

Tür an den Apparat ausgelöst worden. Gemeinsam mit den Herren Dipl.-Ing. Lüthi und Rheiner wurden dann die oben erwähnten Untersuchungen nochmals aufgenommen, und wir kamen zum Ergebnis, daß hier eine Gruppe merkwürdiger Reaktionen vorliegt, die durch Schlag oder Stoß ausgelöst werden, dagegen für Temperatureinflüsse auffallend unempfindlich sind.

Um zuerst einige leicht reproduzierbare Versuche zu beschreiben, so kann man diese Explosionen sehr leicht demonstrieren, wenn man in ein dünnwandiges Reagenzglas im Stickstoffstrom etwa 1 cm Kaliumnatriumlegierung abfüllt, dann vorsichtig ein kleines dünnwandiges Kügelchen mit  $\frac{1}{10}$  cm Chloroform, Bromoform, Tetrachlorkohlenstoff oder eines der Acetylderivate daraufbringt und dieses Reagenzglas etwa 1–2 m hoch fallen läßt. Man kann auch die Kaliumnatriumlegierung vorsichtig mit  $\frac{1}{10}$  cm der Halogenverbindung überschichten; bei Anwendung von Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff sind dabei bisher nie Explosionen eingetreten. Dagegen sind die Halogenderivate des Acetylens, spez. Pentachloräthan und Tetrachloräthan viel empfindlicher, so daß hier einige Zeit nach dem Zusammengeben ohne Stoß Explosion eintreten kann. Beim Aufschlagen des Reagenzglases von 1–2 m Fallhöhe erfolgt in allen Fällen eine starke Detonation; die Intensität der Explosion ist eine überraschende.

Um die Ursache der Explosion aufzuklären, haben wir einmal die verschiedensten Halogenderivate und auch sonstige Verbindungen, weiter die verschiedenen Metalle in ihrer Wirkung auf Halogenderivate geprüft. Nimmt man die freien Halogene, so erfolgt, wie bekannt, bei der Einwirkung von Kalium eine außerordentlich heftige Reaktion, während Natrium in Brom eingetragen werden kann, ohne daß eine Umsetzung erfolgt. Man kann sogar ein Stück Natrium und Brom erhitzen, das Brom abdestillieren und erhält das Natrium unverändert zurück, nur mit einer Kruste von Bromnatrium überzogen. Der scheinbar so starke Unterschied ist nun in der Tat nicht so groß; auch Natrium und Brom können in Reaktion gebracht werden, wenn ein genügend energischer Schlag auf das System erfolgt. Ein Fallenlassen des Glases von geringer Höhe genügt nicht, man muß einen Fallhammer von 0,5 kg/m darauf einwirken lassen<sup>11)</sup>. Vergleicht man nun die verschiedenen Metalle, so reagiert Kalium schon bei Berührung, bei Natrium muß der Stoß größer sein, noch stärker bei Lithium. Von den Erdalkalimetallen detoniert Barium am leichtesten, Magnesium wieder am schwersten; und von den Halogenen ist das Chlor reaktionsfähiger als Brom und vor allem als Jod. Also je elektropositiver das Metall, je elektronegativer das Metalloid, um so stoßempfindlicher ist das System.

Gleiche Erfahrungen macht man nun bei den Umsetzungen von Halogenderivaten mit Metallen. In allen Fällen ist Kalium reaktionsfähiger als Natrium und Lithium, und von den Erdalkalimetallen ist das Barium weitaus das reaktionsfähigste. Ganz besonders geeignet ist das Gemisch von Kalium und Natrium. Schwermetalle konnten mit Halogenen und mit Halogenderivaten bisher nicht zur Detonation gebracht werden.

Von Halogenderivaten eignen sich nach den bisherigen Untersuchungen nicht nur die organischen, sondern überhaupt alle Halogenverbindungen, soweit sie keine salzartige Natur haben, also die Halogenderivate des Phosphors, Schwefels, Siliciums und Zinns. Bisher wurden vor allem die Umsetzungen der organischen Halogenderivate geprüft, mit dem Ergebnis, daß die Chloride in der Regel stärker und leichter detonieren als die Bromverbindungen und Jodverbindungen. Es besteht also hier kein Zusammenhang mit der Reaktionsfähigkeit des Halogens, denn bei andern Umsetzungen sind bekanntlich die Jodderivate reaktionsfähiger als die Bromderivate. Weiter detonieren die halogenreichen Verbindungen in der Regel viel stärker als die halogenarmen, so Methylchlorid nur schwer, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff dagegen leicht.

Es sei schließlich noch bemerkt, daß nicht nur halogenhaltige Verbindungen durch Schlag unter Detonation mit Alkalimetallen reagieren können, sondern auch neutrale Schwefelprodukte, wie Schwefelkohlenstoff, endlich auch sauerstoffhaltige Körper, wie z. B. Kohlendioxyd.

Wir haben hier eine neue Gruppe von eigenartigen Umsetzungen vor uns, die durch Stoß ausgelöst werden; und zwar sind eine große Reihe dieser Systeme so außerordentlich stoßempfindlich, daß sie die Initialzündung, Bleiacid und Knallquecksilber bei weitem übertreffen, und an die Empfindlichkeit von Chlor- und Jodstickstoff heranreichen. Es mag mancher Unfall und manche Explosion durch diese unerwartete Reaktion zwischen Alkalimetallen und Halogenderivaten eine Erklärung finden<sup>12)</sup>.

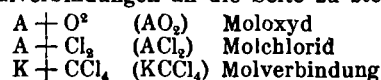
Anfangs schien man die Detonation so erklären zu können, daß das Alkalimetall mit dem Halogenderivat durch den Schlag in eine intensive Berührung gebracht und so die starke exotherme Reaktion ausgelöst wird, die dann bei der Wärmeentwicklung zur Verdampfung des Metalles und zur Explosion führte. Wir hatten die gleiche Erscheinung wie bei Gemischen von organischen Substanzen mit flüssigem Sauerstoff, die durch einen Funken oder durch Initialzündung zur Detonation gebracht werden können. Für diese rein mechanische Er-

klärung spricht scheinbar der Umstand, daß durch Zusatz von genügenden Mengen von Verdünnungsmitteln die Detonation ausbleibt, gerade wie eine Explosion von organischen Substanzen mit verdünntem Sauerstoff nicht mehr eintritt.

Gegen diese einfache Auffassung sprechen aber eine Reihe von merkwürdigen Beobachtungen; so z. B. folgende: Trägt man ein Stückchen Kalium in Tetrachlor- oder Pentachloräthan ein, so erfolgt sofort beim Fallenlassen des Reagenzglases keine Detonation<sup>13)</sup>. Es tritt dann eine chemische Reaktion ein, bemerkbar an Gasentwicklung und der Bildung eines braunen voluminösen Niederschlages; nach etwa 20 Sekunden ist das Gemisch derartig empfindlich, daß beim Fallenlassen eine furchtbare Detonation erfolgt. Man könnte nun annehmen, daß durch Abspaltung von Chlorwasserstoff oder Chlor ein ungesättigtes Produkt entsteht, das mit Kalium leichter reagiert; aber die entsprechenden ungesättigten Derivate, Trichloräthylen, Dichloräthylen, Tetrachloräthylen sind gegen Kalium viel weniger reaktionsfähig als die gesättigten Produkte oder explodieren nicht beim bloßen Fallenlassen.

Man könnte auch weiter daran denken, daß das Gemisch sich erst erwärmt und dadurch die Reaktion leichter eintritt. Trägt man aber Kalium in siedendes Tetrachlor- oder Pentachloräthan ein, so erfolgt nicht sofort eine Detonation, sondern erst nach 20–30 Sekunden, häufig erst nach 1 Minute. Beim Eintragen von Kalium in der Kälte beobachtet man als einzigen Unterschied, daß die Detonation erst nach längerer Zeit, nach ein bis mehreren Minuten spontan eintritt. Diese und ähnliche Beobachtungen führten uns zu der Vorstellung, daß primär höchst unbeständige energiereiche Zwischenprodukte entstehen, die als stark endotherme Verbindungen überaus stoßempfindlich sind und als Initialzündung die explosive Umsetzung des Kaliums mit dem unveränderten Halogenderivat einleiten.

Diese primären Produkte sind als eigentliche Molekülverbindungen aufzufassen, für die Formeln im Sinne der Strukturchemie nicht aufzustellen sind. Im vorigen Abschnitt wurde die Annahme gemacht, daß bei der Autoxydation eigentliche Moloxyside als primäre energiereiche Produkte im Sinne der Ostwaldschen Stufenregel entstehen. Ähnliche Verbindungen werden sich auch hier bei dem Umsatz von Halogenen und Halogenderivaten mit Alkalimetallen bilden. Den Moleküloxyden wären also die Molhalogenide und eine große Reihe anderer Molekülverbindungen an die Seite zu stellen:



Diese sehr energiereichen Verbindungen entstehen nur ausnahmsweise so reichlich, daß sie beobachtet werden können, da sie alle infolge ihres Energiereichtums und ihrer großen Wirkungsbereitschaft sehr leicht zerfallen.

[A. 218.]

## Das Eichen von Strömungsmessern für Gase.

Von JULIUS OBERMILLER.

Mitteilung aus dem Deutschen Forschungsinstitute für Textilindustrie, M.-Gladbach.  
(Eingeg. 10./8. 1922.)

Für Ausarbeitung einer Methode zur direkten, gewichtsanalytischen Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit, worüber ich demnächst berichten werde, war es mir wünschenswert erschienen, an Stelle der Messung des zu untersuchenden Luftvolumens die Messung der Strömungsgeschwindigkeit der Luft zu setzen. Dies aus dem Grunde, weil 1 l Luft im Durchschnitt nicht mehr als 10–12 mg Feuchtigkeit enthält und ich die Bestimmungen deshalb im Interesse genauerer Resultate mit mindestens 5 l Luft ausführen wollte.

Für derartige Luftmengen stand mir aber kein genügend großer Quecksilbergasometer zur Verfügung, auch vermochte ich mir keinen solchen zu verschaffen und ebensowenig eine mit Quecksilberfüllung arbeitende Gasuhr. Naturgemäß kam ein Messen der zu untersuchenden Luft über wässrigen Sperrflüssigkeiten überhaupt nicht in Frage, und auch ein erst nach der Untersuchung stattfindendes Messen der Luft über solchen Sperrflüssigkeiten schien mir zu bedenklichen Fehlern Anlaß zu geben. Bekanntlich enthält ja 1 l Luft von 20° bei maximaler Sättigung 17,3 mg Wasser, was rund 23 cm Wasserdampf, d. h. über 2% des Luftvolumens entspricht.

Zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit der Luft erwies sich nun für meine Zwecke besonders die von Riesenfeld<sup>1)</sup> angegebene Form von Strömungsmessern, die von der Firma Franz Hugershof, Leipzig, in zwei Größen in den Handel gebracht wird, als sehr geeignet. Das Prinzip dieser Strömungsmesser beruht, ebenso wie bei den ähnlich konstruierten Strömungsmessern von Normann und von Ubbelohde, darauf, daß eine zur Capillare sich verengende Glasröhre in den Gas- oder Luftstrom eingeschaltet wird. In die Glasröhre greift dann je vor und hinter der Capillare eine als Manometer wirkende U-Röhre mit ihren beiden Schenkeln ein, so daß eine in die U-Röhre eingegebene Sperrflüssigkeit je nach dem Unterdrucke, der zur Überwindung des mit steigender

<sup>13)</sup> Die Detonationen erfolgen beim Fallen aus einer Fallhöhe von 1–2 m nur leicht bei Anwendung von flüssiger Kaliumnatriumlegierung, dagegen nicht mit festem Kalium; hier muß das Gemisch mit dem Fallhammer bearbeitet werden.

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 42, 510 [1918].

<sup>11)</sup> Es wird ein dünnes Stück Natrium auf den Fallhammer gebracht und ungefähr, 0,1 cm Brom in eine dünne Kugel geschmolzen, darauf gelegt.

<sup>12)</sup> In der Chem.-Ztg. 21, 511 [1897] findet sich z. B. die Angabe, daß Tetrachlorkohlenstoff durch Schütteln mit Natrium gereinigt werden soll, die Möglichkeit besteht natürlich auch hier, daß durch heftigen Stoß eine Detonation stattfindet.

Strömungsgeschwindigkeit wachsenden Capillarwiderstandes benötigt ist, auf einen der Geschwindigkeit entsprechenden Niveauunterschied in den beiden Schenkeln sich einstellt. Dieser Niveauunterschied, der auch als Druckunterschied oder Druckhöhe, oder einfach als Druck, bezeichnet werden kann, bildet so ein recht zuverlässiges Maß für die Strömungsgeschwindigkeit.

Der Grundgedanke meiner genannten Versuche war der, einen Luftstrom in zwei genau gleiche Hälften abzuteilen und den einen Teilstrom davon auf den maximalen Feuchtigkeitsgehalt zu bringen. Werden beide Ströme jetzt durch Absorptionsröhren mit Phosphor-pentoxid, von denen ich eine besonders geeignete Form noch zu beschreiben haben werde, hindurchgeleitet, dann muß die Gewichtszunahme der beiden Absorptionsröhren bei gleicher Temperatur in jedem Augenblicke im Verhältnis der in der Luft gerade vorhandenen sogenannten relativen Feuchtigkeit zur maximalen Feuchtigkeit der Luft stehen.

Zu den Versuchen brauchte ich demnach zwei genau gegeneinander geeichte Strömungsmesser. Aber eine für die Eichung zunächst ins Auge gefaßt gewesene Gasuhr mit Quecksilberfüllung vermochte ich mir — wie bereits erwähnt — nicht zu verschaffen. Auch fand ich keine Firma, die bereit gewesen wäre, die in meinem Besitz befindliche Gaede-Quecksilberluftpumpe, die nach dem Prinzip der Gasuhr arbeitet, in befristeter Zeit mir dafür mit Umdrehungszähler und Manometer zum Messen des innerhalb des Apparates herrschenden Luftdrucks zu versehen.

Schließlich gelangte ich aber doch zum Ziele, und zwar auf ziemlich einfache Weise durch folgende Überlegung. Es war anzunehmen, daß von zwei hintereinandergeschalteten Strömungsmessern stets der an zweiter Stelle befindliche Messer einen etwas größeren Druck als der erste Messer aufweist, soweit beide Messer genau den gleichen Capillarwiderstand haben. Die Luft wird nämlich nach Passieren des ersten Messers infolge des nun vorhandenen Unterdruckes ein etwas vergrößertes Volumen einnehmen, so daß sie mit entsprechend gesteigerter Geschwindigkeit durch den zweiten Messer hindurchgeht. Mit dieser gesteigerten Geschwindigkeit wächst aber der Capillarwiderstand des zweiten Messers, so daß zu dessen Überwindung jetzt ein etwas erhöhter Unterdruck notwendig ist, der zwar keine große, aber immerhin nachweisbare Steigerung des Druckes beim zweiten Messer zur Folge haben muß. Das Experiment hat diese Annahme tatsächlich bestätigt, wie aus den weiter unten gegebenen Versuchsergebnissen hervorgeht.

Besitzen also die Capillaren von zwei Strömungsmessern genau den gleichen Widerstand, wie es vielleicht aber nur zufällig einmal der Fall sein mag, dann stellt sich die Sperrflüssigkeit der zwei Messer in den jeweils möglichen beiden Schaltungsstellungen bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit naturgemäß je auf genau die gleiche Höhe ein. Ist das nicht der Fall, dann hat derjenige der beiden Messer, der in 2-Stellung am niedersten sich einstellt, den geringeren Capillarwiderstand und somit erleichterten Stromdurchgang.

Zur Feststellung, um wie viel zwei Strömungsmesser verschieden eingestellt werden müssen, damit beide die gleiche Luftmenge hindurchlassen, schaltet man die zwei Messer am besten derart in den beiden möglichen Reihenfolgen abwechselungsweise hintereinander, daß jeweils der in 1-Stellung befindliche Messer, durch den der Strom zuerst hindurchgeht, auf die in Frage kommende Druckhöhe eingestellt wird. Dann zählt man für jeden der zwei Messer die in den beiden Stellungen beobachteten Millimeter Druckhöhe zusammen und zieht die erhaltenen Summen von einander ab. Die Hälfte der Differenz entspricht der Anzahl Millimeter, um welche für gleichen Stromdurchgang der den geringeren Capillarwiderstand bietende Messer bei der in Frage kommenden Druckhöhe dem anderen Messer gegenüber niedriger — oder aber der den größeren Widerstand bietende Messer höher — eingestellt werden muß.

An den unten gegebenen Beispielen soll dies näher dargelegt werden.

Außer dieser gegenseitigen Eichung durch Hintereinanderschalten habe ich dann auch eine Methode zur Bestimmung des tatsächlichen Stromdurchgangs ausgearbeitet, die auf der Verdrängung von Wasser durch die aus dem Strömungsmesser kommende Luft beruht.

Die Eichversuche führte ich mit beiden im Handel befindlichen Größen der Riesenfeldschen Strömungsmesser aus, die sich vor allem durch die verschiedene Weite ihrer Capillaren unterscheiden. Als wichtig erwies es sich dabei, daß die Skala der Messer, die mit Metalldraht an der U-Röhre festgemacht ist, in gewissem Maße sich verschieben läßt. Zur exakten Einstellung der Druckhöhe ist dies unerlässlich. Um andererseits aber ein zu leichtes Abgleiten der Skala zu vermeiden, empfiehlt es sich, zwischen Skala und Befestigungsdraht kleine Schlauchstückchen einzuklemmen.

Als Sperrflüssigkeit verwendete ich im Falle der kleinen Messer eine von Kahlbaum bezogene Barium-Quecksilberjodidlösung nach Rohrbach, die jedoch statt des angegebenen spezifischen Gewichtes 3,56 nur ein solches von 3,03 besaß. Bei den großen Messern erwies sich für den gewünschten Stromdurchgang eine Mischung von zwei Volumen Paraffinöl, spezifisches Gewicht 0,880, und einem Volumen hochsiedendes Benzin etwas vom Siedepunkt 120 bis 140°, spezifisches Gewicht 0,745, besonders geeignet. Dieses

Paraffinbenzin, dessen spezifisches Gewicht bei 0,830—0,835 liegt, sprach auf Druckschwankungen sehr viel rascher als reines Paraffinöl an, das hierfür zu zähflüssig ist. Andererseits ist das Paraffinbenzin aber auch nicht so leicht beweglich wie Benzin, das auf jede, etwa beim Durchleiten der zu messenden Luft durch eine Waschflasche auflernde Luftblase mit heftigen Schwankungen reagiert, so daß bei Versuchen dieser Art mit Benzin überhaupt kein exaktes Einstellen der Strömungsgeschwindigkeit möglich gewesen war. Mit dem Paraffinbenzin dagegen, das auf die Luftblasen nur mit kaum merk-baren Schwankungen ansprach, gelang die exakte Einstellung ganz ausgezeichnet.

Darauf hinzuweisen würde hier auch sein, daß die Sperrflüssigkeit am besten mit einer dünn ausgezogenen, genügend langen Glasröhre, in die auf der anderen Seite ein kleiner Trichter sich einsetzen läßt, in die Strömungsmesser eingefüllt wird.

Ehe ich nun zur Beschreibung der beiden Eichmethoden übergehe, seien erst folgende, allgemeinere Angaben für die Apparatur vorausgeschickt:

1. Als äußerer Durchmesser der Glasrohre wurden durchweg, soweit nicht ausdrücklich etwas anderes bemerkt ist, 7 mm gewählt.

2. Für die Verbindung der einzelnen Rohrstücke untereinander, die Glas auf Glas zu setzen sind, ist nur allerbesten Schlauch (rot) zu empfehlen. Die Innenwandungen des Schlauches müssen hierfür erst mit möglichst wenig Glycerin geschmeidig gemacht werden. Am besten geschieht dies mit Hilfe eines Glasstabes, der solange immer wieder mit einem reinen Tuche abgewischt wird, bis er keine Glycerintropfen aus dem Schlauche mehr herauszupressen vermag.

3. Die Hähne müssen sehr leicht sich drehen lassen, damit sie schon auf ein schwaches Beklopfen mit dem Finger ansprechen. Zum Einfetten ist gelbes Vaseline am besten geeignet.

4. Die Bohrungen der Hähne müssen möglichst weit gewählt werden, weil sonst der Durchlaßwiderstand der Hähne durch das unvermeidlich in die Bohrung hineingeratende Fett zu sehr beeinflusst wird, was äußerst störende Druckschwankungen hervorzurufen vermag.

#### Gegenseitige Eichung des Capillarwiderstandes der Strömungsmesser durch Hintereinanderschalten.

Bei der hier abgebildeten Versuchsanordnung sind die beiden in Frage kommenden Schaltungsstellen der Strömungsmesser mit 1 und 2 bezeichnet.

Vor Eintritt der Luft in den ersten Messer hat sie ein kurzes, vorgelegtes Glasrohr a von nicht unter 7—8 mm äußerem Durchmesser

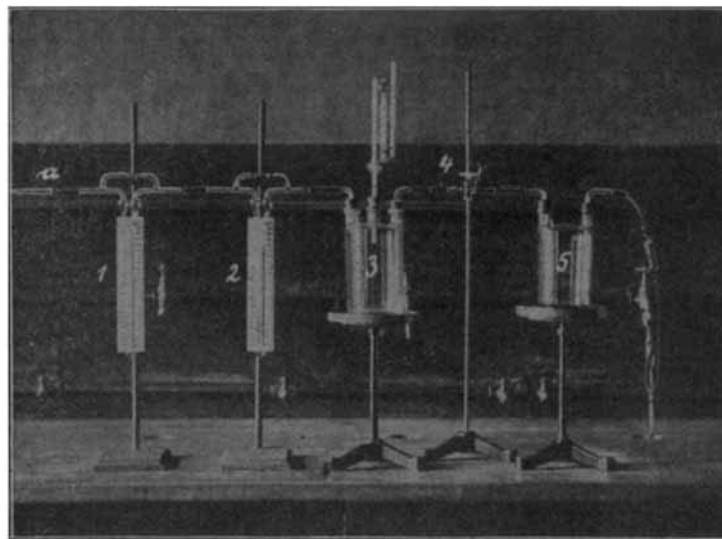


Fig. 1.

zu passieren, das als Luftfilter dient und hierfür etwas nicht zu feinfaserige, lose Wolle oder auch Baumwolle enthält.

In Stellung 3 befindet sich eine dreifach tubulierte Woulff'sche Flasche mit offenem Quecksilbermanometer zur verhältnismäßig groben, aber für die meisten Zwecke vollkommen ausreichenden Messung des Capillarwiderstandes der Strömungsmesser oder des zur Überwindung des Widerstandes benötigten Unterdruckes.

Durch ein direktes Vorschalten des Luftfilters vor diese Flasche ist vor Beginn der Versuche der Widerstand des Filters zu prüfen, der jedenfalls erheblich unter 1 mm Quecksilbersäule liegen muß. Andernfalls ist die Wolle oder Baumwolle zu fest eingestopft und muß aufgelockert werden.

Auch der Capillarwiderstand der einzelnen Strömungsmesser ist vor Beginn der Versuche auf gleiche Weise zu bestimmen. Im übrigen schaltet man dann aber die Manometerflasche zweckmäßig wieder aus, sofern man sie für die Versuche entbehren kann, weil ohne die Flasche ein Regulieren der Strömungsgeschwindigkeit erheblich erleichtert ist.

Die Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit erfolgt mittels des gut gefetteten Hahns 4, und zwar am besten durch vorsichtiges Beklopfen mit dem Finger.

Den Abschluß der Apparatur bildet eine als Vorschaltgefäß dienende, zweifach tubulierte Woulffsche Flasche 5, die weiterhin zur Saugpumpe führt.

Als Saugpumpe ist für die Figur der Einfachheit halber eine Wasserstrahlpumpe gewählt worden. Diese Pumpe ist für die Eichungen aber nur bedingt zu empfehlen, weil das Wasser erfahrungsgemäß vielfach erheblichen Druckschwankungen ausgesetzt ist, so daß dadurch ein genaues Einstellen auf eine bestimmte Strömungsgeschwindigkeit dann sehr erschwert, wenn nicht gar unmöglich gemacht wird. Viel besser fährt man deshalb etwa mit einer rotierenden Ölluftpumpe mit Motorantrieb, mit der ich ausgezeichnete Erfahrungen gemacht habe.

Bei der Bestimmung des Capillarwiderstandes der einzelnen Messer ergab sich, daß er im Falle der kleinen Messer bei einer Druckhöhe von 120 mm (Sperrflüssigkeit Barium-Quecksilberjodidlösung), entsprechend einem Stromdurchgange von etwa 12,5 l in der Stunde, 29 mm Quecksilbersäule betrug. Für die großen Messer dagegen, die eine weitere Capillare haben, ließ sich bei einer Druckhöhe von 80 mm (Sperrflüssigkeit Paraffinbenzin), entsprechend ungefähr 20,5 Stundenlitern, ein Widerstand von nur 4,5 mm Quecksilbersäule und bei 140 mm Druckhöhe, entsprechend etwa 30,5 Stundenlitern, ein Widerstand von 8,5 mm feststellen.

Im Falle des Hintereinanderschaltens von zwei der großen Messer bei 140 mm Druckhöhe wurde schließlich ein Gesamtwiderstand von 17,5 mm gefunden, der somit um 0,5 mm größer sein würde, als die beiden je für sich bestimmten Widerstände der beiden einzelnen Messer zusammen. Diese Steigerung des Widerstandes, die deutlich zu erkennen gewesen war, muß auf die besprochene Beschleunigung der Durchgangsgeschwindigkeit beim zweiten Messer zurückgeführt werden.

Verschwiegen darf hierbei aber nicht werden, daß die Feststellung eines Druckunterschiedes von 0,5 mm eben an der Grenze des deutlich Erkennbaren bei dem Manometer lag, so daß für derartige feine Druckunterschiede das Quecksilber des Manometers zweckmäßig durch eine spezifisch leichtere Flüssigkeit zu ersetzen sein würde, die stärker auf Druckunterschiede anspricht.

Die Resultate der gegenseitigen Eichung des Widerstandes von je zwei Messern, für die jeweils der in Stellung 1 befindliche Messer auf die in Frage kommende Druckhöhe eingestellt wurde, waren die folgenden. Hierbei sind die einzelnen Strömungsmesser durch römische Ziffern gekennzeichnet.

Größe der Strömungsmesser	Druckhöhen in mm			Korrektur mm	Geringerer Capillarwiderstand bei	Korrigierte, gegenseitige Einstellung von je 2 Strömungsmessern
	1-Stellung	2-Stellung	Zusammen			
Klein (Ba-Hg-Jodid)	120	I = 131 II = 119	251 239	12/2	II	I: II = 120: 114 mm
	80	I = 84 II = 77	164 157	7/2	II	I: II = 80: 76,5 mm
	140	I = 148 II = 135	288 275	13/2	II	oder 140: 133,5 mm
	80	I = 81 III = 79,5	161 159,5	1,5/2	III	I: III = 80: 79,25 mm
	140	I = 143 III = 140	283 280	3/2	III	oder 140: 138,5 mm
	80	I = 84,5 IV = 76,5	164,5 156,5	8/2	IV	I: IV = 80: 76 mm
Groß (Paraffinbenzin)	80	II = 81 IV = 80	161 160	1/2	IV	II: IV = 80: 79,5 mm
	80	I = 89 V = 73	169 153	16/2	V	I: V = 80: 72 mm
	80	I = 68,5 VI = 94	148,5 174	25,5/2	I	I: VI = 80: 92,75 mm
	140	I = 122,5 VI = 162	262,5 302	39,5/2	I	oder 140: 159,75 mm
	I = 80 II = 76,5	I = 80,5 II = 77	160,5 153,5	7/2	II	I: II = 80: 76,5 mm
	I = 80 VI = 93 I = 140 VI = 160	I = 80 VI = 94 I = 141 VI = 162	160 187 281 322	27/2 41/2	I	I: VI = 80: 93,5 mm oder 140: 160,5 mm

Am besten stimmen hiernach die Widerstände von Groß I und III, sowie II und IV miteinander überein.

Was sodann die zwei letzten Spalten der Zusammenstellung anbelangt, so enthalten diese eine zur Kontrolle vorgenommene Wiederholung der Eichung für Groß I und II, sowie I und VI, und zwar jetzt unter Berücksichtigung der bereits festgestellten Korrektur, welche letztere hierfür ohne Bedenken ganz allgemein auf halbe und sogar ganze Millimeter abgerundet werden kann. Für die Wiederholung kam selbstverständlich nur diejenige Schaltung in Frage, bei welcher der korrigierte Messer in 1-Stellung sich befindet.

Aus den Kontrolleichungen scheint hervorzugehen, daß dadurch bei kleineren Unterschieden des Capillarwiderstandes, wie sie bei I und II vorliegen, nur eine allenfalls kaum merkbare Änderung der Korrektur sich ergibt. Eine deutliche Änderung würde jedoch bei größeren Unterschieden des Widerstandes zutage treten. So hatte die erste Eichung bei I und VI für einen Druck von 80 und von 140 mm eine Korrektur von 12,75 und 19,75 mm ergeben. Durch die Kontrolleichung ist diese Korrektur aber auf 13,5 und 20,5 mm erhöht worden.

Darauf hinzuweisen würde auch sein, daß die Korrektur annähernd bereits aus den einzelnen Vergleichseinstellungen sich ergibt. Bei den großen Messern war in 2-Stellung durchweg ein nur um 0,5 bis 2 mm — je nach der Geschwindigkeit des Stromdurchgangs — höherer Druck nachzuweisen, als der nachträglich festgestellten Korrektur entsprochen hätte. Bei den kleinen Messern betrug der Unterschied wegen der engeren Capillaren allerdings 5 mm.

Diese Feststellungen eines erhöhten Drucks in 2-Stellung decken sich vollkommen mit den bei der direkten Bestimmung des Gesamtwiderstandes von zwei hintereinandergeschalteten Messern mittels des Quecksilbermanometers gemachten Befunden (s. o.) und waren im übrigen ja auch durchaus vorauszusehen gewesen.

Erwähnt soll dann noch werden, daß durch die korrigierte Einstellung der Widerstand der großen Messer, der bei einer Druckhöhe von 80 mm je etwa 4,5 mm und bei 140 mm Druck je 8,5 mm Quecksilbersäule entsprach, nur in durchaus zu vernachlässigendem Maße beeinflusst worden ist. Im Falle der kleinen Messer hingegen war dies nicht mehr ganz zutreffend. Bei 120 mm Druckhöhe haben beide kleine Messer einen Widerstand von 29 mm geboten, in der korrigierten Einstellung von 114 mm dagegen zeigte Messer II einen Widerstand von nur noch 28 mm.

#### Eichung des tatsächlichen Luftdurchgangs durch die Strömungsmesser auf dem Wege der Wasserverdrängung.

Die durch den Strömungsmesser 1 eintretende Luft passiert auch hier zuerst eine als Filter wirkende kurze Glasröhre a mit eingeschobener loser Wolle oder Baumwolle. Nach Verlassen des Strömungsmessers gelangt die Luft bei offengestelltem Hahn 2 direkt zur Manometerflasche 5 und weiterhin durch Hahn 6, der zur

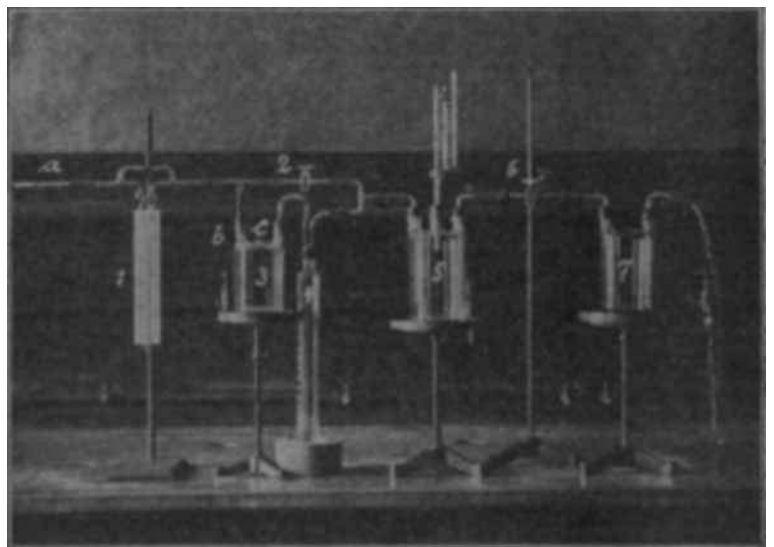


Fig. 2.

Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit bestimmt ist, zu der als Vorschaltgefäß dienenden Woulffschen Flasche 7 und zur Saugpumpe.

Zwischen Strömungsmesser und Hahn 2 geht durch ein eingesetztes Dreiwegrohr eine Zweigleitung nach unten ab, die zu dem Tubus b einer kleinen, mit Wasser gefüllten Woulffschen Flasche 3 von etwa 1 l Fassungsvermögen führt. Diese Flasche ist mittels eines durch ihren anderen Tubus c bis auf den Boden reichenden Steigrohrs mit dem Meßzylinder 4 (250 ccm) verbunden, und von ihm geht eine durch seinen Stopfen geführte zweite Leitung zur Manometerflasche, wo sie mit der direkt von Hahn 2 kommenden Leitung zusammentrifft.

Wird nun Hahn 2 geschlossen, dann tritt die Luft zufolge des im Meßzylinder jetzt zur Geltung gelangenden Unterdrucks in die Wasser-

flasche 3 ein und drückt aus ihr ein dem Luftvolumen gleiches Wasservolumen nach dem Meßzylinder hinüber. Wichtig ist es hierfür, daß das von 3 nach 4 gehende Steigrohr einen äußeren Durchmesser von mindestens 8 mm hat, weil sonst der Reibungswiderstand des Wassers in dem Rohre eine zu berücksichtigende Größe annehmen könnte. Weiterhin ist es auch notwendig, daß dieses Steigrohr in den Meßzylinder etwas tiefer hineinreicht, als das von dort weiterführende Leitungsrohr, damit das in den Zylinder eintretende Wasser nicht von der abgesaugten Luft in die Abzugsleitung hinübergerissen wird.

Empfehlenswert ist es dann noch, das von 3 kommende Steigrohr nicht direkt durch den Stopfen des Meßzylinders hindurchzuführen, sondern es mittels eines Schlauchstückes an eine entsprechend kurze, durch den Stopfen gehende Röhre anzuschließen. Das gleiche gilt für das hinter dem Strömungsmesser nach der Wasserflasche 3 abzweigende Dreiwegrohr, das mittels eines Schlauchstückes an eine durch b gehende kurze Röhre angeschlossen wird. Dadurch bekommt Wasserflasche und Zylinder eine etwas größere Beweglichkeit.

Zur Ausführung der Bestimmungen stellt man bei offenem Hahn 2 den Strömungsmesser zuerst genau auf die gewünschte Druckhöhe ein, wobei man sich durch ein leichtes Drücken auf die Gummistopfen, vor allem von 3 und 4, davon zu überzeugen hat, ob alles auch wirklich dicht abschließt. Ist das nicht der Fall, dann macht sich das durch ein sofortiges Ansteigen der Sperrflüssigkeit beim Drücken bemerkbar.

Sobald die Druckhöhe richtig eingestellt ist, schließt man, am besten unter gleichzeitigem Ingangsetzen einer Stoppuhr, rasch den Hahn 2 und läßt so das Wasser je eine möglichst genau bemessene Zeit von vielleicht 30 bis zu 60 Sekunden, die nach dem Fassungsvermögen des Meßzylinders und der Strömungsgeschwindigkeit sich richtet, nach dem Zylinder abhebern. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Hahn 2 ebenso rasch wieder geschlossen, worauf das Abhebern sofort aufhört. Die abgeheberte Menge Wasser braucht jetzt nur abgelesen zu werden.

Zur Wiederholung der Bestimmung nimmt man zweckmäßig den eigens hierfür unter den Zylinder gesetzten Block weg und zieht den Zylinder durch vorsichtiges Drehen von seinem Stopfen ab. Dann gießt man das Wasser des Zylinders durch den geöffneten Tubus b mittels Trichters in die Flasche 3 zurück, und der Apparat kann nach kurzem, kräftigem Ausschleudern des Zylinders zu einer neuen Bestimmung wieder zusammengesetzt werden. Zu vermeiden würde der Fehler natürlich sein, wenn man mit der Zeitmessung erst dann beginnt, wenn die Schwankung wieder ausgeglichen ist. Hierfür würde aber auch der Stand der in diesem Augenblicke bereits abgeheberten Wassermenge zu berücksichtigen sein.

Bei Beginn des Abhebern setzt eine gewisse Druckschwankung ein, die in der Regel nach 5–6 Sekunden wieder ausgeglichen ist. Eine Korrektur für diese Schwankung, die übrigens keinen großen Einfluß auf die Genauigkeit der Messung zu haben scheint — vor allem, wenn die Messungsdauer keine zu kurze ist —, vermochte ich nicht in die Rechnung einzubeziehen.

Eine weitere Korrektur wäre dann noch für die durch nachträgliche Feuchtung der Luft in der Wasserflasche 3 entstehende Volumvermehrung anzubringen, aber ich wußte hierfür bei der Kürze der Feuchtungsdauer kein Maß zu finden. Vielleicht ließe sich die Korrektur einfach dadurch umgehen, daß man als Füllflüssigkeit der Flasche kein Wasser, sondern etwa verdünnte Schwefelsäure oder eine geeignete Salzlösung verwendet, die jeweils der gerade vorhandenen Luftfeuchtigkeit gegenüber im Gleichgewicht sich befindet. Zur Feststellung derartiger Gleichgewichte eignet sich übrigens recht gut die eingangs von mir erwähnte, demnächst zu veröffentlichende Methode zur direkten Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit.

Die einzige Korrektur, die ich für den Stromdurchgang einzusetzen vermochte, gründet sich auf die Berücksichtigung des Unterdruckes, der zur Überwindung des Capillarwiderstandes der Strömungsmesser benötigt ist. Zuzufolge dieses Unterdruckes nimmt die in die Wasserflasche eintretende Luft und damit auch das abgeheberte Wasser ein entsprechend zu großes Volumen ein.

Bei der verhältnismäßig kurzen Versuchsdauer der Eichungen war besonders gut darauf zu achten, daß der Druck auf möglichst genau gleicher Höhe eingestellt bleibt. Aus diesem Grunde ist es für die Eichungen hier von um so größerer Wichtigkeit, von der Wasserstrahlpumpe mit ihren mehr oder weniger großen Druckschwankungen unabhängig zu sein und an ihrer Stelle etwa die bereits von mir empfohlene Ölluftpumpe mit Motorantrieb zu verwenden.

Bei den nun folgenden Eichungsergebnissen sind für jeden einzelnen Fall fünf, in ununterbrochener Reihenfolge hintereinander gemachte Bestimmungen aufgeführt. Es sind hierbei also keine dazwischen erhaltenen Werte etwa wegen zu großer Abweichung weggelassen worden.

Der Barometerstand während der Versuche betrug 756 mm. Auf ihn sind die hinter den Strömungsmessern beobachteten Unterdrucke in Prozente umgerechnet worden, die für die Korrektur zu berücksichtigen sind.

Größe d. Strömungs- messer	Bez. d. Messer	Druck- höhe in mm	Wasserverdrängung						Berechneter Luft- durchgang in Stundenlitern	Unter- druck in mm Hg	Korrig. Luft- durchg. in Std.- Litern
			Sekund.	ccm							
Klein	I	120	60	218	219	217	218	217	13,08	29 mm	12,58
	II	114	60	217	218	219	218	219	(218.60 ccm)	=3,84 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	
Groß	I	80	40	231	230	230	230	231	20,7	4,5 mm	20,58
	II	76,5	40	231	230	230	230	230	(230.60 - 1,5 ccm)	=0,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	
	I	80	40	230	230	230	230	230	20,7	4,5 mm	20,58
	III	79,25	40	229	230	230	230	231	(wie oben)	(wie ob.)	
	II	80 (n. korrr.)	40	239	240	240	239	240	21,56	4,5 mm	21,43
									(239,5.60-1,5ccm)	=0,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	
	I	140	30	259	259	260	260	259	31,14	8,5 mm	30,79
	II	133,5	30	259	260	259	260	260	(259,5.60.2 ccm)	=1,12 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	

Zu den Messungen wäre zu sagen, daß für Groß II auch der Stromdurchgang bei der nicht korrigierten Einstellung von 80 mm bestimmt worden ist. Es ergab sich dabei eine Erhöhung um 0,85 Stundenliter gegenüber der Einstellung von 76,5 mm. Diese Erhöhung stimmt rechnerisch recht gut mit dem um 3,5 mm gesteigerten Druck der nicht korrigierten Einstellung zusammen, wenn man dabei berücksichtigt, daß mit steigender Druckhöhe der Stromdurchgang nicht im ganz gleichen Maße anwächst. Im Falle von Groß I ergab ja eine Steigerung der Druckhöhe von 80 auf 140 mm nur eine Steigerung des Stromdurchgangs von rund 20 l auf 30 l.

Bemerkenswert ist es sodann noch, daß die Messungen Groß I und II, sowie I und III, zeitlich über sechs Monate auseinander lagen. Die in beiden Fällen erhaltenen, überraschend gleichwertigen Resultate sind wohl der beste Beweis für die Brauchbarkeit der beiden Eichmethoden.

Die Strömungsmesser dürften demnach mit Hilfe der beiden Methoden eine besonders weitgehende Anwendung finden können. Die an sich schon hohe Genauigkeit der damit zu erhaltenden Resultate wird durch eine Verfeinerung der noch verhältnismäßig rohen Apparatur um ein erhebliches sich steigern lassen. Hierfür würde — abgesehen von den bereits besprochenen Korrekturen in dem besonderen Falle der Wasserverdrängungsmethode — vor allem bei den Strömungsmessern eine Verlängerung der U-Röhre in Frage kommen, womit eine größere Steighöhe der Sperrflüssigkeit zu erreichen wäre. Das würde die Verwendung einer Sperrflüssigkeit von geringerem spezifischen Gewicht ermöglichen und damit zu einem stärkeren Ansprechen auf Druckschwankungen führen. Allerdings müßte dann zugleich die Capillare enger werden, was wieder eine Erhöhung der Korrektur zur Folge hätte. Außerdem wäre in das zur Messung des Unterdruckes bestimmte Manometer an Stelle des Quecksilbers eine spezifisch leichtere Flüssigkeit einzugeben, um so die geringen Druckunterschiede besser erkennen zu können. Auch eine mechanische Drehung des zur Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit dienenden Hahns, etwa mittels einer Mikrometerschraube, würde zu empfehlen sein.

Damit könnten die Strömungsmesser bei gleichzeitiger Einhaltung konstanter Temperatur schließlich sogar zur exakten Messung größerer Luftmengen herangezogen werden, bei der die Luft jedenfalls keine Veränderung ihrer Zusammensetzung etwa durch Aufnahme von Feuchtigkeit erleiden würde. [A. 206.]

## Beiträge zur Gewichtsanalyse XXI<sup>1)</sup>.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 9.8. 1922.)

### XXVI. Bestimmung des Bleis.

1. Mengt man zu einer säurefreien oder nur wenig freie Salpetersäure enthaltenden kochend heißen Bleinitrat- oder Bleichloridlösung in reichlichem Überschuß Ammoniumsulfatlösung, so gelangt bis auf Spuren die Gesamtmenge des Bleis als reines, kristallinisches Bleisulfat zur Abscheidung.

Wurden 50 ccm Bleinitratlösung (s. weiter unten) der Reihe nach mit keiner Salpetersäure oder mit 1 ccm oder 10 ccm norm. Salpetersäure versetzt, auf 100 ccm verdünnt, dann das Fällen des Bleis mit 10 ccm „10%iger“ Ammoniumsulfatlösung [10,0 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Wasser zu 100 ccm gelöst] vorgenommen und tags darauf der Bleigehalt der abgeseihten Flüssigkeit durch Farbenvergleich<sup>2)</sup> bestimmt, so war das auf 110 ccm Flüssigkeit bezogene Ergebnis:

Keine Salpetersäure	0,28 mg Pb	= 0,41 mg PbSO <sub>4</sub>
1 ccm norm.	0,40 " "	= 0,59 " "
10 ccm norm.	0,64 " "	= 0,96 " "

Die Versuche zeigen also, daß — von besonderen Fällen abgesehen — der übliche reichliche Weingeistzusatz überflüssig ist,

<sup>1)</sup> Vgl. Ztschr. f. angew. Chem. 30, 31, 32, 33, 34 u. 35, Aufsatzteil.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 26, I, 38 [1913].