

bisher nicht konstatieren, allerdings gestaltet sich diese Untersuchung wegen der gelben Farbe der Substanz selbst sehr schwierig.

Die Untersuchung wird übrigens fortgesetzt; eine Reihe anderer sehr merkwürdiger Beobachtungen, sowie die theoretischen Schlußfolgerungen sollen später mitgeteilt werden.

Wien. I. Chem. Univ.-Labor.

608. J. Mai: Gasometrische Arbeiten nach dem V. Meyerschen Dampfdichte-Prinzip.

(Eingegangen am 12. Oktober 1908.)

Die in einer früheren Abhandlung¹⁾ angeführten, zum großen Teil günstigen Resultate ermunterten zu weiterem Arbeiten auf diesem Gebiete und erweckten die Hoffnung, daß die Methode auch praktischer Verwertung fähig werden und zum mindesten wegen der prompten Ausführbarkeit für die Technik Bedeutung erlangen könnte. Von diesem letzteren Gesichtspunkte aus mußten die äußeren Handhabungen unbedingt noch vereinfacht und die Fehlerquellen auf ein Minimum reduziert werden.

Die Erhitzung.

Zur Gewinnung konstanter Temperaturen wurde auch ferner der Dampf unzersetzt siedender Flüssigkeiten verwendet, nämlich Wasser, Toluol, Amylacetat und Anilin. Statt des Amylacetats, welches sich bei längerem Kochen doch etwas verändert, griff man später zum Xylol, dessen Handelsprodukt zuerst fraktioniert wurde. Selbstredend ist das reine *m*-Xylol vorzuziehen. Um das lästige Stoßen, namentlich bei Wasser, zu verhüten, wurde dünner Platin- oder Eisendraht hineingegeben. Außerdem wurde bei den Versuchen von E. Uetrecht ein Thermoregulator in den Dampf gebracht und ein Gasdruckregulator eingeschaltet.

Die in der nächsten Abhandlung angegebenen Resultate sind recht befriedigend. Trotzdem habe ich diese doch etwas komplizierte Arbeitsweise wieder verlassen und schließlich folgenden einfachen Ausweg gefunden. Anstatt des schwer zu regulierenden Rückflusses wurde die Birne in den Dampf in die Nähe des Abflußrohres gebracht und die Flüssigkeit langsam, stetig abdestilliert. Es genügt, wenn pro Sekunde 1—2 Tropfen übergehen. Die Kondensation des

¹⁾ Diese Berichte **35**, 4229 [1902].

Dampfes wird in einem abwärts gebogenen Glasrohr ($d = 0.9$ cm) bewerkstelligt. Den Wasserdampf dagegen läßt man am bequemsten durch ein schief aufsteigendes Rohr langsam entweichen; stundenlang kann man so mit 100 ccm Wasser bei idealer Temperaturkonstanz operieren. Zur vollkommenen Beruhigung kann man mit einem Thermometer kontrollieren. Man war daher bestrebt, wenn möglich, im Wasserdampf zu analysieren und nur im Notfalle zu höheren Temperaturen zu schreiten.

Die Höhe des Heizmantels richtet sich nach der Siedeflüssigkeit und beträgt bei Wasser 28 cm, Xylol 23 cm und bei Anilin nur noch 17 cm, damit auch bei mittelgroßer Flamme ein leichtes Übertreiben möglich ist. Die Verwendung einer Asbestumhüllung, in der zur Beobachtung des Prozesses eine Öffnung eingeschnitten war, hat keine besonderen Vorteile erkennen lassen.

Die Substanzgläschen.

Früher verwandten wir aus Asbestpapier gerollte Hülsen, die vor dem Versuch präpariert wurden. Statt dieser ließen wir Gläschen anfertigen, die einige (4—6) Millimeter unter dem Rande 1 oder 2 Durchbohrungen hatten. Das entweichende Gas saugt durch diese Löcher die Säure ein, und die Zersetzung vollzieht sich ohne jede Stagnation, in nicht zu schnellem Tempo, so daß man der konzentrierten Schwefelsäure kein Natriumsulfat mehr zusetzen braucht, um die Entwicklung zu mäßigen, da hier immer nur wenig Säure mit der Substanz in Berührung kommt. Einen ähnlichen Effekt erzielt man durch Hineinstellen von Platindraht, der sich aber beim Herunterfallen leicht herauschiebt. Die Gläschen müssen unten dick zugeschmolzen sein, damit sie sofort ganz in der Säure untertauchen. Das Gewicht variiert bei 27—35 mm Größe und 6 mm Weite zwischen 1—1.8 g. Bei Anwendung von größeren Krystallen kann man sogar bis 0.5 g heruntergehen. Ein Durchschlagen der Birne ist nicht zu befürchten, da die Säure die Wucht des Falles bedeutend mäßigt. Um die Heftigkeit der ersten Reaktion etwas zu mildern und ein Herausschleudern von Substanz zu vermeiden, kann man auf den Körper etwas Natriumsulfat geben. Das Einwägen der Analysesubstanz darf nun direkt erfolgen. Man stellt die Hülse in ein abgesprengtes Präparatengläschen und läßt das Carbonat durch ein Glanzpapiertrichterchen hineinfallen. Durch gelindes Klopfen sintert unten das Pulver zusammen. Selbstverständlich muß man es zu vermeiden suchen, daß Substanz an die Durchbohrungen kommt. Durch blinde Versuche wurde festgestellt, daß einige Zeit nach dem Herabfallen des Gläschens in die Schwefelsäure sich der Stand des Quecksilbers fast ganz ausgleicht.

Gewicht des Gläschens	Meniscus steigt	fällt wieder
1.7392 g	0.1	0.05
1.8305 »	0.1	0.05.

Bei leichteren Gläsern waren die Differenzen noch geringer, was ja immerhin in Rechnung gezogen werden kann.

Die Zersetzungsgefäße.

Zur Aufnahme des Reagens bediente ich mich weiterhin birnförmiger Gläser; doch bei denjenigen Proben, wo das Volumen der Säure auf das zulässigste Minimum von 1.5—2 ccm herabgedrückt wurde, um den Absorptionsfehler möglichst zu eliminieren, griff ich zu einseitig zugeschmolzenen Röhren von 1 cm Weite. Auch hier war die Zersetzung fast ausnahmslos eine vollkommene. Zur Sicherheit werden die Wandungen über der Flüssigkeit mit Säure benetzt. Das Analysieren in diesen Röhrenentwicklern von so kleinem Volumen (7—10 ccm) bietet noch den unschätzbaren Vorteil, daß nicht zu große Temperaturschwankungen fast gar keinen Einfluß mehr auf den Stand der Sperrflüssigkeit ausüben und dadurch ein äußerst exaktes Arbeiten ermöglicht wird.

Die Sperrflüssigkeit.

In der ersten Zeit wurde das Gas wie früher über Öl aufgefangen, das bei kurzer Arbeitszeit recht brauchbar ist; doch bei längerem Stehen konnten nachträglich oft noch Schwankungen wahrgenommen werden, so daß für genauere Bestimmungen schließlich nur Quecksilber in Anwendung kam. Sollte das Gas feucht gemessen werden, so wurde zur vollkommenen Sicherheit ein Tropfen Wasser auf das Quecksilber gegeben.

Die Fallvorrichtungen.

Die bekannte Methode mit dem beweglichen Glasstabe hat den Nachteil, daß der Kautschukschlauch bei öfterem Ziehen leicht undicht wird, was natürlich bei Verwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit sofort in die Erscheinung trat. Gerade der letztere Umstand ließ uns nach einer Anordnung forschen, die so wenig als möglich Verbindung erforderte.

a) Am meisten bediente ich mich der Mahlmannschen Vorrichtung, bei der ich die Hahnöffnung soweit bohren ließ, daß die Analysengläschen bequem durchfallen. Außerdem entweicht das Gas direkt durch die obere Öffnung in das Verbindungsrohr, welches durch einen Kautschukstopfen aufgesetzt wird. Bei der Einstellung auf Temperaturkonstanz wird der Hahn halb geöffnet und das Gläschen

mit der Substanz hineingegeben. Alsdann wird der Hahn vertikal gestellt.

b) Man kann nun auch mit einem einfachen, festen Schlauch auskommen, den man auf die Birne setzt und durch eine drehbare Klemmschraube etwas verengt, damit das Gläschen dort stehen bleibt; dann verbindet man oben und macht durch entgegengesetzte Drehungen der Schraube die Passage frei¹⁾.

c) Als äußerst einfach erwies sich auch eine etwas über 90° gebogene, nicht zu enge Glasröhre. Die Biegung muß so gearbeitet sein, daß das Gläschen bequem hindurchgeht. Man legt dasselbe auf den einen Schenkel, stellt die Verbindung her und durch einen leichten Schlag am vertikalen Teile gleitet es dann in die Birne. Diese Anordnung hat sich ganz speziell für die Bestimmung der Dampfdichte gut bewährt, wo dann der ganze Apparat ein Stück bildet und nur noch eine einzige Verbindung mit dem Meßrohr nötig ist. Die sonstige Ausführung war analog wie bei den Gasanalysen; die verdrängte Luft entwich oben in die Bürette und wurde über Wasser gemessen. Ein vorzeitiges Herabfallen der Substanz kann durch vorsichtiges Arbeiten und eine gewisse Handfertigkeit vermieden werden.

1. 0.0680 g Äther: 22.8 ccm Gas (15°, 717 mm).

Mol.-Gew. $C_4H_{10}O$. Ber. 74. Gef. 75.9.

2. 0.0690 g Phenol: 18.5 ccm Gas (15°, 716 mm).

Mol.-Gew. C_6H_6O . Ber. 94. Gef. 94.9.

Die praktische Ausführung.

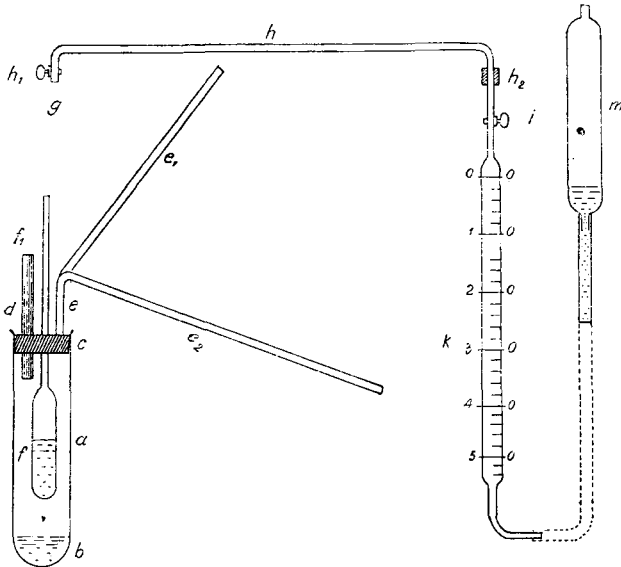
Der Apparat hat nun schließlich die Gestalt angenommen, die am besten durch die Figur auf S. 3901 veranschaulicht wird.

a Heizmantel, *b* Siedeflüssigkeit, *c* Kork, *d* Thermometer oder Thermoregulator, *e—e*₁ Dampfrohr für Wasser, *e—e*₂ Destillationsrohr für höher siedende Flüssigkeiten, *f—f*₁ Birne mit Fallröhre (statt dieser auch eine einfache Glasröhre), *g* Fallvorrichtung, *h* 4 mm weite, 1 m lange Glasröhre, *h*₁ Gummistopfen, *h*₂ feste Schlauchverbindung, *i* Hahn, *k* Bürette, *l* Schlauch, *m* Reservoir. 2 Stative genügen.

Der Hahn *i* wird erst eingeschoben, wenn die Temperatur konstant ist. Bei der Entwicklung des Gases wird *m* in demselben Sinne gesenkt. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde wird genau eingestellt, der Hahn *i* geschlossen und die Verbindung *h*₁ gelöst. Nach einer weiteren $\frac{1}{4}$ Stunde kann das Volumen meist schon abgelesen und unterdessen

¹⁾ Ich habe Gummischlauchstückchen herstellen lassen, die in der Mitte eingepreßt sind und das Gläschen von selbst festhalten. Durch leichten Druck auf die Hochkante der Quetschung fällt es herunter.

alles für eine weitere Analyse vorbereitet werden. Die Erhitzung geht natürlich dann ruhig weiter.



Die Absorption.

Wohl den wichtigsten Einfluß auf das Resultat hat das Absorptionsvermögen der Säure für das zu entwickelnde Gas bei der jeweiligen Versuchstemperatur. In der Literatur finden sich die widersprechendsten Angaben über die Löslichkeit von Kohlendioxyd in konzentrierter Schwefelsäure. Es wurden daher diesbezügliche Versuche bei steigender Temperatur angestellt. Verwendet wurde reines Natriumcarbonat.

Substanz	v_1 ccm	b	t	Siede- flüssigkeit	v_0	Theorie ¹⁾	Differenz
0.1400	32	718	8.5	Wasser	29.32	29.58	- 0.26
0.1566	35.6	718	8.5	»	32.61	33.08	- 0.47
0.1540	35.9	720	15	»	32.22	32.54	- 0.32
0.1365	30.85	717	5	Toluol	28.58	28.84	- 0.26
0.1662	39.4	714	15	Amylacetat	35.09	35.06	+ 0.03
0.1612	38.4	714	16	»	34.09	34.01	+ 0.08
0.1459	34.65	714	16	»	30.76	30.78	- 0.02
0.1523	35.7	702	8	»	32.05	32.18	- 0.13
0.1639	38.5	702	7.5	Anilin	34.6	34.58	+ 0.02

Angewandte Schwefelsäure: 2 ccm im Glasrohrentwickler.

¹⁾ Molekularvolumen 22.4 l.

Nach dieser Analysenserie scheinen ca. 140° zu genügen, um zuverlässige Resultate zu erzielen. Da nun aber das Arbeiten im Wasserdampf sich viel einfacher gestaltet und außerdem eine größere Säuremenge sehr viel Versuche nach einander gestattet, so wurde folgender Ausweg gefunden. Man setzt zur kalten Schwefelsäure Natriumcarbonat, erwärmt auf 100° und hebt eine Übersättigung mit Kohlensäure durch Umrühren mit einem Glasstabe oder mäßiges Bewegen auf.

Volumen der Birne 42 ccm, der Schwefelsäure 25 ccm.

	Substanz	v ₁	b	t	v ₀	Theorie	
Natrium- bicarbonat	0.1484	44	714	17	38.94	39.43	nach einander in der- selben Säure
	0.1239	36.8	714	17	32.54	32.94	
	0.1269	38.15	714	17	33.75	33.75	
	0.1034	30.9	714	17	27.33	27.50	
	0.1127	33.6	714	17	29.72	29.97	
	0.1227	36.5	713	16	32.36	32.63	

Das Präparat enthielt ca. 1 % Carbonat.

	Substanz	v ₁	b	t	v ₀	Theorie	
Natriumcarbonat	0.1096	26.2	710	18	22.95	23.15	nach einander in der- selben Säure
	0.1325	32	710	18	28.05	27.99	
	0.1641	39.4	710	18	34.52	34.67	
	0.1254	30	710	18	26.29	26.49	
	0.1004	23.65	710	18	20.72	21.21	
	0.1112	26.8	710	18	23.49	23.48	

Nun war nur noch der Umstand zu berücksichtigen, daß nach jeder Analyse wieder ein normaler Sättigungsgrad herrschte. Man hat daher in der Folge schon während des Aufwärmens trockne Kohlensäure eingeleitet und diese Manipulation nach jedem Versuche wiederholt.

Substanz Soda	v ₁	b	t	v ₀	Theorie
0.1602	38.8	712	20	33.86	33.80
0.1325	32.2	712	20.5	28.05	27.95
0.1458	35.25	712	20	30.76	30.76
0.1535	36.67	715	17.5	32.42	32.39
0.1465	34.9	715	17.5	30.86	30.91

Bei dieser letzten Serie beträgt die Maximaldifferenz nur 0.1. Genau so wurde bei Kaliumcarbonat verfahren.

Substanz	v_1	b	t	v_0	Theorie
0.1172	22.2	712	23	19.17	19.02
0.1739	32.8	712	24	28.25	28.22
0.1430	26.9	712	23.5	23.20	23.19

Auch mit dem käuflichen Ammoniumcarbonat wurden zwei Probeversuche angestellt und trocknes Natriumsulfat auf die Substanz gegeben.

Substanz	v_1	b	t	v_0
0.1133	35.5	716	18.5	31.32
0.1157	36.7	716	19	32.32

Man bemerkte längere Zeit Nebel über der Schwefelsäure, die schließlich verschwanden. Trotzdem die beiden Resultate ziemlich gut aufeinander stimmen, dürfte hier eine vorzeitige Dissoziation kaum ganz zu vermeiden sein.

Die Carbonate der alkalischen Erden.

a) Calciumcarbonat löst sich als Kreide oder Kalkspat in nicht zu wenig konzentrierter Schwefelsäure recht gut bei 100° auf.

Substanz	v_1	b	t	v_0	Theorie
0.0950	24.5	713	20	21.42	21.28
0.1256	32.2	713	20	28.15	28.13
0.1236	31.5	714	18.5	27.73	27.68
0.1200	30.25	714	19	26.58	26.88
0.1415	36.15	712	20	31.59	31.69
0.1072	27.3	712	20	23.83	24.01
0.1048	26.45	712	20	23.09	23.47

Auch hier konnten mehrere Bestimmungen in der gleichen Säuremenge ausgeführt werden. Bei der letzten trat schwache Trübung ein.

b) Strontiumcarbonat ist schon bedeutend schwerer löslich, weswegen auch nur kleinere Volumina entwickelt wurden.

Substanz	v_1	b	t	v_0	Theorie
0.1496	25.1	715	15.5	22.34	22.70
0.1626	27.8	715	16	24.70	24.68
0.1292	22	715	16	19.55	19.61
0.1338	23.1	715	17	20.45	20.31
0.1414	24.3	715	17	21.52	21.46

Nachdem diese fünf Bestimmungen in derselben Menge Schwefelsäure glatt durchgeführt waren, wollte sich eine sechste Probe nicht mehr vollkommen zersetzen. Die abgegossene Flüssigkeit blieb auch in der Kälte noch mehrere Tage ganz klar.

c) Bariumcarbonat gibt auch noch zufriedenstellende Resultate bei Entwicklung von ca. 20 ccm.

Substanz	v_1	b	t	v_0	Theorie
0.1792	22.5	714	18	19.83	20.35
0.1867	24	714	21.5	20.90	21.20
0.1248	16.05	714	22	13.96	14.17
0.1396	18.08	714	22	15.71	15.85
0.1261	16.25	714	22	14.13	14.32

Die Säure muß öfters erneuert werden.

Magnesiumcarbonat. Das sich bildende Magnesiumsulfat wird von der heißen Schwefelsäure so schwer aufgenommen, daß nur ganz kleine Quantitäten von Magnesia alba zersetzt werden konnten.

Substanz	v_1	b	t	v_0	Ber. für 3 Mg CO_3 + $\text{Mg(OH)}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$
0.0442	8.35	712	21.5	7.28	8.08
0.0494	9.55	712	22	8.28	9.04
0.0462	8.85	712	22	7.66	8.45

Schon bei Nr. 3 trübte sich die Säure etwas. Das gleiche Bild zeigte auch die Zerlegung des Dolomits, die auch während einer längeren Versuchsdauer nie vollkommen beendet war. Dasselbe gilt von den Carbonaten der meisten anderen Metalle, so daß die Anwendung der konzentrierten Schwefelsäure leider eine beschränkte bleiben wird. Daher war man gezwungen, für dieselbe einen geeigneten Ersatz zu finden. Die in dieser Richtung angestellten Versuche bilden den Inhalt der nächsten Abhandlung.

Bern, im Oktober 1908.