

ist das Volumen auf 1732 l gewachsen, bei $273^{\circ}\text{C.} = 200^{\circ}$ abs. T. auf 2 cbm u. s. w. Es bietet also bei Anwendung meines Thermometers die Reduction auf das Normalvolumen 0°C. nicht die geringste Schwierigkeit und wird es in der Technik ausserordentlich leicht, das wahre Volumen beliebig hoch erhitzter Gase ohne jede Tabelle zu ermitteln.

Für die Gasanalyse ist, wie schon bemerkt, ein solches Thermometer ein sehr bequemes Hilfsmittel und macht dasselbe die Tabellen und Rechnungen zur Temperaturcorrection überflüssig. Ebenso kann es die Reductionsröhren, sowie auch das vorzügliche, von Prof. Lunge erfundene Volumeter in Fällen ersetzen, bei welchen die Einflüsse von Druck und Feuchtigkeit nicht in Betracht kommen. So ist z. B. hier in Essen der Barometerstand sehr oft vollständig normal, 760 mm . Ein über Quecksilber bei 0°C. und 760 mm Druck abgeschlossenes Luftvolumen von 100 cc wurde in einem Zimmer dicht neben einem absoluten Thermometer aufgestellt. Die Temperaturen des Zimmers schwankten stark zwischen -2° und $+20^{\circ}\text{C.}$ und stets ergeben (wenn der Luftdruck sich nicht verändert hatte) die Ablesungen an meinem Thermometer genau die entsprechend ihrer Ausdehnung vorhandenen cc Luft. Die Angaben des Thermometers schwankten zwischen $99,25$ und $107,3^{\circ}$ abs. T. entsprechend dem Volumen von $99,25\text{ cc}$ und $107,3\text{ cc}$, welche der Ausdehnung der 100 cc Luft bei diesen Temperaturen entsprechen.

Für den practischen Gebrauch dürfte es sich empfehlen, Thermometer zu construiren, welche meine Scala neben der alten Celsius-Theilung besitzen, es würde so der Übergang bedeutend erleichtert werden. Die Graduirung selbst ist sehr einfach, da, wie früher, der Gefrierpunkt und der Siedepunkt des Wassers erforderlichen Falls unter Zuhilfenahme anderer genau bestimmter Siedepunkte zu Grunde gelegt werden. Ausserdem lassen sich aus den vorhandenen Tabellen zur Reduction der Gasvolumen auf 0°C. und 760 mm (z. B. Landolt & Börnstein, phys.-chem. Tabellen S. 16) die zur Umrechnung der Grade der einen Scala in die andere nöthigen Zahlenwerthe sehr leicht ersehen. Die Firma „Dr. Bender & Dr. Hobein in München“ hat sich bereit erklärt, die Anfertigung zu übernehmen und jede gewünschte Form zu liefern.

Der Vorschlag des Herrn Dr. F. Salomon für eine neue Eintheilung der Thermometer

ist ein so ungemein sinnreicher, dass man nur lebhaft bedauern kann, dass nicht schon vor vielen Jahren Jemand auf dieses Columbus-Ei gekommen ist, und dadurch im Verlaufe der Zeit die wirkliche Einführung der neuen Eintheilung in die Praxis ermöglicht worden ist. Heutzutage, wo nicht einmal in den deutschredenden Ländern und denjenigen romanischer Zungen die Réaumur-scala verschwunden ist, in den englisch-redenden Ländern aber die Fahrenheit-scala selbst in wissenschaftlichen Veröffentlichungen leider noch vielfach und im gewöhnlichen und technischen Leben ausschliesslich gebraucht wird, dürfte die Einführung der einzige rationellen, der Salomon-Scala, allerdings sehr grossen Schwierigkeiten begegnen. Ein Anfang damit, welcher an sich schon sehr grossen Nutzen stiften würde, wäre die Anfertigung von Thermometern, welche die Salomon-Scala neben der Celsius-Scala tragen, und ist zu hoffen, dass solche Instrumente sich bald unter Physikern, Chemikern und Technikern weit verbreiten werden.

G. Lunge.

Über die zweckmässigste Form des Gasvolumeters.

Von
G. Lunge.

Das grosse Interesse, welches der in der Überschrift erwähnte Apparat erregt, und die so vielseitige Anwendungsart, welche er schon jetzt gefunden hat, veranlassen mich zu folgenden Bemerkungen.

Es findet sich im Handel eine ganze Anzahl verschiedener Formen des Apparates, von denen jede sich mehr oder weniger für eine bestimmte Verwendung eignet. Es wird sicher das Passendste sein, dass in einem Fabriks- oder Hüttenlaboratorium, in dem nur eine specielle Art von Analysen damit angestellt werden soll, gerade diejenige Form des Apparates gewählt wird, welche für den vorliegenden Zweck (Cementanalyse, Eisenanalyse u. dgl.) besonders geeignet ist. In solchen Fällen kann man sogar den Graden des Instrumentes statt dem Inhalte eines Kubikcentimenters eine solche Grösse geben, dass sie gleich Milligramme oder Procente einer bestimmten Substanz anzeigen. Anders aber liegt es schon in solchen Fabrikslaboratorien, wo vielseitigere Anwendungen der gasvolumetrischen Analyse vorkommen, und noch

mehr in den Laboratorien von Lehranstalten und von Handelschemikern. Da ist es denn doch ausgeschlossen, von diesen immerhin nicht ganz billigen und ziemlich viel Platz einnehmenden Apparaten ein halbes Dutzend aufzustellen, und wird es erwünscht sein, mit einem oder höchstens zwei Instrumenten auszukommen. Folgende Bemerkungen sollen nun die Wahl erleichtern.

A. Allgemeinste Verwendungsart hat ein Gasvolumeter, dessen Gasmessrohr von oben bis unten 100 cc, in $\frac{1}{10}$ cc getheilt, ent-hält. Man kann hiermit sozusagen alle bisher beschriebenen Methoden ausführen; doch wird es etwas unbequem lang. Für die meisten Verwendungen ist daher am besten und immerhin wesentlich genauer abzulesen ein Gasmessrohr mit Kugel, dessen Theilung erst bei 100 cc anfängt und bis 150 cc geht, in $\frac{1}{10}$ cc getheilt. Man kann, bei passend gewählten Substanzmengen, darin u. A. folgende Analysen ausführen:

Bestimmungen der Salpetrigsäure und Salpetersäure in daran reichen Substanzen; Analyse des Salpeters, der Schiesswolle, des Nitroglycerins und anderer Salze und Ester der Salpetersäure, weitaus am besten unter Benutzung des in d. Z. 1890, 142 beschriebenen und abgebildeten besonderen Reactionsgefäßes. Ferner sämmtliche auf die Reaction mit Wasserstoffsuperoxyd gegründete Methoden, wie die Analyse desselben für sich mittels Chamäleon und Chlorkalk, diejenige von Chlorkalk, Braunstein, Chamäleon, Bleisuperoxyd u. s. w. Dann die Bestimmung des Stickstoffs in Ammoniaksalzen und Harnstoff mit Bromnatron; die von mir vorgeschlagene Bestimmung des Stickstoffs in Diazoverbindungen; überhaupt alle auf Gebrauch des „Anhängeflächchens“ (Chem. Ind. 1885, 165) gegründeten Methoden.

Weiterhin die Bestimmung der Kohlensäure in festen Substanzen und Lösungen unter Anwendung des in d. Z. 1891, 229 beschriebenen Entwicklungskölbchens mit Capillarhelm; hierbei kann man die grössten wie die kleinsten Mengen von Kohlensäure gleich gut bestimmen. Dann die Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl (vgl. S. 412). Dann die Verwendung der Kohlensäurebestimmung zur Bestimmung bez. Titerstellung von Säuren durch deren Wirkung auf Calciumcarbonat u. dgl.

Endlich dient der Apparat, mit Hinzunahme von Orsat'schen oder Doyère-Hempel'schen Absorptionsgefäßen, für Gasanalysen, bei denen mindestens $\frac{2}{3}$ des Gases als Rückstand bleibt (Rauchgas, Generatorgas o. dgl.).

Für andere Gasanalysen müsste man allerdings einen Apparat mit durchgetheiltem Rohre, also 100 cc fassend, haben.

Was das dazu gehörige Reductionsrohr betrifft, so wird man dasselbe in den meisten Fällen durch Einschluss eines Wassertröpfchens auf feuchte Gase einrichten. Man braucht ein solches für alle Operationen mit dem „Anhängeflächchen“, für die Kohlensäure- bez. Kohlenstoffbestimmung, die Gasanalyse u. s. w. Da, wo die Gase trocken entweichen, also wesentlich nur bei den Analysen von Salpetrigsäure- und Salpetersäureverbindungen, kann man das feuchte Reductionsrohr ebenfalls leicht verwenden, wenn man vor der Überführung des Gases aus dem zum Schütteln bestimmten Zersetzungsgefäße in das Gasmessrohr in letzteres ein Tröpfchen Wasser einsaugt. Allerdings darf dann keine Schwefelsäure in dieses Rohr gelangen, was man ohne Schwierigkeit vermeiden kann. Man kann übrigens auch trockene Gase mit einem feuchten Reductionsrohre messen, wenn man den 100 cc-Punkt des letzteren um so viel Millimeter tiefer als das Quecksilber im Gasmessrohr einstellt, als der Spannung des Wasserdampfes bei der äusseren Temperatur entspricht. Wo das Instrument ausschliesslich oder vorwiegend für trockene Gase bestimmt ist, z. B. zur Analyse von Nitrose, Salpeter, Dynamit u. dgl., wird man doch bequemer ein trockenes Reductionsrohr (also einen Tropfen conc. Schwefelsäure enthaltend) anwenden. Man kann ein trockenes Rohr vorkommendenfalls auch zur Reduction feuchter Gase auf Normalzustand gebrauchen, indem man den 100 cc-Punkt um so viel Millimeter höher als die Quecksilberkuppe im Messrohre stellt, als die Spannung des Wasserdampfes bei der Temperatur der Umgebung beträgt.

B. In Schwefelsäurefabriken wird man vielfach doch ein 50 cc fassendes, von oben bis unten getheiltes Messrohr vorziehen. Man kann damit Nitrose, Abfallsäuren und andere, relativ wenig NO entwickelnde Substanzen analysiren; auch die Analyse der an den Säuren des Stickstoffs reichen Substanzen ist damit möglich, aber wegen des geringen Fassungsvermögens des Instrumentes nicht so genau auszuführen, wie mit dem unter A beschriebenen. Man wird dieses Instrument für den erwähnten Zweck mit einem trockenen Reductionsrohr und mit dem besonderen Schüttelapparat für die Reaction zwischen den Säuren und dem Quecksilber versehen. Durch Beigabe eines Anhängeflächchens und Manipulation des Reductionsrohres, wie oben,

wird das Instrument auch für die Wasserstoffsuperoxyd-Methoden, die Bromnatron-Methoden u. dgl. m. brauchbar; wo geringe Mengen von Gasen entwickelt werden, ist ja das Kugelrohr *A* gar nicht verwendbar. Das 50 cc-Rohr ist auch für allgemeine Gasanalyse verwendbar, besser jedoch ist dann das 100 cc-Rohr. Beide derartige Röhren in Verbindung mit dem „Reactionsgefäß“ (d. Z. 1890, 142) stellen ein ausgezeichnetes Absorptiometer vor, weitaus bequemer und für Ablesung genauer als das Bunsen'sche, wenn man nur bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet.

Ein 50 cc-Gasmessrohr mit feuchtem Reductionsrohr ist am bequemsten für die Arbeiten mit Anhängeflächchen, also u. A. als Chlorometer, Ureometer und viele andere Fälle, wo man in der Regel geringere Mengen von Gas messen muss, als es in dem 150 cc-Kugelrohr geschehen kann, also in Chlorkalkfabriken, Bleichereien, für Harnanalyse u. dgl. m.

C. Besondere Formen von Gasmessröhren sind zweckmäßig für die Stickstoffbestimmung bei Elementaranalysen (Ber. deutsch. G. 1890, 446) und die Dampfdichtebestimmung (das. 1891, 729), wobei auch die Eintheilung besser nicht in cc, sondern gleich in mg gemacht ist. Hier sind jedenfalls feuchte Reductionsröhren am Platze.

Wenn ein Laboratorium für allgemeine Zwecke zwei Instrumente anschaffen will (abgesehen von den Specialfällen C), so möchte ich zu einem 150 cc-Kugelrohr mit feuchtem Reductionsrohr und ein 50 cc-Cylinderrohr mit trocknem Reductionsrohr rathen, welche für fast alle vorkommenden Fälle ausreichen. Eine Dynamitfabrik dagegen wird in beiden Fällen trockene Reductionsröhre anwenden, eine Cementfabrik oder Eisenhütte braucht überhaupt immer nur das 150 cc-Rohr mit feuchtem Reductionsrohr. Ebenso müssen andere Fälle nach ihren speciellen Umständen beurtheilt werden.

Über die Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen und Stahl, sowie der Kohlensäure in wässrigen Lösungen.

Von

G. Lunge u. L. Marchlewski.

Die von uns ausgearbeitete Methode zur gasvolumetrischen Bestimmung der Kohlensäure (d. Z. 1891, 229) lässt sich, wie von vorn herein anzunehmen, auch zur Bestim-

mung des Kohlenstoffs im Eisen und Stahl verwenden. Bekanntlich ist eine gasvolumetrische Methode für diesen Zweck von Wiborgh (Stahleisen 1887, 465) angegeben und von v. Reis (das. 1888, 257) und Thörner (d. Z. 1889, 644) verbessert worden. Aber allen den bisher beschriebenen Apparaten haften noch erhebliche Fehlerquellen an, wie Nichtberücksichtigung der Löslichkeit der Kohlensäure in den Flüssigkeiten bez. Anwendung von Correctionsfaktoren, Verwendung von organischen Substanzen in der Zusammenstellung u. s. w. Näheres hierüber, wie auch eine vollständige Beschreibung des ganzen Apparates und Verfahrens werden wir in der Zeitschrift „Stahl und Eisen“ bringen und begnügen uns an dieser Stelle damit, zu zeigen, wie man unser Verfahren mit demselben Apparate, welcher für gewöhnliche Kohlensäurebestimmungen nach unserer Methode dient, nur mit Zuhilfenahme einiger neuen Ansatzstücke vornehmen kann.

Statt des a. a. O. Fig. 115 u. 116 gezeigten Kölbchens *A* verwenden wir für Kohlenstoffbestimmungen eine ein schliesslich des Halses 200 cc fassenden Kolben *K* mit ebensoviel haltendem Trichter *T* (Fig. 165). Der letztere ist durch den Glashahn *a* und das in den Kolben eingeschmolzene, auf dessen Boden in eine ziemlich feine Spitze ausmündende Rohr *b* mit dem Kolben verbunden. In den Hals desselben ist ein Stopfen *c* eingeschliffen, welcher sich in leicht ersichtlicher Weise in einen Glaskühler fortsetzt; auf das obere Ende des Kühlrohrs ist dann wieder ein kleiner Helm *d* aufgeschliffen, welcher sich in eine zu einem Nitrometer oder Gasvolumeter führende Capillare fortsetzt. Kautschuk ist bei dieser ganzen Zusammenstellung vollständig vermieden; ausserdem müssen aber auch die Schlitte bei *a*, *c* und *d* der Art sein, dass sie ohne alles Fett u. dgl. schon bei Befeuchtung mit Wasser vollkommen luftdicht schliessen. Wir haben bei allen von J. G. Cramer in Zürich oder C. Desaga in Heidelberg angefertigten Apparaten keinerlei Schwierigkeiten in dieser Beziehung gehabt. Übrigens ist der Schliff *d*, welcher erst ganz zuletzt und nur mit abgekühlter Flüssigkeit in Berührung kommt, allenfalls zu entbehren und kann durch eine einfache Umbiegung der hier scharf und glatt auf das obere Ende des Kühlrohrs

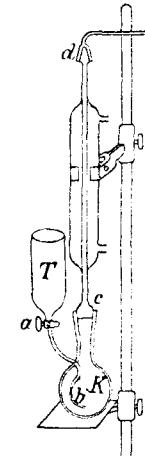


Fig. 165.