

berichtet<sup>10)</sup>. Seiner quantitativen Zusammensetzung (38,6% Dial und 61,4% Dionin) entsprechend, dürfte es diallylbarbitursaures Äthylmorphin sein. Zu der schmerzstillenden und beruhigenden Wirkung des Dials und Dionins gesellt sich angeblich noch eine wehenbeschleunigende Wirkung. Da das Präparat, das in Tablettenform in den Handel gebracht wird, auch relativ ungefährlich ist, erhofft Hüssy in der Geburtshilfe gute Ergebnisse, ja er glaubt, daß die Scopolamin-Morphium-Narkose, der sogenannte Dämmerschlaf, mit dem Medikament in der allgemeinen Praxis erzeugt werden könnte, womit auf das Scopolamin verzichtet werden könnte. Die Tablette enthält 0,015 g Tachin. Innerhalb 1—2 Stunden kann man im ganzen 4 Tabletten verabreichen. Die Wirkung soll bereits nach 15—20 Minuten einsetzen. (Gesellschaft f. chem. Industrie Basel.)

Als ein gutes Sedativum und Hypnoticum wird das  $\gamma\gamma$ -Phenyläthylhydantoin von Werneck empfohlen<sup>11)</sup>. Es kommt unter der Bezeichnung „Nirvanol“ in den Handel. Die farblosen, nahezu geschmacklosen Kräckchen lösen sich nur schwer in kaltem Wasser, weshalb es am besten in heißem Tee verabreicht wird. Seine Natriumverbindung ist wasserlöslich und besitzt einen süßlich bitteren Geschmack. Sie wird nur in Form der wässrigen Lösung in Ampullen in den Verkehr gebracht. Als besonderen Vorzug des Nirvanols vor anderen modernen Schlafmitteln hebt Werneck seine Geschmacklosigkeit und das Fehlen von Nebenwirkungen hervor. Seine sedative Wirkung war bei psychiatrischen Fällen bei Dosen von 0,5—1 g, namentlich bei sehr unruhigen Kranken, sehr befriedigend; desgleichen leistete es als Hypnoticum bei leichter Schlaflosigkeit sehr gute Dienste.

„A toxicocain“ nennt sich ein Lokalanästheticum, das Walther bei Operationen in 0,5%iger, mit Suprarenin versetzter Lösung subcutan mit guten Ergebnissen verwendet hat<sup>12)</sup>. Es ist nach seiner Angabe identisch mit Novocain, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften als bekannt vorausgesetzt werden können.

„Allopön“ und „Alcopon“ sind Ersatzmittel des Pantopons. Allopön<sup>13)</sup> nennt Allen & Hanburys Ltd. London die Gesamtheit der Opiumalkaloide in Form der Hydrochloride, die von der Hamburger Apothekergenossenschaft Alcopon<sup>14)</sup> bezeichnet wird. Vor dem Pantopon soll sich letzteres durch seine weiße Farbe unterscheiden.

(Schluß folgt.)

## Einfacher Apparat zur Bestimmung der Edelgase (Argon).

Von AD. SIEVERTS und RICH. BRANDT.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.)

(Eingeg. 6./10. 1916.)

Vor einiger Zeit wurde gefunden, daß käufliches Calciummetall bei dunkler Rotglut ein vortreffliches Absorptionsmittel für Stickstoff ist<sup>1)</sup>. Auch alle anderen Gase, soweit sie nicht zur Argongruppe gehören, werden von Calcium unter den gleichen Bedingungen aufgenommen. Im folgenden soll ein einfacher Apparat zur analytischen Bestimmung der Edelgase mittels Calcium beschrieben werden. Er eignet sich besonders für die technische Analyse der zur Füllung von Metallfadenlampen gebrauchten Stickstoffargongemische<sup>2)</sup>.

### 1. Der Apparat<sup>3)</sup>.

Der in Fig. 1 und 2 gezeichnete Apparat besteht aus dem zur Hälfte mit Quecksilber gefüllten Manometer *M* und dem Absorp-

<sup>10)</sup> Zentralbl. f. Gynäkologie **40**, 409 [1916].

<sup>11)</sup> D. Med. Wochenschr. **42**, 1193 [1916].

<sup>12)</sup> Korrespond.-Blatt f. Schweizer Ärzte **46**, Nr. 21 [1916]; Allgem. med. Zentralzg. **85**, 134 [1916].

<sup>13)</sup> Brit. Med. Journ. **1916**, Nr. 2900, 13.

<sup>14)</sup> Pharm. Ztg. **61**, 440 [1916].

<sup>1)</sup> Richard Brandt, Angew. Chem. **27**, I, 424 [1914]; vgl. auch unsere kurzen Mitteilungen Z. Elektrochem. **22**, 15 [1916] und Chem. Ztg. **40**, 804 [1915].

<sup>2)</sup> D. R. P.-Anm. der A. E. G.: A. 42 468. Kl. 21. Über die sonst in Betracht kommenden, zum Teil recht umständlichen Verfahren vgl. Travvers, Exp. Unters. v. Gasen. Leipzig 1905, 103—109; Hempel, Gasanalytische Methoden. 4. Aufl. [1913], S. 147 und 154; Heinrich u. Eichhorn, Angew. Chem. **25**, 468 [1912]; Hamburger u. Izn, Angew. Chem. **28**, I, 75 [1915]. In der Technik soll auch die Bestimmung der Gasdichte zur Analyse benutzt werden.

<sup>3)</sup> Der Apparat ist von R. Brandt zum D. R. P. angemeldet worden. Reichsanzeiger vom 18./9. 1916, Kl. 421. B. 79 546. Die

tionsrohr *A* aus schwerschmelzbarem Glase von etwa 50 ccm Inhalt (lichter Durchmesser 18 mm, Länge 22 cm). *A* wird mit Siegellack<sup>4)</sup> in die Glaskappe *K* dicht eingesetzt und ist leicht auswechselbar. Die Kappe mit dem Absorptionsrohr ist in dem Glasschliff *S* leicht drehbar, so daß das Rohr *A* sowohl in wagerechter wie in senkrechter Lage benutzt werden kann. Die Manometerrohre sind im Lichten etwa 2,5 mm weit, 85 cm lang und einige Zentimeter von der Mitte entfernt mit je einer 5 ccm fassenden, nach oben und unten konisch auslaufenden Erweiterung versehen. Jeder der beiden Manometerschenkel ist oben mit einem Zweifegahm verschmolzen ( $H_1$  und  $H_2$ ). Bei geeigneter Stellung der Hähne steht der linke Schenkel durch den trichterartigen Aufsatz *c* mit der Atmosphäre in Verbindung; durch die Kapillare *b* wird das zu untersuchende Gas in den rechten Schenkel und das Absorptionsrohr eingefüllt. Die beiden Hähne gemeinsame Zuleitung *a* endlich ermöglicht es, beide Seiten des Manometers gleichzeitig oder einzeln mit einer Wasserstrahlpumpe zu verbinden. Zwischen Pumpe und Apparat ist ein Chlorcalciumrohr einzuschalten.

Das Manometer ist an einem auf vier Stellschrauben ruhenden Holzgestell befestigt, so daß es stets senkrecht gestellt werden kann. In das Holz hinter dem Manometer ist eine Spiegelglas Skala eingelassen, deren Millimeterteilung die Quecksilberhöhen in beiden Schenkeln abzulesen gestattet.

An einer senkrechten Eisenstange lassen sich der Halter für das Absorptionsrohr *A* und je ein Träger für den Brenner und für einen gläsernen Standzyylinder verschieben und in beliebiger Höhe feststellen. Mittels des Halters wird das Rohr *A* während des Erhitzen in wagerechter Lage festgehalten (Fig. 2). Um die erhieltene Stelle des Glases vor der unmittelbaren Berührung mit

der Flamme zu bewahren, schiebt man über den mittleren Teil von *A* ein kurzes Rohr aus dünnem Eisenblech, das in ein oben und unten offenes Kästchen aus dünner Asbestpappe und Aluminiumblech eingebaut ist. Durch das mit vier Aluminiumleisten auf dem Brennerträger stehende Kästchen wird die Wärme zusammengehalten und die Flamme vor Zugluft geschützt. Der auf dem zweiten Träger verschiebbare Standzyylinder ist so hoch, daß das Absorptionsrohr *A* in senkrechter Lage völlig in ihn eintaucht (Fig. 1). Er wird mit Wasser gefüllt und dient zur Herstellung gleicher Temperaturen in Rohr *A* für die Ablesungen vor und nach der Absorption.

### 2. Arbeitsweise.

a) Zusammensetzung des Apparats. Die Hähne und Schliffe des Apparates werden mit einem für hohes Vakuum geeigneten Mittel geschmiert. In das gut gereinigte und getrocknete, bei *S* offene Manometer wird durch den Trichter *c* so viel reines und trocknes Quecksilber (ungefähr 150 g) eingefüllt, daß es in beiden Schenkeln annähernd in der Mitte der Skala steht. Vorhandene Luftblasen müssen durch vorsichtiges Hin- und Herbewegen des Quecksilberfadens entfernt werden, indem man durch entsprechendes Schalten des Hahns *H* abwechselnd Unterdruck und Luftdruck herstellt. Das Quecksilber braucht nur erneuert zu werden, wenn es verunreinigt wird.

Herstellung der Apparate hat die Firma Otto Preßler, Leipzig, Brüderstraße, übernommen.

<sup>4)</sup> Teurer aber bequemer ist es, Kappe und Rohr durch einen Schliff zu verbinden. Zweckmäßig werden dann mehrere Rohre zum Auswechseln in dieselbe Kappe eingeschliffen. Zerbricht ein Rohr beim Erhitzen, so kann an das Schliffstück ein neues angegeschmolzen werden.

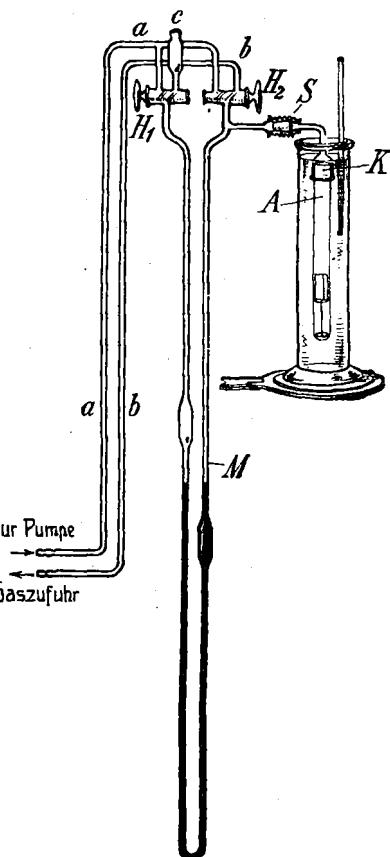


Fig. 1. (1 : 9.)

Als Absorptionsmittel sind die käuflichen Calciumstangen meistens ohne weiteres brauchbar, aus denen man Stücke von passender Dicke heraussägt. Doch kommt im Handel zuweilen auch inaktives Metall vor. Um solches Calcium reaktionsfähig zu machen, muß man es in einen dicht geschlossenen eisernen Rohr oder Tiegel schmelzen und langsam ersticken lassen. Man kann dabei eine Decke von Calciumchlorid oder besser von fest gestampftem Calciumoxyd verwenden. Das ungeschmolzene Metall ist grobkristallinisch und spröder und reaktionsfähiger als das käufliche.

Für den Versuch wird ein blank gefeiltes Calciumstück von etwa 5 g in das gut getrocknete Absorptionsrohr gebracht, in dem es bei senkrechter Lage durch einen hakenförmig gebogenen Eisendraht festgehalten wird (Fig. 1).

Nachdem das Rohr in die Glaskappe luftdicht eingesetzt ist, fügt man das Schliffstück *S* zusammen und sichert es mit zwei Gummibändern oder Drahtfedern.

b) Herstellung der Luftpfeile; Einfüllen und Absorption des Gases. Durch den Halter wird nun Rohr *A* mit dem Calcium in wagerechter Lage befestigt und die Wärmeschutzkappe darübergeschoben (Fig. 2). Nachdem Rohr *A* und der rechte Schenkel des Manometers mit der Wasserstrahlpumpe möglichst luftleer gemacht sind, wird das Calcium mit der reichlich halbaufgedrehten Flammendes Bunsen- oder Teclu-Brenners erhitzt. Die Temperatur darf dunkle Rotglut ( $450-550^\circ$ ) nicht überschreiten, weil die Stickstoffaufnahme bei höheren Wärmegraden verzögert oder ganz aufgehoben, und außerdem das Absorptionsrohr unnötig angegriffen wird.

Beim Erwärmen entwickeln sich aus dem Metall zunächst Gase<sup>5)</sup>, die zum Teil noch mit der Pumpe entfernt werden. Durch zeitweiliges Urrstellen des Hahnes *H*<sub>2</sub> kann auch die in der Zuleitung *b* befindliche Luft stark verdünnt werden. Nach einer Zeit wird *H*<sub>2</sub> ganz geschlossen, und das Vakuum durch das erhitzte

Calcium vollständig hergestellt. Es hinterbleibt nur eine ganz geringe, zu vernachlässigende Spur Argon aus dem beim Auspumpen zurückgelassenen Luftrest. Man läßt abkühlen, entfernt Brenner und Wärmeschutzkappe, dreht Rohr *A* in senkrechte Lage und schiebt den mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllten Standzylinder von unten über das Rohr, so daß es bis über die Kappe in das Wasser eintaucht (Fig. 1). Ist das Vakuum vollständig, so zeigt der Höhenunterschied der Quecksilbersäulen in dem bei *H*<sub>1</sub> zur Atmosphäre offenen Manometer den herrschenden Luftdruck an<sup>6)</sup>. Zur Kontrolle wird ein in der Nähe hängendes Barometer abgelesen.

Sobald man annehmen kann, das Rohr *A* habe die Temperatur des Wasserbades angenommen, wird das zu analysierende Gas durch die Capillare *b* in den luftleeren Apparat eingelassen, bis etwa Atmosphärendruck erreicht ist. Reicht dazu die Gasmenge nicht aus, so kann auch ein niedrigerer Anfangsdruck benutzt werden. Nach dem Einfüllen wird *H*<sub>2</sub> sofort geschlossen, und der Druck am Manometer gleich abgelesen<sup>7)</sup>. Außerdem notiert man die Temperatur des Wassers im Standzylinder. Darauf wird dieser entfernt, das Rohr *A* in wagerechte Lage gebracht und wie vorher erhitzt. Die Absorption vollzieht sich in 30—60 Minuten und wird an der Verschiebung des Quecksilberfadens beobachtet. Gegen Ende der Reaktion wird *H*<sub>1</sub> einige Male abwechselnd zur Wasserstrahlpumpe und zur

<sup>5)</sup> Vgl. Moissan, Ann. chim. et phys. [7] 18, 302 [1899]; Dörmér, Ber. 39, 211 [1906]; Soddy, Proceed. Royal Soc. London A 78, 436 [1906].

<sup>6)</sup> Wenn Vakuum vorhanden ist, so ist die Manometerablesung natürlich unabhängig von der Temperatur in *A*.

<sup>7)</sup> Diese Vorsichtsmaßregel ist nur notwendig, wenn das Gas Sauerstoff oder Wasserstoff enthält, die beide schon bei Zimmertemperatur langsam mit Calcium reagieren.

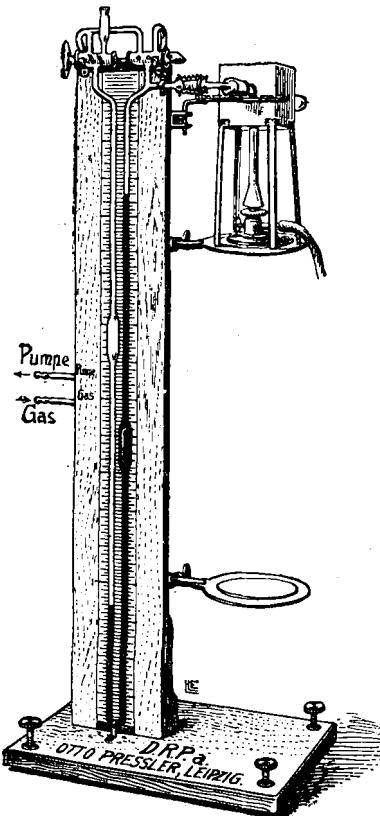


Fig. 2. (1 : 11.)

Atmosphäre geöffnet, um das Quecksilber und mit ihm das in dem Manometer befindliche Gas in Bewegung zu bringen. Sobald der Druck in *A* sich nicht mehr ändert, läßt man abkühlen, dreht das Rohr nach unten und bringt es in den Standzylinder mit Wasser von der gleichen Temperatur wie vorher. Nach gehörigem Wärmeausgleich wird der Enddruck abgelesen. War der Anfangsdruck *P*, der Enddruck *p*, so enthält das Gas  $\frac{p}{P} \cdot 100$  Volumprozent Edelgase.

Dabei ist die geringe Volumveränderung<sup>8)</sup> nicht berücksichtigt,<sup>9)</sup> die das Gas während der Absorption durch das Steigen des Quecksilbers im rechten Manometerschenkel erfahren hat. Der dadurch entstehende Fehler ist in vielen Fällen zu vernachlässigen, kann aber, wie im Anhang gezeigt wird, leicht berechnet werden.

Ist man von vornherein sicher, gut aktives Calcium in Händen zu haben, so erübrigt sich das der Analyse vorhergehende Evakuieren mit erhitztem Calcium. Es genügt dann, das Absorptionsrohr mit der Wasserstrahlpumpe möglichst weit auszupumpen, den dabei erreichten Druck *p<sub>a</sub>* zu messen, das zu untersuchende Gas einzufüllen und nun die Absorption einzuleiten. Statt des abgelesenen Anfangsdruckes *P* ist dann in die Formel die Differenz (*P* — *p<sub>a</sub>*) einzusetzen. — Wenn das Gas bei Zimmertemperatur nicht mit Calcium reagiert und reichlich zur Verfügung steht, so kann man das Absorptionsrohr auch durch wiederholtes wechselweises Verbinden mit der Wasserstrahlpumpe und der Gasquelle in bekannter Weise ausspülen und füllen.

c) Allgemeine Bemerkungen. Da 1 g Calcium theoretisch etwa 200 ccm Stickstoff von Zimmertemperatur zu binden vermag, und die Absorption sich wesentlich verlangsamt, erst wenn 90% des Calciums in Nitrid übergeführt sind, so kann man mit einem Stück von 5 g eine Reihe von Absorptionen hintereinander ausführen<sup>10)</sup>. Insbesondere ist es möglich, mehrere Füllungen desselben Gases nacheinander zu analysieren, um bei geringem Edelgasgehalt einen höheren Enddruck und damit größere Genauigkeit zu erreichen. Beträgt der Anfangsdruck bei der ersten Füllung *P* und nach der Absorption *p*, der Anfangsdruck nach der zweiten Füllung *P<sub>1</sub>*, der Enddruck *p<sub>1</sub>*, so enthält das Gas  $\frac{p_1}{P + (P_1 - p)} \cdot 100$  Volumprozent Edelgase.

Der erhitzte Teil des Absorptionsrohrs wird bei der Analyse durch Verdampfen des Calciums unter Silicidbildung geschwärzt. Trotzdem ist die Haltbarkeit recht gut, und wenn man nicht höher als nötig erhitzt, so lassen sich mit einem Rohr zahlreiche Analysen ausführen. Quarzglas würde vielleicht dauerhafter sein, doch steht seiner Anwendung zur Zeit der sehr hohe Preis entgegen. Porzellan hat den Übelstand, daß man nicht sehen kann, wo das Calcium liegt.

Soll nur der Edelgasgehalt in Sauerstoff oder Stickstoff oder in einem Gemisch beider Gase, z. B. in Luft, bestimmt werden, so verwendet man das zu untersuchende Gas ohne weiteres zur Analyse. Obschon das Calcium bei Rotglut auch alle anderen reaktionsfähigen Gase aufnimmt, wird man größere Mengen davon vor der Behandlung mit Calcium doch häufig entfernen. Explosive Gemische dürfen selbstverständlich nicht in dem Apparat erhitzt werden. Zu bemerken ist, daß Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Methan und wahrscheinlich auch andere Kohlenwasserstoffe nur langsam bei Rotglut mit Calciummetall reagieren. Wohl aber werden sie, wie wir gefunden haben, unter Kohlenstoffabscheidung von Calciumnitrid unterhalb  $600^\circ$  vollständig aufgenommen. Will man aus irgendeinem Grunde die genannten Gase nicht vorher beseitigen, so braucht man daher zweckmäßig ein Gemenge von Calcium und Calciumnitrid zur Edelgasbestimmung und benutzt dafür entweder aus früheren Analysen stammendes Nitrid oder stellt es besonders her durch Einwirkung von reinem Stickstoff auf rotglühendes Calcium.

Der bei der gewöhnlichen Gasanalyse verbleibende „Stickstoffrest“ kann — falls er wirklich von allen übrigen Bestandteilen

<sup>8)</sup> Der Fehler läßt sich vermeiden, wenn man das Manometer mit einem durch Glashahn abschließbaren Hubgefäß versieht und die Quecksilbersäule im rechten Schenkel nach der Absorption auf den früheren Stand zurückbringt. Um den Apparat möglichst einfach zu gestalten, ist auf diese Anordnung verzichtet worden, obwohl sie auch die Füllung des Manometers erleichtern würde.

<sup>9)</sup> Es ist dabei nicht nötig, das Edelgas vor der folgenden Analyse aus dem Absorptionsrohr zu entfernen, nur muß man seinen Druck *p<sub>a</sub>* in Rechnung setzen. Ist bei der zweiten Analyse der Anfangsdruck *P*, der Enddruck *p*, so ist der Edelgasgehalt der zweiten Gasprobe:  $\frac{p - p_a}{P - p_a} \cdot 100$  Vol.-%.

befreit ist — zu einer quantitativen Bestimmung der Edelgase und des Stickstoffs dienen. Ist der Gasrest für die Analyse zu klein, so muß man von größeren Gasmengen ausgehen und alle reaktionsfähigen Gase außer Stickstoff durch geeignete Methoden entfernen. Bei brennbaren Gasen läßt sich das etwa so ausführen, daß man ein größeres Volumen davon vollständig verbrennt und nach Entfernung von Kohlendioxyd, Sauerstoff und Wasser den Rest mit Calcium analysiert.

#### d) Beleganalysen<sup>10)</sup>.

Es bedeutet  $P$  den Anfangsdruck,  $p$  den Enddruck (nicht korrigiert).

##### 1. Luft (getrocknet):

$P = 752$  mm;  $p = 8$  mm (60 Min. erhitzt)  
Argon 1,06% (richtiger Wert: 0,95%).

##### 2. Argon-Stickstoffgemisch:

a)  $P = 619$  mm;  $p = 505$  (45 Min. erhitzt)  
Argon: 81,6%.  
b)  $P = 582$ ;  $p = 474,5$  (45 Min. erhitzt)  
Argon: 81,5%.

3. Das unter 2 analysierte Gemisch wurde durch Verdünnen mit Luft auf einen Gehalt von 67,4% Argon gebracht und von neuem analysiert.

$P = 702$ ;  $p = 476$  mm (60 Min. erhitzt)  
Argon: 67,8%

(unter Berücksichtigung des Argongehaltes der zugegebenen Luft 67,6%).

4. Bombenstickstoff der Bayrischen Stickstoff-Kohlensäurewerke in Kitzingen a. Main.

$P = 766$ ;  $p = 10$  mm (30 Min. erhitzt, in weiteren 30 Min. änderte sich der Druck nicht mehr)  
Argon: 1,31%<sup>11)</sup>.

Der hohe Edelgasgehalt läßt darauf schließen, daß der Stickstoff aus Luft hergestellt und der Sauerstoff durch ein chemisches Verfahren entfernt ist. Diese Folgerung ist nach einer Mitteilung aus der Fabrik in der Tat richtig (vgl. D. R. P. 215 608, Kl. 12 i). Bemerkt sei, daß der sehr preiswerte Bombenstickstoff höchstens Spuren von Sauerstoff enthielt.

Bei der Ausarbeitung des hier mitgeteilten Verfahrens haben wir nach möglichst großer Vereinfachung und technischer Brauchbarkeit gestrebt. Über einen Apparat für sehr genaue Bestimmung von Edelgasen mittels Calcium wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden. Er ermöglicht auch die spektroskopische Prüfung des Edelgases und kommt wesentlich für wissenschaftliche Zwecke in Betracht.

#### Anhang

Berechnung des Fehlers. Wie schon gesagt, gelten die für die Berechnung der Ergebnisse angegebenen Formeln streng genommen nur für den Fall, daß alle Messungen bei konstantem Volumen ausgeführt werden. Der durch die Verschiebung des Quecksilbers entstehende Fehler kann, wenn es erforderlich ist, auf folgende Weise berechnet werden: Wenn der Anfangsdruck  $P$  mm, der abgelesene Enddruck  $p$  mm ist, so steigt das Quecksilber im rechten Schenkel des Manometers um  $\frac{P-p}{2}$  mm. Hat der kreisförmige Querschnitt des Manometers den Halbmesser  $r$  mm, so ist die bei der Absorption eingetretene Volumverkleinerung:

$$\frac{(P-p) \cdot r^2 \pi}{2000} \text{ ccm.}$$

Das Anfangsvolumen  $J$  des Gases unter dem Druck  $P$  ist mit  $P$  ein wenig veränderlich und braucht nicht sehr genau bekannt zu sein. Es genügt, den Inhalt des Absorptionsrohres mit Wasser auszumessen, den Raum im Manometer vom Schliff  $S$  bis zur rechten Quecksilberkuppe aus Länge und Querschnitt des Rohres zu berechnen und das Volumen des Calciums (spez. Gew. 1,5) abzuziehen. Aus dem Vorigen ergibt sich, daß das Endvolumen bei dem abgelesenen Drucke  $p$  gleich  $J - \frac{r^2 \pi (P-p)}{2000}$  ccm ist. Bei konstantem Volumen  $J$  würde das Gas den kleineren Druck  $p'$  ausüben.

<sup>10)</sup> Die Analysen sind noch mit einem Apparatur von etwas anderer Bauart ausgeführt, doch betreffen die späteren Abänderungen nicht das Wesen des Verfahrens.

<sup>11)</sup> Mit dem am Schluß dieser Abhandlung erwähnten Apparatur wurde der Argongehalt in demselben Bombenstickstoff zu 1,16% gefunden, in Luft zu 0,94%.

Nach dem Gesetz von Boyle-Mariotte gilt nun:

$$p'J = p \left( J - \frac{r^2 \pi (P-p)}{2000} \right)$$

oder

$$p' = p - p \frac{(P-p)r^2 \pi}{2000 J}$$

$p$  ist also um den Betrag des letzten Gliedes zu verkleinern. Der Ausdruck läßt erkennen, daß der Fehler um so geringer wird, je kleiner  $r$  und je größer  $J$  ist. Den lichten Durchmesser des Manometers kleiner als 2,5 mm zu wählen, ist nicht ratsam, weil in engeren Kapillaren das Quecksilber leicht an den Wänden fest hängt, so daß die Ablesungen unzuverlässig werden. Auch den Inhalt  $J$  des Absorptionsrohres wird man nicht beliebig groß wählen, um nicht den Verbrauch an Calcium und die Dauer der Analyse unnötig zu steigern. Bei den von uns vorgeschlagenen Abmessungen ist  $r = 1,25$  mm und  $J$  etwa gleich 50 ccm.

Die Korrektur ist daher

$$p - p' = \frac{p(P-p) \cdot 1.25^2 \pi}{50 \cdot 2000} = \frac{p(P-p)}{20000}$$

Für einen gegebenen Anfangsdruck  $P$  erreicht dieser Quotient einen Maximalwert, wenn  $p = \frac{P}{2}$  ist. Er wird Null, wenn  $p = 0$  oder  $p = P$  wird, d. h. wenn 0 oder 100% Edelgase vorhanden sind. In der folgenden Tabelle sind für den gleich bleibenden Anfangsdruck von 760 mm verschiedene abgelesene Enddrücke  $p$  mit den zugehörigen Korrekturen ( $p - p'$ ) zusammengestellt.

$P = 760$  mm;  $r = 1,25$  mm;  $J = 50$  ccm

$p$ mm	$p - p'$ mm	$\frac{p - p'}{p} \cdot 100$
760	0	0
684	2,6	0,38
608	4,6	0,76
532	6,1	1,14
456	6,9	1,52
380	7,2	1,90
304	6,9	2,28
228	6,1	2,66
152	4,6	3,04
76	2,6	3,42
0	0,29	3,76
0	0	—

Die Zahlen der letzten Spalte geben an, um wieviel Prozent der unkorrigierte Druck  $p$  zu verkleinern ist. Wie man aus der Tabelle und den Formeln leicht erkennt, wächst die prozentische Korrektur von  $p$ , wenn  $p$  abnimmt, doch bleibt sie unter den gewählten Bedingungen stets kleiner als 3,80% (allgemein gilt  $\frac{p - p'}{p} \cdot 100 < \frac{Pr^2\pi}{20 \cdot J}$ )

Leipzig, den 5. Oktober 1916.

#### Berichtigung.

In der Abhandlung „Bestimmung von Schwefelwasserstoff im Wasser“ (Angew. Chem. 29, I, 383 [1916]) sind zwei störende Druckfehler stehen geblieben, die ich hiermit richtigstelle:

Seite 384, Spalte 1, 9. Zeile von unten, lies: 11,50 mg H<sub>2</sub>S, statt 1,50 mg H<sub>2</sub>S“.

Seite 384, Spalte 2, 34. Zeile von unten, lies: 5 ccm, statt „500 ccm Schwefelwasserstoffwasser“.

Budapest, den 23. Oktober 1916.

L. W. Winkler.

Im Referat des Vortrags von Schaum (Angew. Chem. 29, I, 394—395 [1916]) muß es heißen:

Seite 394, Spalte 2, 10. Zeile von unten: ... umkehrbare ... statt ... unlösbar ...

Seite 395, Spalte 1, 6. und 7. Zeile von oben: ... als jede der ... bedingten Einzelschwärzungen ... statt ... als jede eben ... bedingte Einzelschwärzung ...

Seite 395, Spalte 1, 16. Zeile von oben: A B ≈ 0 ... statt ... A B ≈ 0 ...

Seite 395, Spalte 1, 20. Zeile von oben: ... Grün ... statt ... Grau ...