

sehr angenähert constanten Minderbefund von 0.3 pCt. Man vermeidet den Fehler, wenn man beim Abziehen des Gummistopfens den Quetschhahn öffnet, sodass der Inhalt des Glasrohrs mit in den Kolben gelangt. Wird, wie es im allgemeinen bequemer ist, der Kolben sammt Verschluss gewogen, so darf dementsprechend beim Tairiren der Verschluss nicht mit Wasser gefüllt sein. Vor der Wägung wird der Flüssigkeitsinhalt des Schlauches über dem Quetschhahn durch Zusammendrücken mit einem Tuch entfernt. Bei dieser Art der Ausführung erhält man recht gut übereinstimmende Zahlen.

Es waren, wie l. c. angegeben ist, bei der Sauerstoffbestimmung in der Luft unmittelbar gefunden worden 20.57, 20.67, 20.55, 20.62 pCt. Sauerstoff, und diese Zahlen lieferten bei der angeführten Umrechnung auf trockne Luft Werthe zwischen 20.90 und 21.00 pCt. Diese Umrechnung auf trockne Luft war ohne Weiteres von dem schon früher ausgearbeiteten Verfahren der Druckmessung her übernommen worden. Nun zeigt aber eine eingehendere Uebersetzung, dass bei dem in der ersten Abhandlung beschriebenen Verfahren der Volummessung eine Umrechnung auf trockne Luft garnicht erforderlich ist, vielmehr in diesem Falle bereits die unmittelbar für feuchte Gase erhaltenen Werthe auch ebenso dem Verhältniss von trockenem Sauerstoff zu trockner Luft entsprechen müssen. Auf diese Art ist durch einen Irrthum in der Berechnung, der grade ca. 0.3 pCt. ausmacht, der constante Fehler der Ausführung compensirt worden und deshalb damals der Beobachtung entgangen. Wird die Einstellung der oben angegebenen Beschreibung entsprechend ausgeführt, so erhält man natürlich auch bei der Luftanalyse unmittelbar die richtigen Werthe; es wurden so gefunden: 20.88 pCt., 20.92 pCt., 20.87 pCt., 20.95 pCt., 20.89 pCt. Sauerstoff in der Luft.

264. A. Wohl: Gasvolumetrische Bestimmungen in Gaskolben.

[Mittheilung aus dem I. Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 17. April 1903.)

Die kürzlich von A. Wohl und O. Poppenberg¹⁾ für die Stickstoffbestimmung in Nitraten beschriebene Methode lässt sich auf viele andere gasvolumetrische Bestimmungen übertragen, indem man sich an Stelle der auf Volummessung beruhenden Apparate (Azotometer, Calcimeter etc.) der Gaskolben bedient und die Bestimmung der Gasmenge am Manometer ausführt. Im Folgenden werden für zwei der gebräuchlichsten Methoden als zweckmässig erprobte Ausführungsformen näher beschrieben. Die Bestimmungen sind in dieser Form rasch und mit sehr einfachen Mitteln ausführbar und für technische Anforderungen ausreichend genau.

¹⁾ Diese Berichte 36, 676 [1903].

1. Ammoniakbestimmung mittels Bromnatronlauge.

Dietrich¹⁾ hatte gefunden, dass bei der Ammoniakbestimmung nach Knop pro Cubikcentimeter entwickelten Stickstoffs je 0.025 ccm in Lösung bleiben und danach seine bekannte Correcturtabelle entworfen. Lunge²⁾ hat dann darauf aufmerksam gemacht, dass der Fehler der Bestimmung nicht, wie man früher annahm, auf Absorption von Stickstoff in der Lösung, sondern auf Unvollständigkeit der Reaction beruhe (Reactionsgrenze $97\frac{1}{2}$ pCt.), und dass es für die erforderliche Correctur am einfachsten sei, das spec. Gewicht des Stickstoffs entsprechend (nämlich um $2\frac{1}{2}$ pCt.) höher in Rechnung zu stellen.

Da beim Arbeiten im Gaskolben die Reactionswärme schneller abgeführt wird und es auch nicht erforderlich ist, die Reactionsflüssigkeit längere Zeit bis zum Temperatúrausgleich stehen zu lassen, so verläuft die Umsetzung hier noch etwas weniger vollständig, wie bei der Ausführung im Azotometer. Dadurch wird aber an der Zuverlässigkeit der Bestimmung nichts geändert; denn, wie es das Massenwirkungsgesetz fordert und der Versuch bestätigt, geht auch unter diesen Bedingungen die Umsetzung für sehr verschiedene Stickstoffmengen procentual bis zu derselben Grenze, und es wird dementsprechend auch hier mit ausreichender Annäherung ein constanter Antheil des berechneten Stickstoffs (im Mittel 95.2 pCt.) entwickelt. Die Correctur erfolgt am bequemsten durch entsprechende Erhöhung der Einwaage.

Zur Ausführung des Verfahrens dient zweckmässig ein Gaskolben von 200 ccm Inhalt³⁾ mit Gummistopfen und Glashahn. Die Einwaage wird so gewählt, dass jedem Centimeter der gefundenen Druckdifferenz 1 pCt. Stickstoff entspricht. Dafür berechnet sich für 20^o das Normalgewicht 0.3224 g⁴⁾; man wird also zweckmässig 16.12 g

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 5, 40.

²⁾ Chem. Ind. 1885, 165.

³⁾ Bezügl. Anbringung der Marke vergl. diese Berichte 35, 3504 [1902], Anm. 2.

⁴⁾ Das Molekularvolumen eines Gases (für O = 16) bei 0^o und 760 mm beträgt im Mittel 22.42 L, für 20^o und 1000 mm Druck also $22.42 \cdot \frac{760 \cdot 1.0734}{996.5 \cdot 1.00282} = 18.3$ L (= 18.3 kg Wasser von 20^o). Für einen Kolben von 183 g Wasserinhalt giebt also jeder Centimeter des gemessenen Drucks 1 pCt. an, wenn die Einwaage dem Mol.-Gew. des bez. Gases entspricht, hier also 0.2808 g beträgt. Für einen Kolben von 200 ccm Inhalt wird das Normalgewicht entsprechend $0.2808 \cdot \frac{200}{183} = 0.3069$ betragen und bei einer Reactions-

grenze von 95.2 pCt. erhöht auf $0.3069 \cdot \frac{100}{95.2} = 0.3224$ g.

der zu untersuchenden Probe zu 500 ccm lösen und 10 ccm der Lösung zur Bestimmung verwenden.

Nachdem dieselben in den Gaskolben hineingegeben sind, wird der Stopfen bis zur Marke eingedrückt, der Kolben in aufrechter Stellung in Wasser von Lufttemperatur eingetaucht¹⁾ und so an der Wasserstrahlpumpe evacuirt, und zwar immer bis zum gleichen Manometerstand, z. B. 700 mm²⁾. Nachdem der Hahnansatz mit Wasser gefüllt ist, werden aus einem unten verschlossenen Trichter 50 ccm Bromlauge³⁾ eingesaugt, einige Mal durchgeschüttelt und die noch etwas warme Flüssigkeit sofort wieder abgesaugt. Man taucht dann den Gaskolben wieder etwa $\frac{1}{2}$ Minute in Wasser von Lufttemperatur, ersetzt aus der Spritzflasche den Inhalt des Hahnansatzes durch reines Wasser, saugt einige Cubikcentimeter Wasser von Lufttemperatur ein, schwenkt um und führt, wie früher beschrieben, die Druckmessung aus. Die ganze Bestimmung erfordert 10—15 Minuten.

Beim ersten Evacuiren befanden sich im Gaskolben 10 ccm Flüssigkeit ($\frac{1}{20}$ des Volumens); es muss also zu der ersten Manometerablesung (700 mm) noch $\frac{1}{20}$ des Werthes hinzugefügt werden, um welchen der Druck der trocken gedachten Luft (B—f) höher ist als 700 mm; die Summe sei p_1 . Zu der zweiten Manometerablesung p_2 ist der constante Werth h für die Flüssigkeitssäule im Hahnansatz (4.5 mm für 6 cm Flüssigkeitssäule) zu addiren; $p_1 - (p_2 + h)$ giebt dann für 20° Lufttemperatur direct Procente Stickstoff an. Weicht die Lufttemperatur von 20° ab, so ist für jeden Grad darunter $\frac{1}{300}$ des gefundenen Procentgehaltes hinzuzufügen, für jeden Grad darüber $\frac{1}{300}$ abzuziehen.

Z. B.: Einwaage 0.3224 g, B—f = 750 mm, t = 19°.

$$p_1 = 700 + \frac{1}{20} \cdot 50 = 70.25 \text{ cm.}$$

$$p_2 = 487.5 + 4.5 = 49.20 \text{ »}$$

21.05

$$\text{Correctur für } -1^\circ = + \frac{21.05}{300} = +7$$

Gef. 21.12 pCt. Ber. 21.21.

Die Temperatureinstellung im einfachen Gaskolben durch Eintauchen in Wasser von Lufttemperatur führt zu durchaus zuverlässigen

¹⁾ Damit die Tension des Wasserdampfes dieselbe ist, wie nachher bei der Druckmessung.

²⁾ Wenn man sich eines U-Rohr-Manometers bedient, empfiehlt es sich, auf einer Seite desselben den Punkt, der 700 mm Minderdruck entspricht, ein für allemal zu markiren. Bei dem Manometer mit Nullpunkteinstellung und Visierloupe (diese Berichte 36, 675 [1903]) wird Letztere auf 700 eingestellt; dann wird bis einige Millimeter darunter evacuirt, die Nullpunkteinstellung vorgenommen und bei capillarer Hahnstellung gesaugt, bis die Quecksilberkuppe die Visierlinie erreicht.

³⁾ 250 ccm Natronlauge vom spec. Gewicht 1.33, 1 L Wasser, 25 ccm Brom.

Werthen, wenn der Arbeitsplatz, an dem die Druckmessung vorgenommen wird, dem Zuge oder der Strahlung irgendwelcher nahen Wärmequellen nicht ausgesetzt ist; die mitgetheilten Analysen sind fast alle so ausgeführt. Andernfalls muss man sich der früher beschriebenen Mantelkolben²⁾ bedienen. Da Reactionen oder Flüssigkeitsmischung im Gaskolben von Wärmetönungen begleitet sind, so muss auch im Mantelkolben vor jeder Druckmessung die Anfangstemperatur wieder eingestellt werden; dies geschieht in wenigen Secunden, indem ein Theil des Mantelinhalts durch Wasser aus der Wasserleitung ersetzt bezw. der Kolben einen Augenblick in die Gasflamme gehalten und nachher umgeschüttelt wird.

Beleganalysen.

Einwaage	p_1	$p_2 + h$	t	pCt. N auf das Normalgewicht Gef.	pCt. N Ber.
$\frac{1}{20}$ Norm.-Gew. 0.0161 g	702.5	692.8	18°	0.98	1.06
	702.5	682.2	18°	2.03	
$\frac{1}{10}$ Norm.-Gew. 0.0322 g	702.5	680.5	18°	2.25	2.12
	702.7	681.8	18°	2.13	
	702.2	680.2	14°	2.18	
$\frac{3}{10}$ Norm.-Gew. 0.0967 g	702.7	640.2	17 $\frac{1}{2}$ °	6.30	6.36
$\frac{1}{2}$ Norm.-Gew. 0.1612 g	702.7	597.2	17 $\frac{1}{2}$ °	10.64	10.60
	702.5	596.7	18°	10.65	
	702.2	597.7	14°	10.66	
	702.7	491.5	18°	21.26	
Norm.-Gew. 0.3224 g	702.5	494.0	17 $\frac{1}{2}$ °	21.06	21.21
	702.2	494.2	15°	21.15	
	702.2	495.4	14°	21.09	
1 $\frac{1}{2}$ Norm.-Gew. 0.4836 g	701.8	385.4	18°	31.85	31.81
0.5488 g	702.5	347.2	17 $\frac{1}{2}$ °	35.82	35.85

2. Kohlensäurebestimmung in festen Carbonaten.

Für die Bestimmung der Kohlensäure in festen Carbonaten ist als handliche, wenn auch nicht besonders genaue Methode in der Praxis vielfach die Zersetzung durch Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in dem bekannten Scheibler'schen Apparate (Calcimeter) in Uebung. Dabei wird die entwickelte Kohlensäure in einen Kautschukbeutel übergeführt, dessen Ausdehnung ein gleiches Volumen Luft verdrängt, das über Wasser zu messen ist. Für die Correctur der er-

¹⁾ Diese Berichte 35, 3502, Fig. 4 [1902].

haltenen Werthe kommt nicht nur die Unvollständigkeit der Reaction, sondern auch die beträchtliche Löslichkeit der Kohlensäure in der Entwickelungsflüssigkeit in Betracht, und da die gelöste Menge bei der üblichen Art der Ausführung des Verfahrens weder genau constant, noch dem entwickelten Gasvolumen proportional ist, so muss der richtige Werth in jedem Falle aus der von Scheibler entworfenen, empirischen Tabelle entnommen werden.

Bei dem hier beschriebenen Verfahren wird die Kohlensäure eines festen Carbonats in einem Gaskolben unter Minderdruck durch Einsaugen eines bestimmten Volumens überschüssiger verdünnter Salzsäure¹⁾ entwickelt und die Menge des Gases aus der Druckvermehrung bei constantem Volumen bestimmt. Unter diesen Umständen ist nach dem Dalton'schen Gesetz die in der Entwickelungsflüssigkeit gelöst bleibende Kohlensäuremenge angenähert dem Partialdruck der Kohlensäure, d. h. also dem Procentgehalt des Carbonates proportional. Dementsprechend ist hier die Correctur ohne besondere Tabelle einfach durch passende Bemessung der Einwaage möglich.

Wird die Bestimmung im 200 ccm-Kolben und unter Verwendung von 5 ccm Salzsäure ausgeführt, so beträgt die durch Druckvermehrung nachweisbare Gasmenge im Mittel 97 pCt. der Theorie, und diese Zahl ist also wie die Reactionsgrenze für die azotometrische Stickstoffbestimmung unter 1 bei Berechnung der Einwaage in Rechnung zu ziehen. Die Einwaage beträgt dementsprechend, wenn jeder Centimeter der gefundenen Druckdifferenz 1 pCt. Kohlensäure anzeigen soll, 0.4965 g²⁾. Da das geringe Volumen der eingewogenen Substanz nicht berücksichtigt zu werden braucht, so fällt die diesbezügliche Correctur von p_1 hier fort, und es ist die Kenntniss des Barometerstandes für diese Bestimmung überhaupt nicht erforderlich.

In den mit Substanz beschickten und bis 700 mm evacuirten Kolben werden nach Füllung des Hahnansatzes mit Wasser 5 ccm Salzsäure von 1.1 spec. Gewicht eingesaugt; die Beendigung der Reaction ist am Aufhören der Gasentwickelung erkennbar. Der Kolben wird dann $\frac{1}{2}$ Minute in Wasser von Lufttemperatur bewegt und sofort die Druckmessung über der Entwickelungsflüssigkeit selbst vorgenommen (p_2).

¹⁾ Für Kohlensäurebestimmung im Bleiweiss z. B. wäre die Salzsäure unter Berücksichtigung der abweichenden Tension durch verdünnte Salpetersäure zu ersetzen.

²⁾ 100 ccm Kohlensäure wiegen bei 0° und 760 mm 0.1966 g, bei 20° und 1000 mm Druck 0.2408 g. Das theoretische Normalgewicht für den 200 ccm-Kolben beträgt danach 0.4816 g und erhöht sich für die Reactionsgrenze 97 pCt. auf $0.4816 \cdot \frac{100}{97.0} = 0.4965$ g.

Die Concentration der Salzsäure ist so gewählt, dass die Tensionsdifferenz gegenüber Wasser und der gesammte Werth für 6 cm Flüssigkeitssäule sich gerade gegen einander fortheben¹⁾, sodass also 700—p₂ für 20° Lufttemperatur direct Procente Kohlensäure anzeigt; Temperaturcorrection erfolgt wie oben unter 1 angegeben wurde.

Z. B.: Einwaage 0.4965 g. t = 17°.

$$\begin{aligned} 700-p &= 43.56 \text{ cm} \\ -3^{\circ} &= + \frac{1}{100} = \frac{44}{100} \text{ »} \\ &= 44.00 \text{ pCt.} \end{aligned}$$

Beleganalysen.

Einwaage (reiner Kalkspath)	p ₂	t	pCt. CO ₂ auf das Normal- gewicht gef.	pCt. CO ₂ 0.97 auf das Normalgewicht gef.	pCt. CO ₂ auf das Normal- gewicht ber.
1/30 d. theor. Norm.-Gew. 0.0241 g	679.7	17°	2.05	2.11	2.20
	679.3		2.07	2.13	
	678.7		2.15	2.21	
1/10 d. theor. Norm.-Gew. 0.0482 g	658.1	17°	4.23	4.36	4.39
1/5 d. theor. Norm.-Gew. 0.0964 g	615.0	17°	8.58	8.84	8.79
1/2 d. theor. Norm.-Gew. 0.2408 g	489.5	17°	21.26	21.90	21.98
	489.3		21.29	21.93	
	275.2		42.90	44.19	
theor. Norm.-Gew. 0.4816 g	276.0	17°	42.82	44.10	43.95
	275.3		42.89	44.17	
	278.7		42.55	43.83	

In einer folgenden Abhandlung wird über Metallbestimmungen aus der Menge des entwickelten Wasserstoffs berichtet werden.

¹⁾ Für die übliche Länge des Hahnansatzes von 6 cm ist h = 4.5 mm; da nun die Druckdifferenz gegenüber Wasser bei Salzsäure von 1.1 spec. Gewicht ebenfalls ziemlich genau 4.5 mm Quecksilber beträgt, so ist h' = 0 für Salzsäure von 1.08 ist die entsprechende Differenz 3.5 mm, h' also 4.5—3.5 = 1 mm; in beiden Fällen ist berücksichtigt, dass die Säure durch das Wasser im Hahnansatz und im Gaskolben etwas verdünnt wird.