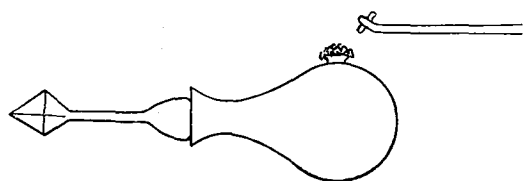


ten und Eigenschaften der Könige. Es muß schon zur Zeit der Regierung Eduard II. begonnen worden sein, denn es enthält Abbildungen von ihm als König und war ursprünglich ohne Zweifel als ein Geschenk für ihn bestimmt. Die sehr feinen und reichen Illuminationen müssen sehr lange, wahrscheinlich mehr als ein Jahr in Anspruch genommen haben, da so feine Arbeit nur in den Sommermonaten gemacht werden konnte, so daß es wahrscheinlich schon im Jahre 1325 begonnen wurde.

Wie aus der vorgeführten Abbildung zu ersehen ist, findet sich auf der letzten Seite des Manuskriptes eine reichgeschmückte Umrahmung des Textes und an dem unteren Rande die Abbildung eines flaschenförmigen Geschützes (s. Skizze), das auf einer Holzbank ruht. Die Form ist etwa die einer antiken Urne.



Sie ist verschlossen durch einen mit einer Kugel am unteren Ende versehenen Pfeil, und ein Krieger in voller Rüstung ist im Begriffe, dieses Geschütz mit einer glühenden Stange abzufeuern, um damit ein Schloßtor zu sprengen. Dies gibt uns einerseits ein authentisches und das älteste Datum für den Gebrauch des Schießpulvers, und andererseits eine interessante Abbildung der frühesten Geschütze, sowie der Art, wie dieselben benutzt wurden. Wie man dann von solchen Steinen dazu kam, nur die Kugel an ihrem unteren Ende, bekanntlich zuerst in der Form von gewöhnlichen, kugelförmigen Steinen, zu verwenden, ist vorläufig noch Vermutung.

Ich verdanke die Photographie dieser Seite des interessanten Manuskripts der Güte des Kuratoriums der Wake-Stiftung in Oxford und die Erklärungen und Mitteilungen über das Manuskript selbst den Herren Prof. York Powell und Webb, welchen ich hiermit meinen aufrichtigsten Dank ausspreche.

Es wird nun auch eine Stelle in John Barbour's Leben von Robert Bruce, König von Schottland, das im Jahre 1375 geschrieben wurde, vollkommen glaubwürdig, die man bisher als fabelhaft ansah. Barbour schrieb nämlich vom Jahre 1327, „daß man an dem Tage zwei Neuigkeiten sah, die bisher nicht in Schottland waren, die eine Wappen für Helme, die andere Kriegsgeschütze (crakys of wer), welche sie nie vorher gehört hatten“.

Soviel scheint nun sicher, daß die Erkennung der treibenden Kraft von Schießpulverähnlichen Mischungen zwischen den Jahren 1313 und 1325 erfolgt sein mußte. Ich halte es als authentisch sichergestellt, daß Berthold Schwarz die Geschütze erfunden hat, nur muß das Datum der Erfindung viel weiter zurückgesetzt werden, als 1353, wie sein Monument in Freiburg angibt. Wie das Geschütz nach England kam, darüber habe ich vorläufig nur eine Vermutung. Eduard III. war bekanntlich im Jahre 1338 in Koblenz, um mit König Ludwig dem Bayer ein Bündnis gegen Frankreich zu schließen, und die Geschütze, welche er in der Schlacht von Crecy verwendete, mögen ja von diesem Besuche herkommen. Aber im Jahre 1326 kannte man auch schon Kanonen, und die wurden nach meiner Ansicht von den niederdeutschen Soldaten Wilhelms von Hennegau mitgebracht, welche König Eduard II. Gemahlin halfen, diesen zu stürzen.

Sie sehen also, wie selbst in jenen Zeiten schwierigen Verkehrs eine deutsche Erfindung sich rasch verbreiten konnte.

## Der R. Jellersche Apparat zur Bestimmung geringer Mengen von Kohlensäure und Grubengas in den ausziehenden Grubenwetterströmen.

Von M. WENDRINER, Zabrze, O.-S.

(Eingeg. d. 4./6. 1904.)

Herr Professor R. Jeller in Brünn, ehemals Chemiker der k. k. österreichischen Schlagwetterkommission, hat vor längerer Zeit einen Apparat zur Bestimmung geringer Mengen von Gasbestandteilen, insbesondere von Methan und Kohlensäure in Ausziehewetterströmen von Steinkohlenbergwerken, konstruiert und darüber im Jahrgang 1896 dieser Z. S. 692—702 eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht. Der Apparat, welcher in dem schlagwetterreichen mährisch-östrauer Grubenrevier vielfach verwendet wird, ist in seiner Konstruktion und Anwendung so einfach und expedit, dabei aber von solcher Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Resultate, daß seine allgemeine Einführung auch im deutschen Bergbau von höchstem Werte sein würde. Während die bei uns gebräuchlichen Methoden einen wissenschaftlich gebildeten Analytiker und ein wohleingerichtetes Laboratorium voraussetzen, ist jeder Laborant mittels des Jellerschen Apparates imstande, dicht am Schacht oder auch unter Tage halbstündlich eine Bestimmung von Kohlensäure und Methan auszuführen, ohne eventuell auch nur einer Barometerablesung zu bedürfen, oder mehr als eine kurze Rechnung in den vier Spezies anstellen zu müssen. Durch das direkte Einsaugen der Wetterprobe in den Apparat erübrigt sich

auch eine besondere Probenahme von seiten dritter Personen und die umständliche und zeitraubende Übersendung dieser Probe nach dem oft entfernt liegenden Laboratorium. Erst hierdurch ist es möglich geworden, die ideale Forderung einer stetigen, auf Hundertstel Prozente genauen analytischen Überwachung des „chemischen Temperamentes“ der Grubenbaue mit Aussicht auf allgemeine, praktische Durchführung aufzustellen, im Interesse der Sicherheit der Gruben und ihrer Belegschaft, wie auch in Hinsicht auf die wissenschaftliche Erforschung der Kohlen-Exhalationen und der Gesetzmäßigkeit ihres Auftretens und ihrer Schwankungen.

Wenn die Jellersche Methode bisher in Deutschland und anderen Bergbau treibenden Ländern nicht die verdiente Beachtung gefunden hat, so ist daran vielleicht auch die zwar exakte, aber etwas schwer verständliche Darstellungsweise Jellers Schuld. Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes wird daher der Versuch einer übersichtlichen und elementaren Erklärung der wissenschaftlichen Grundlagen und der Anwendung dieses Apparates nicht überflüssig erscheinen. An der Hand dieser Darstellung soll es dem bergmännischen Laboranten ermöglicht werden, je nach dem Grade seiner Vorbildung, sich nur der einfachen Gebrauchsanweisung mechanisch zu bedienen, oder sich daneben auch ein Verständnis der Theorie und des Wertes der Methode anzueignen.

Einige Abänderungen an dem Apparate und seiner Gebrauchsweise, wie sie mir bei seiner praktischen Benutzung vorteilhaft erschienen sind, wird man beim Vergleiche dieser Darstellung mit der Originalabhandlung leicht herausfinden <sup>1)</sup>).

### 1. Beschreibung des Apparates.

Der Apparat besteht, wie die beistehende schematische Zeichnung zeigt, in seinen wesentlichen Teilen aus:

1. dem Arbeitsrohr A mit dem oberen kapillaren Hahne  $H_3$  und dem unteren, zylindrischen, zur Aufnahme des Absorptionsmittels bestimmten Teile. Letzterer ist durch einen Gummistopfen verschlossen, der zwei durch eine Platindrahtspirale verbundene, mittels Emaillierung oder dünnem Kautschukschlauchüberzug gut isolierte Elektroden, sowie das Abflußrohr mit dem Dreiveghahne  $H_5$  trägt. Ferner ist in das Arbeitsrohr A das etwas nach hinten gekrümmte mit Marke m und Hahn  $H_1$  versehene Niveauröhrchen E eingeschmolzen. Das Arbeitsrohr faßt etwa 200 ccm.

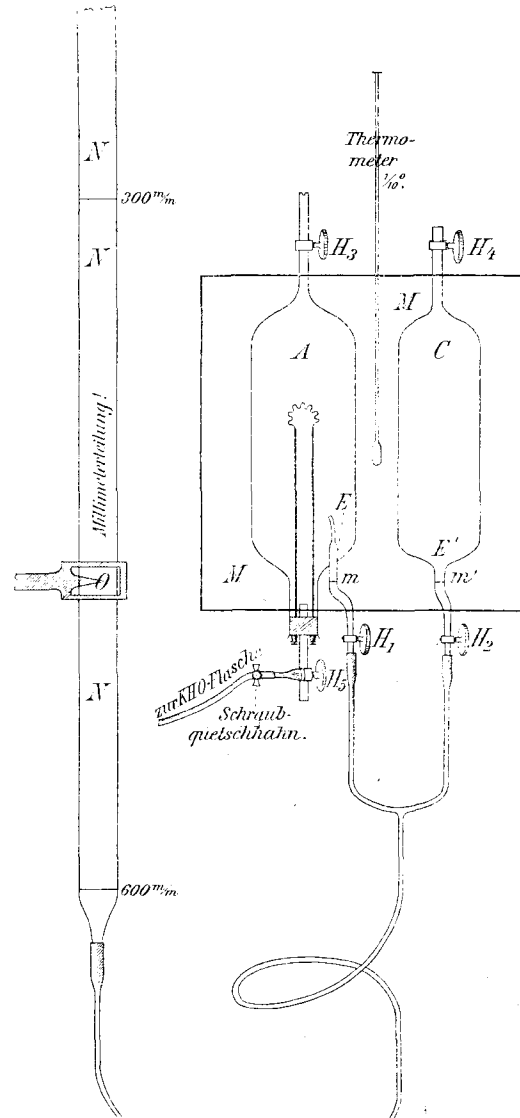
2. dem Kompensationsrohre C, mit dem oberen kapillaren Hahne  $H_4$  und dem unteren, ebenfalls nach hinten gekrümmten, mit Marke  $m'$  und Hahn  $H_5$  versehenen Abflußrohre.

3. dem Niveaurohre N von ca. 25 mm lichter Weite, welches von oben nach unten in 600 mm geteilt ist. Dasselbe wird von einer

1) Der Apparat, für welchen in seiner jetzigen Form Musterschutz angemeldet ist, wird von C. Gerhardt in Bonn zum Preise von ca. 175 M geliefert.

mit dem Zeiger O versehenen Klemme gehalten, welche ihrerseits an einem Stativ verschoben und mittels Schraube festgestellt werden kann. Dieses Niveaurohr wird durch einen starken, gegabelten Kautschukschlauch mit A und C verbunden.

Die Rohre A und C sind von einem um Charniere drehbaren, ein Thermometer und eine Rührvorrichtung tragenden, mit Wasserzu- und



-abfluß versehenen Wasserkasten M umgeben, der seinerseits auf einem Holzgestell montiert ist, welches zugleich als Transportkasten dient.

Eine perspektivische Zeichnung des Apparates in seiner ursprünglichen Form findet sich bei der Jellerschen Originalabhandlung.

## II. Erklärung der Jellerschen Methode.

1. Die Messung der Gasmengen durch Druck bei konstantem Volumen. Während man nach den gebräuchlichen gasvolumetrischen Methoden den gesuchten Gasbestandteil dadurch bestimmt, daß man vor und nach der Absorption dieses Bestandteils das Volumen des Gases,

oder des Gasrestes bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke feststellt, mißt Jeller umgekehrt den Druck, welchen das Gas vor und nach der Absorption des gesuchten Bestandteils auf eine in einem kommunizierenden Niveauröhr (N) befindliche Wassersäule ausübt, wobei er das Volumen des Gases konstant erhält, und aus der so erhaltenen Druckdifferenz schließt er direkt auf die Menge (in Volumenprozenten) des gesuchten (absorbierten) Gasbestandteils.

Um den Einfluß der während des Versuchs etwa auftretenden Luftdruck- und Temperaturschwankungen selbsttätig zu eliminieren, benutzt er nach dem Vorgange Pettersons das sogenannte Kompensationsrohr C, in welchem eine gewisse — an sich beliebige — Luftmenge abgeschlossen ist, deren etwaige Druckveränderungen gleichzeitig mit denen des zu untersuchenden Gases abgelesen und von letzteren in Abzug gebracht werden.

Die beiden im Arbeitsrohre A abzulesenden Drucke (also vor und nach der Absorption des gesuchten Gasbestandteiles) nennen wir  $s$  und  $s'$ , die gleichzeitig abzulesenden korrespondierenden Drucke im Kompensationsrohre C nennen wir  $\sigma$  und  $\sigma'$ .

2. Die Druckablesung. Die Klammer, in welcher das Niveauröhr N leicht verschiebbar ist, wird ein für allemal so an ihrem Stativ mittels ihrer Schraube festgestellt, daß Zeiger O in einer Horizontalen mit Marke m steht. Dies geschieht so, daß man  $H_1$  und  $H_3$  öffnet und das Niveau in E auf m einstellt, worauf die Klammer so verschoben wird, daß der Zeiger O mit dem Wasserniveau in N zusammenfällt (Prinzip der Wasserwaage). Sollte sich die Klammer verschoben haben, so kann man auf dieselbe Weise ihren richtigen Stand leicht regulieren.

Die in N und dem Schlauchsystem befindliche Wassermenge wird so bemessen, daß ihr Niveau in N auf den mittelsten Teilstrich 300 fällt, wenn es in A und in C auf m und m' einsteht. Öffnet man nun behufs Messung des in A oder C herrschenden Druckes Hahn  $H_1$  oder  $H_2$  (was natürlich nie gleichzeitig geschehen darf) und stellt das Niveau in A oder C bei geschlossenen Hähnen  $H_3$  und  $H_4$  durch Heben oder Senken von N innerhalb der feststehenden Klammer auf m oder m' ein, so wird das Wasserniveau in N und mit demselben auch der Teilstrich 300 dann mit Zeiger O zusammenfallen, wenn der Druck in A oder C gleich dem Atmosphärendrucke b ist. Es herrscht also dann kein Über- oder Unterdruck ( $\pm s$  und  $\pm \sigma$ ) in A oder C, wenn Zeiger O auf 300 steht. Steht O auf einem der Teilstriche von 300—600, so ist Überdruck, steht O zwischen 0 und 300, so ist Unterdruck vorhanden. Die abgelesene Zahl ist also stets um den konstanten Wert 300 größer als der wirkliche Über- oder Unterdruck, und man vermeidet hierdurch das Auftreten negativer Werte für  $s$  und  $\sigma$ . Denn, da man stets beide Druckzahlen (in A und C) abliest und die Differenz bildet ( $s - \sigma = h$ ), so hebt sich die Konstante 300 stets heraus:

$$(s + 300) - (\sigma + 300) = s + 300 - \sigma - 300 \\ = s - \sigma = h.$$

Um also z. B. aus einem abgelesenen Druck den wirklichen Über- oder Unterdruck  $s$  oder  $\sigma$  zu erhalten, muß man von der abgelesenen Zahl den Wert 300 abziehen. Umgekehrt wird man zu einem berechneten  $s$ , bzw.  $\sigma$ , um es auf dem Niveauröhre N einzustellen, stets den Wert 300 zufügen müssen.

3. Die „mittlere Luftmenge“  $C_m$ . Wenn auch die Menge der in C befindlichen Luft (vergleiche Absatz 1) an sich gleichgültig ist, so ist ihr Zahlenwert doch zur Berechnung der Resultate notwendig. Um diesen Zahlenwert nicht bei jedem Versuche von neuem berechnen zu müssen, (wozu auch eine Barometerablesung nötig wäre), sorgt man dafür, daß diese Luftmenge ein für allemal dieselbe sei. Da aber das Kompensationsrohr C oben und unten durch Glashähne geschlossen ist, welche auf die Dauer vielleicht nicht absolut dicht schließen, so muß man in der Lage sein, sich jederzeit zu überzeugen, ob irgend eine Veränderung dieser konstanten Luftmenge stattgefunden habe, und muß dieselbe in diesem Falle leicht wieder in C herstellen können. Auch muß diese Luftmenge so gewählt werden, daß das Niveauröhr N für die in dem betreffenden Arbeitsraume erfahrungsgemäß auftretenden Temperatur- und Barometerschwankungen (die sich ja wegen des bei den Druckablesungen stets gleichzuhaltenden Volumens in einem entsprechenden Über- oder Unterdruck am Niveauröhr N zeigen werden), von der Mitte als dem 0-Punkte aus, nach oben und unten gleichen Spielraum bietet.

Beide praktischen Forderungen erfüllt Jeller, indem er das in C ein für allemal einzuschließende — oder wieder herzustellende — Luftquantum so wählt, daß unter mittlerem Luftdruck und mittlerer Temperatur, wie sie in dem betreffenden Arbeitsraume herrschen, sich in N kein Über- oder Unterdruck zeigt, wenn Hahn  $H_2$  geöffnet und das Niveau in C auf Marke m' eingestellt wird.

Für dieses „mittlere Luftquantum“  $C_m$  ist also bei mittlerem Barometerstande  $b_m$  und mittlerer Temperatur  $t_m$  der Wasserüber- oder Unterdruck im Niveauröhr N gleich Null, also  $\sigma = 0$ , oder (für die Berechnung)  $\sigma = 300$  (vergleiche Absatz 2).

Der Zahlenwert  $C_m$  bleibt dann ein für allemal derselbe und eine Kontrolle desselben resp. der im Rohr C vorhandenen Luftmenge ist nur dann nötig, wenn man Ursache zu haben glaubt, an der Dichtheit der Hähne  $H_2$  und  $H_4$  zu zweifeln. Nur in diesem Falle bedarf man auch eines Barometers.

Wie der Zahlenwert  $C_m$  berechnet und die ihm entsprechende „mittlere Luftmenge“ in das Rohr C hineingebracht, darin kontrolliert und eventuell wiederhergestellt wird, soll unten gezeigt werden (vergleiche Absatz 4).

Es sei jedoch hier hervorgehoben, daß nur bei wirklich vorhandenem mittleren Barometerstand  $b_m$  und mittlerer Temperatur  $t_m$ , der sich auf N zeigende Überdruck des in C vorhandenen mittleren Luftquantums  $C_m$  auch wirklich gleich Null (bzw. 300) sein kann, also in Wirklichkeit so gut wie niemals, da  $b_m$  und  $t_m$  selten

zusammentreffen werden. Bei jedem anderen vorhandenen Druck und Temperatur wird sich das Luftquantum  $C_m$  in Rohr C ausdehnen oder zusammenziehen, und wenn man dann das Niveau in C durch Heben oder Senken von N behufs Druckablesung wieder auf Marke  $m'$  einstellt, so wird sich auf N ein Über- oder Unterdruck  $\sigma$  ergeben, den man schon vorher aus den gegebenen Tageswerten  $b$  und  $t$  berechnen kann (vergleiche Absatz 4 Formel 6). Solange dieser, den Tageswerten  $b$  und  $t$  entsprechende Tagesdruck sich bei der Druckmessung auf N von selbst einstellt, ist auch das richtige mittlere Luftquantum  $C_m$  in C vorhanden; anderenfalls hat sich dasselbe infolge Undichtheit der Hähne verändert und muß wieder hergestellt werden, so daß dann sich das Tagessigma auf N zeigt.

4. Herleitung der Formel für die Berechnung der Analysen, Denkt man sich die in A abgesperrte, annähernd 200 ccm betragende Gasmenge (G) in 100 Teile geteilt, und betrage der gesuchte Gasbestandteil hiervon  $n$  Teile, so ist, wenn wir den nach der Absorption bleibenden Gasrest  $G'$  nennen:

$$G - G' = n \frac{G}{100}, \text{ also: } n = 100 \frac{G - G'}{G} \text{ oder:}$$

$$1) \quad n = 100 \left( 1 - \frac{G'}{G} \right).$$

d. h. der Prozentsatz  $n$  des gesuchten Gasbestandteils ergibt sich ohne weiteres aus dem Verhältnis der beiden Gas Mengen vor und nach der Absorption dieses Bestandteils.

Nun wird eine Gasmenge bestimmt durch das Volumen, welches sie bei Null Grad und 760 mm Druck einnimmt, und dieses Normalvolumen  $V_0$  berechnet sich aus der Temperatur  $t$  und dem Gesamtdruck  $B$ , unter welchem das beobachtete Gasvolumen  $V$  steht. Man hat also für die beiden Gas Mengen  $G$  und  $G'$ :

$$G = V_0 = \frac{V \cdot B}{760(1 + \alpha t)} \text{ und: } G' = V'_0 = \frac{V' \cdot B'}{760(1 + \alpha t')}.$$

Da nun nach der Absorption das Volumen des Gasrestes  $V'$  stets wieder gleich dem ursprünglichen Volumen  $V$  gemacht wird, so ist  $V$  gleich  $V'$ . Der Gesamtdruck  $B$  bzw.  $B'$ , unter welchem das in A eingeschlossene Gas steht, setzt sich zusammen aus:

- dem Barometerdruck  $b$  bzw.  $b'$ ,
- der in Abzug zu bringenden Tension  $f$  bzw.  $f'$  des Wasserdampfes bei  $t$  bzw.  $t'$  Grad (welche aus den bekannten Tabellen entnommen wird),
- dem in A herrschenden Über- oder Unterdruck  $s$  bzw.  $s'$  (für Rohr C nennen wir ihn  $\sigma$  bzw.  $\sigma'$ ), der am Zeiger 0 auf N abgelesen wird.

Es ist also:

$$B = b - f + s \text{ und: } B' = b' - f' + s'.$$

Setzt man diese Werte in obige Gleichungen ein und dividiert den Wert für  $G'$  durch den Wert für  $G$ , so ist, da sich 760 und  $V = V'$  wegheben,

$$2) \quad \frac{G'}{G} = \frac{\frac{b' - f' + s'}{1 + \alpha t'}}{\frac{b - f + s}{1 + \alpha t}}.$$

Für Rohr C, in in welchem keinerlei Absorption stattfindet, ist  $G' = G$ , also ist die darin eingeschlossene konstante Luftmenge:

$$3) \quad C = C' = \frac{b - f + \sigma}{1 + \alpha t} = \frac{b' - f' + \sigma'}{1 + \alpha t'}.$$

Da man nun die Drucke  $s$  und  $\sigma$ , bzw.  $s'$  und  $\sigma'$  stets gleichzeitig (oder doch unmittelbar nacheinander) abliest und die Differenzen  $h$  und  $h'$  bildet, so daß:

$$h = s - \sigma \text{ und: } h' = s' - \sigma'$$

also auch:

$$s = h + \sigma \text{ und: } s' = h' + \sigma',$$

so ist, wenn man letztere Werte für  $s$  und  $s'$  in Gleichung 2) einsetzt:

$$\begin{aligned} \frac{G'}{G} &= \frac{\frac{b' - f' + \sigma' + h'}{1 + \alpha t'}}{\frac{b - f + \sigma + h}{1 + \alpha t}} = \frac{\frac{b' - f' + \sigma'}{1 + \alpha t'} + \frac{h'}{1 + \alpha t'}}{\frac{b - f + \sigma}{1 + \alpha t} + \frac{h}{1 + \alpha t}} \\ &= \frac{C + \frac{h'}{1 + \alpha t'}}{C + \frac{h}{1 + \alpha t}}, \end{aligned}$$

mithin ist nach Gleichung 1)

$$\begin{aligned} n &= 100 \left( 1 - \frac{C + \frac{h'}{1 + \alpha t'}}{C + \frac{h}{1 + \alpha t}} \right) \\ &= 100 \frac{C + \frac{h}{1 + \alpha t} - C - \frac{h'}{1 + \alpha t'}}{C + \frac{h}{1 + \alpha t}} \\ &= 100 \frac{\frac{h}{1 + \alpha t} - \frac{h'}{1 + \alpha t'}}{C + \frac{h}{1 + \alpha t}}, \end{aligned}$$

und wenn man mit  $(1 + \alpha t)$  durchmultipliziert,

$$n = \frac{100 \left( h - h' \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'} \right)}{C(1 + \alpha t) + h},$$

Da nun während des Versuches die Temperaturen im Wasserkasten M, bei welchen die Druckablesungen stattfinden, höchstens um einen halben Grad schwanken, bei einiger Übung aber auch leicht auf  $\frac{1}{10}$  Grad konstant gehalten werden können, so nähert sich der Wert  $\frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'}$  so sehr der Einheit, daß er ohne merklichen Fehler gleich eins gesetzt werden kann.

So ist z. B.

$$\text{für } t = 20^\circ \text{ u. } t' = 20,5^\circ: \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'} = 0,9983$$

$$\text{und: } t = 20^\circ, t' = 20,1^\circ: \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'} = 0,9997$$

Man erhält also schließlich, wenn man  $C = C_m$  wählt, als Endformel:

$$4) \quad n = \frac{100(h - h')}{C_m(1 + \alpha t) + h} \text{ Prozent.}$$

Für die Einstellung der „mittleren Luftmenge“  $C_m$  in Rohr C (vgl. Abs. 3) folgt ferner aus Gleichung 3), da die mittlere Luftmenge diejenige ist, für welche bei mittlerem Luftdrucke

$C_m$  und mittlerer Temperatur  $t_m$  das Sigma verschwindet, also das (berechnete) Sigma = Null ist:

$$5) \quad C_m = \frac{C_m - f_m}{1 + \alpha t_m}$$

Hieraus wird  $C_m$  für das betreffende Arbeitslokal ein- für allemal berechnet (vgl. den folgenden Absatz 5). Ändern sich nun diese mittleren Drucke und Temperaturen — die ja, wie gesagt, selten oder nie wirklich zusammentreffen werden — so gilt auch für  $C_m$ , wie für jedes in Rohr C eingeschlossene Luftquantum C die Gleichung 3):

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

d. h. es tritt dann beim Öffnen von  $H_2$  im Niveauröhr N ein Über- oder Unterdruck auf und dieser ist:

$$6) \quad \sigma = C_m(1 + \alpha t) + f - b.$$

Öffnet man also zu beliebiger Zeit den Hahn  $H_2$  und stellt das Niveau in C auf  $m'$  ein, so muß sich der nach vorstehender Gleichung berechnete Wasserdruck ( $\sigma + 300$ ) auf N von selbst einstellen. Geschieht dies nicht, so ist eben nicht mehr die mittlere Luftmenge in C vorhanden und muß wieder hineingebracht werden (vgl. Abschnitt III Absatz 5).

5. Aufstellung der Tabelle. Die Werte  $b$  (Barometerstand) und  $f$  (Tension des Wasserdampfes bei  $t^\circ C.$ ) sind zunächst in Millimetern Quecksilberdruck gegeben und müssen daher für unsere Rechnung durch Multiplikation mit 13,6 in Wasserdruck umgerechnet werden. Sodann enthält die Tabelle für alle vorkommenden Werte von  $t$ , und zwar von  $\frac{1}{2}$  zu  $\frac{1}{2}$  Grad steigend, die Werte von

( $1 + \alpha t$ ) behufs Berechnung von  $C_m$  nach Formel 5), sowie der folgenden Ausdrücke; nämlich:

$C_m(1 + \alpha t)$  für die Endformel 4) und

**Tabelle für  $C_m = 9137$ .**

Grad	$1 + \alpha t$	$C_m(1 + \alpha t)$	$f \cdot 13,6$	$C_m(1 + \alpha t) + f$	$b(Hg)$	$b \cdot 13,6$
15	1,05505	9640	172,70	9813	730	9928,0
15,5	1,05689	9657	178,31	9835	731	9941,6
16	1,05872	9673	184,09	9858	732	9955,2
16,5	1,06056	9690	190,02	9880	733	9968,8
17	1,06239	9707	196,12	9903	734	9982,4
17,5	1,06423	9724	202,40	9926	735	9996,0
18	1,06606	9741	208,84	9949	736	10009,6
18,5	1,06790	9757	215,49	9973	737	10023,2
19	1,06973	9773	222,31	9995	738	10036,8
19,5	1,07157	9791	229,31	10020	739	10050,4
20	1,07340	9808	236,52	10044	740	10064,0
20,5	1,07524	9822	243,92	10066	741	10077,6
21	1,07707	9841	252,11	10093	742	10091,2
21,5	1,07891	9858	259,34	10117	743	10104,8
22	1,08074	9875	267,36	10142	744	10118,4
22,5	1,08258	9892	275,60	10167	745	10132,0
23	1,08441	9908	284,08	10192	746	10145,6
23,5	1,08625	9925	292,78	10218	747	10159,2
24	1,08808	9942	301,70	10243	748	10172,8
24,5	1,08992	9958	310,87	10269	749	10186,4
25	1,09175	9975	320,28	10296	750	10200,0

$C_m(1 + \alpha t) + f$  für die Berechnung des Tages- $\sigma$  nach Formel 6).

Als Beispiel ist die für unser Arbeitslokal aufgestellte Tabelle in folgendem abgedruckt.

Die mittlere Temperatur unseres Arbeitslokals ist:  $t_m = 19^\circ$ , der mittlere Barometerstand ist:  $b_m = 735$  mm, es ist also  $1 + \alpha t_m$  (nach Chemikerkalender 1900 Beilage. Tafel 36, S. 40 = 1,06973, und  $f_m$  (daselbst Tafel 70, S. 84) = 16,346 mm Quecksilber, mithin nach Gleichung 5):

$$C_m = \frac{b_m - f_m}{1 + \alpha t_m} = \frac{735 \cdot 13,6 - 16,346 \cdot 13,6}{1,06973} = \frac{9773,69}{1,06973} = \text{rd. } 9137.$$

Mittels dieses Wertes  $C_m$  und ( $1 + \alpha t$ ) werden nun die oben genannten Ausdrücke tabellarisch berechnet.

### III. Gebrauchsanweisung für den Jellerschen Apparat.

1. Man öffnet  $H_1$  und  $H_3$  und stellt das Niveau im Röhrchen E auf Marke  $m$  ein, indem man das Niveauröhr N in der feststehenden Klemme entsprechend verschiebt. Dann muß das Niveau in N mit dem Zeiger 0 zusammenfallen; andernfalls bewirkt man dies durch Verschieben der Klemme an ihrem Stativ. Bei allen nun folgenden Druckablesungen wird dann nur das Niveauröhr N innerhalb der feststehenden Klemme verschoben und diejenige Zahl, mit welcher dann Zeiger 0 zusammenfällt, als Druckzahl  $s$  bzw.  $\sigma$  aufnotiert.

2. Man reinigt nunmehr das Arbeitsrohr A, indem man es mittels des ganz mit Wasser gefüllten Niveauröhrs N, bei geöffneten Hähnen  $H_1$  und  $H_3$ , bis an die Spitze der Kapillare voll Wasser laufen läßt und bei geschlossenem Hahn  $H_1$  durch  $H_6$  wieder entleert. Dies wiederholt man so oft als nötig. Zuletzt füllt man A wieder bis zur Spitze der Kapillare und schließt die Hähne.

3. Sodann saugt man das zu untersuchende Gas nach A ein, indem man den Schlauch des Gasreservoirs, während man das Gas schon kurze Zeit ausströmen läßt, über den ganz mit Wasser gefüllten Stutzen des Kapillarahnes  $H_2$  schiebt, sodann  $H_3$  und  $H_6$  öffnet und das Wasser bis auf ca.  $\frac{1}{2}$  cm oberhalb des Rohrendes von  $H_6$  ablaufen läßt. Man schließt sodann  $H_6$  und  $H_2$  und löst die Verbindung mit dem Gasreservoir. Man kann natürlich das Gas auch direkt aus dem Wetterstrome ansaugen.

4. Man bringt sodann in N die richtige Wasserfüllung hervor — d. h. diejenige, wobei das Wasserniveau in N etwa auf den mittleren Teilstrich 300 fällt, wenn es anderseits auf  $m$  und  $m'$  entsteht — indem man in N das fehlende Wasser zugießt oder das überschüssige Wasser mittels einer Pipette wegnimmt.

5. Man stellt in C die mittlere Luftmenge  $C_m$  ein, resp. überzeugt sich, ob diese bereits früher eingestellte mittlere Luftmenge noch unverändert in C vorhanden ist.

Zu diesem Zwecke liest man den Barometerstand  $b$  und die Temperatur  $t$  ab, berechnet nach

Gleichung 6) in Abschnitt II Absatz 5 das sogen. Tagessigma:

$$\sigma = Cm(1 + \alpha t) + f - b (+ 300!),$$

wobei man die Werte

$$Cm(1 + \alpha t) + f \text{ und } b (\cdot 13,6)$$

aus der Tabelle (Abschnitt II, Absatz 5) entnimmt, öffnet jetzt  $H_2$ , stellt das Niveau in C auf  $m'$  ein und liest das sich von selbst in N zeigende Sigma am Zeiger 0 ab. Dasselbe muß, wenn die richtige mittlere Luftmenge noch in C vorhanden ist, mit dem berechneten Sigma bis auf einige mm übereinstimmen. Nur wenn dies nicht der Fall ist, muß eine Neueinstellung des Tagessigma vorgenommen werden. Und zwar folgendermaßen:

a) Ist das berechnete Tagessigma größer als 300 (soll also ein Überdruck in C hergestellt werden), so saugt man bei geöffneten Hähnen  $H_2$  und  $H_4$  so viel Luft in C ein (durch Senken des Niveaurohrs), daß nach Schließen von  $H_4$  und Einstellen des Niveaurohrs N auf das berechnete Sigma (am feststehenden Zeiger 0) das Niveau in C noch unterhalb  $m'$  stehen bleibt. Sodann bedeckt man das Ende des Kapillarrohrs bei  $H_4$  mit einer Fingerspitze der linken Hand, öffnet mit der rechten Hand  $H_4$  und läßt das Niveau in C durch vorsichtiges Lüften der Fingerkuppe langsam bis auf Marke  $m'$  steigen, in welchem Augenblicke man mit der rechten Hand  $H_4$  schnell schließt.

b) Ist das berechnete Tagessigma kleiner als 300 (soll also ein Vakuum in C hergestellt werden), so drückt man bei geöffneten Hähnen  $H_2$  und  $H_4$  (durch Heben von N) so viel Luft aus C heraus, daß nach Schließen von  $H_4$  und Einstellen von N auf das berechnete Tagessigma das Niveau in C noch oberhalb  $m'$  stehen bleibt. Sodann läßt man wie oben das Niveau in C langsam auf  $m'$  sinken und schließt in diesem Augenblicke  $H_4$ .

6. Absorption und Ablesung. Steht das in A eingeschlossene Gas unter größerem Überdruck (was man durch Öffnen von  $H_1$  und Einstellen des Niveaus auf  $m$  leicht erkennt), so öffnet man  $H_3$  momentan, so daß nur noch ein geringer Überdruck in A verbleibt.

Sodann läßt man durch Heben der Kaliflasche, Öffnen des Schraubquetschhahnes und entsprechende Stellung des Dreiweghahnes  $H_5$  einige ccm Kalilauge (20 %-ig) in den unteren zylindrischen Teil von A eintreten, und zwar so vorsichtig, daß das darin beim Einsaugen des Gases zurückgebliebene Wasser nicht aufgeführt, sondern nur unterschichtet wird. Die Flüssigkeit soll nur den zylindrischen Teil des Arbeitsrohres erfüllen; event. kann man am oberen Ende des zylindrischen Teiles eine Marke  $m''$  anbringen, bis zu welcher man den Flüssigkeitsspiegel ungefähr steigen läßt. Man schließt sodann den Schraubquetschhahn, während  $H_5$  ruhig in seiner Verbindungsstellung mit der Kaliflasche bleibt. Man liest jetzt möglichst schnell und hintereinander den Druck in A und den in

C auf dem Niveaurohre N an dem feststehenden Zeiger 0 ab, indem man  $H_1$  bzw.  $H_3$  öffnet und die Niveaus in A bzw. C auf  $m$  bzw.  $m'$  einstellt. Man notiert die Differenz dieser Drucke  $s - \sigma = h$ .

Darauf senkt man bei geöffnetem Hahn  $H_1$  das Niveau in E bis unterhalb der Krümmung, schließt  $H_1$ , legt den ganzen Wasserkasten M durch Drehung um seine Charniere auf den hinteren Teil des Holzgestells und setzt ihn in eine wippende Bewegung, so daß die Kalilauge auf der hinteren Seite von A hin und her fließt und eine möglichst große Fläche benetzt. Dies setzt man ca. 5 Minuten fort, richtet dann den Wasserkasten auf, läßt das Niveau in E vorsichtig (damit durch ein jetzt in A etwa vorhandenes starkes Vakuum nicht Teile des Sperrwassers nach A übergerissen werden) bis fast zur Spitze von E steigen, um auch das in E enthalten gewesene Gas an der Absorption teilnehmen zu lassen, und absorbiert dann, nachdem man das Niveau in E wiederum bis unter die Krümmung zurückgezogen hat, noch wie oben 1—2 Minuten lang. Nach so beendiger Absorption liest man wieder wie oben die Drucke in A und C auf N ab und notiert ihre Differenz  $s' - \sigma' = h'$ .

7. Bestimmung des Methans. Dieser Absorption der Kohlensäure schließt sich die Methanbestimmung unmittelbar an.

Man notiert die Temperatur des Wasserkastens an dem daran befindlichen Thermometer, hebt das Niveau in E fast bis Spitze, schließt  $H_1$  und stellt das Niveaurohr N möglichst tief in der Klammer. Sodann bringt man die Platinspirale 3—5 Minuten lang zum Glühen, stellt dann den Strom ab, zieht das Niveau in E durch vorsichtiges Öffnen von  $H_1$  bis unterhalb der Krümmung zurück und absorbiert die durch Verbrennen des Methans gebildete Kohlensäure genau wie oben. Sodann bringt man die Temperatur in M mit Hilfe der Wasserab- und -zuleitung und des Rührers wieder auf die vorherige Höhe, (was bis auf  $1/10$  Grad leicht geschehen kann), liest wie oben die Drucke in A und C ab und notiert  $s'' - \sigma'' = h''$ .

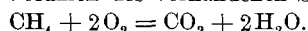
8. Berechnung der Analyse. Man entnimmt den Wert  $Cm(1 + \alpha t)$  aus der Tabelle und findet den Prozentsatz  $n$  der Kohlensäure nach der Gleichung 4):

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

und ebenso den Prozentsatz  $m$  des Methans nach:

$$m = \frac{100 \cdot \frac{1}{3}(h' - h'')}{Cm(1 + \alpha t) + h'}$$

Die Formeln stimmen, wie man sieht, bis auf den Faktor  $1/3$  im Zähler der Form nach genau überein. Das Methan entspricht nämlich nur einem Drittel der durch Verbrennung und Absorption bewirkten Druckdifferenz, weil zugleich mit der Kohlensäure auch zwei Volumina Wasserdampf durch die Verbrennung entstehen, welche durch Kondensation verschwinden, und zwar auf Kosten von zwei Volumen des vorhandenen Sauerstoffs:



Der Wert  $Cm(1 + \alpha t)$  wird hierbei wieder aus der Tabelle (Abschn. II, Abs. 5) entnommen.

## 9. Beispiel:

- |  | A | C | Differenz |
|--|---|---|-----------|
| 1. Ablesung, sofort nach Einbringen der Kalilauge in das Arbeitsrohr: $s = 404$ $\sigma = 444$ $h = -40$         |   |   |           |
| 2. Ablesung nach der Absorption: $s' = 300$ $\sigma' = 448$ $h' = -148$  |   |   |           |
| 3. Ablesung nach Verbrennung des $\text{CH}_4$ und Absorption: . . . . $s'' = 120$ $\sigma'' = 445$ $h'' = -325$ |   |   |           |

War die Temperatur gleichmäßig auf 20° gehalten worden, so findet man aus der Tabelle (Abschn. II, Abs. 5) den Wert  $C_m (1 + \alpha t) = 9808$ , und indem man obige Werte in die Endformeln (siehe vorstehenden Absatz 8) einsetzt, erhält man:

$$n = \frac{100 [-40 - (-148)]}{9808 + (-40)} = \frac{100 (148 - 40)}{9768} = \frac{10800}{9768} = 1,106 \% \text{ CO}_2.$$

$$m = \frac{100 \cdot \frac{1}{3} \cdot [-148 - (-325)]}{9808 + (-148)} = \frac{100 \cdot \frac{1}{3} \cdot 177}{9660} = \frac{5900}{9660} = 0,611 \% \text{ CH}_4.$$

Obwohl also bei unserer Art der Ablesung die Werte von  $s$  und  $\sigma$  stets positive sind, so können doch ihre Differenzen  $h$  wie in obigem Beispiel negative Vorzeichen haben, worauf bei der Berechnung zu achten ist.

## IV. Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Methode.

1. Da der Gesamtdruck, unter dem das Gas in A und C steht, im allgemeinen gleich dem Atmosphärendruck ist, also gleich rund 10 m Wassersäule, und man den Druck im Niveauröhre N auf 1 mm genau ablesen kann, so ist die Druckablesung auf  $\frac{1}{10000} = 0,01 \%$  genau. Für Methan bedeutet 1 mm Druckdifferenz sogar nur 0,0033 %.

2. Die Methode besitzt nur wenige und sehr geringfügige Fehlerquellen. Die Konstanz des Volumens in A ist die einzige Bedingung für die absolute Genauigkeit des Resultats. Diese Konstanz wird beeinflusst

- durch die Bildung von Wasser bei der Verbrennung des Grubengases,
- durch die Volumenveränderung der Kalilauge infolge der Aufnahme der Kohlensäure,
- durch die lösende Wirkung der Kalilauge und des Sperrwassers auf die nicht chemisch absorbierten Gasbestandteile,
- durch eine etwaige Absorption von Kohlensäure in A vor der ersten Druckablesung,
- durch eine etwaige Veränderung der Dampftension infolge der Anwesenheit der Kalilauge.

Die Fehlerquellen sub a) bis c) sind so geringfügig, daß sie selbst bei einem Gehalte von 3 % Grubengas erst in Tausendstel Prozenten zum Ausdruck gelangen. Eine Absorption vor der ersten Druckablesung findet bei vorsichtiger Unterschichtung des Wasserrestes nach Jellers Versuchen nicht statt, selbst wenn mehrere Minuten bis zur ersten Ablesung verstreichen sollten. Auch eine

Aufnahme anderer Gasbestandteile (oder von Kohlensäure selbst) durch das Sperrwasser ist bei der relativ geringen Wasseroberfläche nicht zu befürchten. Ebenso hat man die unter e) genannte Fehlerquelle nicht zu fürchten, da bei einer so verdünnten Lauge (von 15–20 % KOH) nach Bunsen eine Veränderung der Dampftension noch nicht eintritt.

3. Es ist darauf zu achten, daß während der Absorption nicht Teile des Sperrwassers in das Arbeitsrohr A gelangen; man muß daher hierbei das Sperrwasser stets bis über die Krümmung des Röhrchens E, also bis fast auf den Hahn  $H_1$  zurückziehen. Auch darf man nach der Absorption den Hahn  $H_1$  behufs Einstellung des Niveaus auf m nur vorsichtig öffnen, um bei etwa entstandenem starken Vakuum ein plötzliches Übersaugen des Sperrwassers nach A zu verhüten. Aus demselben Grunde wird man hierbei das Rohr N zunächst möglichst tief in der Klammer stellen.

4. Selbstverständlich werden etwaige andere brennbare Gase, wie Kohlenoxyd oder schwere Kohlenwasserstoffe, bei dieser Methode nicht besonders berücksichtigt.

5. Bei größerem Gehalt des zu untersuchenden Gases an  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  muß man dasselbe durch Zumischen gemessener Mengen Luft entsprechend verdünnen.

## Das Verhalten schwefligsaurer Salze gegen Holz und Gerbstoffe.

Von H. Bucherer.

(Eingeg. d. 4./6. 1904.)

Die Fabrikation der Sulfitzellulose hat, trotz der scheinbaren Einfachheit des ihr zugrunde liegenden chemischen Verfahrens, längere Zeit mit erheblichen Schwierigkeiten zu kämpfen gehabt, die mit der eigenartigen Natur des Hauptreagens, der schwefligen Säure, in engem Zusammenhange stehen. Diese Schwierigkeiten ergaben sich, ganz abgesehen von der wichtigen Frage nach der zweckmäßigsten Beschaffenheit der Reaktionsgefäße, der sogenannten Kocher, aus der Notwendigkeit, nicht nur die engere Umgebung der Betriebe von den schädlichen Einwirkungen der Schwefligsäuregase zu bewahren, sondern auch die großen Mengen der Abfallprodukte in einer solchen Weise unschädlich zu machen, daß weder eine Gefährdung der Fischzucht in den öffentlichen Wasserläufen, noch eine derartige Verschlechterung der Grundwasserverhältnisse eintrat, die zu Schadenersatzansprüchen führen konnten. Alle die eben genannten Schwierigkeiten können heute im wesentlichen als überwunden gelten. Was insbesondere die Unschädlichmachung der Sulfitaabläugen anlangt, so hat sich um die Lösung dieses Problems, das für viele Fabriken infolge ungünstiger örtlicher Lage zu einer Existenzfrage zu wer-