

sich sofort ein gelber krystallinischer Niederschlag, die Flüssigkeit bleibt nur blass grünlich gefärbt. Der gelbe Niederschlag ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; in siedendem Wasser löst er sich leicht mit grüner Farbe. Die concentrirte Lösung setzt beim Erkalten langsam einen Theil des Aufgelösten in Gestalt eines gelben Pulvers wieder ab, das zum Theil eine Haut auf der Oberfläche bildet. Unter dem Mikroskope besteht dasselbe aus durchsichtigen gelblichen Octaëdern; das rasch ausgeschiedene erscheint als unbestimmte eckige Körner. Eben so scheidet es sich beim Verdunsten der Lösung ab. Grössere Krystalle habe ich nicht erhalten.

Dem Kalke fast gleich wirken Baryt und Strontian, d. h. auch diese Basen veranlassen unter den oben angegebenen Bedingungen gelbe krystallinische Niederschläge. Die Farbe der so gefällten Verbindungen, namentlich die des barythaltigen Niederschlages ist mehr rothgelb als die Farbe der Kalkverbindung. Aus heissen Lösungen erhält man die baryt- und strontianhaltigen Verbindungen in mikroskopischen Krystallen, in Würfeln und Combinationen derselben mit Octaëderflächen.

Hiernach kann die Trennung von Kobalt und Nickel nicht durch salpétrigsaures Kali geschehen, wenn Kalk, Baryt oder Strontian vorhanden sind. Für von diesen Basen freie Lösungen dagegen ist dasselbe ein schätzbares Mittel zur Scheidung der beiden Metalle.

Mit der näheren Untersuchung der gelben aus kalkhaltigen, barythaltigen und strontianhaltigen Lösungen gefällten Nickelverbindungen bin ich gegenwärtig beschäftigt.

Ueber die gasvolumetrische Analyse und Beschreibung eines zu ihrer Ausführung construirten Apparates.*)

Von

Dr. Ernst Dietrich.

(Hierzu Tafel IV.)

Die Methoden, welche sich auf die volumetrische Bestimmung mancher Gase gründen, haben in neuerer Zeit in der rein wissenschaftlichen Chemie, in der Agrikulturchemie, wie in der Technik eine grosse Bedeutung gewonnen. Von verschiedenen Chemikern sind Apparate construiert worden, um die hierbei nöthigen Operationen leicht und sicher ausführen zu können. So construirte Scheibler einen Apparat zur

*) Der im Folgenden beschriebene Apparat kann von der Firma J. H. Büchler in Breslau bezogen werden.

volumetrischen Bestimmung der Kohlensäure, der fast allgemein zur Ermittlung des Gehaltes der Knochenkohle an kohlensaurem Kalk in den Zuckerfabriken angewendet wird, — Knop und Wolf einen Apparat zur Bestimmung des Stickstoffs in Ammoniakverbindungen, — Schulze einen zur Bestimmung der Salpetersäure und anderer durch nascirenden Wasserstoff reducirbarer Substanzen mittelst des Deficits des sich aus einer gewogenen Menge Aluminium in alkalischer Flüssigkeit entwickelnden Wasserstoffes. Da die gasvolumetrische Analyse eine so allgemeine Anwendbarkeit erlangt hat, fühle ich mich veranlasst einen Apparat zu beschreiben, dessen ich mich seit längerer Zeit zu Messungen verschiedener Gase bediene, und auf einige Thatsachen aufmerksam zu machen, welche sich bei der Benützung dieses oder zu denselben Zwecken bestimmter Apparate herausstellen.

Der Apparat besteht im Wesentlichen aus zwei Glasröhren A und B von gleicher Länge und gleichem Caliber. Die eine dieser Röhren A ist mit einer Theilung versehen, welche 100 CC. in $\frac{1}{5}$ CC. umfasst. A und B sind mit ihren unteren Enden durch einen sehr dickwandigen Kautschukschlauch*) verbunden, der die Länge von A hat. Diese Röhren sind an einem Stativ so befestigt, dass sich B leicht auf und ab bewegen lässt und an jedem Punkte festzustellen ist. A ist an seinem oberen Ende durch den Kautschukschlauch c mit der Gasentwicklungsflasche C verbunden. Ausserdem befindet sich an dem oberen Ende von A die Röhre a, welche durch einen Quetschhahn d verschlossen ist, und durch welche die Verbindung der inneren Luft mit der äusseren herzustellen ist. In den Röhren A und B befindet sich so viel gereinigtes Quecksilber, als die Röhre A und der Kautschukschlauch b fassen. Die Verbindung des Kautschukschlauches c mit der Gasentwicklungsflasche ist durch ein Glasrohr und durch einen sehr gut schliessenden Kautschukpfropfen hergestellt. An dem unteren Ende von A und B befinden sich eiserne mit Siegellack eingekittete Fassungen (siehe Fig. D), welche mit Wülsten versehen sind, um den Kautschukschlauch b ganz dicht an die Röhren A und B befestigen zu können. Ebenso ist die Röhre A an ihrem oberen Ende mit einer eisernen Fassung versehen, (siehe Fig. E), welche nach oben in eine Röhre mit Wülsten endigt, die zur Anbringung des Kautschukschlauches

*) Dieser Kautschukschlauch wird vor der Zusammenstellung des Apparates durch mehrstündiges Kochen mit mässig verdünnter Kalilauge von dem anhängenden und überschüssigen Schwefel befreit.

mit dem Quetschhahn dient. Seitlich geht von dieser Fassung auch eine mit Wülsten versehene Röhre aus, die die Verbindung mit dem Gasentwicklungsgefäße herstellt. Der ganze Apparat lässt sich durch eine am Stativ angebrachte Schraube so an einen Tisch befestigen, dass die Röhre B sich unter die Tischplatte herabsenken lässt, und der Tisch die Bewegung des Kautschukschlauches b nicht hindert.

Vor dem Experimentiren muss man sich überzeugen, ob der Apparat luftdicht ist. Zu diesem Zwecke schliesst man das Gasentwicklungsgefäß, öffnet den Quetschhahn d und hebt die Röhre B so hoch, dass das Quecksilberniveau in der Röhre A auf 0 steht und natürlich nach dem Gesetz der communicirenden Röhren in B in derselben Horizontalen, schliesst hierauf den Quetschhahn und senkt dann die Röhre B so tief als möglich herab. Die Quecksilbersäule darf in A nur eine kurze Zeit sinken, muss dann stabil werden, und es darf dann kein weiteres Sinken mehr stattfinden, vorausgesetzt, dass die Lufttemperatur dieselbe bleibt. Bleibt das Niveau des Quecksilbers in A auf demselben Theilstrich, so ist der Apparat zum Gebrauch geeignet; wenn nicht, muss für bessere Dichtung gesorgt werden.

Zur Kohlensäurebestimmung wird der Apparat auf folgende Weise benützt. In die Gasentbindungsflasche werden abgewogene Mengen der zu untersuchenden Substanz gebracht, ein Gläschen g mit verdünnter Salzsäure zu zwei Drittel angefüllt hineingestellt und es wird die Flasche mit dem an dem Kautschukrohr befestigten Kautschukpfropfen fest verschlossen. Dann wird die Röhre B unter gleichzeitiger Oeffnung des Quetschhahnes d so hoch gehoben, dass das Quecksilberniveau in der Röhre A auf 0 steht und selbstverständlich in der Röhre B in derselben Horizontalen. Hierauf wird der Quetschhahn geschlossen, die Röhre B gesenkt und die Gasentwicklungsflasche geneigt, um die Salzsäure auf die Substanz wirken zu lassen. Nach beendeter Entwicklung wird die Röhre B so weit gehoben bis sich die Quecksilberniveaux in A und B in derselben Horizontalen befinden und abgelesen. Die Anzahl der abgelesenen CC. gibt die Volumenzunahme und somit das Volumen des entwickelten Gases an. Durch Anbringung der Correctionen in Bezug auf Temperatur und Tension des Wasserdampfes lässt sich hieraus das Gewicht des Gases und somit der Procentgehalt der untersuchten Substanz an Kohlensäure finden. Bei allen derartigen Untersuchungen ist natürlich, gleichgiltig ob dieser oder ein auf denselben Principien beruhender Apparat angewendet wird, die Menge des Gases zu berücksichtigen, welche von der Entwicklungsflüssigkeit absorbirt wird und die namentlich bei dem hohen Absorptionscoëfficienten der Kohlen-

säure nicht ausser Acht zu lassen ist. Durch eine grosse Zahl von Versuchen habe ich gefunden, dass die absorbirte Menge Kohlensäure zunimmt mit der Menge der überhaupt entwickelten. Es lässt sich diess auch durch folgende Betrachtung erklären. In dem Apparate ist vor der Entwicklung eine gewisse Menge Luft abgeschlossen und zwar bei jedem Versuche nahezu dieselbe. Entwickelt sich nun z. B. Kohlensäure, so mischt sich die Kohlensäure mit der Luft. Der Druck, unter dem die Kohlensäure steht, ist bei gleichem Stande des Quecksilbers in beiden Röhren nicht gleich dem atmosphärischen, sondern ein geringerer, weil bei Gasgemengen immer ein Gas unter dem Totaldruck weniger dem von den anderen Gasen ausgeübten Drucke steht. Enthält der Apparat 100 CC. Luft, und entwickeln sich 100 CC. Kohlensäure, so werden die 100 CC. Kohlensäure auf 200 CC. ausgedehnt, in Folge dessen üben sie einen zweimal geringeren Druck aus, als der Totaldruck; da nun die Absorption proportional dem Drucke ist, so wird auch zweimal weniger absorbirt, als wenn die Kohlensäure allein in dem Apparate wäre. Entwickelt sich ein CC. Gas, so wird dieser eine CC. auf 101 CC. ausgedehnt, mithin übt die Kohlensäure einen 101 mal geringeren Druck aus, als wenn sie allein im Apparate wäre, folglich wird auch 101 mal weniger absorbirt. Freilich wird dieses Gesetz nicht in aller Strenge bei diesen gasvolumetrischen Analysen seine Anwendung finden können, da wahrscheinlich keine vollständige Mischung mit der Luft stattfindet; aber es erklärt wenigstens, warum Mengen Kohlensäure in diesem Apparat nachgewiesen werden können, welche eigentlich so gering sind, dass man glauben sollte, sie müssten absorbirt werden. Die hier in einer Tabelle zusammengestellten Resultate, welche bei der Analyse von reinem kohlensaurem Kalk erhalten wurden, werden diess darlegen. Die erste Columne enthält die Menge der angewendeten Substanz in Grm., die zweite die Anzahl der entwickelten CC., die dritte die Anzahl der CC., die sich entwickeln sollten, wenn keine Absorption stattfände; die vierte die Differenz dieser beiden Zahlen, also die absorbirte Menge, die fünfte das Gewicht der entwickelten Kohlensäure in Mgrm., die sechste das Gewicht der Kohlensäure aus dem Gewicht des angewendeten kohlensauren Kalkes und aus der Formel desselben berechnet, die siebente die Differenz der beiden Gewichte, also das Gewicht der absorbirten Menge.

Das Gewicht der Kohlensäure bei der Versuchstemperatur 19° C. wurde aus der Formel:

$$\frac{1,977414 (760 - 16)}{760 (1 + 19 \cdot 0,0037)}$$

berechnet, wobei 1,977414 das Gewicht eines CC. Kohlensäure in Mgr. bei 0° C. und 760 Mm. Barometerstand, 16 die Tension des Wasserdampfes bei 19° C. in Mm. und 0,0037 der Ausdehnungscoefficient der Kohlensäure für einen Grad C. ist. Es berechnete sich das Gewicht eines CC. Kohlensäure unter den obwaltenden Umständen auf 1,808 Mgr..

Kohlensaurer Kalk in Gramm.	Cubikcentimeter.			Gewicht der Kohlensäure in Mgr.		
	Entwickelt.	Berechnet.	Differenz.	Experimentell.	Berechnet.	Differ.
0,005	0,9	1,2	0,3	1,6	2,2	0,6
0,01	1,8	2,4	0,6	3,2	4,4	1,2
0,02	4,0	4,9	0,9	7,2	8,8	1,6
0,05	11,0	12,2	1,2	19,9	22,0	2,1
0,1	22,2	24,4	2,2	40,1	44,0	3,9
0,2	45,8	48,7	2,9	82,8	88,0	5,2
0,3	69,6	73,0	3,4	125,7	132,0	6,3
0,4	92,8	97,4	4,6	167,7	176,0	8,3

Wie aus den Differenzcolumnen hervorgeht, werden bei einer Entwicklung von 92,8 CC. 4,6 CC. absorbirt, während bei einer Entwicklung von 0,9 CC. nur 0,3 CC. d. i. 0,6 Mgr. absorbirt bleiben. Das Gläschen wurde bei den Versuchen immer bis zu einer bestimmten Marke mit Salzsäure gefüllt. Wenn die Absorption nicht durch die in dem Apparate eingeschlossene Luft beeinflusst würde, so könnte die sich aus 5 Mgr. kohlensaurem Kalk entwickelnde Menge Kohlensäure gar nicht bemerkbar werden. Da nun wohl fast in jedem Apparate eine andere Quantität Luft vorhanden ist, so wird auch die Menge Kohlensäure, welche absorbirt wird, nicht in allen gleich, sondern mit chemisch reinen Substanzen festzustellen sein.

Auch ist bei derartigen Untersuchungen zu beachten, dass man eine kurze Zeit nach der Entwicklung verstreichen lässt, ehe man zur Ablesung schreitet, um den Einfluss der durch den chemischen Prozess stattfindenden Temperaturerhöhung auf die Volumenvergrößerung durch Abkühlung des Gefässes auf die Versuchstemperatur zu hindern. Man kann diess auch schneller durch Eintauchen des Entwicklungsgefässes in ein Gefäss mit Wasser von der bestimmten Temperatur erreichen. Noch zweckmässiger hat sich aber eine Einrichtung erwiesen, die ich dem Apparate in neuerer Zeit gegeben habe. Das Entwicklungsgefäss steht während des Einstellens und während der Entwicklung beständig in einem Glasgefäss mit Wasser, welches natürlich die Zimmertemperatur besitzt. Ausserdem wird das sich entwickelnde Gas durch eine Schlange von Bleirohr geleitet, wodurch eine schnellere Abkühlung des

sich entwickelnden Gases auf die Zimmertemperatur bewirkt wird. Das Bleirohr liegt gleichfalls in dem Glasgefässe, in welchem sich die Entwicklungsflasche befindet. In dem dieses Kühlgefäss erfüllenden Wasser steht das Thermometer, welches zur Bestimmung der Versuchstemperatur dient. Der Apparat ist demungeachtet nicht schwieriger zu handhaben und gestattet eine grössere Genauigkeit. (Siehe Figur F.)

Der Apparat lässt sich ferner auch anwenden, um solche Gasvolumina zu messen, welche bei Weitem grösser sind, als 100 CC. und zwar dadurch, dass immer circa 100 CC. nacheinander entwickelt, gemessen und entfernt werden. Man operirt dann in folgender Weise. Die abgewogene Substanz kommt wie gewöhnlich in das Entwicklungsgefäss, die Salzsäure in das Gläschen.

An dem Kautschukrohr c bringt man einen Schraubenquetschhahn Q zur beliebigen Absperrung des Entwicklungsgefässes von dem Gasometer an. Man stellt wie gewöhnlich ein und entwickelt dann durch vorsichtiges Neigen und Ausfliessenlassen von nur wenig Salzsäure circa 100 CC. Gas, schliesst dann den Schraubenquetschhahn, bringt durch Hebung der Röhre B die Quecksilberniveaux in dieselbe Horizontale, liest die Volumenzunahme in dem Gasometer A ab, notirt, öffnet dann den oberen Quetschhahn d und lässt durch Emporheben der Röhre B so viel Gas austreten, bis die Quecksilbersäule in A auf 0 steht und in beiden Röhren gleich hoch, schliesst dann den Quetschhahn d, öffnet den Schraubenquetschhahn Q und lässt die Entwicklung vorsichtig weiter gehen, bis wieder circa 100 CC. entwickelt sind, verfährt wie vorhin und so fort bis alle Kohlensäure entwickelt und gemessen ist. Es ist natürlich nothwendig mit äusserster Vorsicht und Genauigkeit zu operiren, da bei einer zu heftigen Entwicklung, wenn der Schraubenquetschhahn geschlossen ist, leicht der Kautschukpfropfen des Entwicklungsgefässes emporgeschleudert und so die Analyse verdorben wird. Doch lässt sich sehr leicht nach einigen Versuchen die nöthige Uebung erreichen, und man besitzt dann in dem Apparate ein analytisches Hilfsmittel, welches viele Analysen erleichtert und gestattet in unglaublich kurzer Zeit eine ganze Reihe von Untersuchungen anzustellen. Bei einer solchen grösseren Kohlensäureentwicklung wird natürlich die Luft fast vollständig aus dem Apparate verdrängt, und es passen daher hierher nicht die Auseinandersetzungen, welche ich oben bei einer grösseren oder geringeren Entwicklung über die Absorptionsverhältnisse gemacht habe. Ich habe gefunden, dass man ziemlich genaue Resultate erhält, wenn man die angewendete Salzsäure

vorher misst und den Bunsen'schen Absorptionscoefficient für Wasser bei der Versuchstemperatur zu Grunde legt.

Einige Beispiele mögen diess erläutern:

2,0 Grm. kohlensaurer Strontian entwickelten mit 13 CC. Salzsäure nacheinander:

1. Ablesung:	96,5 CC. Kohlensäure
2. „	95,4 CC. „
3. „	93,7 CC. „
4. „	25,3 CC. „

Summa: 310,9 CC. Kohlensäure

bei einer Temperatur von 15° Celsius. Der Bunsen'sche Absorptionscoefficient von Kohlensäure in Wasser ist bei 15° Celsius 1,0.

13 CC. Salzsäure absorbirten 13,0 CC. Kohlensäure

Hierzu die entwickelten 310,9 CC. „

323,9 CC. Kohlensäure.

1 CC. Kohlensäure wiegt bei 15° Cels. 1,84 Mgrm.

323,9 CC. wiegen also: 595,9 „

Die Rechnung erfordert: 597,2 „

Kohlensäure aus 2 Grm. kohlensaurem Strontian.

Ferner:

1 Grm. kohlensaurer Strontian entwickelte mit 6,5 CC. Salzsäure nach 2 Ablesungen bei einer Temperatur von 15° Cels.

1. Ablesung:	95,8 CC. Kohlensäure
2. „	59,4 CC. „

Im Ganzen: 155,2 CC. Kohlensäure.

6,5 CC. Salzsäure absorbirten 6,5 CC. „

161,7 CC. Kohlensäure.

Die aus 1 Grm. kohlensaurem Strontian erhaltene Kohlensäuremenge ist also bis auf 0,2 CC. Kohlensäure genau die Hälfte von der aus 2 Grm.

Natürlicher Weise werden die Resultate ungenauer, je mehr man Kohlensäure entwickelt; da dann eine ganze Reihe von Ablesungen nöthig ist, und aus diesem Umstande Fehler erwachsen; jedoch lassen sich 300—400 CC. mit genügender Sicherheit messen.

Auch zu Stickstoffbestimmungen aus Ammoniakverbindungen, welche nach Knop durch bromirtes stark alkalisches unterchlorigsaures Natron fast momentan zersetzt werden und Stickgas entbinden, habe ich diesen Apparat benutzt und scharfe Resultate erhalten. Es wurde bei diesen

Stickstoffbestimmungen die zu zersetzende Substanz in das kleine Gläschen g gebracht, die bromirte Lauge in das Entwicklungsgefäss und dann genau wie bei der Kohlensäurebestimmung verfahren.

Es findet bei diesem Apparate eine ausserordentliche Genauigkeit in der Ausführung gasvolumetrischer Analysen statt. Namentlich wird dadurch, dass die Sperrflüssigkeit Quecksilber ist, eine grössere Exactität der Versuche hervorgebracht, als diess mit Wasser, Chlorcalciumlösung oder bei Anwendung von Wasser mit einer Oelschicht, namentlich bei Kohlensäurebestimmungen, möglich ist. Ausserdem lassen sich sämtliche Operationen sehr leicht ausführen, das lästige Ein- und Ausfüllen der Sperrflüssigkeit fällt ganz weg, durch einfaches Heben und Senken der Röhre B lässt sich das zu messende Gas unter den Druck der Atmosphäre bringen.

Es lassen sich ferner eine ganze Reihe von Gasmessungen zum Behufe analytischer Methoden durch geeignete Benützung oder Abänderung des Entwicklungsgefässes ausführen; so auch die von Schulze vorgeschlagene Bestimmung der Salpetersäure und anderer durch nascirenden Wasserstoff reducirbarer Substanzen. Bei der grossen Wichtigkeit der Kohlensäurebestimmungen aber in technischer Beziehung möchte dieser Apparat gerade da Anwendung finden, wo solche Bestimmungen in grösserer Menge nothwendig sind, wie diess z. B. in Cementfabriken und Zuckerfabriken der Fall ist. Vor Allem möchte er sich aber zur Benützung in den Laboratorien eignen zu wissenschaftlichen Untersuchungen, da er im Stande ist zu den verschiedenartigsten Gasmessungen zu dienen.

Proskau, den 27. August 1864.

Bemerkung zu Herrn Reissig's Abhandlung: über die chemische Zusammensetzung des Holzgases.

Von

Dr. A. Bauer in Wien.

Im III. Jahrgange S. 9 dieser Zeitschrift veröffentlicht Herr Reissig eine höchst interessante Abhandlung über die chemische Zusammensetzung des Holzgases und theilt auf Seite 17 die Analyse eines aus dem Holzgase durch Einwirkung von Brom erhaltenen festen Bromüres mit, für welches der Verfasser jedoch keine chemische Formel aufstellt und es unentschieden lässt, von welchem Kohlenwasserstoff dasselbe abstammt.