

Volumen nach erfolgter Absorption gemessen und registriert.

Unter Beibehaltung einer Absorptionsmasse wird in dem „Autolysator“⁹⁾ durch Benutzung hydrodynamischer Prinzipien eine fortlaufende Analyse erreicht. Die diesem Apparate zugrunde liegende Idee ist folgende. Man kann das Volumen eines strömenden Gases durch den Druckunterschied in dem Gase vor dem Eintritt und nach dem Austritt aus einer Capillare messen. Durch ein Reglerventil wird in dem Autolysator die Menge des Gases nach der Absorption konstant gehalten, so daß die Menge des Gases vor der Absorption — manometrisch gemessen — dem Kohlensäuregehalte umgekehrt proportional ist. Mit dem Manometer ist ein anderes größeres Manometer verbunden, in dessen Flüssigkeit ein Schwimmer sich befindet, der mittels Feder und Tinte die Druckvariationen, also den Kohlensäuregehalt auf einer rotierenden Trommel registriert.

Eine dritte zur schnellen Analyse von Gasen und speziell von Rauchgasen verwendete Eigenschaft ist das Brechungsvermögen. Auf die Verschiedenheit der Brechungsindices verschiedener Gase basiert das von H a b e r¹⁰⁾ angegebene „Gasrefraktometer“. Es wird direkt der vom Kohlensäuregehalt abhängige Brechungsexponent im Vergleich mit unter gleichen Bedingungen von Druck und Temperatur stehender Luft gemessen. Die Beobachtung erfolgt durch ein Mikroskop. Auch sind Vorrichtungen zur photographischen Registrierung und zur Fernablesung ausführbar. H a b e r¹¹⁾ gibt eine Tabelle an, aus der ersichtlich ist, für welche Gase das Verfahren anwendbar ist.

Speziell zur fortlaufenden Analyse von an Wasserstoff reichen Gasgemengen, z. B. Generatorgasen, bestimmt ist ein Instrument, welches die hohe Leitfähigkeit des Wasserstoffs für Wärme ausnutzt¹²⁾.

Außer den ganz besonders wichtigen Rauchgasanalysen kommen in der Praxis noch eine ganze Reihe anderer wichtiger Gasanalysen in Betracht, z. B. Generatorgas, Leuchtgas, schlagende Wetter u. a. m. Welche Methode man anwenden soll, wird man für jeden Fall je nach den Eigenschaften der Bestandteile des Gases bestimmen müssen.

Die bisher erwähnten Apparate sind deutsche Fabrikate. Der Vollständigkeit halber möchte ich noch zwei ausländische, dem gleichen Zweck dienende Instrumente beschreiben, und ich glaube damit die Reihe der zur Zeit für kontinuierliche Gasanalyse gebrauchten Apparate erschöpft zu haben. Es sind der U e h l i n g s e h e „Gas-komposimeter“¹³⁾ und ein unter dem Namen

⁹⁾ Cf. Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde **2**, 57 (1907). Nach Angaben von S t r a c h e , J o h o d a und G e n z k e n hergestellt von Vereinigte Fabriken f. Laboratoriumsbedarf, Berlin N.

¹⁰⁾ H a b e r , diese Z. **19**, 1418 (1906); Apparat gebaut von Carl Zeiß in Jena. H a b e r , Z. f. Elektrochem. **13**, 460 (1907).

¹¹⁾ H a b e r , diese Z. **19**, 1418 (1906).

¹²⁾ D. R. P. 165 349; cf. Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde **1**, 130 (1905/06). Der Apparat wird jetzt angefertigt von G. A. Schultze, Berlin-Charlottenburg.

¹³⁾ Cf. „Power“ (Neu-York) **27** (1907), 404. U e h l i n g Instrument Co., Passaic N. J. U. S. A.

„Coometer“¹⁴⁾ von der Firma Michael Pal, London SW, in den Handel gebrachtes Instrument. Der erste Apparat benutzt das von B u n s e n angegebene Prinzip des Ausflusses aus feinen Öffnungen zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Gasen, das zweite, wie mehrere oben beschriebene Apparate, die Volumenabnahme einer bestimmten Menge des Gases nach Absorption der Kohlensäure, erreicht aber durch Benutzung eines mechanischen Antriebs und die dadurch gegebene Möglichkeit, das Gas gegen hohen Druck in Blasen durch die Absorptionsflüssigkeit zu leiten, daß, statt einer Bestimmung in 5 Minuten wie bei andern Apparaten dieses Types, mehrere Analysen in einer Minute ausgeführt werden.

¹⁴⁾ Cf. „Engineer“ (London) Juli 1907, 18.

Erwiderung an P. Rohland.

Von J. D'Ans.

Die „Berichtigung“¹⁾ von P. R o h l a n d zu meinen „Bemerkungen“²⁾ veranlaßt mich, folgendes zu erwiedern :

1. Es ist nicht zutreffend, ich hätte „längst bekannte, in allen Lehrbüchern... stehende Tatsachen angezweifelt“. Ich habe nicht diese Tatsachen, sondern die Richtigkeit ihrer Auffassung und Wiedergabe durch R o h l a n d angezweifelt und die Art, wie er dann mit jenen die Bildung von „Estrichgips“ im Kolonnenapparat zu erklären versucht, einer Kritik unterzogen. Es können daher die von R o h l a n d in seiner „Berichtigung“ unter 2. und 3. angeführten T a t s a c h e n , die mit meinen Angaben nichts tatsächlich Widersprechendes enthalten³⁾, meine Bemerkungen in keiner Weise berichtigten.

2. Die Tatsachen, daß R o h l a n d eine für die vorliegende Frage überaus wichtige Stelle aus einer v a n t H o f f s e n Arbeit falsch wiedergegeben hat⁴⁾, um daran dann noch weitgehende Schlussfolgerungen zu knüpfen, und ferner, daß er den s t a b i l e n Umwandlungspunkt Gips-Anhydrit bei 63,5° (auch jetzt noch in seiner „Berichtigung“)

¹⁾ Diese Z. **20**, 1228—1229 (1907).

²⁾ Diese Z. **20**, 361—362 (1907).

³⁾ Einzelne wissenschaftlich nicht ganz korrekte Ausdrucksweisen könnten abermals beanstandet werden.

⁴⁾ Ebenso falsch in R o h l a n d s Schrift: „Der Stuck und Estrichgips“, auf S. 68, mitgeteilt. Auf weitere irrtümliche Auffassungen in der genannten Schrift habe ich keinen Grund einzugehen; kann aber dem Verf. den Vorwurf nicht ersparen, auf S. 69 eine zweite Tatsache verkehrt wiedergegeben zu haben: „nach v a n t Hoff findet bei der Hydratation, des Hemihydrates eine Volumenvergrößerung statt“, während Sitzungsber. der pr. Akad. der Wiss. 1903, 253 zu lesen steht: „insgesamt findet also eine Kontraktion statt“. Diese Feststellung erscheint mir geboten, da in dem von R o h l a n d dizierten Handbuche der anorganischen Chemie von R. A b e g g , Bd. II, 2 die diesbezüglichen Angaben von S a c k u r , S. 134 und von R o h l a n d , S. 186 sich natürlich widersprechen.

ignoriert, würden allein eigentlich genügen, eine Kritik seiner Ausführungen zu rechtfertigen.

3. R o h l a n d hat allerdings ausdrücklich darauf hingewiesen, daß sich „Estrichgips mit allen Eigenschaften eines solchen“ gebildet hatte, bewiesen hat er nur, daß ein anhydrischer Gips mit einer ähnlichen Erhärtungsgeschwindigkeit wie die des Estrichgipses entstanden war. Auf diese Eigenschaften beschränken sich daher auch seine und meine Ausführungen. Während nun R o h l a n d nach „besonderen Bedingungen“ suchte, um theoretisch die Bildung einer solchen Anhydritart zu erklären, hatte ich hervorgehoben, daß bei den in Betracht kommenden Temperaturen von 99—120°, nach den Ergebnissen der v a n t H o f f schen Arbeiten deren Bildung o h n e w e i t e r e s zu erklären sei. Dieser Punkt meiner „Bemerkungen“ wird nicht berichtet.

4. Wenn R o h l a n d⁵⁾ zur Bildung des Estrichgipses beide anhydrischen Modifikationen des Gipsses⁶⁾ annimmt, so ist dies im Widerspruch mit seinem Satze⁷⁾: „daß das wasserfreie Calciumsulfat etwa von 130° an bis zur beginnenden Zersetzung eine chemische Verbindung darstellt, welche bei wachsender Temperatur eine stetige Veränderung

ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften erfährt“⁸⁾ und weiter mit den Angaben v a n t H o f f s⁹⁾: „diese Auffassung, daß der Estrichgips kein einheitliches Produkt sei, sondern eine Mischung der beiden Anhydritformen, fand sich jedoch nicht bestätigt; vielmehr scheinen die beiden Formen durch eine ununterbrochene Reihe von Zwischengliedern verbunden zu sein.“

5. Die eben erwähnte Annahme R o h l a n d s , der Estrichgips bestehe aus einer Mischung der beiden verschiedenen Anhydritformen, die von v a n t H o f f genau untersucht und dargestellt worden sind, widerspricht, glaube ich, seinen Worten¹⁰⁾, daß im Kolonnenapparat „nicht irgend eine anhydrische Modifikation des Gipes, wie sie v a n t H o f f und seine Schüler in Laboratoriumsversuchen dargestellt haben, sondern Estrichgips mit allen Eigenschaften eines solchen“ entstanden sei.

Den vorliegenden Meinungsaustausch erachte ich nun für meine Person als beendet, da, solange von der einen oder anderen Seite nicht neues experimentelles Material beigebracht werden kann, die Polemik zu einem einfachen Wortwechsel zu verflachen droht.

⁵⁾ l. c. S. 1229 letzter Absatz.
⁶⁾ Anhydrit und den „löslichen Anhydrit“ v a n t H o f f s .

⁷⁾ A b e g g , Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. II, 2, S. 189; Der Stuck und Estrichgips, S. VII und 70. l. c. S. 1896.

⁸⁾ Übereinstimmend dem Sinne nach mit 2), Absatz 2 der R o h l a n d schen „Berichtigung“; wörtlich in A b e g g s Handbuch II, 2, S. 136 wiederzufinden.

⁹⁾ Z. physikal. Chem. **45**, 301 (1903).

¹⁰⁾ l. c. S. 1228.

Referate.

I. I. Allgemeines.

Nasini, Anderlini und Levit. Radioaktivität der Soffioni in Toscana. (Gaz. chim. ital. **37**, I, 218.)

Schon vor einigen Jahren haben Verff. gefunden, daß die aus den Soffioni in Toscana entwickelten Gase, vielleicht die reichsten Quellen für Helium in der Welt sind. Diese Gase müssen demnach stark radioaktiv sein, und in der Tat haben Verff. gefunden, daß sie unter allen von ihnen studierten gasförmigen Exhalationen der Mineralquellen Italiens (von denjenigen der Albanoschlämme abgesehen) die radioaktivsten sind. Da diese Gase für industrielle Zwecke in Röhren geleitet werden, ist ihr Studium leicht geworden, und Verff. haben sich einem näheren Studium dieser Gase zugewandt. Die gewonnenen Resultate werden bald veröffentlicht werden. *Bolis.*

Franz Fischer. Einiges über den Verlauf chemischer Reaktionen bei hoher Temperatur. (Chem.-Ztg. **30**, 1291 [1906].)

Den äußerst zahlreichen Abhandlungen über die immer mehr an theoretischer und praktischer Bedeutung gewinnende Chemie der hohen Temperaturen reicht Verf. eine weitere an, in der er die Bildung des Stickoxyds, des Wasserstoffsuperoxyds und des Ozons an der Hand einiger sehr anschaulicher, z. T. noch nicht veröffentlichter Versuche behandelt. Bezuglich des näheren Inhaltes der leicht verständlich geschriebenen Abhandlung müssen wir auf das Original verweisen, in dem sich auch

zahlreiche, übersichtliche Skizzen der beschriebenen Versuchsanordnungen befinden. *Liesche.*

A. Heiduschka. Über das Verhalten einiger Stoffe bei tiefen Temperaturen. (Ar. d. Pharmacie **244**, 569—571. 21./10. [22./12.] 1906. München.)

Verf. teilt eigene Beobachtungen über den Einfluß tiefer Temperaturen auf Farbstoffe und andere Körper mit. Es mögen hier beispielsweise nur folgende genannt werden. Bei der T e m p e r a t u r d e r f l ü s s i g e n L u f t zeigten keine Veränderungen: die alkoholischen Lösungen der Azofarbstoffe Chrysoidin, Bismarckbraun und Biebricher Scharlach, ferner von anorganischen Farbstoffen die Ultramarine (blau, rot, grün, gelb, violet), Berliner Blau, Turnbulls Blau, Thenards Blau, Cadmiumsulfid und Kupfercarbonat; auch die kolloidalen Lösungen Liquor Ferri oxydati dialysati, Liquor Aluminii aceticii, 1%ige Protargollösung und Milch erlitten hierbei keine Zersetzung, sie wurden nach dem Abkühlen auf —186° wieder vollständig klar. Farbenveränderung trat bei den alkoholischen Lösungen von Aurin, Pikrinsäure, Jodeosin, manchen Schwefelfarbstoffen u. a. ein. *Fr.*

R. Abegg. Über die Fähigkeit der Elemente, untereinander Verbindungen zu bilden. (Z. anorg. Chem. **50**, 309—314. 31./8. [22./7.] 1906. Breslau.)

Der Verf. schließt an die von T a m m a n n über das gleiche Thema veröffentlichte Arbeit (Z. anorg. Chem. **49**, 113 [1906], ref. diese Z. **29**, 526 [1907]) an