

**Mono- und Disulfosäure.** Man erwärmt so lange, bis sich eine mit Wasser angerührte Probe in Ammoniak löst, ev. wird noch rauchende Schwefelsäure zugesetzt.

Wird dagegen auf 70° erwärmt, so dass eine Probe sich leicht und klar in heissem Wasser löst, ohne bei nachfolgender Abkühlung Monosulfosäure abzuscheiden, so hat sich die Di- und Trisulfosäure gebildet.

In beiden Fällen schöpft man die Schmelzen in etwa das doppelte Volumen Eiswasser, wobei sich die Mono- und Disulfosäure abscheiden, letztere vollständig, wenn etwas Kochsalz zugefügt wird, während die Trisulfosäure in Lösung bleibt, deren Natronsalz nach dem Kalken u. s. w. als Echtgelb in den Handel gebracht wird. Hat man es bloss mit der Mono- und Disulfosäure zu thun, so wird man das kochsalzhaltige saure Filtrat fortlaufen lassen und deren Trennung durch Auskochen mit heissem Wasser bewirken. Nur die Disulfosäure geht dabei in Lösung, während die Monosulfosäure als bräunlich gelbe Paste zurückbleibt. Aus dieser Lösung scheidet sich die Disulfosäure schon beim Erkalten des Filtrats, vollständig auf Zusatz von Kochsalz, in Form metallisch glänzender, blauroth gefärbter Blättchen oder Nadelchen, ähnlich der Chomsäure, ab.

Die Mono- und Disulfosäure des Amidoazobenzols lassen sich leicht diazotiren.

Während die Diazoazobenzolmonosulfosäure in Wasser nahezu unlöslich ist, wird die Disulfosäure erst durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden.

c) Bei der Combination der Disulfosäure des Diazoazobenzols mit Naphthionat entsteht ein in Wasser leicht löslicher Farbstoff, der Wolle orseillebraun, aber unegal anfärbt. Durch Behandeln mit salpetriger Säure und nachheriges Aufkochen, bildet sich, wie schon vorher erwähnt, ein schöner rother Farbstoff, der Wolle in saurem Bade mit feurig blaurother Nüance, Baumwolle im Alaunbade ebenfalls blauroth anfärbt, aber bis jetzt noch keinen Eingang in die Technik gefunden hat.

Die Stärke des Farbstoffs ist um 10 Proc. besser, als diejenige von Crocein 7 B und färbt ebenso wie dieses Wolle gleichmässig an und durch. In der Walké wird die Farbe wesentlich blauer. Die Alkaliechtheit ist sehr gering. Während nämlich 10 proc. Sodalösung auf Croceinscharlach 7 B ohne Wirkung ist, verändert sich der in Rede stehende Farbstoff des Pat. No. 28820 in ein Blauviolett. Die Lichtechntheit ist gut. Auf Seide geht der Farbstoff mit verhältnissmässig reinerer Nüance auf als auf Wolle. Doch ist die Färbung gar nicht wasserecht.

Die Stärke stellt sich günstiger, als auf Wolle, da 8 Th. des Farbstoffs 11 Th. Crocein 7 B entsprechen. Auf Baumwolle, unter Zusatz von 5 Proc. Alaun ist der Nüanceunterschied gegen Crocein 7 B am stärksten, d. h. der Farbstoff ist bedeutend gelber als Croceinscharlach 7 B. Die Seifenechtheit ist gleich schlecht. Die Säureechtheit dagegen gut. Für Wolle und Seide hat der Farbstoff demnach keinen Werth. Auch bez. der Baumwolle sind die Aussichten ungünstig, da die Croceinscharlachs mittlerweile durch die substantiven Baumwollenfarbstoffe fast ganz verdrängt worden sind.

#### Apparat zur Bestimmung in kleiner Menge vorhandener Gasbestandtheile, insbesondere von Sumpfgas und Kohlensäure in Ausziehwetterströmen von Steinkohlenbergwerken.

Von

R. Jeller.

Zur Bestimmung von in geringen Mengen auftretenden Gasbestandtheilen steht fast ausschliesslich die titrimetrische Methode in Verwendung, da sie bei geringem Zeitaufwand Resultate von grösster Schärfe liefert. Sie wird ihren Zweck in vollkommenster Weise erfüllen, wo man ein entsprechend ausgestattetes Arbeitslocal zur Verfügung hat. Der Wunsch, die Schwierigkeiten, die sich ihrer Anwendung dort entgegenstellen, wo man nicht mit allen Hilfsmitteln eines wohl eingerichteten Laboratoriums versehen ist, und die namentlich in der Bereitung der titrirten Flüssigkeiten liegen, zu umgehen, wurde die Veranlassung zur Construction eines Apparates, der zunächst für die Bestimmung von Kohlensäure und Sumpfgas in Ausziehwetterströmen von Steinkohlengruben gedacht, auch zur Ermittelung anderer, in kleiner Menge vorhandener Gasbestandtheile z. B. Kohlenoxyd, schwefliger Säure u. dgl. Dienste leisten wird. Es möge damit insofern eine Lücke ausgefüllt werden, als die Bestimmung kleiner Gehalte von Gasbestandtheilen, die auf gewöhnlichem gasvolumetrischen Wege wegen der allen Ablesungen in Messbüretten anhaftenden Mängel nicht mit wünschenswerther Exactheit ausführbar ist und in maassanalytischer Weise geschehen muss, nun auch in vielen Fällen auf anderem Wege möglich werden soll, ohne zur Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit greifen zu müssen. Wenn

auch auf eine solch grosse Schärfe, wie sie das titrimetrische Verfahren in Folge der Möglichkeit, fast unbegrenzt grosse Volumina zur Analyse in Arbeit nehmen zu können, bei der Bestimmung in minimalster Menge vorhandener Gase erreicht, nicht Anspruch gemacht wird, werden bei Anwendung einer unter allen Verhältnissen leicht controlirbaren Messvorrichtung — einer Millimetertheilung — und ohne bei jeder Analyse Barometer- und genauere Thermometerablesungen machen zu müssen, mittels des Apparates Resultate bis auf eine Genauigkeit von etwa 0,01 Proc. erlangt, wie sie den Bedürfnissen der Praxis in den meisten Fällen genügen dürften.

Bei dem Apparate wird dasselbe Princip der Gasmessung verwerthet, welches von W. Hempel<sup>1)</sup> bei seinem Apparate zur Gasanalyse über Quecksilber zur Anwendung gebracht wurde; es werden nämlich bei gleichbleibendem Volume die verschiedenen Drucke gemessen, unter welchen sich das zu untersuchende Gas vor und nach der Entfernung bez. Verbrennung des zu bestimmenden Bestandtheils befindet, bez. es wird die Druckdifferenz ermittelt, welche durch die Entfernung des Gasbestandtheils bedingt wird. Aus der Druckdifferenz und dem Anfangsdrucke ergibt sich in einfacher Weise der Prozentgehalt.

Die Druckdifferenz wird in Form von Wasserdruck, d. i. durch die Höhe einer Wassersäule gemessen, und so ist bei einer nur auf Millimeter sich erstreckenden Ablesung derselben dennoch eine ausreichende Genauigkeit geboten, da, ein Anfangsdruck von etwa 10000 mm Wassersäule (der Druck der Atmosphäre) vorausgesetzt, 1 mm Druckabnahme einer Volumsverminderung von 0,01 Proc. entspricht, bez. 0,01 Proc. eines einfach durch Absorption entfernten Bestandtheils anzeigt.

Genaue Resultate lassen sich selbstverständlich nur bei völliger Constanz der Temperatur und, da der Druck der äusseren Luft zur Druckmessung mit herangezogen wird, des Barometerstandes während der Versuchsdauer erreichen. Zur Constanthaltung der Temperatur ist der Apparat mit einem Wassermantel ausgestattet, den man nach Bedarf durch Wasser von Zimmertemperatur, das man einem oberhalb des Apparates angebrachten Reservoir entnimmt, durchströmen lassen kann. Da indessen auch unter diesen Umständen, namentlich beim Arbeiten in geheizten Räumen, nicht eine völlig gleichbleibende Temperatur zu erzielen sein wird,

sich auch der Barometerstand während der Versuchsdauer so weit ändern könnte, dass eine merkbare Beeinflussung des Resultates zu gewärtigen wäre, wurde durch Einschaltung eines Correctionsrohres Vorsorge getroffen, diese Einflüsse auf ein Minimum zu reduciren.

Der Apparat (Fig. 249 u. 250) besteht aus zwei röhrenförmigen Glasgefäßen *A* und *C*, die von einem Wassermantel *M* umschlossen, mit demselben auf einem entsprechenden Gestelle *G* ruhen, und einem verschieblichen Niveau *N*, das die jeweilige Druckdifferenz an einer Millimetertheilung abzunehmen erlaubt. Damit möglichst alle Theile des Apparates sichtbar werden, ist in Fig. 249 S. 694 die vom Wassermantel begrenzte Partie desselben in durch Drehung vom Gestelle abgehobener Lage dargestellt. Das zur Aufnahme des zu untersuchenden Gases bestimmte Glasgefäß, das etwa 180 bis 200 cc fassende Arbeitsrohr *A*, ist an seinem oberen Ende durch einen luftdicht eingeschliffenen Hahn *H* abgeschlossen, verjüngt sich nach unten conisch zu einem cylindrischen Ansätze, den ein Kautschukstopfen *K* abschliesst, und communicirt ferner durch ein seitlich vorne in die conische Verjüngung eingeschmolzenes Röhrchen *E* mittels einer Schlauchverbindung *S* mit dem verschieblichen Niveau. Der durch den Kautschukstopfen nach unten abgeschlossene Theil des Arbeitsrohrs dient der Aufnahme und bez. Messung der Absorptionsflüssigkeit und ist zu dem Zwecke mit einer Marke *m<sub>2</sub>* versehen. Der Kautschukstopfen *K* trägt in seinen Bohrungen ein enges Hahnrohr *H*, und, falls Gasverbrennungen vorgenommen werden müssen, noch zwei etwa 2 mm starke Leitungsdrähte aus Silber (bez. auch Platin), die, um jedwede Elektrolyse der sie umgebenden Absorptionsflüssigkeit hintanzuhalten, so weit sie in dieselbe eintauchen, also bis etwas oberhalb der Marke *m<sub>2</sub>*, mit einer isolirenden Schicht überzogen sind. Diese wird bei meinem Apparate durch einen dünnen, den Silberdraht knapp umschliessenden Kautschukschlauch gebildet, der weiters dazu dient, den Draht luftdicht in ein Stück enges Glasrohr von der Länge des Stopfens einzupassen<sup>2)</sup>, welches die Befestigung in der

<sup>2)</sup> Um den mit dem Kautschukschlauch umgebenen Silberdraht luftdicht schliessend mit dem Glasrohr zu überziehen, wird, entsprechend einem von Bunsen angegebenen Kunstgriffe, der etwas länger als nötig gewählte Schlauch zuerst am oberen Ende mit einem starken Faden fest an den Draht angeschnürt, das untere Ende hierauf an einen starken Bindfaden angeknüpft und, nachdem man durch Anziehen des letzteren den Schlauch gedehnt hat, das Glasrohr über den Bindfaden an

<sup>1)</sup> Dessen gasanalytische Methoden S. 45.

Bohrung des Stopfens vermittelt. Sicherer und solider als durch diese allerdings leicht selbst herstellbare Kautschukisolirung lässt sich der Zweck erreichen, wenn man sich den Draht auf die entsprechende Länge

der Silberdrähte, in Einschnitte derselben eingeklemmt, befindet sich eine Spirale aus etwa 0,3 mm dickem Platindraht, der, auf elektrischem Wege zum Glühen gebracht, die Gasverbrennungen bewirken soll. Die

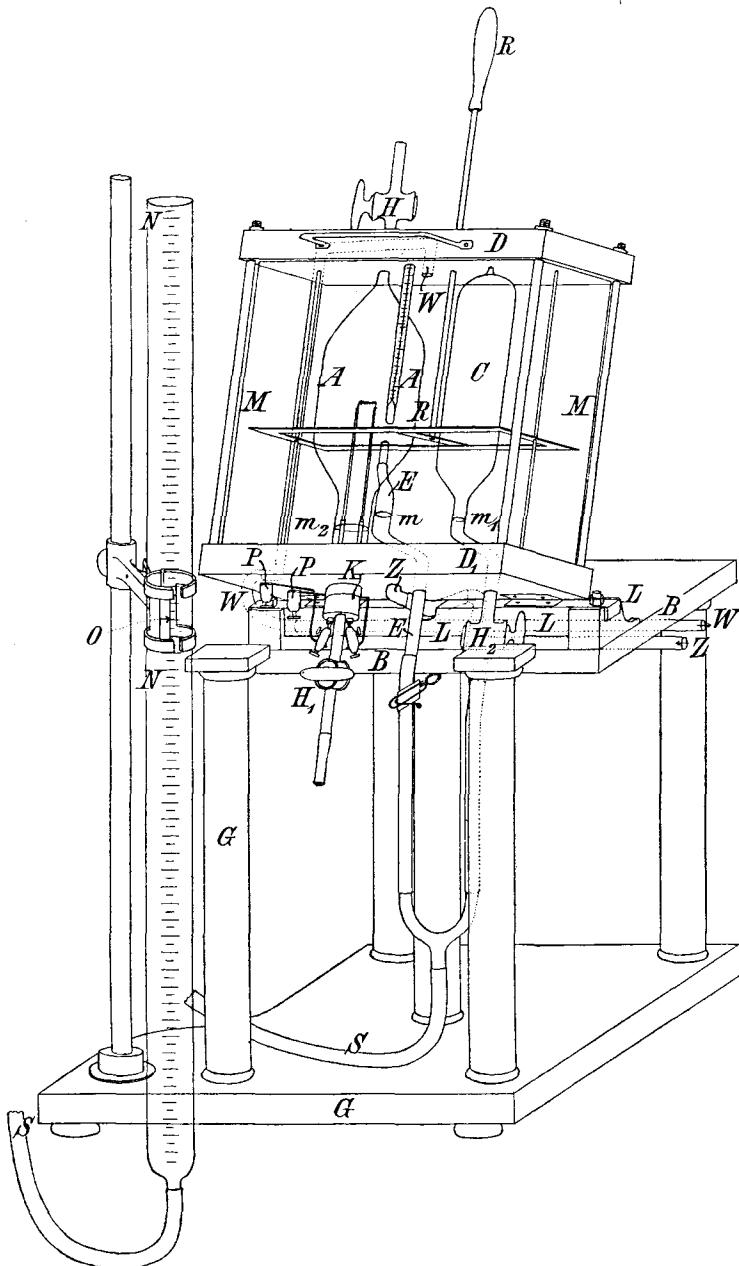


Fig. 249.

emailliren lässt. Zwischen den in die Mitte des Arbeitsrohrs hineinragenden freien Enden

jene Stelle geschoben, wo es den Draht umschlies-  
sen soll. Nach dem Aufhören des Zuges zieht sich  
der Schlauch, den man zweckmässig innen schlüpfrig  
machte, zur ursprünglichen Gestalt zusammen und  
schliesst luftdicht an die Innenwand des Glasrohres  
an, vorausgesetzt, dass dieses ein etwas kleineres  
Lumen hat, als der Draht sammt umschliessendem  
Schlauch dick ist.

die Communication mit dem verschieblichen Niveau vermittelnde Kautschukschlauch angebracht ist. Da behufs der Absorptionen ein Neigen des Apparates in horizontale Lage erfolgt, soll diese Biegung nach rückwärts ein Eindringen des Sperrwassers, das vor dem Neigen bis in den senkrechten Theil oberhalb des Kautschukschlauchs zurückgezogen wurde, in das Arbeitsrohr selbst verhindern.

Das Correctionsrohr  $C$  von 100 bis 120 cc Fassungsraum ist von cylindrischer Gestalt und am oberen Ende zugeschmolzen. Unten conisch zusammengezogen, geht es dort in ein etwa 0,7 cm weites senkrechtes cylindrisches Rohr über, das mit einer Marke  $m_1$  für das Sperrwasser zur Einstellung auf constantes Volum versehen ist, und biegt sich dann, gerade so wie das Röhrchen  $E$  und aus demselben Grunde wie dieses, um beim Neigen des Apparates den Zutritt des Sperrwassers in das Innere des Rohres zu verhindern, erst nach rück- und seitwärts, dann wieder in senkrechte Lage um, in solcher die Bodenplatte des Wassermantels durchdringend. Unterhalb dieser ist es durch einen möglichst weit gebohrten Hahn  $H_2$  abgeschlossen und nimmt einen ebenfalls zur Verbindung mit dem verschieblichen Niveau bestimmten Kautschukschlauch auf. Diese beiden Röhren sind von einem mit Wasser gefüllten parallelopipedischen Glasmantel — etwa einem abgesprengten und abgeschliffenen Batterieglase — der oben und unten durch Deckel  $D$  und  $D_1$  aus Hartgummi oder mit Paraffin oder dergl. imprägnirtem Holz abgeschlossen wird, umgeben. Indem zwischen die Berührungsflächen des Glasmantels und jedes der Deckel ein den Contouren des ersten entsprechend geschnittener Ring aus Kautschuk gebracht wird und die Deckel mit Hilfe von Schraubenbolzen gegen einander gepresst werden, wird eine vollständige Abdichtung zwischen diesen Theilen des Apparates erzielt. Jeder der Deckel ist an seiner Innenfläche vom Rande aus so weit abgehobelt, dass der Glasmantel, an den in der Mitte stehen bleibenden erhabenen Theil ringsum anschliessend, dadurch an einer seitlichen Verschiebung gehindert wird. In diese Deckel sind die Glasgefässe mit Hilfe von Kork- oder Kautschukstopfen so eingedichtet, dass über den Oberdeckel  $D$  der Abschlusshahn des Arbeitsrohres hervorragt und vom Deckel  $D_1$  der zur Aufnahme des Kautschukstopfens dienende untere Theil des Arbeitsrohres und ferner die zur Verbindung mit dem Niveaugefäß mit Kautschukschlüchen versehenen Rohrtheile des Arbeits- wie des Correctionsrohres umschlossen werden. Durch Anbringen eines mit der Hand zu bethätigenden Rührers  $R$  ist Vorsorge getroffen, dass die Temperatur des vom Glasmantel eingeschlossenen Wassers in allen Theilen desselben gleichförmig gehalten werden kann. Im unteren Deckel  $D_1$  befindet sich ferner eine mit einem Röhrchen ausgestattete Zuflussöffnung  $Z$ , im oberen  $D$  die Abflussöffnung  $W$  für das Kühlwasser sowie eine Bohrung zur Befestigung eines

kurzen, in etwa  $1/4$  oder  $1/5$  getheilten Thermometers. Um sowohl die Ablesungen als auch die Absorptionen bequem vollführen zu können, ist der beschriebene Apparat mit Scharnieren drehbar auf dem Gestelle  $G$  befestigt, so dass die Ablesungen bei verticaler Stellung, die Absorptionen durch Neigen in horizontale Lage bewirkt werden können. Zur bequemeren Handhabung bei der Reinigung u. s. w. kann der Apparat leicht vom Gestelle getrennt werden, ohne die Verschraubung der Scharniere zu lösen, indem die die Scharniere tragende Leiste  $L$  des Gestelles leicht von ihrer Unterlage durch Lüftung von Schraubenmuttern abgelöst werden kann. In senkrechter Stellung ruht der Apparat vorne auf zwei Säulen, rückwärts auf der erwähnten Leiste auf. Diese ist am Vorderende eines von 3 etwas niedereren Säulen getragenen Bänkchens  $B$  gelagert, das zur Tiefe die Höhe des Apparates hat, so dass in geneigter Lage desselben der nun rückwärts befindliche Deckel  $D$  davon gestützt wird. Die Wasserzuleitung  $Z$ , sowie die Ableitung  $W$  desselben sind in solcher Weise angebracht, dass der Apparat unbehindert davon gedreht werden kann. Das Zuleitungsröhrchen  $Z$  überquert in einem Einschnitte die Leiste  $L$ , durchbohrt dann hinter dem Apparate das Bänkchen  $B$  und mündet an einer Seite desselben aus. Um die beim Neigen des Apparates nöthige Biegungsfähigkeit des genannten Röhrchens hervorzubringen, ist der die Leiste überquerende Theil desselben durch einen starkwandigen Gummischlauch gebildet. Das Ableitungsrohr  $W$  führt längs des oberen Deckels erst bis zu einer Seitenwand des Apparates, um, sich dort umbiegend, parallel dieser bis nahe zur Drehungssachse zu verlaufen. Die dort abstehende Mündung des Rohres ist mittels eines starkwandigen Gummischlauchs mit einem Ende eines quer unter dem Bänkchen befestigten Rohres verbunden, dessen anderes Ende zur Anbringung der entsprechenden weiteren Leitung dient.

Mit dem Arbeits- und dem Correctionsrohr communicirt das verschiebliche Niveau durch eine Kautschukschlauchverbindung derart, dass der vom Niveaugefäß ausgehende Schlauch  $S$ , sich durch ein Gabelstück verzweigend, einerseits eine durch den erwähnten Hahn  $H_2$  absperrbare Verbindung mit dem Correctionsrohr, andererseits eine durch einen Quetschhahn zu unterbrechende mit dem Arbeitsrohr vermittelte. Das verschiebliche Niveau ist entweder ähnlich der von W. Hempel<sup>3)</sup> beschriebenen Vorrichtung ge-

<sup>3)</sup> Gasanalytische Methoden S. 54.

staltet und besteht aus einem cylindrischen Niveaugefässe, dem dasselbe tragenden Schlitten und dem Stativen. (Siehe Fig. 250.) Das letztere ist etwa 1,5 m hoch, um für die Bestimmung von bis zu 3 Proc. gehenden Methangehalten sicher auszureichen, und besitzt an einer über die ganze Länge desselben sich erstreckenden eingehobelten Nuth eine zweckmässig von unten nach oben bezzifferte Theilung in Centimeter. Die Ausstattung mit Schraubenfüssen gestattet seine Senkrechtstellung. An demselben ist das vom Schlitten gehaltene Niveaugefäß *N* gleitend beweglich, indem der erstere mittels einer Saite, die über eine am oberen Ende des Stativen angebrachte Rolle geht, mit einem Gegengewicht verbunden und durch dasselbe ausbalancirt ist, so dass er ohne

ein Festklemmen in jeder Stellung in Ruhe bleibt. Der Schlitten besteht aus zwei Theilen, einem leicht verschiebbaren *J* (Fig. 250), an dem das Niveaugefäß durch Träger befestigt ist, und einem festklemmbaren Theile *J*<sub>1</sub>, welchem gegenüber der erstere durch Betätigung einer Stellschraube bewegbar ist. Es ist dadurch leicht möglich, eine ungefähre Einstellung, ohne mit beiden Händen zugreifen zu müssen, zu bewirken und nach Festklemmen des einen Schlitten-

theils die feinere Einstellung durch Drehung der Stellschraube zu erreichen. In fester Verbindung mit dem das Niveaugefäß tragenden Theile des Schlittens ist ein Scalenblättchen, das eine Marke und eine daran sich schliessende, einen Centimeter umfassende Millimetertheilung trägt. Es bewegt sich vor der Centimetertheilung des Stativen und gestattet leicht die Ablesung des Standes der Marke auf die Untertheile von Centimetern bis auf halbe Millimeter, was sowohl in Anbetracht der erstrebten Genauigkeit, als auch des Umstandes genügt, dass es der für gewöhnlich etwa einhaltbaren Fehlergrenze von 0,2 mm beim Einstellen des Sperrwassers entspricht. Durch die erwähnte eingehobelte Nuth wird auch die Führung des Schlittens *J* und *J*<sub>1</sub> vermittelt; eine am Schlitten befestigte Fe-

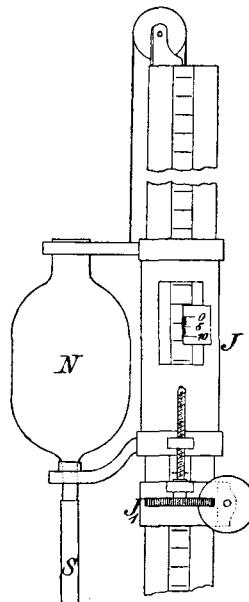


Fig. 250.

der, die in einer weiteren Nuth schleift, verhindert eine zu leichte Beweglichkeit desselben. Das gläserne Niveaugefäß *N* (Fig. 250) fasst bei einem Durchmesser von 6 cm ungefähr 200 cc. Es ist oben mit einem weiten Halse, unten mit einem Rohransatze ausgestattet, welcher zur Befestigung des Kautschukschlauches dient. An Stelle dieser Vorrichtung wird es in vielen Fällen, namentlich dann, wenn es sich um die Ermittlung geringerer Mengen der zu bestimmenden Bestandtheile handelt, genügen, sich zur Ablesung einer einfacheren Vorrichtung zu bedienen, eines weiten bürettenartigen Rohres *N* (Fig. 249), an dessen unteres gekröpftes Ende der Kautschukschlauch *S* angesetzt ist. Dasselbe ist etwa 60 cm lang, von möglichst grossem Durchmesser und seiner Länge nach mit einer Millimetertheilung versehen, deren Bezifferung zweckmässig von oben nach unten geht. Es ist in einer leicht lösbar Klemme eines am Gestelle des Apparates befestigten Stativen gleitend verstellbar, wobei eine an der Klemme angebrachte Marke *o* zur Bezeichnung des jeweilig abzulesenden Theilstrichs dient.

Das im Arbeitsrohr abgeschlossene Gas wird für jede Messung durch Einstellung des Sperrwasserspiegels auf die Marke *m* auf das constante Volum *V* gebracht. Bei Voraussetzung völliger Constanz der Temperatur und des Barometerstandes während der Versuchsdauer ergäbe sich als Folge der Proportionalität der bei constant gehaltenem Volume gemessenen Drucke mit den Gasvolumen bei constantem Drucke die durch die Entfernung eines Gasbestandtheils hervorgerufene procentische Volumsverminderung, indem die hundertfache Druckabnahme durch den Anfangsdruck dividirt würde. Im vorliegenden Falle, wo mit dieser Voraussetzung nicht gerechnet werden kann, sind die auf 0° und 760 mm Barometerstand reducirten Volumina vor und nach der Entfernung eines Bestandtheiles

$$V_0 = \frac{V(b - f + s)}{760(1 + at) \cdot 13,6}$$

und

$$V_0' = \frac{V(b' - f' + s')}{760(1 + at') \cdot 13,6}.$$

Zwischen beiden besteht daher die Beziehung

$$V_0 : V_0' = \frac{b - f + s}{1 + at} : \frac{b' - f' + s'}{1 + at'},$$

worin *t* und *t'* die bezüglichen Temperaturen und die Ausdrücke  $(b - f + s)$  und  $(b' - f' + s')$  die jeweiligen Drucke bedeuten, unter denen das Gas bei der Einstellung und Ablesung sich befindet, gemessen

durch die Barometerstände<sup>4)</sup>  $b$  bez.  $b'$ , die Wassersäulen  $s$  bez.  $s'$  von der Grösse der Höhendifferenz des Wasserspiegels im Niveaugefäß und desjenigen im Arbeitsrohr bei  $m$  und die den Temperaturen  $t$  und  $t'$  entsprechenden Tensionen<sup>4)</sup> des Wasserdampfs  $f$  und  $f'$ .

Jede Druckablesung für die Gasprobe im Arbeitsrohr ist stets in Verbindung mit einer solchen am Correctionsrohr. Für dieses letztere, in welchem immer dieselbe Luftmenge verbleibt, die bei jeder Messung auf das gleiche Volum eingestellt wird, ist unter gleichen Umständen

$$\frac{b - f + \sigma}{1 + \alpha t} = \frac{b' - f' + \sigma'}{1 + \alpha t'} = C,$$

wobei  $b$  und  $b'$ ,  $t$  und  $t'$ ,  $f$  und  $f'$  die angeführte Bedeutung haben und  $\sigma$  und  $\sigma'$  wieder die den früheren analogen Wassersäulen bezeichnen. Ist  $\lambda$  die Höhendifferenz

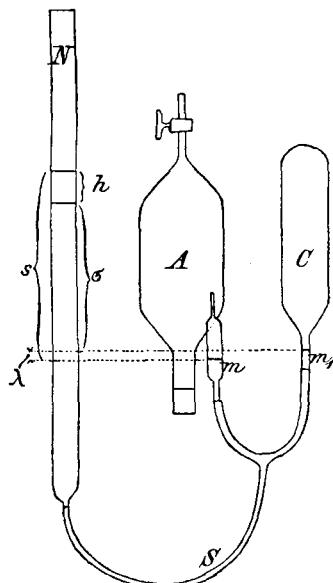


Fig. 251.

der beiden Marken am Arbeits- und Correctionsrohr,  $h$  und  $h'$  der abgelesene Niveauunterschied der beiden Wassersäulen  $s$  und  $s'$  bez.  $s'$  und  $\sigma'$ , wie dies nebenstehende schematische Skizze Fig. 251 ersichtlich machen möge, also

$$\begin{aligned} s &= \sigma + \lambda + h \\ s' &= \sigma' + \lambda + h', \end{aligned}$$

so folgt

$$V_0 : V_0' = C + \frac{\lambda + h}{1 + \alpha t} : C + \frac{\lambda + h'}{1 + \alpha t'}$$

und

$$\frac{V_0 - V_0'}{V_0} = \frac{\lambda + h}{C + \frac{\lambda + h}{1 + \alpha t}} - \frac{\lambda + h'}{C + \frac{\lambda + h'}{1 + \alpha t'}}$$

<sup>4)</sup> In Millimetern Wassersäule ausgedrückt gedacht.

oder

$$\begin{aligned} \frac{V_0 - V_0'}{V_0} &= \frac{(\lambda + h) \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t} - (\lambda + h')}{C(1 + \alpha t') + (\lambda + h) \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t}} \\ &= \frac{\lambda + h - (\lambda + h') \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'}}{C(1 + \alpha t) + \lambda + h}. \end{aligned}$$

Unter den gegebenen Verhältnissen steht zu erwarten, dass sich die Temperatur während der Dauer eines Versuches nur um wenige Zehntelgrade ändern wird. Für so kleine Temperaturdifferenzen kann man den Factor  $\frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'}$ , bez. seinen reciproken Werth mit  $\frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t}$  um so grösserer Berechtigung gleich der Einheit setzen, je kleiner der andere damit verbundene Factor ist. Es ist daher ohne Weiteres klar, dass man, da die Grösse  $\lambda$  nur einige Millimeter beträgt,  $\lambda \cdot \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'}$ , bez.  $\lambda \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t}$  gegen  $\lambda$  selbst für grössere Temperaturunterschiede, als die zu erwartenden, eliminiren kann. Im Nenner des Ausdrucks kann man überdies das, wie erwähnt, sehr kleine  $\lambda$  gegen die übrigen etwa 10000 mm ausmachenden Glieder desselben überhaupt vernachlässigen. In analoger Weise wie  $\lambda$  kommt auch die Differenz der capillaren Erhebungen des Sperrwassers in beiden Röhren, die in die Betrachtung nicht einbezogen wurde, in Wegfall. Da selbst für eine Temperaturschwankung von  $\frac{1}{2}^{\circ}$  der Factor  $\frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'}$ , bez.  $\frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t}$  erst so weit von der Einheit abweicht, dass für eine Grösse des anderen Factors von 500 mm der aus der Vernachlässigung dieser Abweichung entspringende Fehler 1 mm, entsprechend einer Volumsänderung von 0,01 Proc. wird, so kann man, wenn man nur dafür sorgt, dass die Temperatur etwa innerhalb der angegebenen Grenze constant bleibt, was bei Absorptionen an und für sich der Fall sein wird, bei Verbrennungen aber durch gleichzeitiges Durchleiten von Wasser durch den Wassermantel erreicht wird, diesen Factor auch in Verbindung mit  $h$  bez.  $h'$  gleich eins setzen. Überdies wird ein  $h$  von einer solchen Grösse, die das Resultat im angedeuteten Sinne in fühlbarem Maasse beeinflussen würde, in der Regel dann auftreten, wenn der zu bestimmende Bestandtheil in grösserer Menge vorhanden ist, (500 mm Druckdifferenz entspricht eine Volumsverminderung von 5 Proc.), und gerade in diesem Falle kann man eher auf eine so grosse Schärfe Verzicht leisten, als bei der Ermittlung nur kleiner Gehalte. Übrigens liegt die Bestimmung solch' grösserer Mengen

von Gasbestandtheilen auch ausserhalb des eigentlichen Zwecks des Apparates. Dem Angeführten zufolge vereinfacht sich für sehr naheliegende Temperaturen der erhaltene Ausdruck zu

$$\frac{V_0 - V_0'}{V_0} = \frac{h - h'}{C(1 + \alpha t) + h},$$

worin unter  $t$  die auf einen halben Grad abgerundete Temperatur verstanden ist.

Sollte sich dennoch eine grössere Temperaturschwankung einstellen, wie dies bei Vornahme von Gasverbrennungen, ohne durch fliessendes Wasser zu kühlen, der Fall sein könnte, so liesse sich der Umstand benutzen, dass, je nachdem man durch  $(1 + \alpha t)$  oder  $(1 + \alpha t')$  dividirt, der Temperaturfactor entweder zu  $h$  oder  $h'$  kommt, von welchen in der Regel eines die Grösse nicht überschreiten wird, bei der eine Vernachlässigung des Factors von Belang wäre. Und man hätte für  $h < h'$

$$\frac{V_0 - V_0'}{V_0} = \frac{h - h'}{C(1 + \alpha t') + h'}$$

für  $h' < h$

$$\frac{V_0 - V_0'}{V_0} = \frac{h - h'}{C(1 + \alpha t) + h},$$

so zwar, dass im Nenner diejenige Temperatur in Rechnung zu bringen wäre, für welche die numerisch grössere Wassersäule  $h$  beobachtet würde. Die procentische Volumsverminderung ergibt sich nach dem Vorhergehenden zu

$$\frac{100(V_0 - V_0')}{V_0} = \frac{100(h - h')}{C(1 + \alpha t) + h'}$$

d. h. gleich der hundertfachen ermittelten Druckdifferenz dividirt durch den Anfangsdruck.

Indem durch das Correctionsrohr die den Temperatur- und Barometerstandsänderungen jeweilig entsprechende Verrückung des Nullpunkts der Scala für die Druckmessungen des zu untersuchenden Gases markirt wird, ergibt sich diese Druckdifferenz, wenn man von dem Unterschiede der Ablesungen für das Arbeits- und Correctionsrohr vor der Entfernung des zu bestimmenden Bestandtheils  $h$  den Unterschied dieser nach der Entfernung desselben  $h'$  abzieht. Das Correctionsrohr eliminiert demnach den Einfluss von Barometerschwankungen gänzlich, den von Temperaturänderungen aber unter der Voraussetzung, dass diese sich innerhalb der angegebenen Grenze von etwa einem halben Grade bewegen, was sich in Folge der Anwendung des Wassermantels bei dem Apparate leicht einhalten lässt.

Die Grösse  $C$  des Nenners ist unter Anwendung eines Barometers, sowie des Thermometers des Apparates nach der Formel

$$C = \frac{b^5 - f^5 + \sigma}{1 + \alpha t}$$

einmal zu ermitteln, worauf man sich eine kleine Tabelle der Werthe von  $C(1 + \alpha t)$  für die von halbem zu halbem Grade fortschreitenden Temperaturen, die man im Arbeitsraum etwa zu gewärtigen hat, anlegt, mit deren Hilfe rasch der Nenner gebildet werden kann. Da eine Temperaturdifferenz von  $0,5^\circ$  den Nenner nicht einmal um 20 Einheiten ändert, so ist eine Ablesung der Temperatur auf  $\frac{1}{2}$  Grad genau genug und entspricht auch in Hinblick darauf, dass das Correctionsrohr, wie aus der angestellten Betrachtung erheilt, nicht mit absoluter Schärfe ausgleichend wirkt.

Es ist vor Allem von Wesenheit, dass das Volum im Arbeitsrohr constant gehalten werde. Die völlige Constanz des Volums ist ausser von der Genauigkeit der Einstellung des Sperrwasserspiegels noch von einigen anderen Umständen beeinflusst, so der Bildung von flüssigem Wasser bei der Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen, der Volumsänderung der absorbirenden Kalilauge durch Aufnahme von Kohlensäure. Allein selbst bei Gehalten von 3 Proc. Methan und darüber macht die aus diesen Umständen resultirende Volumsänderung so geringe Bruchtheile eines Procentes aus, dass sie sehr wohl vernachlässigt werden kann. Ebenso ist die lösende Wirkung des Absorptionsmittels auf die nicht von ihm chemisch absorbirbaren Gasbestandtheile wegen der geringen Menge der zur Verwendung gelangenden Absorptionsflüssigkeit (3 bis 7 cc), sowie die analoge Wirkung des Sperrwassers, das nur in einer kleinen Fläche mit dem Gase in Berührung tritt, wegen der Geringfügigkeit zu übersehen. Und füglich kann man auch die Contraction, die bei der Bestimmung von Kohlensäure dadurch entsteht, dass die zur Absorption dienende Kalilauge zu Wasser ins Arbeitsrohr eingebracht und erst bei der Absorption vollständig gemischt wird, ausser Acht lassen. Der mögliche Fehler durch die Volumveränderungen des Glasgefäßes selbst in Folge der Temperaturschwankungen ist gleichfalls ein äusserst geringer und wird noch überdies durch das Correctionsrohr, wenn auch nicht mathematisch genau, so doch in analoger Weise wie der Einfluss der Temperatursänderungen auf die Gasprobe und nur um so vollständiger aufgehoben, als ja der Ausdehnungskoefficient des Glases ein bei weitem viel kleinerer als der der Gase ist.

Nach der Aufstellung des Apparates ist

<sup>5)</sup> In Millimetern Wassersäule ausgedrückt.

erst das Correctionsrohr in Stand zu setzen. Man schliesst in demselben zweckmässig ungefähr eine solche Menge Luft ein, dass etwa bei mittlerem Barometerstand und mittlerer Temperatur des Arbeitsraumes  $\sigma = 0$  ist, d. h. der auf die Marke des Correctionsrohrs eingestellte Absperrwasserspiegel sich mit dem im verschieblichen Niveau gleich hoch befindet. Man berechnet sich hierzu aus

$$C = \frac{b - f + \sigma}{1 + \alpha t}$$

für den eben herrschenden Luftdruck und die Temperatur im Wassermantel die Grösse  $\sigma$  unter Voraussetzung des für die mittleren Verhältnisse und  $\sigma = 0$  rechnungsmässig ermittelten C. Nun füllt man bei horizontal gelegtem Apparate mittels eines in eine Capillare ausgezogenen rechtwinklig umgebogenen Pipettchens in das Correctionsrohr Wasser ein und beobachtet nach Verticalstellung des Apparates die Grösse von  $\sigma$ . Sollte sich dasselbe zu gross ergeben, so füllt man in gleicher Weise Wasser nach; im Gegenfalle lässt man durch Öffnen des Hahnes Wasser abfliessen oder saugt ab, neigt dann den Apparat und lässt durch Öffnen des Hahnes Luft eintreten. Dies setzt man fort, bis  $\sigma$  etwa die gewünschte Grösse erlangt hat. Nachdem man darauf endgültig die Schlauchverbindung mit dem beweglichen Niveau hergestellt und dem die Wandungen des Correctionsrohrs befeuchtenden Wasser Zeit gelassen hat, zusammenzufliessen, schreitet man zur Ermittlung der Constanten C und zur Aufstellung der erwähnten Tabelle der Werthe von  $C(1 + \alpha t)$ . Damit ist der Apparat für die Vornahme von Analysen vorbereitet.

Die Handhabung des Apparates möge eine Beschreibung der Bestimmung kleiner Mengen von Kohlensäure und Sumpfgas im Gemische mit Luft erläutern. Die Einführung des Gases in das Arbeitsrohr geschieht so, dass man den bereits mit dem Gase gefüllten Zuleitungsschlauch mit dem oberen, durch den Hahn  $H$  abgeschlossenen Ende des Rohrs verbindet (zweckmässig, indem man letzteres mit einem Schlauchansatze versieht, und den Zuleitungsschlauch in einem engen Glasrohre enden lässt) und nun durch Öffnen des Hahnes  $H_1$ , eventuell auch zugleich durch Lüften des Quetschhahns in der Schlauchverbindung zum verschieblichen Niveau das das Rohr erfüllende Wasser bis ungefähr zur Marke  $m_2$  über dem Kautschukstopfen abfliessen lässt. Sollte man befürchten, dass sich hierbei die lösende Wirkung des Wassers in fühlbarer Weise geltend machen könnte, so kann die Einführung bei gefülltem Röhrchen  $E$  natürlich auch durch

Durchströmenlassen des Gases bez. Durchsaugen desselben durch das an den Wandungen feuchte Rohr, bis alle Luft aus demselben verdrängt ist, bewerkstelligt werden. Befindet sich das Gas nach dieser Operation unter höherem als erwünschtem Drucke eingeschlossen, wie dies beim Einfüllen aus einem Sammelgefasse meist der Fall sein wird, so bringt man es durch momentanes Lüften des Hahnes  $H$  auf ungefähr atmosphärischen Druck. Lässt man durch denselben Hahn, nachdem man im Rohre durch Zurückziehen des Sperrwassers in  $E$  Unterdruck erzeugte, noch so viel Wasser eintreten, dass die Verbindungs-capillare zwischen Hahn und Rohr damit erfüllt ist, so hat man damit auch oben einen Wasserabschluss hergestellt, der vor Gasverlusten durch  $H$  sichert. Nach etwa 5 Minuten, während welcher man zeitweise den Rührer betätigte, um die Temperatur in allen Theilen des Apparates gleichförmig zu erhalten, was von grösster Wichtigkeit bei allen Ablesungen ist, hat sich der Ausgleich der Temperatur vollzogen, und man kann zur Ablesung und Einführung des Absorptionsmittels schreiten. Im gedachten Falle wird zuerst die Kohlensäure durch Kalilauge absorbirt. Als Absorptionsmittel eignet sich eine 4 bis 5 proc. Lauge, die in einer nur einige Cubikcentimeter (etwa 3 bis 7) betragenden Menge verwandt wird. Eine so verdünnte Lauge bewirkt, da sie beim Absorbiren nur einen kleinen Theil der Gefässwandung benetzt, wenn nur die ganze Wandung mit Wasser befeuchtet war, wie dies Bunsen<sup>6)</sup> darlegt, keine Austrocknung und damit in Verbindung stehende Verringerung der Dampftension. Die Einführung der Absorptionsflüssigkeit kann entweder vor oder nach der Ablesung erfolgen. Im erstenen Falle, der in Hinsicht auf die Constanthaltung des Volums der günstigere ist, lässt man einen Theil, etwa  $\frac{1}{4}$  oder  $\frac{1}{5}$  des im Arbeitsrohre vorhandenen Wassers durch das Hahnrohr  $H_1$  abfliessen, und nun aus einem Trichterchen mit Kautschukschlauch, der in ein umgebogenes, mit einer ausgezogenen Spitze versehenes Glasröhrchen endet, langsam 15 bis 20 proc. Kalilauge in das Rohr treten, die als spezifisch schwerer das Wasser zum grössten Theil unterschichtet. Unmittelbar darnach findet die Ablesung statt. Wie diesbezügliche Versuche zeigten, ist bei dieser Art der Einführung kein merklicher Fehler durch Absorption der Kohlensäure zu befürchten, denn selbst nach 5 bis 10 Minuten

<sup>6)</sup> Gasometrische Methoden S. 107.

langem Verweilen eines 1 bis 2 Proc. Kohlensäure enthaltenden Gases über der so zugefügten Kalilauge fand keine deutlich wahrnehmbare Absorption statt. Geschieht die Ablesung vor dem Einbringen des Absorptionsmittels, so setzt das eine genaue Messung desselben voraus. Dazu wird das Wasser über dem Kautschukstopfen genau auf die Marke  $m_1$  eingestellt, sodann die Ablesung vollzogen, in der Folge ein Theil oder nahezu das gesamte Wasser durch  $H_1$  aus dem Rohre entfernt und durch die Absorptionsflüssigkeit ersetzt, so dass der Flüssigkeitspiegel wieder genau auf die Marke  $m_2$  einspielt. Zu diesem Zwecke muss der cylindrische unterste Theil des Arbeitsrohrs an der Stelle der Marke der zu erzielenden Genauigkeit entsprechend eingeeignet sein, was nur in dem Falle gut thunlich ist, als man nicht zugleich Verbrennungen vorzunehmen beabsichtigt, also die Leitungsdrähte wegfallen, die auch eine genaue Ablesung beim Messen erschweren würden. Oder man kann die Messung des Absorptionsmittels auch ausserhalb des Rohres vornehmen, indem man statt des einfachen Hahns einen Greiner-Friedrichs'schen im Kautschukstopfen befestigt, dessen eine Bohrung mit einem nach aufwärts gebogenen pipettenartigen Röhrchen communicirt, das zur genauen Messung der Absorptionsflüssigkeit vor und zur Rückmessung derselben nach vollendeter Absorption dient.

Jede Ablesung ist eine Doppelablesung. Es wird einerseits bei geschlossenem Quetschhahn, indem man das verschiebbliche Niveau so weit auf- oder abwärts bewegt, bis der Sperrwasserspiegel mit der Marke des Correctionsrohrs coincidirt, der Stand des Niveaus für das Correctionsrohr an der Millimetertheilung ermittelt und unmittelbar vor- oder nachher bei geöffnetem Quetschhahn und durch Drehung von  $H_2$  ausser Verbindung gesetztem Correctionsrohr in analoger Weise für das Arbeitsrohr verfahren. Zieht man von der so erhaltenen Ablesung für das Arbeitsrohr die für das Correctionsrohr ab, so erhält man die Grösse  $h$ , die, wenn die Bezifferung der Scala in der empfohlenen Weise erfolgte, zugleich mit ihrem Vorzeichen resultirt. Es ist selbstverständlich, dass während jeder solchen Doppelablesung, da ja der Stand des Gefässes und nicht der des Wasserspiegels selbst ermittelt wird, der letztere im Niveaugefäß, diesem gegenüber, in gleicher Höhe bleiben, oder sich doch nur, wie dies tatsächlich in Folge der Verwendung des Quetschhahnes der Fall ist, um eine constante Grösse ändern soll, die in gleicher

Weise wie die Höhendifferenz  $\lambda$  eliminiert wird. Namentlich bei der zweiten Art der Ablesevorrichtung ist auf diesen Umstand zu achten, und, während man die Ablesung an einem Rohre vornimmt, dafür Sorge zu tragen, dass auch im anderen, währenddessen ausser Verbindung mit dem Niveaugefäß gesetzten, das Sperrwasser zur Marke reicht. Aus dem gleichen Grunde hat man auch darauf ein Augenmerk zu richten, dass der das Niveaugefäß mit den entsprechenden Apparatetheilen verbindende Kautschuckschlauch nicht gequetscht, oder überhaupt nicht Volumsveränderungen während einer Doppelablesung ausgesetzt wird, weshalb sich auch die Verwendung eines möglichst straffwandigen Schlauches empfiehlt. Bei der erst beschriebenen Ablesevorrichtung ist allerdings eine grössere Sorgfalt erlässlich, da 1 mm Wassersäule in dem etwa 6 cm weiten Niveaugefäß mehr als  $2\frac{1}{2}$  cc entspricht, also erst Volumdifferenzen von gegen 2 cc bemerkbare Fehler im Gefolge haben werden.

Vor der nun folgenden Absorption wird aus dem bereits angeführten Grunde das Sperrwasser in beiden Gefässen durch Senken des beweglichen Niveaus so weit zurückgezogen, dass dessen Spiegel in die beschriebenen senkrechten Rohrtheile unterhalb der Umbiegungen nach rückwärts gelangen. Die Operation des Absorbirens selbst geschieht, indem man bei horizontal geneigter Lage des Apparates denselben, sich des am Deckel  $D$  angebrachten Griffes zum Anfassen bedienend, in wiegende Bewegung versetzt, so dass die Absorptionsflüssigkeit an der rückwärtigen Wand des Arbeitsrohres in hin- und herschwingende Bewegung gerath. In solcher Weise ist die Absorption der Kohlensäure in 5 bis 6 Minuten beendet. Um auch das wegen des Zurückziehens des Sperrwassers im Röhrchen  $E$  befindliche Gas mit ins Spiel zu bringen, verdrängt man dieses nach etwa der Hälfte der zur Absorption nöthigen Zeit daraus, indem man bei Verticalstellung des Apparates das Röhrchen sich mit dem Sperrwasser erfüllen lässt, welches man dann wieder in die frühere Stellung zurückzieht. Die darauf in der angeführten Art vollführte Ablesung ergibt die Grösse  $h'$ . Beim Zurückführen des Sperrwassers zur Marke ist mit einiger Vorsicht, die namentlich bei Anwesenheit grösserer Gehalte angebracht ist, vorzugehen, damit nicht bei zu hoch gehobenem Niveau durch zu rasches Eindringen etwas vom Sperrwasser in das Innere des Arbeitsrohres gelange und dadurch die Analyse verdorben würde. Der procentische

Kohlensäuregehalt ergibt sich nach dem Angeführten zu

$$\frac{100(h - h')}{C(1 + at) + h}.$$

Die ganze Operation ist in etwa 20 Minuten vollendet. Der Bestimmung der Kohlensäure kann man unmittelbar die des Methans anschliessen, durch Verbrennung desselben unter Vermittlung der elektrisch zum Glühen gebrachten Platinspirale. Damit das gesammte Gas sich an der Verbrennung betheilige, füllt man zuerst das Röhrchen *E* mit Wasser und bringt nun durch Schliessen des Stromes der Platindraht in helles Glühen. Um die Temperatur im Wassermantel hierbei auf der anfänglichen Höhe zu erhalten, lässt man gleichzeitig Wasser durch diesen strömen und setzt von Zeit zu Zeit den Rührer in Thätigkeit. Nach 10 bis höchstens 15 Minuten Glühens, das in Absätzen zu etwa 3 Minuten vorgenommen wurde, ist die Verbrennung des Sumpfgases mit dem stets im Überschuss vorhandenen Luftsauerstoff beendet. Man lässt durch kurze Zeit erkalten und bewirkt hiernach in der früher erläuterten Art die Absorption der gebildeten Kohlensäure, soweit diese nicht schon durch die Wandung des Gefäßes noch von früher benetzende Kalilauge aufgenommen wurde. Die sich daran schliessende Ablesung ergibt als Resultat *h*'. Da die Volumverminderung in diesem Falle das Dreifache des ursprünglich vorhandenen Methans beträgt, so entspricht einer Druckabnahme von 3 mm erst etwa 0,01 Proc. desselben. Der Methan gehalt ergibt sich aus

$$100 \frac{h' - h''}{3}$$

$$C(1 + at) + h'$$

Beide Bestimmungen zusammen bedürfen eines Zeitaufwandes von ungefähr  $\frac{3}{4}$  Stunden. Nach beendigter Analyse ist das Arbeitsrohr auszuwaschen, was leicht dadurch bewirkt wird, dass man es durch das Niveaugefäß mehrere Male mit Wasser füllt, das man jedes Mal durch den Hahn *H*<sub>1</sub> im Kautschuk stopfen wieder abfliessen lässt. Und damit ist der Apparat zur Vornahme einer weiteren Untersuchung vorbereitet.

Inwieweit der Apparat den an ihn zu stellenden Ansprüchen genügt, mögen die folgenden Analysen, die vergleichsweise mit demselben und nach anderen bewährten

Methoden angestellt wurden, darthun. Für die Bestimmung von Kohlensäure wurden die Controlanalysen nach dem Verfahren von W. Hesse vorgenommen. Eine mit Zu- und Ableitungsrohr verschiedene Absorptionsflasche von etwa 750 cc Inhalt wurde auf trockenem Wege mit der Gasprobe erfüllt, indem man von dem in einem Gasometer befindlichen Gemische so viel durchströmen liess, bis die atmosphärische Luft daraus völlig verdrängt war. Nach so bewirkter Füllung wurde das abströmende Gas dem Apparate zugeführt, in dem es absichtlich durch Wasser verdrängung aufgesammelt wurde, um die sich dabei geltend machenden Einflüsse kennenzulernen, obschon eine Füllung auf trockenem Wege zuverlässigere Resultate gewärtigen liess. Die Einführung des Absorptionsmittels geschah vor der ersten Ablesung. Die hierbei erhaltenen Resultate sind:

| Nach Hesse: | Mit dem Apparate: |
|-------------|-------------------|
| 1,793 Proc. | 1,786 Proc.       |
| 1,145       | 1,142             |
| 0,348       | 0,355             |
| 0,060       | 0,074             |

Bei den weiters als Repräsentanten für die Bestimmung durch Verbrennung mit dem Apparate vorgenommenen Sumpfgasbestimmungen wurden die Vergleichsanalysen nach Cl. Winkler's Verfahren durch Verbrennung des Methans über glühendem Kupferoxyd und titrimetrische Ermittlung der gebildeten Kohlensäure ausgeführt. Das verwandte Sumpfgas war natürliches.

| Durch Verbrennung<br>über CuO, | mit dem Apparate<br>gefunden: |
|--------------------------------|-------------------------------|
| 2,338 Proc.                    | 2,345 Proc.                   |
| 1,269                          | 1,262                         |
| 0,582                          | 0,578                         |

Durch Verdünnung des Gemisches mit 1,26 Proc. CH<sub>4</sub> durch Luft erhaltene Ge- menge enthielten:

| Der Rechnung<br>gemäß: | Mit dem Apparate<br>ermittelt: |
|------------------------|--------------------------------|
| 0,055 Proc.            | 0,060 Proc.                    |
| 0,295                  | 0,292                          |

Eine zweckmässige Art der Aufschreibung und Berechnung der Analysen mögen die folgenden Beispiele zeigen, in welchen zugleich Belege für die Dauer der Absorption, wie der Verbrennung, sowie dafür, dass durch die beschriebene Einführung der Kalilauge vor der ersten Ablesung kein merklicher Fehler veranlasst werde, gegeben sein mögen.

#### A. Kohlensäurebestimmung.

|   | Ablesung für das<br>Arbeits-<br>rohr | Corrections-<br>rohr | <i>h</i> | Diff. |                                |
|---|--------------------------------------|----------------------|----------|-------|--------------------------------|
| Ursprüngliche Ablesung unmittelbar<br>nach Einführung der Kalilauge | 404                                  | 444                  | — 40     |       | <i>t</i> = 14°                 |
| Ablesung 10 Min. nach Einführung<br>der Kalilauge . . . . .         | 404,5                                | 445,0                | — 40,3   | + 0,3 | C(1 + at) 9496 (a. d. Tabelle) |
| Nach 5 Min. dauernder Absorption                                    | 405,0                                | 445,2                |          |       | <i>h</i> . . . . — 40          |
| Nach weiteren 5 Min. Absorbirens                                    | 405,0                                | 445,2                |          |       | Nenner . 9456                  |
|   | 300                                  | 448                  | — 148    | 108   |                                |
|   | 300,5                                | 448,5                | — 148    | 108   |                                |
|   | 10 800                               |                      |          |       |                                |
|   | 9456                                 |                      |          |       | = 1,142 Proc. CO <sub>2</sub>  |

B. Bestimmung von Methan. Die Verbrennung erfolgte, ohne mit fliessendem Wasser zu kühlen, die Temperatur  $t = 18^\circ$  ist die nach der Verbrennung, wo das grössere  $h$  resultirte.

kehrter, sondern in schief liegender Stellung des Kolbens, der dabei in einer Zinkblechwanne gelagert war, erfolgte. Die betreffenden mit kupfernen Leitungsdrähten ausgestatteten Kolben gelangten nach Auflassung des

|  | Ablesung für das<br>Arbeits-<br>rohr | Corrections-<br>rohr        | $h$                 | Diff.       |  |
|--|--------------------------------------|-----------------------------|---------------------|-------------|--|
| Ursprüngliche Ablesung . . .   | 349                                  | 388                         | — 39                |             | $t = 17,6 \quad t = 18^\circ$          |
| Nach Absorption der $\text{CO}_2$ . . .  | 339                                  | 391                         | — 52                | 13          | (Anderes C.)                           |
| Nach in 2 Absätzen à 3 Min. be-<br>wirkter Verbrennung und nach<br>Absorption der gebildeten $\text{CO}_2$ | 269                                  | 402                         | — 133               | 81          | $C(1 + \alpha t) . . . . . \quad 9496$ |
| Nach weiteren 4 Min. Glühens des<br>Platindrahts und nachfolgender<br>Absorption . . . . .                 | 270                                  | 405                         | — 135               | 83          | $h . . . . . \quad - 39$               |
| Nach nochmaligem 4 Min. langem<br>Glühen und nachfolgender Ab-<br>sorption . . . . .                       | 271,5<br> 271,0                      | 407<br> 406                 | — 135,5<br> — 135   | 83,5<br> 83 | Nenner . . . . . 9457<br>$t = 17,9$    |
|  | $\frac{83}{3} = 27,66$               | $\frac{2766}{9457} = 0,292$ | Proc. $\text{CH}_4$ |             |  |

Eine grössere Genauigkeit liesse sich mit dem beschriebenen Apparate unter Anwendung grösser dimensionirter Glasgefässe aller Voraussicht nach wohl erreichen, doch scheint mir, dass die damit jedenfalls in Verbindung stehende geringere Handlichkeit die dadurch erreichbaren Vortheile, wenige Fälle vielleicht ausgenommen, nicht aufwägen dürfte. Mit Untersuchungen bezüglich weiterer Anwendbarkeit des Apparates bin ich eben beschäftigt.

Im Nachhange möge es mir gestattet sein, die gegebene Gelegenheit benutzend, zu erwähnen, dass ich in meiner seinerzeitigen Eigenschaft als Chemiker der österreichischen Schlagwetter-Commission ein dem Cl. Winkler'schen, in dessen Lehrbuch der technischen Gasanalyse, 2. Aufl., S. 159 beschriebenen Verfahren ganz analoges i. J. 1888, also wahrscheinlich gleichzeitig mit dem genannten Gelehrten, ausfindig gemacht und dieses schon zur selben Zeit dem Organe am Wilhelmschachte in Polnisch-Ostrau, das mit der Ausführung der zur Bewetterungs-controle dienenden Analysen betraut war, zur praktischen Erprobung in die Hand gegeben habe. Dasselbe beruhte ebenfalls auf einer Verbindung des von Coquillion angegebenen Princips der Verbrennung und der Hesse'schen Art der Kohlensäurebestimmung und bestanden die kleinen Unterschiede nur darin, dass bei einem vierfach gebohrten Stopfen eine Auswechselung dieses für die Verbrennung unterblieb und das Barytwasser vor der Verbrennung, die durch einen schlingenförmig gebogenen, etwa 0,5 mm starken Platindraht bewirkt ward, in den Kolben gebracht wurde, und dass ferner die Verbrennung nicht in vollständig umge-

Schlagwetter-Laboratoriums in Mährisch-Ostrau mit Beginn des Jahres 1890, wie die übrigen Einrichtungsgegenstände desselben, unter Post-No. 218 des Inventars dieses Laboratoriums an die k. k. Bergakademie in Leoben. Leider musste ich vielfacher anderweitiger Beschäftigung wegen die diesbezügliche Publication verschieben, bis die Veröffentlichung von Cl. Winkler's Verfahren eine genauere Beschreibung des meinigen gegenstandslos mache, weshalb ich, mich mit der Erwähnung desselben begnügend, nur einige der damals erhaltenen Resultate anführe, die nun dazu beitragen mögen, die Brauchbarkeit des Cl. Winklerschen Verfahrens neuerdings zu bestätigen.

| Durch Verbrennung<br>über $\text{CuO}$<br>gefunden: | Durch Verbrennung<br>im Hesse'schen Kolben<br>gefunden: |
|---|---|
| 0,211 Proc. $\text{CH}_4$                           | 0,185 Proc. $\text{CH}_4$                               |
| 0,214   | 0,197   |
| 0,224   | 0,256   |
| 0,214   | 0,239   |
| 0,218   | 0,232   |
| 0,190   | 0,222   |
|   | 0,194   |
| 0,241   | 0,210   |
|   | 0,224   |
| 0,219   | 0,190   |
|   | 0,201   |
| 0,225   | 0,231   |
|   | 0,207   |

### Brennstoffe, Feuerungen.

Untersuchungsverfahren zur Werthbestimmung der Erdölproducte schlägt R. Kissling (Chem. Rev. 1896, 113) vor. L. Singer (das. S. 122) kritisiert dieselben lebhaft.