

C_6H_6 (mit CrO_3 in Eisessig) nachgewiesen wurde: glänzende Blättchen, 71° F. P.

0,1499 Subst. 0,098 AgCl: $C_{13}H_6ClO$ f. Cl — 0,2.

Wird zu der oben beschriebenen Reaktion der Äthyläther des Benzhydrols (in Benzollösung) angewandt, so bildet sich in befriedigender Ausbeute Triphenylmethan, $CH(C_6H_5)_3$.

0,111 Subst. 0,3794 CO_2 0,067 H_2O
 $C_{19}H_{16}$ f. C_{19} — 0,18 H_{16} + 0,2

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

105. Gasanalytische Messungen mit der Drucklibelle;

von

Ernst Mohr.

(Vorläufige Mitteilung.)

Sehr kleine Gasdruckdifferenzen kann man mit Flüssigkeitsmanometern, deren Schenkel nur sehr schwach ansteigen, bequem und genau messen. Recknagel¹⁾, A. Töpler²⁾ und M. Töpler³⁾ haben mittels solcher Manometer sehr interessante vergleichende Gasdichtebestimmungen ausgeführt. Zur Messung des geringen Wasserstoffgehaltes des technischen elektrolytischen Sauerstoffs habe ich eine vereinfachte Töplersche Drucklibelle benutzt, mittels deren die Dichte des zu untersuchenden Sauerstoffs mit der des wasserstofffreien Sauerstoffs verglichen wurde. Das Prinzip des Verfahrens ist folgendes: Man füllt ein enges, vertikal stehendes, oben offenes Glas-

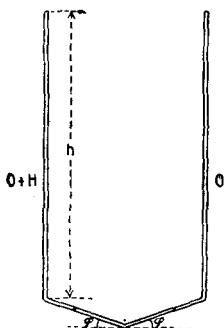


Fig. 1.

röhr von der Höhe h (vergl. die schematische Fig. 1) mit

¹⁾ Recknagel, Ann. Phys. 2, 291 (1877).

²⁾ A. Töpler, Ann. Phys. 56, 607 (1895).

³⁾ M. Töpler, Ann. Phys. 57, 311 (1896).

dem zu untersuchenden, trockenen, wasserstoffhaltigen Sauerstoff, und ein zweites, in gleicher Höhe neben dem ersten befestigtes Glasrohr von gleichen Dimensionen mit demselben Sauerstoff, der jedoch vor seinem Eintritt in dieses Glasrohr eine glühende Platinkapillare und eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche passiert hat. Verbindet man nun die unteren Enden der beiden Rohre mit einem Knierohr, dessen beide Schenkel mit der Horizontalebene den kleinen Winkel φ einschließen, so wird die im Knierohr enthaltene Petroleumsäule aus ihrer Gleichgewichtslage ein wenig nach der Seite des mit dem wasserstoffhaltigen Sauerstoff gefüllten Steigrohrs verschoben, da reiner Sauerstoff schwerer ist, als wasserstoffhaltiger. Bezeichnet man die Verschiebung der Petroleumsäule mit M , das spezifische Gewicht des Petroleums mit D_p und die Dichte der in den beiden Steigrohren enthaltenen Gase, gemessen bei 0° und 760 mm Druck, mit D_1 und D_2 (ausgedrückt in Gramm pro Kubikcentimeter), so ist, wenn die Messung bei 0° und 760 mm ausgeführt wird,

$$2 M \cdot \sin \varphi \cdot D_p = h \cdot (D_1 - D_2).^1)$$

Unter anderen Druck- und Temperaturverhältnissen muß auf der rechten Seite der Gleichung noch ein Korrektionsglied angefügt werden. Wenn bei 18° und 750 mm Druck das eine der 180 cm hohen Steigrohre mit reinem Sauerstoff, das andere mit solchem Sauerstoff gefüllt ist, der 1,0 Volumprozent Wasserstoff enthält, wenn ferner $D_p = 0,811$ und $\sin \varphi = 0,05$ ist ($\varphi = 2^\circ 52'$), ergibt sich für M 0,275 mm.

Ein mit Okularmikrometer versehenes Mikroskop von etwa 20-facher Vergrößerung läßt diese Meniskusverschiebung so groß erscheinen, daß einem Skalenteil des Okularmikrometers etwa 0,2 % Wasserstoff entspricht. Da die Größe der Meniskusverschiebung leicht bis auf ein Zehntel eines Skalenteils abgeschätzt werden kann, ist zu erwarten, daß man den Wasserstoffgehalt des Sauerstoffs auf diesem Wege etwa auf 0,02 % genau muß ermitteln können. Die Töplerschen Versuche zeigen, daß das Petroleum im Knierohr die hier zu messenden

¹⁾ Dieser Gleichung liegt die zwar nicht streng richtige, aber hinreichend genau zutreffende Annahme zu Grunde, daß die Dichte der Gase in den vertikalen Rohren nach oben hin nicht merklich abnimmt.

minimalen Druckdifferenzen¹⁾ mit einer mehr als ausreichenden Genauigkeit anzeigt.

Zur Berechnung des Messungsergebnisses aus den Beobachtungen muß man die Höhe h der Steighöhre, die Dichte des Petroleums, den Winkel φ und den Wert eines Skalenteils des Okularmikrometers kennen. Außer dem Winkel φ kann man diese Größen mit den in chemischen Laboratorien vorhandenen Hilfsmitteln leicht bestimmen. Für die Messung von φ hat A. Töpler²⁾ ein genaues, aber etwas umständliches Verfahren angegeben. Einfacher und für technische Zwecke genügend genau ist folgende Methode. Die obige Gleichung lautet umgeformt:

$$M = \frac{h \cdot (D_1 - D_2)}{2 \cdot \sin \varphi \cdot D_p} = (D_1 - D_2) \cdot C.$$

Die Apparatenkonstante

$$C = \frac{h}{2 \cdot \sin \varphi \cdot D_p}$$

kann also durch Messung einer genau bekannten Gasdichtedifferenz mittels des Apparates selbst bestimmt werden. Zu einer solchen empirischen Eichung des Apparates eignet sich z. B. kohlenstofffreie, trockene Luft und wasserstofffreier, trockener Sauerstoff. Diese beiden Gase geben in dem oben skizzierten Apparat eine Druckdifferenz, die 10,176-mal größer ist, als die Druckdifferenz bei der Kombination von reinem Sauerstoff mit solchem Sauerstoff, der 1% Wasserstoff enthält. Alle mit der Drucklibelle ausgeführten Messungen müssen nach den bekannten Principien auf Normaldruck und Normaltemperatur umgerechnet werden, damit sie miteinander vergleichbar werden. Bei den Eichversuchen sind diese Umrechnungen natürlich unerlässlich; bei den Wasserstoffbestimmungen werden sie, namentlich in der Technik, mit Rücksicht auf die sehr geringe Größe der Korrektionsglieder oft unter-

¹⁾ Eine Meniskusverschiebung um 0,275 mm (entsprechend 1% Wasserstoff im Sauerstoff) zeigt eine Druckdifferenz von rund $2,2 \cdot 10^{-6}$ Kilogramm pro Quadratcentimeter gleich $1,6 \cdot 10^{-3}$ Millimeter Quecksilbersäule an. Die bei den Wasserstoffbestimmungen gemessene Druckdifferenz (s. S. 545) beträgt rund 1 Millionstel Atmosphäre, d. i. etwas mehr, als einer Quecksilbersäule von der Höhe eines halben Mikrons (Tausendstel Millimeter) entspricht.

²⁾ A. Töpler, Ann. Phys. 34, 792 (1888).

bleiben können. Der geringe Stickstoffgehalt¹⁾ des technischen elektrolytischen Sauerstoffs (meist wohl weniger als 1 %) kann die Wasserstoffbestimmungen direkt nur um äußerst kleine Beträge verfälschen, indirekt durch Verfälschung der Apparatkonstante um etwas größere Beträge; doch dürfte selbst in den ungünstigsten Fällen der Fehler der Wasserstoffbestimmungen 0,1 % Wasserstoff nicht erreichen.

Nun noch einige Angaben über den Apparat und seine Benutzung. Die zu untersuchenden Gase werden zunächst durch Schlangenrohre geleitet, die in Wasser von Zimmertemperatur liegen, und treten dann in ein Rohrsystem ein, welches in Fig. 2 im Grundriß dargestellt ist. Dieses Rohrsystem ist aus Glashähnen, Glasröhren und möglichst kurzen Kautschukschlauchverbindungen zusammengesetzt und wird durch Pappschirme gegen Bestrahlung möglichst geschützt. Die beiden Gase treten bei A und B ein und werden durch die T-Hähne den in Baumwolle eingewickelten, 180 cm hohen Steig-

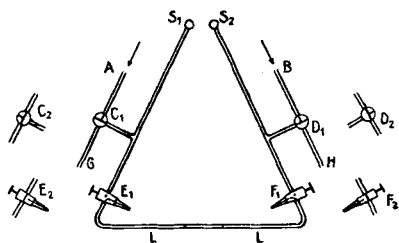


Fig. 2.

rohren S_1 und S_2 zugeführt, aus denen sie oben in die Atmosphäre frei austreten. Während die Steigrohre mit den zu untersuchenden Gasen gefüllt werden, stehen die Schenkel der Drucklibelle LL , welche beide in einer und derselben Vertikalebene liegen, durch die doppelt gebohrten Hähne E_1 und F_1 mit der Atmosphäre in direkter Verbindung; der Petroleumfaden befindet sich jetzt also in der Ruhelage. Der Nullpunkt der durch eine Schraube verschiebbaren Okularmikrometerskala wird genau auf den Scheitel eines der beiden Petroleummenisken in der Ruhelage eingestellt. Dann wird C_1 und D_1 in die Lage C_2 und D_2 gedreht, so daß die Gase nicht mehr in die Steigrohre eintreten, sondern nun bei G und H den Apparat verlassen. Wenn man nun durch Drehung

¹⁾ Es ist mir unbekannt, ob bzw. wieviel Stickstoff mit dem Sauerstoff aus den Elektrolyseuren austritt, oder ob er ganz oder teilweise erst später, z. B. im Gasometer, in den Sauerstoff gelangt.

von E_1 und F_1 in die Lage E_2 und F_2 die Libelle mit den Steigrohren verbindet, verschiebt sich der Petroleumfaden infolge der nun auf ihn einwirkenden Druckdifferenz aperiodisch in seine neue Gleichgewichtslage, die am Okularmikrometer abgelesen wird. Dann dreht man E und F wieder in die Lage E_1 und F_1 zurück, überzeugt sich, daß der Petroleummeniskus wieder genau in seine ursprüngliche Lage zurückkehrt, und leitet die zu untersuchenden Gase wieder in die Steigrohre durch Drehung der T -Hähne C und D in die alte Stellung C_1 und D_1 . Schon nach kurzer Zeit sind die geringen Spuren fremder Gase und Dämpfe, die während der eigentlichen Messung aus der Libelle in die Rohrstücke ES_1 und FS_2 eingetreten waren, aus dem Apparat hinausgespült; der Apparat ist also sehr bald wieder zu einer neuen Messung fertig. Die Dauer einer einzelnen Messung einschließlich aller Hahndrehungen schätze ich auf etwa 30–40 Sekunden. Obwohl diese Zeit nur sehr kurz ist, könnte während derselben immerhin eine kleine Menge Luft in die oben offenen Steigrohre hineindiffundieren und das Gewicht der wirksamen Gassäulen in unkontrollierbarer Weise verändern; daher sind die Steigrohre oben nicht etwa einfach horizontal abgeschnitten, sondern rechtwinkelig umbogen¹⁾. Diese horizontalen Enden der beiden Steigrohre sind etwa 20 cm lang; die beiden offenen Enden liegen unmittelbar nebeneinander und genau in gleichem Niveau.

Wenn man die Rohre, aus denen der Apparat zusammengesetzt wird, nicht unnötig weit wählt, und dafür sorgt, daß in den (möglichst kleinen) Waschflaschen keine strömungslosen Ecken und Gasräume vorkommen, so kann man den Apparat mit recht langsamen Gasströmen betreiben. Ich habe bei den Wasserstoffbestimmungen meist etwa 250 ccm Gas pro Stunde aus jedem Steigrohr austreten lassen. In der Technik wird es sich wohl empfehlen, die Strömungsgeschwindigkeit des wasserstoffhaltigen Sauerstoffs zu vergrößern, damit Änderungen in seiner Zusammensetzung möglichst bald in richtiger Größe angezeigt werden.

¹⁾ M. Töpler, Ann. Phys. 57, 312, 314 (1896).

Versuchsergebnisse:

Die 9 Eichversuche (Luft und wasserstofffreier Sauerstoff; letzterer bei allen Versuchen einer und derselben Stahlflasche entnommen) haben aus bisher noch nicht ganz aufgeklärten Gründen noch keine befriedigend übereinstimmenden Resultate geliefert. Die auf 18° und 750 mm reduzierten Meniskusverschiebungen schwankten zwischen 2,444 und 2,508 mm; diese Extreme weichen vom Mittelwert (2,477 mm) um rund 1,3% seines Betrages nach oben und nach unten ab¹⁾.

Bei den 4 Wasserstoffbestimmungen (einer und derselben Sauerstoffprobe) betrugen die auf 18° und 750 mm reduzierten Meniskusverschiebungen: 1. 0,1009 mm; 2. 0,1016 mm; 3. 0,0946 mm; 4. 0,0987 mm²⁾.

Auf Grund des Mittelwertes der Eichversuche ergibt sich für den Wasserstoffgehalt des untersuchten Sauerstoffs:³⁾

1. 0,415 % H;
2. 0,418 % H;
3. 0,389 % H;
4. 0,406 % H.

Die Extreme weichen vom Mittelwert (0,407% H) nach oben um 0,011% H, nach unten um 0,018% H ab. Diese Genauigkeit entspricht also ungefähr der oben schätzungsweise berechneten.

Der hier beschriebene, relativ billige Apparat eignet sich gut für technische Zwecke, da man mit ihm schnell und bequem genaue Resultate erhält. Ferner ist zu beachten, daß in der Technik der elektrolytische Sauerstoff wohl meist in der Weise untersucht wird, daß der Sauerstoff absorbiert und der

¹⁾ Aus den Dimensionen des Apparates, den Dichten des Petroleums, des Sauerstoffs und der Luft berechnet sich für 18° und 750 mm eine Meniskusverschiebung um 2,48 mm. Indessen ist dieser Wert nicht sehr sicher, da φ nur mittels eines ziemlich rohen Verfahrens bestimmt wurde.

²⁾ Zu jedem einzelnen Eichversuch und zu jeder Wasserstoffbestimmung wurde der Apparat von neuem mit den zu vergleichenden Gasen gefüllt. Mit den Ablesungen wurde begonnen, wenn die Meniskusverschiebungen konstant geworden waren. Jeder hier mitgeteilte Wert ist der Mittelwert von meist 4—6 unter einander gut übereinstimmenden Einzelablesungen.

³⁾ Das untersuchte Gas enthielt 99,2 % Sauerstoff.

zurückbleibende Gasrest gemessen wird. Da dieser Gasrest aus Wasserstoff und Stickstoff besteht, erfährt man über den Wasserstoffgehalt, auf den es gerade besonders ankommt, nichts genaues. Im Gegensatz hierzu wird bei der Untersuchung mit der Drucklibelle der Wasserstoffgehalt direkt gemessen. Allerdings erfordert die Drucklibelle, wie schon Töppler hervorhebt, eine Aufstellung auf erschütterungsfreiem Tisch und Fußboden. In meinem Arbeitszimmer genügt das Hin- und Hergehen einer Person, um alle Messungen mit der Drucklibelle unmöglich zu machen.

Ich beabsichtige, die Versuche mit dem hier beschriebenen Apparat fortzusetzen, um einige bisher noch nicht hinreichend berücksichtigte Fehlerquellen zu eliminieren.

Es braucht nicht weiter ausgeführt zu werden, daß der hier besprochene Apparat in der Technik eine vielseitige Verwendung finden kann.

Zur Theorie der Chinone;

von

Hermann Haakh.

Das p-Benzochinon hat die Eigenschaft, durch Addition anderer Körper stark farbige Komplexe zu bilden.¹⁾ Von diesen sind die Chinhydrone am längsten bekannt.

In neuerer Zeit wurde gefunden, daß die Chinone mit anorganischen Salzen und Säuren beständige farbige Additionsverbindungen geben.²⁾ Auch mit aromatischen Kohlenwasserstoffen³⁾ bilden die Chinone intensiv farbige Derivate.

Es ist möglich, diese scheinbar nicht zusammengehörenden Tatsachen unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen, wenn man annimmt, daß das p-Benzochinon in zwei isomeren Formen, der benzoiden (Graebe) und der chinoiden (Fittig)

¹⁾ Es sei besonders auf die Arbeiten von A. Michael, dies. Journ. [2] 79, 418; 82, 297, 306 und die von Posner, dies. Journ. [2] 80, 270 hingewiesen.

²⁾ Kurt H. Meyer, Ber. 41, 2568 (1908).

³⁾ Haakh, Ber. 42, 4594 (1909).