

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) Beleganalysen¹⁰⁾.

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%¹¹⁾.

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.

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

¹¹⁾ Mit dem am Schluß dieser Abhandlung erwähnten Apparat 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 Enddrucke 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
7,6	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_2S , statt „1,50 mg H_2S “.

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 ... unlösbare ...

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: $AB \geq 0$... statt ... $AB \geq 0$...

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