

Die vorstehende Untersuchung wurde im chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga unter Leitung des Herrn Prof. W. Ostwald ausgeführt.

Riga, Mai 1884.

Apparat zur Bestimmung von Kohlensäure und Carbonaten¹⁾;

von

Prof. Dr. R. Baur (Blaubeuren).

Der unten näher beschriebene neue Apparat (s. Fig.) zeichnet sich vor allen seither gebräuchlichen zunächst durch die grosse Einfachheit, Handlichkeit und Uebersichtlichkeit seiner Construction aus.

Abgesehen von der bequemen Einrichtung des Gasentwicklers ist derselbe auch durch die Art der Gasmessung vermittelt zweier concentrischer Flüssigkeiten characterisirt. Diese letzteren, aus einer für Kohlensäure möglichst unzugänglichen Lösung bestehend, ermöglichen in ihrer gegenseitigen, vier Menisken bildenden Stellung, eine ganz ungewöhnlich scharfe, absolut untrügliche Ablesung; sie gestatten ferner, durch Ablaufenlassen der äusseren Säule und vermöge des hierbei entstehenden mehr oder weniger luftverdünnten Raumes, die im Entwickler absorbirte Kohlensäure so wegzusaugen, dass für technische Bestimmungen der ohnehin sehr zweifelhafte Absorptionscoëfficient (wie auch die Tension) recht gut vernachlässigt werden kann.

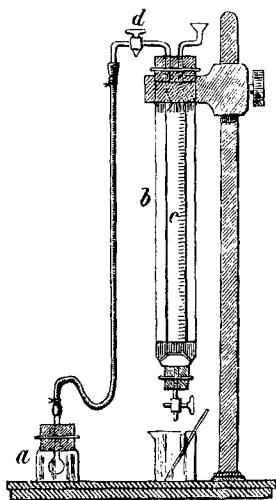
Als weiterer Vorthail dieses Arrangements ergibt sich, dass im Inneren des Apparates ein rascher Temperaturwechsel unmöglich stattfinden kann, sofern die äussere Flüssigkeitssäule die innere Gasmessröhre stets als schützender Mantel umgiebt. Hierdurch werden die vielen Temperaturcorrectionen gleichfalls eingeschränkt.

¹⁾ Durch deutsches Reichspatent No. 27498 geschützt.

Der Apparat kann demnach mit vollstem Rechte als der bequemste, fehlerfreieste und am raschesten arbeitende angesehen und für die Ausführung technischer Bestimmungen vor allen übrigen empfohlen werden.

Beschreibung des Apparates (s. Figur).

Der Apparat besteht zunächst aus dem Entwickler *a* und dem Gasmesser *b*. Der erstere mit seinem eigenthümlichen Kugelrohr nimmt die zur Untersuchung vorliegende Substanz und (im Kugelrohr) die zur Zersetzung dienende Säure auf; das in *a* freigewordene Gas geht durch den Kautschukschlauch und den Dreiweghahn *d* nach dem Gasmesser, d. h. in die unten offene calibrierte Messröhre *c*, welche in einen Glasmantel eingefügt und mit einer Sperrflüssigkeit versehen ist.



Die letztere kann in dem Apparat *b* beliebig circuliren, durch den unteren Glashahn abgelassen und vermittelst des Trichters wieder zurückgegossen werden. Der Dreiweghahn ist so durchbohrt, dass man die Communication im Apparat

selbst, ganz oder theilweise, sowie auch diejenige mit der äusseren Luft ebenso herstellen oder aufheben kann. Zur Aufnahme der abgelaufenen Flüssigkeit dient das Untersatzgefäß mit Thermometer.

Vor den Versuchen wird der Apparat zunächst auf luftdichten Schluss geprüft, indem man bei offenem Dreiweghahn (so dass also die Luft im Apparat mit der äusseren in Verbindung steht) die Kugelhöhre mit dem etwas angefeuchteten Kautschukpfropf fest in das Entwicklungsgefäß *a* eindreht; sodann den Gasmesser mit der Sperrflüssigkeit bis 0° füllt und nach ein paar Secunden den Dreiweghahn in diejenige Stelle dreht, wo er die Verbindung

im Apparate nach rechts und links herstellt, nach aussen abschliesst. Lässt man jetzt durch Oeffnen des Ablaufhahnes etwa 30 Ccm. Flüssigkeit ablaufen, so muss die innere Flüssigkeitssäule, welche anfänglich etwas sinkt, nach kurzer Zeit ruhig stehen bleiben.

Das dem Apparate beigegebene gute Kautschukmaterial wird selten eine Undichtheit aufkommen lassen, vorausgesetzt, dass der Stopfen gut eingedreht ist (wobei man ihn stets ein wenig anfeuchtet), und der Schlauch nicht etwa durch Kälte oder Aufschlitzen ruinirt wurde. Vom guten Schlusse der Hähne überzeugt man sich dadurch, dass dieselben immer etwas eingefettet, an der Reibungsfläche vollkommen durchsichtig sind.

Das Messrohr *c* hat an seinem unteren Ende einen Korkfuss, vermöge dessen es genau in der Achse des Apparates festgehalten und ferner namentlich erreicht wird, dass die Sperrflüssigkeit beim Ablassen nicht zunächst aus dem Gasmessrohr, sondern aus dem Gasmantel sich absaugt. Hat man nun den Apparat, wie vorhin bemerkt, mit Flüssigkeit gefüllt und öffnet bei geschlossenem Dreiweghahn und Entwickler den unteren Hahn kurze Zeit, so sinkt natürlich die äussere Flüssigkeitssäule, die innere bleibt nach wieder geschlossenem Hahn bald ruhig stehen. Hierdurch wird zwischen Gasmessrohr und Entwickler ein nach Maassgabe der Niveau-Unterschiede mehr oder weniger luftverdünnter Raum erzeugt, von welchem man bei der Analyse selbst insofern profitirt, als sich aus der in *a* befindlichen Flüssigkeit, welche etwas Kohlensäure absorbirt, also für das Messrohr verloren ginge, diese letztere einfach durch Sinkenlassen der äusseren Flüssigkeitssäule (Oeffnen des unteren Hahnes) absaugen lässt, so dass man, ohne grosse Fehler zu begehen, den sog. Absorptionscoëfficienten ganz umgehen kann. Wird durch Aufgiessen von Sperrflüssigkeit bei geschlossenem Dreiweghahn das äussere Flüssigkeitsniveau gehoben, so findet eine (womöglich zu vermeidende) Compression im Apparate statt. Stellt man bei gleichem Stand der Hähne durch Aufgiessen oder Ablassen von Flüssigkeit die beiden Niveaus gleich ein, was ausserordent-

lich scharf geschehen kann, so ist vollkommenes atmosphärisches Gleichgewicht innerhalb und ausserhalb des Apparates hergestellt, wie auch dann, wenn bei offenem Dreiweghahn Sperrflüssigkeit aufgegossen oder abgelassen wird, und nun beide Niveaus ganz gleichmässig mit einander steigen oder fallen.

Die Analyse selbst wird z. B. für Marmor folgendermaassen ausgeführt: Aushängen des Dreiweghahns, sodann Füllen des Messapparates mit der Sperrflüssigkeit bis 0°, Abwiegen von 200 Mgrm. gepulvertem Marmor und Einbringen desselben in die Flasche *a*. Füllen des Kugelrohres in *a* mit so viel Säure, dass beim Vertikalstellen nichts auslaufen kann. Schliessen des Entwicklers durch festes Eintreiben des leicht benetzten Kautschukpfropfes.

Einsetzen des Dreiweghahnes, so dass die Kommunikation nach innen und aussen für ein paar Augenblicke noch offen ist. Sodann Abschluss der Kommunikation nach Aussen durch Drehung des Hahnes. Der Apparat muss also jetzt nach innen ganz offen, nach aussen ganz geschlossen sein. Nunmehr

Neigung des Entwicklers und Ausfliessen der Säure auf die Substanz: Kohlensäureentwicklung und hierdurch starkes Sinken der inneren Flüssigkeitssäule. Jetzt wird, um keinen unnöthigen Druck im Apparate entstehen zu lassen, der Ablaufhahn so weit geöffnet, dass die innere und äussere Säule gleichmässig sinken. Nimmt die Gasentwicklung, resp. das Sinken der inneren Säule ab, so schüttelt man den Entwickler leicht um, indem man ihn immer an seiner Filzhülle anfasst und lässt, wenn die Entwicklung aufzuhören scheint, die äussere Säule durch abermaliges Oeffnen des Ablaufhahnes zeitweilig um 5—10 Ccm. unter die innere heruntergehen (Absaugen des Gases aus *a*). Nach kurzer Zeit wird aus dem Ablaufgefäss durch den Trichter so viel Sperrflüssigkeit in den Apparat wieder zurückgegossen, bis beide Niveaus gleich stehen. Nunmehr darf sich keine Gaszunahme mehr im Messrohr *c* zeigen, wenn die Zersetzung beendet sein soll; andernfalls lässt man wieder etwas Flüssigkeit ablaufen, giesst wieder auf etc. etc.

Jetzt wird, nachdem definitiv und haarscharf nivellirt, d. h. das atmosphärische Gleichgewicht nach allen Seiten hergestellt ist, abgelesen. Gefunden: 48,8 Ccm. Kohlensäure. Bei einem mittleren Barometerstande z. B. von 717° und 15° entspricht jeder Ccm. Kohlensäure = 4 Mgrm. kohlen-saurem Kalk, also $48,8 \cdot 4 = 195,2$ Mgrm. kohlen-saurem Kalk in 200. Das wären also in 100 = $\frac{195,2}{2} = 97,6\%$.

Um nun jede Rechnung hier zu vermeiden, wiegt man einfach soviel Substanz ab, dass die Ccm. Kohlensäure geradezu die Procente an reinem kohlen-saurem Kalk sofort angeben; im vorliegenden Falle wären das 400 Mgrm. Marmor. Da aber für dieses Quantum Marmor der Apparat etwas zu klein ist, also grösser und damit unhandlicher werden müsste, so sind 200 Mgrm. (die Hälfte) genommen worden, und man hat nun die erhaltenen 48,8 Ccm. bloß zu verdoppeln, um augenblicklich das richtige procentuale Ergebniss an gefundenem kohlen-saurem Kalk in dem betreffenden Marmor, nämlich (wie oben schon gezeigt) — 97,6% zu bekommen.

Bei Mergeln etc., welche weniger Carbonate enthalten, wird man für die angegebenen Temperatur- und Barometerstände immer 400 Mgrm., vielleicht sogar das Doppelte im Interesse einer bequemereren und genaueren Wägung etc. an Substanz nehmen; die erhaltenen Ccm. Kohlensäure sind dann, wie gesagt, die einfachen oder doppelten Procente kohlen-sauren Kalkes im untersuchten Material.

Andere Barometer- und Thermometerstände verlangen eine durch Rechnung leicht zu findende Abänderung der Substanzenmenge. Für die Genauigkeit der hierher gehörigen technischen Analysen sind meines Erachtens an einem Orte nur zwei Temperaturen, allenfalls 15° und 20° neben dem mittleren Ortsbarometerstande zu Grunde zu legen, wobei aber vorausgesetzt ist, dass der Apparat und namentlich auch die Sperrflüssigkeit stets an einem möglichst gleich-mässig temperirten Orte aufbewahrt sei.