

**482. O. Bleier: Ueber Gasbüretten mit automatischer Abmessung für leicht- und schwerlösliche Gase.**

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Wenn die Messröhre einer Gasbürette genau 100 ccm fasst, dann genügt das einfache Durchströmen eines Gases durch dieselbe, um 100 ccm desselben abzumessen, wie dies bei Cl. Winkler's Gasbürette der Fall ist. Dadurch wird gegenüber den jetzt gebräuchlichen Gasbüretten, deren Messröhren mehr als 100 ccm fassen, nicht nur Zeit und Mühe erspart, sondern auch ein kleiner Beobachtungsfehler vermieden, der sonst beim Abmessen der Gase unvermeidlich ist. Solche Gasbüretten mit automatischer Gasabmessung können trotz der Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit auch für leichtlösliche Gase gebraucht werden. Auf Grund dieses Princip's habe ich Orsat's Apparat und Bunte's Gasbürette abgeändert, resp. verbessert, und ausserdem eine Gasbürette construiert, welche das Arbeiten mit Absorptionspipetten nach W. Hempel's Vorschriften gestattet.

Fig. 1.

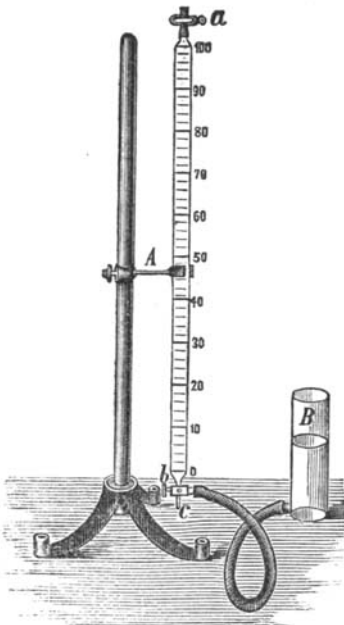
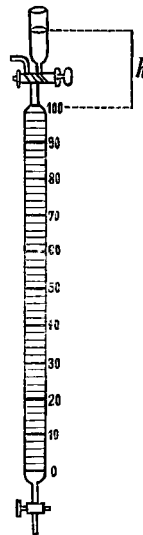


Fig. 2.



Die letztere (Fig. 1) besteht aus einer Messröhre A, welche von einem eisernen Stativ getragen wird, und einem Niveaugefässe B, welches durch einen 110 cm langen Schlauch mit der Messröhre verbunden ist. Die Messröhre endigt oben, wie die Hempel'sche Bürette

in eine Capillare, auf welche ein Schlauchstück aufgesetzt ist, das mit einem Quetschhahn versehen ist, unten in einen Dreiweghahn b, der nach Belieben die Verbindung mit der capillaren Auslaufspitze c oder mit dem Niveaugefässe herzustellen ermöglicht.

Die Messröhre fasst von dem Schlüssel des Glashahnes b bis an das Ende der Capillare genau 100 ccm und ist in  $\frac{1}{5}$  ccm getheilt. Der Nullpunkt der Theilung befindet sich am unteren Ende der Röhre. Die Auslaufspitze c ist zu einer feinen Capillare ausgezogen, sodass das Wasser der vollständig gefüllten Messröhre 2—3 Minuten braucht, um durch dieselbe auszufliessen. Ein so langsam sinkendes Wasser-niveau nimmt den grössten Theil des an den Wänden adhären den Wassers mit, sodass ein nachträgliches Zusammenlaufen desselben nicht stattfinden kann. Die Bohrungen des Dreiweghahnes sind nicht capillar.

Das Niveaugefäss fasst ungefähr 150 ccm. Für die Form des-selben sind Billigkeit und Handlichkeit allein maassgebend.

Handhabung der Bürette: Man stellt zunächst durch den Dreiweghahn die Verbindung zwischen der Messröhre und dem mit Wasser gefüllten Niveaugefässe her, und füllt durch Heben des letzteren die Messröhre mit Wasser. Nun dreht man den Dreiweghahn so, dass die Messröhre mit der Auslaufspitze verbunden ist, und verbindet den Schlauch des Quetschhahnes mit dem Behälter des zu untersuchenden Gases. Wenn man nun den Quetschhahn öffnet, tritt das Gas oben ein, während das verdrängte Wasser unten durch die Auslaufspitze in ein Becherglas abläuft. Sobald alles Wasser aus der Messröhre verdrängt ist, schliesst man erst den Quetschhahn und dann den Dreiweghahn. Die kurze Zeit, welche zwischen dem Schliessen des Quetschhahnes und des Dreiweghahnes verstreicht, genügt, um den Ueberdruck in der Messröhre zu beseitigen. Leichtlösliche Gase müssen, nachdem bereits alles Wasser aus der Messröhre verdrängt ist, noch einige Secunden durch dieselbe durchströmen, bis das an den Glaswänden haftende Wasser von denselben gesättigt ist, und zwar genügen für Gasmenge,

welche $\text{CO}_2$ , Cl, $\text{H}_2\text{S}$ u. s. w. enthalten . . . . .	3—4	Sec.
› $\text{SO}_2$ oder Gase von ähnlicher Löslichkeit enthalten	8—10	›
› HCl oder $\text{NH}_3$ enthalten . . . . .	20—30	›

Eine Belästigung durch die austretenden Gase wird vermieden, indem man die Auslaufspitze in das Wasser des unter ihr befindlichen Becherglases eintauchen lässt.

Eine Modification der Bunte'schen Gasbürette mit automatischer Abmessung für leicht- und schwerlösliche Gase.

Dieselbe (Fig. 2) besteht, wie die Bunte'sche Gasbürette, aus einer Messröhre mit einem Becheraufsatz. Die Messröhre ist oben

durch einen Zweiweghahn nach Greiner und Friedrichs, unten durch einen einfachen Glashahn mit Wasserauslaufspitze abgeschlossen. Die Auslaufspitze ist eine feine Capillare, so dass das Wasser der gefüllten Messröhre 2—3 Minuten braucht, um durch dieselbe auszulaufen. Der Raum zwischen den beiden Glashähnen beträgt 100.7—101.0 ccm und ist in Cubikcentimeter und deren Bruchtheile ( $\frac{1}{6}$ ) getheilt. Der Theilstrich 100 befindet sich am oberen Ende der Röhre, dort wo sie sich zu einer Capillare verengt. Wenn die Messröhre mit einem Gase, das unter atmosphärischem Drucke steht, vollständig gefüllt ist, stellt man durch den Zweiweghahn die Verbindung zwischen ihr und dem Becheraufsätze, in dem das Wasser bis zur Marke steht, durch den Zweiweghahn her, dann wird das in der Messröhre befindliche Gas durch den Ueberdruck der Wassersäule von der Höhe  $h$  derart zusammengedrückt, dass es ein Volumen von genau 100 ccm einnimmt. Das entsprechende Wasserquantum tritt in die Messröhre ein und sammelt sich unterhalb des Nullpunktes der Theilung, so dass sich in der Messröhre über dem Nullpunkt genau 100 ccm eines Gases befinden, welches unter demjenigen Drucke steht, unter welchem beim vorliegenden Apparate alle Messungen vorgenommen werden, nämlich unter dem Drucke der atmosphärischen Luft plus dem Drucke der Wassersäule von der Höhe  $h$ .  $h$  muss demnach so gewählt werden, dass der Ueberdruck der Wassersäule das Volumen des Gases von 100.7—101.0 ccm auf 100 ccm reducirt, und wird beim Anfertigen einer jeden Bürette in folgender Weise empirisch bestimmt: Man lässt das Wasser aus der Messröhre auslaufen, sodass dieselbe mit Luft unter dem atmosphärischen Druck gefüllt ist, und schliesst den unteren Hahn, während der Zweiweghahn die Verbindung zwischen der Messröhre und dem Becheraufsätze herstellt. Dann füllt man solange Wasser in den Becheraufsatz, bis das Niveau des unten zusammenlaufenden Wassers mit dem Nullpunkte der Theilung zusammenfällt. Nun wird eine Marke gemacht für das Niveau des im Becheraufsätze befindlichen Wassers, und bei allen späteren Messungen muss das Wasser im Becheraufsätze bis zu dieser Marke stehen.

Handhabung der Bürette. Man lässt das zu untersuchende Gasgemenge in die mit Wasser gefüllte Messröhre einströmen und dann durch dieselbe durchströmen, wie dies für die oben beschriebene Gasbürette angegeben ist, und schliesst zuerst den oberen, dann den unteren Glashahn. Während des Einströmens des Gases hat man bereits in den Becheraufsatz diejenige Absorptionsflüssigkeit eingefüllt, welche zunächst zur Anwendung kommen soll. Nun wird der Zweiweghahn so gedreht, dass die Absorptionsflüssigkeit langsam in die Messröhre eintreten kann. Dieselbe fiesst zunächst in Folge ihres Ueberdruckes und dann in Folge des durch die Absorption selbst

erzeugten Vacuums ein. Dann schüttelt man um, bis die Absorption vollendet ist, wäscht mit etwas Wasser nach, und liest ab. Um einen zweiten Bestandtheil des Gasgemenges zur Absorption zu bringen, füllt man das zweite Absorptionsmittel in den Becheraufsatz und öffnet erst den unteren, dann den oberen Glashahn, sodass das erste Absorptionsmittel unten abfließt, während das zweite oben eintritt. Dann wird wieder umgeschüttelt, u. s. w. Man kann auch das erste Absorptionsmittel absaugen, bevor man das zweite eintreten lässt, wenn man die volle Gewissheit hat, dass die beiden Glashähne absolut luftdicht schliessen.

Diese Modification der Bunte'schen Bürette ermöglicht ein sehr rasches und bequemes Arbeiten bei verhältnissmässig grosser Genauigkeit.

In den beiden hier beschriebenen Gasbüretten wurden zahlreiche Analysen ausgeführt. Da aber die Analysen schwerlöslicher Gase gewöhnlich in Gasbüretten ausgeführt werden, so haben nur die mit leichtlöslichen Gasen erzielten Resultate ein besonderes Interesse. Deswegen sollen hier einige Analysen einer künstlichen Gasmischung aus Luft und Salzsäure mitgetheilt werden. Als Absorptionsmittel diente Wasser.

Gefunden:

1. Analyse	25.8 pCt. HCl	4. Analyse	25.6 pCt. HCl
2. »	25.6 » »	5. »	25.6 » »
3. »	25.7 » »	6. »	25.5 » »

Das Gasgemenge strömte 20—30 Secunden durch die Messröhre durch, nachdem alles Wasser aus derselben verdrängt war.

Mit schwefliger Säure und Ammoniak wurden ähnliche Resultate erzielt.

Zum Aufbewahren leichtlöslicher Gase wurde auf Anregung von Hr. stud. H. Kolb ein gläsernes Laboratoriums-Gasometer verwendet, welches mit Wasser gefüllt ist, auf dem eine 4 cm starke Schicht Paraffinöl schwimmt; dasselbe wird durch längeres Schütteln mit dem betreffenden Gase gesättigt und ein für allemal in das Gasometer eingefüllt. Es steigt und fällt mit dem darunter eingefüllten oder ablaufenden Wasser, sodass immer dieselbe Fläche mit dem Gase in Berührung steht. Wie die oben mitgetheilte Analyse eines Gasgemenges, welches einem solchen Gasometer entnommen war, zeigt, lässt sich ein solches Gasgemisch darin einige Zeit hindurch ziemlich constant erhalten.

Die beiden hier beschriebenen Gasbüretten werden bei der Firma C. Desaga in Heidelberg nach meinen Angaben angefertigt. Die zweite derselben kann auch aus einer gewöhnlichen Bunte'schen Bürette durch eine einfache Verkürzung derselben am unteren Ende, welche jeder Glasbläser ausführen kann, erhalten werden.

Ueber die Modification von Orsat's Apparat mit automatischer Abmessung leicht- und schwerlöslicher Gase werde ich demnächst berichten.

Hrn. Dr. M. Weiler sage ich für seine Unterstützung meinen besten Dank.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt in dem unter der Leitung von Hr. Prof. Jannasch stehenden gasanalytischen Laboratorium des chem. Institutes.

Heidelberg, im Juli 1895.

### 483. W. v. Miller und Hans Hofer: Synthese von Monocarbonsäuren der Fettreihe auf elektrochemischem Wege.

[Mittheilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der kgl. techn. Hochschule München.]

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. F. v. Dechend.)

Die Synthesen auf organischem Gebiete, welche wir der Elektrolyse verdanken, sind nicht allzu zahlreich. Das erste und zugleich typische Beispiel solcher Synthesen bildet die von Kolbe<sup>1)</sup> ausgeführte Elektrolyse fettsaurer Salze, so z. B. des essigsäuren Kaliums, wodurch er zum Aethan gelangte. Wurtz<sup>2)</sup> ging einen Schritt weiter, indem er die Mischungen zweier fettsäuren Salze der Elektrolyse unterwarf und dadurch eine Vereinigung der nun entstehenden verschiedenen elektrolytischen Reste zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen erzielte.

Die von Kolbe, Bourgoin und Anderen<sup>3)</sup> unternommenen Elektrolysen von Oxysäuren hatten nach der Seite der Synthese hin keinen Erfolg aufzuweisen, und bei einer von uns durchgeführten nochmaligen Prüfung<sup>4)</sup> mussten wir uns überzeugen, dass die nach Abspaltung der Kohlensäure verbleibenden elektrolytischen Reste nicht mit einander zusammentreten, sondern der Oxydation zu Aldehyden, Ketonen und weiteren Abbauprodukten anheimfallen. Dagegen gelang es Kolbe, bei der Elektrolyse von Cyanessigsäure<sup>5)</sup> das Aethylen-dicyanid, das Nitril der Bernsteinsäure, zu erhalten. In gewisser Hinsicht bildet dieser Versuch ein Analogon zu der sehr viel später von

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 69, 279.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1855, 575.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 113, 244; Jahresbericht 1867, 280; Centralblatt 1868, 961; Ann. d. Chem. 131, 79.

<sup>4)</sup> W. v. Miller u. H. Hofer, diese Berichte 27, 461.

<sup>5)</sup> Moore, diese Berichte 4, 520.