

Dasselbe Resultat ergab ein zweiter Versuch, bei dem die Lauge mit 1 Raumteil Wasser verdünnt wurde. Erst beim Verdünnen von 5 ccm der Natronlauge mit 10 ccm Wasser und sonst gleichen Versuchsbedingungen wurde schwache Küpenbildung beobachtet. Setzt man also die Löslichkeit des Natronindigos durch Konzentration des Alkalis herab, so kommt die Küpenbildung zum Stillstand.

H. Bucherer¹⁰⁾ hat mit Recht bemerkt, die Erforschung der inneren Vorgänge bei der Verküpfung des Indigos sei von der allgemeinsten Bedeutung zur Aufklärung auch anderer Reduktionsprozesse. Vielleicht kann man demnach den Unterschied zwischen alkalischen und sauren Reduktionen darin erblicken, daß bei ersteren Anlagerungen von Alkali und Sauerstoffwagnahme, bei letzteren Anlagerung von Wasserstoff stattfindet.

Optische Analyse der Industriegase.

Von F. HABER.¹⁾

(Eingeg. d. 11./6. 1906.)

Meine Herren! In jedem Zweige der Technik besteht ein lebhaftes Bedürfnis nach automatisch wirkenden Vorrichtungen, welche die Augenblickswerte veränderlicher Betriebsgrößen anzeigen oder registrieren. Dieses Bedürfnis hat die Schaltbrettinstrumente in der Elektrotechnik, die Wasserstandszeiger und Manometer im Kesselbetrieb, die Gasuhren in der Leuchtgasindustrie, die Thermo- und Pyrometer im Heizwesen zu unentbehrlichen Werkzeugen gemacht. Gleichtartige Werkzeuge für die fortlaufende Kontrolle der chemischen Zusammensetzung besitzen wir im allgemeinen nicht. Die chemischen Veränderungen der Stoffe entziehen sich meist der Bestimmung durch so einfache Mittel, wie sie für die Anzeige von Spannungen, Stromstärken, Drucken, Geschwindigkeiten, Temperaturen und Höhenunterschieden zu Gebote stehen. Die einfachsten chemischen Stoffe aber, die Gase, erlauben immerhin, in einer Reihe von Fällen die Leistung des analytischen Chemikers einem selbsttätigen Apparat zu übertragen, so daß die Tätigkeit des Beobachters auf die Ablesung einer Skala sich beschränkt, auf welcher der Apparat das Analysenergebnis anzeigt oder registriert. Man hat insbesondere für die Feuerungstechnik eine Reihe solcher Konstruktionen ausgearbeitet. Der Nutzeffekt einer Feuerung hängt in empfindlicher Weise vom Luftüberschuß ab. Die ideale Feuerung würde bei vollkommener Verbrennung das theoretische Rauchgas liefern, welches keinen freien Sauerstoff mehr enthält und seiner Zusammensetzung nach aus der Analyse des Brennstoffes und der stets gleich bleibenden Zusammensetzung der Luft zu berechnen ist. Das praktische Rauchgas ist ein Gemisch aus theoretischem Rauchgas und überschüssiger Luft. Das Mischungsverhältnis geht diesem Zusammenhang gemäß aus

¹⁰⁾ Z. f. Farb.- u. Textilind. **3**, 25 (1904).

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Nürnberg, am 8./6. 1906.

einer einzigen analytischen Bestimmung, sei es aus der eines Einzelbestandteiles, wie Kohlensäure oder Sauerstoff, sei es aus der einer Gesamteigenschaft, wie der des spezifischen Gewichts, hervor. In vielen anderen Fällen liegen die Dinge insofern ähnlich, als eine Einzelbestimmung imstande ist, die für die Beurteilung der Betriebsverhältnisse erforderliche Kenntnis der Zusammensetzung zu vermitteln. Wohl erlaubt eine solche Einzelbestimmung natürlich nicht, die Prozentwerte der Bestandteile eines komplizierten Gasgemenges zu erkennen. Aber sehr häufig bedingt die Herkunft der Gase, daß bestimmten Änderungen des gasliefernden Prozesses auch bestimmte Änderungen der Zusammensetzung entsprechen, so daß man durch die fortlaufende Kontrolle einer Eigenschaft des Gasgemisches den Gang des ganzen Prozesses kontrolliert.

Es ist mir nun gelegentlich aufgefallen, daß unter den Bestimmungen einer Gesamteigenschaft diejenige der optischen Dichte, d. h. der Lichtbrechung, einige Vorteile besitzt. Sie ermöglicht Ausführungsformen, bei denen weder Sperrflüssigkeiten, noch bewegte Teile für die Wirksamkeit des Apparates erforderlich sind. Dadurch gewinnt diese Bestimmungsweise an allgemeiner Anwendbarkeit, und die Gefahr unvermerkt eintretender Fehler, die von der Abnutzung der bewegten Teile herstammen, fällt weg.

Daß die Lichtbrechung der Gase mit den einfachen Hilfsmitteln eines Gasprismas und Fernrohrs genau bestimmbar ist, hat schon Dulong¹⁾ vor 80 Jahren erwiesen. Daß die Lichtbrechung eines Gasgemisches auf sehr einfache Weise aus der Lichtbrechung der Einzelbestandteile und ihrem Partialdruck berechenbar ist, weiß man sogar noch etwas länger. Bezeichnet man nämlich den um eins vermindernden Brechungsexponenten als brechende Kraft, so addieren sich bei einem Gasgemische nach Biot und Arago²⁾ die brechenden Kräfte in derselben Weise zur brechenden Gesamtkraft, wie die Partialdrücke zum Gesamtdruck³⁾.

Man hat eine Benutzung dieser Tatsachen für die Zwecke der technischen Gasanalyse bisher, soviel mir bekannt ist, nicht versucht. Das mag zum Teil daran liegen, daß der Arbeitskreis der technischen Gasanalyse und der optischen Physik kaum Berührung haben. Zum anderen Teil dürfte aber ein Vorurteil dem Versuche im Wege gestanden haben. Die Brechungskoeffizienten der reinen Gase unterscheiden sich meist erst in der vierten Dezimale. Die Unterschiede, welche die technische Gas-

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. **31**, 154 (1826); Poggendorfs Ann. **6**, 393 (1826).

²⁾ Mé. de l'Acad. de France **7**, 301 (1806); Gilbert Ann. **25**, 345 (1807); **26**, 36 (1807).

³⁾ Das Gesetz von Biot und Arago ist ein Grenzgesetz ebenso wie das Dalton'sche, nach welchem die Summe der Partialdrücke gleich dem Gesamtdruck eines Gasgemenges ist. Man vgl. die Untersuchungen, welche Ramsay und Travers (Proc. of the Royal Soc. **62**, 225 [1897]); E. H. J. Cunaeus (Z. physikal. Chem. **36**, 232 [1902]) und G. C. Gerrits (Dissertation Amsterdam 1904) nach dem Interferenzverfahren von Lord Rayleigh (Proc. of the Royal Soc. of London **59**, 203 [1896]) ausgeführt haben.

analyse erkennen muß, fallen danach in die sechste und siebente Dezimale. Sie sind also so gering, daß man bei flüchtiger Betrachtung für unmöglich hält, sie mittels eines Gasprismas so deutlich oder, vielleicht besser gesagt, so grob zur Darstellung zu bringen, wie es für technische Anwendung notwendig ist. Feinere optische Methoden aber, wie insbesondere die Beobachtung von Interferenzen, sind in ihrer Anwendbarkeit außerhalb des physikalischen Laboratoriums naturgemäß beschränkt.

Bei einer genaueren Prüfung erschien in dessen die mit der Benutzung eines Gasprismas verbundenen Schwierigkeiten nicht so groß, daß es nicht lohnend erschien wäre, Versuche zu unternehmen, zu deren Ausführung ich mich mit der Firma Carl Zeiß in Jena verbunden habe. Das Ergebnis derselben besteht in dem „Gasrefraktometer“, das ich hier vorführe. An der Ausbildung des Instrumentes hat vornehmlich Herr Dr. Löwe, Physiker der genannten Firma, großen Anteil genommen.

Zu Beginn der Versuche war eine prinzipielle Entscheidung zwischen zwei möglichen Beobach-

ter Brechungskoeffizient gleich eins, der Lichtstrahl also unabgelenkt bleibt.

Wählt man hingegen ein Verfahren, bei welchem der Druck und die Temperatur bei den verglichenen Gasen übereinstimmen, so ändert sich die Lichtbrechung bei demselben Gaspaar mit den wechselnden Druck- und Temperaturverhältnissen des Beobachtungsraumes. Glücklicherweise ist aber diese Änderung bei den praktisch in Frage kommenden atmosphärischen Schwankungen genügend klein, um die technische Verwendung von Anordnungen zu gestatten, bei denen Druck und Temperatur des Gaspaars übereinstimmen.

Damit ergab sich folgende schematische Anordnung. (Fig. 1.) Das Versuchsgas strömt mit gewöhnlichem Drucke durch ein Prisma (P), dessen brechender Winkel 160° beträgt. Auf das Gasprisma ist ein Fernrohr gerichtet, welches nach dem Prinzip der Autokollimation eingerichtet ist⁴⁾ und das bildgebende Objekt in Gestalt einer scharfkantigen, hellbeleuchteten Prismenfläche in seinem Okularende einschließt. Die Lichtquelle selbst, die in einer

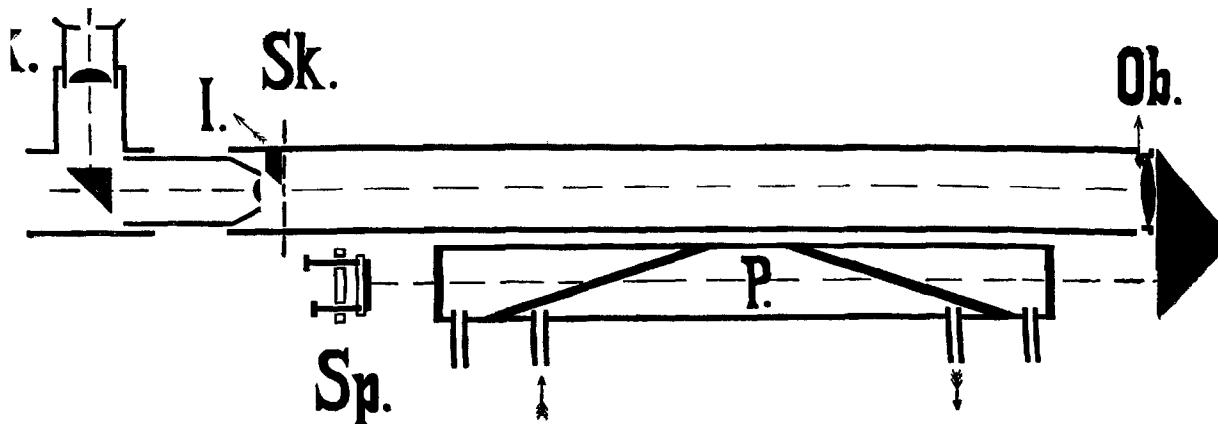


Fig. 1. Schema des Gasrefraktometers.

tungsweisen zu treffen. Der relative Brechungskoeffizient eines Gases gegen ein anderes ist der Quotient aus den absoluten Brechungsexponenten beider, d. h. aus den Brechungskoeffizienten, die sie einzeln gegen das Vakuum besitzen. Der um eins verminderde absolute Brechungskoeffizient, d. h. die brechende Kraft, ist dem Drucke direkt, der absoluten Temperatur umgekehrt proportional. Befinden sich die Gase, deren relativer Brechungskoeffizient bestimmt werden soll, bei gleicher Temperatur, so kann man durch Druckänderung des einen ihren relativen Brechungsexponenten gleich eins machen. Die brechenden Kräfte verhalten sich in diesem Falle umgekehrt wie die Drücke, unter denen die Gase stehen. Eine Temperaturänderung, welche die verglichenen Gase gleichmäßig trifft, ändert dann bei gleichbleibendem Druckverhältnis die Anzeige des Instruments nicht, so daß man unabhängig wird von den Temperaturschwankungen des Beobachtungsraumes. Nach dieser Methode hat Dulong seine Werte bestimmt.

Das Verfahren ist indessen keiner automatischen Ausführung fähig. Es fordert einen Beobachter, welcher die Drücke immer wieder so einstellt, daß

Nernstlampe oder Miniatureosmiumlampe besteht, ist auf der Figur nicht angegeben. Das Glasprisma, in welches das durch einen Kollektor gesammelte Licht fällt, ist durch ein kleines schwarzes Vierseck angedeutet, von dem ein Pfeil auf den Buchstaben I. hinweist. Der Lichtweg geht von diesem Prisma durch das Objektiv (Ob.) und das Gasprisma zu einem Spiegel (Sp.), der die auffallenden Strahlen durch das Prisma und das Objektiv zurücksendet, so daß ein Bild der Austrittsstrecke von I. im Gesichtsfeld entsteht. Um die Länge des Instrumentes herabzusetzen, wird das Gasprisma neben das Fernrohr gelegt und wie bei den bekannten Prismenfernrohren der Lichtweg durch doppelte Totalreflexion gebrochen. Man beobachtet den Rand des Bildes von I., der bei Änderungen des Brechungsvermögens der Gase im Prisma auf einer reellen Skala (Sk.) hin- und herwandert, die im Bildfeld angebracht ist. Diese Kantenverschiebungen würden nun bei den gasanalytisch in Frage kommenden Änderungen der Brechungsexponenten außerordentlich klein erschei-

⁴⁾ Siehe S. Czapski in Winkelmanns Handbuch der Physik. II. Aufl. Bd. VI, 438 (1906).

nen und für technische Zwecke nicht bequem genug beobachtbar sein, wenn man nicht zu dem ungewöhnlichen Mittel griffe, statt des Okulars ein Mikroskop zu verwenden, und dessen Vergrößerung so weit zu treiben, als es möglich ist, ohne das Kantenbild gar zu unscharf erscheinen zu lassen. Je größer man das Objektiv des Fernrohrs und die Kantenlänge des Gasprismas nimmt, umso weiter kann man die Mikroskopvergrößerung treiben. In der Figur 1 ist das Okular des Mikroskopes durch k. bezeichnet⁵⁾.

Die Erscheinung, die der Beschauer wahrnimmt, ist durch Fig. 2 dargestellt. In dem passend abgeblendeten Beobachtungsfeld erscheint ein Teil dunkel und der andere hell. Die Helligkeit gehört dem Abbild der lichtgebenden Fläche an, die Grenze des hellen und dunklen Teiles ist die Kante dieses Abbildes.

Man übersieht leicht, daß man durch Einführung einer Projektionslinse oder einer photographi-

Koksofengas wäscht, um das Benzol herauszunehmen. In diesem Falle wird man eventuell den Apparat so verwenden wollen, daß man das gewaschene mit dem ungewaschenen Gas vergleicht. Oder ich will annehmen, daß man ein Wassergas mit Ölgas, Benzoldampf oder Leuchtgas carburiert und das Mischungsverhältnis kontrollieren will. In diesem Falle wird man gleichfalls das ursprüngliche Gas mit dem carburierten vergleichen mögen. Kurz überall da, wo man einen Bestandteil oder eine feste Gruppe von Bestandteilen zufügt oder wegnimmt, wird man unter Umständen den Vergleich der ursprünglichen und veränderten Gasmischung wünschen. Zu dem Ende ist das Prisma mit einer Hülse umgeben, durch welche das Vergleichsgas geleitet wird. Diese Maßnahme ist auch noch aus einem technischen und aus einem optischen Grunde zweckmäßig. Man kann nämlich das Gas nunmehr statt durch das Prisma durch die Hülse leiten, während man durch das Prisma Luft schickt. Enthält das Gas Staubteilchen, so kommen diese nunmehr allein mit der Außenseite des Prismas in Berührung. Man schraubt dann die Hülsen mit wenigen Handgriffen ab, wischt den Staub von der Außenfläche des Prismas weg und schraubt die Hülsen wieder an. Diese Reinigung ist sehr bequem. Was den optischen Grund anlangt, so ist folgendes zu sagen. Ich erwähnte zuvor, daß die Ausschläge des Instrumentes von den barometrischen und thermischen Verhältnissen des Aufstellungsraumes nicht unabhängig sind. Man kann diese Einflüsse praktisch sicherlich in vielen Fällen ebenso vernachlässigen, wie sie gewöhnlich bei allen automatischen Apparaten zur Feuerungskontrolle vernachlässigt werden, die auf der Bestimmung des spezifischen Gewichtes beruhen. Will man sie berücksichtigen, so lassen sich leicht Korrektions-tabellen aufstellen, wie sie für jene Apparate üblich sind. Die Größe dieser atmosphärischen Einflüsse hängt nun aber von der Wahl des Vergleichsmittels ab. Wenn wir z. B. die Zusammensetzung eines Gasgemisches aus Kohlensäure und schwefliger Säure, das bei der Oxydation einer organischen Substanz mit Schwefelsäure entsteht, refraktometrisch beobachten wollen, so erhalten wir ganz dieselbe Genauigkeit, ob wir Luft, Kohlensäure oder schweflige Säure als Vergleichsmittel benutzen. Die atmosphärischen Druck- und Temperaturänderungen aber machen auf das Resultat bei Benutzung von Luft mehr als bei Benutzung der anderen Gase aus. Man kann das formelmäßig ziemlich einfach darstellen.

Besteht ein Gasgemisch von atmosphärischem Drucke aus einem Hauptbestandteil vom absoluten Brechungskoeffizienten N'' und aus einem Nebenbestandteil, dessen wechselnder Gehalt bestimmt werden soll, vom absoluten Brechungskoeffizienten N' , ist ferner der Prozentgehalt des letzteren p , so ist zunächst:

$$(N'' - 1)(1 - 0,01 p) + (N' - 1)0,01 p = N_g - 1. \\ (\text{Hier bezeichnet } N_g \text{ den absoluten Brechungskoeffizienten des Gasgemisches.})$$

Daraus folgt:

$$(N'' - N')0,01 p + N'' = N_g.$$

Ist nun N_v der absolute Brechungskoeffizient des Vergleichsgases, so ist der relative Brechungs-

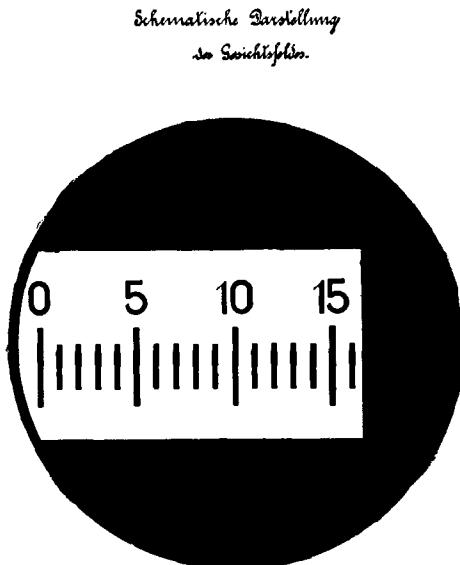


Fig. 2.

schen Kamera an Stelle des Mikroskops Fernablesung⁶⁾ oder photographische Aufzeichnung des Ausschlages ermöglichen kann. Um die Dispersion der Gase, wo es erforderlich ist, zu kompensieren, läßt sich ein drehbarer Keil zwischen Prisma und Fernrohr anbringen.

Es wäre eine in verschiedener Hinsicht unwillkommene Beschränkung, wenn man immer darauf angewiesen wäre, als Vergleichsmittel die Luft zu verwenden. Ich will z. B. annehmen, daß man ein

⁵⁾ Im Mikroskop ist in Fig. 1 ein total reflektierendes Prisma angegeben, welches die Beobachtung durch das Okular k. ermöglicht. Wird das Prisma weggeschoben, so fallen die Strahlen in gradlinigem Fortgange auf einen weiter links befindlichen in der Figur nicht mehr angegebenen Film, auf dem sich die Skala samt dem Kantenbild abbildet.

⁶⁾ Die Fernablesung verlangt wie die Nahablesung subjektive Beobachtung. Für objektive Beobachtung reicht die Helligkeit nicht aus.

koeffizient N_g unserer Gasmischung gegen das Vergleichsgas nach den Regeln über das Rechnen mit kleinen Größen:

$$n_g = \frac{N_g}{N_v} = N_g - N_v + 1$$

und folglich:

$$n_g = (N' - N) 0,01 p + N'' - N_v + 1.$$

Damit nun n_g bei konstantem Prozentgehalt p möglichst wenig mit den thermischen — und den im allgemeinen viel weniger ausmachenden barometrischen — Änderungen im Beobachtungsraume variiert, muß $N'' - N_v$, also der Unterschied der Brechungsexponenten von Vergleichsmittel und Gas-hauptbestandteil, klein gehalten werden, da dieser Unterschied selbst den Einflüssen der atmosphärischen Schwankungen umso mehr unterliegt, je größer er ist, und davon frei wird, wenn er den Nullwert annimmt.

Indem man diesen Unterschied klein macht, erreicht man zugleich meist, daß eine Dispersion, die bei großem Werte der Differenz $N'' - N_v$ etwa auftritt, sehr gering wird.

Zur Konstruktion des Prismas will ich bemerken, daß es bis auf die Aus- und Eintrittsfläche des Lichtes ganz aus Metall hergestellt und durch einen sehr widerstandsfähigen Lack geschützt ist. Die Glasplatten sind mit einem weichbleibenden, gelatinösen Kitt auf das Metall befestigt.

Die Teilung der reellen Skala im Bildfeld ist so gewählt, daß jeder Teilstrich vom anderen 0,02 mm absteht. Die Bestimmung der Unterteile erfolgt, wenn sie notwendig ist, dadurch, daß man die Skala mit Hilfe eines Teilstades so weit verschiebt, bis die betrachtete Bildkante mit einem Teilstrich zusammenfällt¹⁾. Führt man eine Reihe solcher Bestimmungen aus, so überzeugt man sich leicht, daß sie vom Mittel im allgemeinen um weniger als $\pm 0,0022$ mm abweichen. Für noch genauere Ablesung ist die Schärfe der beobachteten Bildkante bei den gewählten Dimensionen vom Fernrohr und Prisma nicht genügend²⁾.

Die Bedeutung dieser Zahlen wird durch folgendes Beispiel klar. Wenn die Kante bei Füllung des Prismas und seiner Umhüllung auf Null steht, so wandert sie zum Teilstrich eins, sobald entweder innerhalb oder außerhalb des Prismas 0,9% der Luft durch Kohlensäure ersetzt werden. Der absolute Brechungskoeffizient der Luft hat bei 18° und 750 mm den Wert $N_L = 1,000\ 271$, der der Kohlensäure unter gleichen Bedingungen den Wert $N_{CO_2} = 1,000\ 417$. Der relative Brechungskoeffizient beider ergibt sich nach der zuvor erwähnten Regel über das Rechnen mit kleinen Größen:

$$\frac{N_L}{N_{CO_2}} = N_L - N_{CO_2} + 1 = 1,000\ 417 - 1,000\ 271 \\ = 1,000\ 146.$$

Für ein Gemisch von 99% Luft und 1% CO_2 berechnet sich zunächst die brechende Kraft zu:

¹⁾ Eine Modifikation dieses Verfahrens ist in Aussicht genommen.

²⁾ Diese Dimensionen sind die folgenden: Fernrohrobjektiv von ca. 75 cm Brennweite und $3\frac{1}{2}$ cm Durchmesser, Planparallelplatten von 1 cm Dicke, 2 cm Breite und 20 cm Länge.

0,99 ($N_L - 1$) + 0,01 ($N_{CO_2} - 1$) = 0,000 272 5,
und daraus der absolute Brechungsexponent zu:
1,000 2725

und der relative gegen reine Luft zu:
1,000 0015.

Da dieser Wert 1,1 Skalenteilen entspricht, so läßt das Instrument nach der Empfindlichkeit, die ich zuvor angegeben, noch einen Wert des relativen Brechungskoeffizienten von

$$1,000\ 0003$$

erkennen³⁾. Für Verwendung des Instrumentes zur Feuerungskontrolle ergibt sich, daß die Bildkante je nach dem Kohlensäuregehalt bis zu 23 Teilstrichen wandert, wenn der Kohlensäuregehalt bis zu dem bei reinem Kohlenstoff erhältlichen Grenzwert von 21% steigt. (Natürlich kann durch eine veränderte Teilung jeder Teilstrich einem Prozent gleich gemacht werden, wenn das Instrument nur einem bestimmten Verwendungszwecke dienen soll.)

Ein Blick auf die folgende Tabelle der absoluten Brechungskoeffizienten erlaubt danach leicht, das weitere Anwendungsgebiet des Instrumentes zu beurteilen. Die Tabelle ist aus dem Werk von Landolt-Börnstein⁴⁾ entnommen. Sie gibt die absoluten Brechungsexponenten N_0 bei 0° und 760 mm. Die Werte N_T^p bei anderem Druck (in mm Hg) und anderer (absoluter) Temperatur können mit für unsere Zwecke ausreichender Genauigkeit nach der Biot-Aragoschen Formel:

$$N_T^p = 1 + (N_0 - 1) \frac{760}{T}$$

berechnet werden.

Werte absuluter Brechungskoeffizienten.

I.	Wasserstoff	1,000 139
II.	Wasserdampf	1,000 261
	Sauerstoff	1,000 270
	Stickstoff	1,000 297
	Luft	1,000 293
	Stickoxyd	1,000 300
	Kohlenoxyd	1,000 340
III.	Ammoniak	1,000 381
IV.	Methan	1,000 444
	Chlorwasserstoff	1,000 449
	Kohlensäure	1,000 450
	Cyanwasserstoff	1,000 451
	Stickoxydul	1,000 505
V.	Acetylen	1,000 610
	Schwefelwasserstoff	1,000 644
	Schweflige Säure	1,000 665
	Athylen	1,000 678
VI.	Chlor	1,000 772
	Cyan	1,000 834
VII.	Benzoldampf	1,001 700
	Pentandampf	1,001 711

³⁾ Unterwirft man das Instrument einem plötzlichen Temperaturwechsel, indem man es z. B. aus der Winterkälte in einen geheizten Raum bringt, so treten vorübergehend thermische Spannungen in den Glasplatten des Gasprismas auf, welche eine zeitweilige Abnahme der Empfindlichkeit auf den dritten Teil zur Folge haben.

⁴⁾ Landolt-Börnstein, physikalisch-chemische Tabellen. Dritte Aufl. Berlin 1905. Seite 689.

Die Werte, die hinsichtlich der letzten Stelle vielfach, in einigen Fällen auch hinsichtlich der vorletzten Stelle, unsicher sind, habe ich in sieben Gruppen zerteilt.

Die Zusammensetzung eines Gasgemenges, welches aus Gasen derselben Gruppe besteht, kann man mit Hilfe des Gasrefraktometers gar nicht oder nur sehr ungenau ermitteln. Dagegen kann man ein Gas der einen Gruppe, wenn es mit einem Gase der anderen Gruppe gemischt ist, relativ genau bestimmen. Diese Genauigkeit ist um so größer, je weiter die Gruppen getrennt sind.

Sehen wir zunächst die zweite Gruppe an, welche die Luft enthält, die unter allen technischen Gasen am häufigsten als Bestandteil zu untersuchender Gasgemische auftritt. Wir entnehmen der Tabelle, daß sie mit Wasserdampf und Kohlenoxyd in einer Gruppe steht. Danach schließen wir, daß weder der wechselnde Gehalt an atmosphärischer Feuchtigkeit, noch kleine Mengen Kohlenoxyd, wie solche in Rauchgasen auftreten, auf die Angaben des Instruments von nennenswertem Einfluß sind. Auf der anderen Seite folgt natürlich auch, daß man diese Gase ebenso wenig in Luft, wie etwa Stickstoff in Sauerstoff, oder Sauerstoff in Stickstoff, mit irgend welcher Schärfe erkennen kann.

Wir sahen zuvor, daß eine Beimischung von 1% Kohlensäure zu Luft einen Ausschlag von 1,1 Skalenteil bedingt. Dieselbe Wirkung wird 1% Methan oder 1% Wasserstoff üben, Methan im selben, Wasserstoff im Gegensinne. Acetylen, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Äthylen sind mit der doppelten bis $2\frac{1}{2}$ fachen, Benzoldampf und Pentandampf mit annähernd der 10fachen Schärfe bestimmbar.

Eine hübsche Illustration für die hohe Empfindlichkeit des Apparates für Äthylen und noch mehr für Benzoldampf bildet das Verhalten des Leuchtgases. Leuchtgas besteht dem Volumen nach etwa zu $\frac{1}{2}$ aus dem schwach brechenden Wasserstoff, zu $\frac{1}{3}$ aus Methan, zu $\frac{1}{12}$ aus Kohlenoxyd, und das letzte Zwölftel wird zur Hälfte von Stickstoff und Kohlensäure, zur Hälfte von den schweren Kohlenwasserstoffen Äthylen und Benzol gebildet, von denen das Äthylen weit vorwiegt. Zufolge dieser Zusammensetzung bricht es nur wenig stärker als Luft. Wäscht man es nun mit rauchender Schwefelsäure, welche die wenige Prozente betragenden schweren Kohlenwasserstoffe herausnimmt, so tritt eine relativ sehr starke Änderung der Brechung ein. Ich habe z. B. Karlsruher Leuchtgas einmal nur durch Kalilauge, das andere Mal durch rauchende Schwefelsäure und Kalilauge geführt und eine Veränderung der Anzeige um 28 Teilstriche beobachtet, obwohl die schweren Kohlenwasserstoffe noch nicht ganz entfernt waren. Dabei war die Brechung des durch Kalilauge gewaschenen Gases größer, als Luft, während sie nach dem Waschen mit Schwefelsäure und Kalilauge annähernd ebenso viel kleiner war.

Man kann das Instrument also als einen empfindlichen Carburationsmesser ansehen. Daß das Gas, je nach dem Gehalt an lichtgebenden Kohlenwasserstoffen stärker oder schwächer, aber stets ähnlich wie Luft bricht, macht den Einfluß von Temperatur- und Druckänderungen auf die Anzeige, der bei der Bestimmung der körperlichen Dichte relativ groß ist, sehr klein.

Die abgesonderte Stellung des Wasserstoffs legt den Gedanken nahe, mit Hilfe der Lichtbrechung die Reinheit der Gase zu kontrollieren, die bei der elektrolytischen Wasserzersetzung erzeugt und in komprimierter Form in den Handel gebracht werden. Es sind Unfälle mit solchen Bomben vorgekommen, die auf einem Knallgasgehalt der Gase beruhten, der im Gasrefraktometer leicht erkannt wird.

Von anderen Möglichkeiten, in denen man sich der Lichtbrechung zur Kontrolle bedienen könnte, sind vielleicht die Schwefelwasserstoff-Luftmischungen des Chanceprozesses und die Schwefligsäure-Kohlensäuregemenge von organischen Oxydationen zu erwähnen. Der letzteren habe ich bereits früher gedacht. Nimmt in einem Kohlensäure-Schwefligsäuregemenge die Kohlensäure um 1% zu, während dieschweflige Säure um ebensoviel abnimmt, so ändert sich der Ausschlag um $1\frac{2}{3}$ Teilstriche im Gasrefraktometer. In einem Gemenge von Schwefelwasserstoff und Luft bedingt eine Zunahme des Schwefelwasserstoffgehaltes um 1% und eine Abnahme der Luft um den gleichen Betrag eine Ausschlagsänderung von etwas mehr als $2\frac{1}{2}$ Teilstrichen.

Ich möchte in der Erörterung möglicher Anwendungen nicht weiter gehen. Fälle, in denen man die optische Methode benutzen kann, lassen sich noch zahlreich finden. Insbesondere kann man an die Wetter der Bergwerke und die Kraftgase und Heizgase denken. Die technisch nützlichen Anwendungen werden sich aber schließlich nur durch die Praxis ergeben.

Es wird aus den angeführten Beispielen deutlich geworden sein, daß manche analytisch unbequem bestimmmbaren Gase sich durch ihr Lichtbrechungsvermögen von anderen Gasen relativ stark unterscheiden und darum bequem im Gasrefraktometer neben ihnen bestimmen lassen.

Es soll mich freuen, wenn diese Anregung dazu hilft, optische Methoden in die technische Gasanalyse einzuführen.

Diskussion:

Dr. L i s t fragt, ob der Herr Vortragende die neue Methode der Gasanalyse für ein Gemisch von SO_2 und SO_3 angewandt hat, was für den Kontaktprozeß von Wichtigkeit wäre.

Der Vortragende verneint dies, da es ihm an passendem Gasgemisch gefehlt habe, will aber der Anregung Folge geben.

Die Heizwertbestimmung flüssiger Brennstoffe mit dem Junkerschen Kalorimeter.

Von Oberlehrer Dr. E. GLINZER-Hamburg.

(Eingeg. d. 20./6. 1906.)

Im Anschluß an den in dieser Z. 19, 655 (1906) erschienenen Bericht über meinen diesbezüglichen Vortrag möge im folgenden Genaueres über die neue verbesserte Einrichtung für flüssige Brennstoffe folgen. Über den Apparat selbst sind bisher in dieser