 Jahren²⁾ habe ich versucht, diesen zwischen Crotonaldehyd und

¹⁾ Diese Berichte XIV, 349, 2460, 2468, 2472; Ann. d. Chem. 218, 121; 223, 137.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2467.