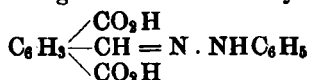


Dieser Unterschied, der nur der neu in Orthostellung hinzugekommenen Carboxylgruppe zugeschrieben werden kann, findet sich in gleicher Weise beim Phenylhydrazinderivat der Benzaldehyddicarbonbonsäure, welchem Graebe und Bossel allerdings nur auf Grund einer Stickstoffbestimmung die Formel des Hydrazons



zuschreiben, während bei der Opian- und Phtalaldehyd-Säure bekanntlich Ringschliessung unter Austritt eines zweiten Wassermoleküls stattfindet.

Die leichte Bildung, Abscheidung und Spaltung des Benzaldehyddicarbonbonsäure- $\alpha$ -naphtylamids macht es zu einem geeigneten Mittel für die Reindarstellung der Benzaldehyddicarbonbonsäure. Direct aus der Schmelze der Phenyglyoxyldicarbonbonsäure (Graebe und Bossel, l. c.) vermochte ich, wegen ihres geringen Gehalts an Benzaldehyddicarbonbonsäure, letztere zwar noch nicht als Naphtylamid abzuscheiden, wohl aber aus den bei der weiteren Aufarbeitung abfallenden, an Benzaldehyddicarbonbonsäure reicheren Mutterlaugen. Das Naphtylamid schmilzt bei 202—207°, und lässt sich, falls nicht rein, leicht aus Alkohol umkrystallisiren. Man zersetzt dann mit Ammoniak, filtrirt vom  $\alpha$ -Naphtylamin, bezw. äthert aus, und schüttelt nach dem Ansäuern von Neuem mit Aether die Benzaldehyddicarbonbonsäure aus. Für diese Säure fand ich den Schmelzpunkt etwas niedriger als Graebe und Bossel angeben, nämlich bei 162—165° statt 175—178°. Die ausgeätherte Säure wurde durch die Analyse ihres Silbersalzes identificirt, welches in krystallinischen Flocken ausfiel:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_5\text{Ag}_3$

Procente: Ag 52.94.

Gef. » » 52.94.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. G. Cybulski, sage ich für seine Unterstützung bei dieser Arbeit meinen besten Dank.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

## 126. O. Bleier: Ueber gasanalytische Apparate.

[4. Abhandlung. <sup>1)</sup>

(Eingegangen am 23. März.)

### I. Ein Universalapparat für die technische Gasanalyse.

Ein gasanalytischer Universalapparat muss nicht alle für die Gasanalyse in Betracht kommenden Gaspipetten, Verbrennungsvorrichtungen etc. in einem einzigen Apparat vereinigen; es genügt, dass die am häufigsten in Verwendung kommenden Gaspipetten mit der Messröhre

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 28, 2423; 29, 260, 1761.

ständig verbunden sind, während ausserdem die Möglichkeit geboten ist, noch beliebige andere Gaspipetten und Verbrennungscapillaren leicht und ohne einen Fehler zu verursachen, mit der Messröhre zu verbinden. Diese Bedingung wird durch den in Fig. 1 dargestellten Apparat erfüllt, bei welchem jede Gaspipette durch eine besondere Capillare mit der Messröhre direct verbunden ist, sodass ein einziger Glashahn genügt, um alle möglichen Communicationen herzustellen.

**Beschreibung.** Die mit einem Wassermantel umgebene Messröhre *A* endigt unten in den Dreiweghahn  $h_1$ , der mit dem cylindrischen Niveaugefässe *B* verbunden ist, oben in den Hahn  $h_2$ , der die Verbindung von *A* mit der Capillare *a* und mit den Gaspipetten *I*, *II* und *III* herstellt. Die Messröhre fasst zwischen den Glashähnen genau 100 ccm und ist mit Ausnahme des obersten Theiles (30—40 ccm) in  $\frac{1}{2}$  ccm getheilt.

An den horizontalen Zweig des Dreiweghahnes  $h_1$ , ist durch ein Schlauchstückchen eine capillare Wasserauslaufspitze *b* angesetzt, durch welche der Inhalt der Messröhre in 2—3 Minuten auslaufen kann.<sup>1)</sup>

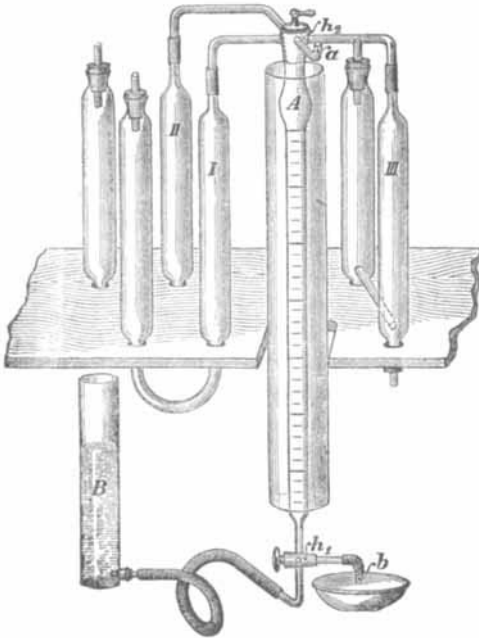


Fig. 1.

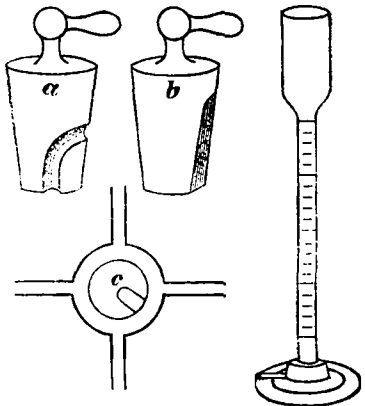


Fig. 2.

Fig. 3.

Der Hahnkücken des Glashahnes  $h_2$  besitzt entweder eine einfache Bohrung (Fig. 2a) während im Hahnmantel eine Anzahl von Capillaren

<sup>1)</sup> Ueber die automatische Gasabmessung vergl. auch diese Berichte 28, 2424 und 29, 260.

kreisförmig in einer Ebene angesetzt sind, (Fig. 2 c) oder einen seitlichen Kanal wie ein Tropfglaspropfen (Fig. 2 b); in letzterem Falle müssen die Capillaren nicht in einer Ebene angeordnet sein, was dann von Vortheil ist, wenn die Zahl der angesetzten Capillaren grösser ist, als 4.

Die an das Hahngehäuse angesetzten Capillaren sind rechtwinklig nach abwärts gebogen und durch Schlauchstückchen mit den Gaspipetten *I*, *II* und *III* verbunden, welche die bei Orsat's Apparat gebräuchliche Form haben.

Der ganze Apparat befindet sich in einem Holzkasten mit Schiebdeckeln, der auf der Zeichnung nicht ersichtlich gemacht ist.

**Handhabung.** Nachdem man sich überzeugt hat, dass die Flüssigkeit der verschiedenen Gaspipetten bis dicht an den Glashahn  $h_2$  heranreicht, füllt man durch Heben des Niveaufässes die Messröhre und die Capillare *a* mit Wasser und lässt das zu untersuchende Gas bei *a* eintreten, während das Sperrwasser durch die Auslaufspitze *b* in eine Schale ausfliesst, aus der es wieder in das Niveaufäss gegossen wird. Indem man nun den Hahn  $h_2$  um je  $90^\circ$  immer in demselben Sinne dreht, wird die Communication der Messröhre mit den einzelnen Pipetten, in welche das Gas aus der Messröhre übergeführt wird, hergestellt. Soll die Analyse nun noch weiter fortgesetzt werden, so füllt man, während das Gasgemenge sich noch in *III* befindet, die Capillare *A* mit Wasser und verbindet dieselbe mit der nun zur Verwendung gelangenden Gaspipette. Die Analyse wird nun genau so fortgesetzt, als ob die Messröhre *A* eine Hempel'sche Bürette wäre.

Die Gasabmessung erfolgt im Allgemeinen in der Messröhre *A*. Der nicht graduirte Theil derselben kommt gewöhnlich nicht zur Verwendung, weil die Restgase fast immer mehr als 30—40 ccm betragen. Wenn dies ausnahmsweise nicht der Fall ist, so muss die Abmessung im Niveaufässe erfolgen, welches deshalb zweckmässig die in Fig. 3 abgebildete Form erhält, derart, dass die unteren 50 ccm in  $\frac{1}{3}$  ccm getheilt sind, während der obere Theil erweitert ist.

Selbstverständlich sind die am Apparat vorhandenen Gaspipetten nicht an eine bestimmte Zahl gebunden. Der Hahn  $h_2$  kann selbst 6—8 Communicationen herstellen, wobei jede zweite Gaspipette mit einem besonderen Hahn zu versehen ist. Auch können bei der letzten der nebeneinander geschalteten Gaspipetten noch eine Anzahl hintereinander geschaltet werden, wie dies bei Orsat's Apparat der Fall ist. —

## II. Explosionscapillaren.

Die in der Gasanalyse gebräuchlichen Apparate<sup>1)</sup> zur Einwirkung des elektrischen Funkens oder elektrisch glühender Drähte auf Gasmenge können mit Vortheil ersetzt werden durch die in Fig. 4 abgebildeten Explosionscapillaren, welche je nach Bedürfniss mit rechtwinklig gebogenen Capillarstückchen verbunden werden können, wie dies aus Fig. 4, *b* ersichtlich ist.

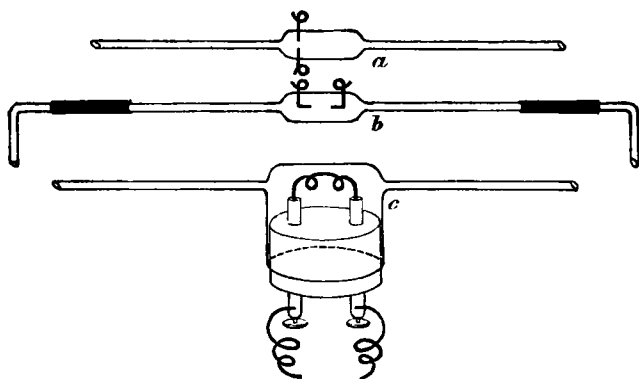


Fig. 4.

Dieselben sind Capillaren, welche in ihrer Mitte zu einem Hohlraum erweitert sind, in den entweder Platinelektroden eingeschmolzen sind (Fig 4, *a* u. *b*) oder eine Platin- oder Palladium-Spirale mittels eines doppelt durchbohrten Stopfens eingeführt werden kann (Fig. 4 *c*). In den Hohlraum der Capillare *c* können mittels des doppelt durchbohrten Stopfens auch beliebige Elektroden eingeführt werden, z. B. Magnesiumelektroden zur Argondarstellung.

Die Verwendung dieser Explosionscapillaren geschieht in folgender Weise: Zunächst werden dieselben mit einer Gaspipette verbunden und mit Wasser gefüllt. Dann wird das freie Ende mit dem Gefässe verbunden, welches das zu untersuchende Gas enthält, z. B. mit einer Gasbürette, und der Strom geschlossen, der also zunächst durch das Wasser geht. Dann erst lässt man das Gas eintreten.

Auf diese Weise kann man mittels der Explosionscapillaren *a* und *b* beliebige Mengen eines Knallgases vollständig und gefahrlos explodiren, indem man dasselbe nur einmal aus der Pipette in die Bürette überführt. Die Explosion vollzieht sich nur innerhalb des Hohlraumes und pflanzt sich durch die feuchte Capillare nicht fort.

<sup>1)</sup> W. Hempel's Explosionspipette, W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 1890, S. 101, Cl. Winkler's Apparat zur Methanbestimmung, Cl. Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse 1892, S. 154 und Cl. Winkler's Apparat zur Untersuchung methanhaltiger Grubenwetter, Cl. Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse, 1892, S. 159.

Ist das Knallgas mit anderen Gasen gemengt, so ist die Explosion beim ersten Ueberführen keine vollständige, auch dann nicht, wenn das Gasgemenge sich über der Explosionsgrenze befindet. Die Ursache ist die abkühlende Wirkung der nahen Glaswände. Dagegen kann durch mehrmaliges Ueberführen auch dann noch eine vollständige Verbrennung erzielt werden, wenn das Gasgemenge sich unter der Explosionsgrenze befindet.

Die Capillare *c* dient besonders zur Verbrennung von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen. Genauere Resultate als mittels der Gasbüretten kann man erzielen, wenn man den von mir beschriebenen Apparat zur Gastitrung<sup>1)</sup> durch die Explosionscapillare *c* mit einer Gaspipette oder mit einem gleichartigen Apparat verbindet. Das Gasgemenge wird in dem ersten Apparat abgemessen, und nach der Verbrennung die Gesamtcontraction gasvolumetrisch, die erzeugte Kohlensäure titrimetrisch bestimmt.

### III. Stickstoffverbrennung.

(Vorläufige Mittheilung.)

Seit der Entdeckung des Argons erscheint es nothwendig, auch eine directe Stickstoffbestimmung in den Gang der Gasanalyse aufzunehmen. Hierzu eignet sich besonders die sogenannte Sauerstoffmethode, die man in der Weise ausführen kann, dass man durch die Explosionscapillare *b* eine Gasbürette mit einer Gaspipette verbindet, welche beide mit verdünntem Alkali gefüllt sind, und den im richtigen Verhältniss mit Sauerstoff gemischten Stickstoff längere Zeit durch die Capillare hin und her leitet. Bei den bisherigen Versuchen, die ich in dieser Weise anstellte, blieb die Geschwindigkeit der Stickstoffabsorption hinter der von Rayleigh und Ramsay in ihren Apparaten bei gleicher Funkenlänge erreichten bedeutend zurück. Dagegen lässt sich eine raschere Absorption erzielen durch Einschaltung mehrerer Explosionscapillaren in den Gasstrom, in denen der Inductionsfunken zu gleicher Zeit durchschlägt.

Zur praktischen Anwendung dieser Methode ist eine Vorrichtung nothwendig, um das Hin- und Herleiten des Gasgemenges automatisch zu besorgen, da das Heben und Senken des Niveaugefässes zu ermüdend ist. Andernfalls könnte man mit Hülfe einer Sprengel'schen Luftpumpe das Gas in ähnlicher Weise kreisen lassen, wie dies Ramsay bei seiner sogenannten Magnesiummethode zur Argondarstellung anwendet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 263.