

daß Handelscarbolsäure und Formaldehyd unter bestimmten Bedingungen miteinander zur Umsetzung gebracht werden. Aus der Formaldehydlösung stammendes, sowie während der Reaktion gebildetes Wasser wird weitestgehend verdampft, wobei durch kombinierte Anwendung von Vakuum, mechanischer Durchrührung und hohen Endtemperaturen die günstigsten Bedingungen geschaffen werden. Auch sonstige flüchtige Produkte, insbesondere gewisse Beimengungen der Handelscarbolsäuren, werden durch die erwähnten Maßnahmen bis auf verschwindende Reste beseitigt. Das schließlich abgelassene fertige Harz stellt bekanntlich eine in der Kälte springharte Masse dar, deren Erweichungspunkte bei 50°, auch höher, liegen.

Erhitzt man solches „A“-Harz auf dem Wasserbad, so bleibt das Gewicht während langer Zeit völlig unverändert. Abgewogene und in Spiritus gelöste Quanten werden, wie dies Verfasser mit Phenol-Formaldehyd-Harzen verschiedenster Herkunft (auch wiederholt mit Original-Bakelite) geprüft hat, nach der Verdampfung des Spiritus bei Wasserbadtemperatur praktisch vollständig zurückerhalten. Daher besteht denn auch die in unzähligen Fällen ausgeführte und absolut zuverlässige Methode der Konzentrationsbestimmung von Kunstharzlacken darin, eine gewogene Lackmenge auf dem Wasserbad in flacher Schicht bis zur Gewichtskonstanz zu erhitzen. Es ist klar, daß bei einer sich irgendwie praktisch auswirkenden Verflüchtigung der Kunstharze, die gemäß der Verlustwerte von von der Heyden und Typke unbedingt zu erwarten wäre, die Gehaltsbestimmung von Lacken dauernd zu den größten Differenzen führen müßte. Hiervon ist indes durchaus nicht die Rede.

Nachdem es somit als ausgeschlossen zu gelten hat, daß die beobachteten Harzansammlungen auf eine Flüchtigkeit der Phenol-Formaldehyd-Produkte mit Spiritusdämpfen zurückzuführen wären, erhebt sich die Frage nach einer anderen Erklärung der gemachten Beobachtung. Es ist nun bekannt, daß bei der Umwandlung von „A“-Harz in „C“-Produkt, die z. B. durch zweistündiges Erhitzen auf etwa 140° bewirkt werden kann, gewisse Gewichtsverluste eintreten, die auf Verflüchtigung einer infolge Nachreaktion entstehenden geringen Menge von Wasser und auf Abspaltung von Phenolprodukten beruhen. Das Gesamtausmaß dieser vom Wesen härthbarer Phenol-Formaldehyd-Harze untrennbaren Gewichtsminde rung bleibt, wie Verfasser in den letzten Jahren durch systematische Prüfung von etwa 1000 Fabrikationschargen festgestellt hat, überdies ganz erheblich hinter den von von der Heyden und Typke für die angebliche Flüchtigkeit mit Spiritusdämpfen angegebenen Werten zurück und hat mit dieser angeblichen Flüchtigkeit natürlich auch nicht das geringste zu tun. Weiterhin sei bemerkt, daß auch gerade die bei der Umwandlung erfolgende Abspaltung geringer Mengen von Phenolprodukten das richtige Härten des Harzes erst gewährleistet. So muß man andernfalls den Harzen sogar direkt gewisse Zusätze machen, wozu außer bestimmten Phenolkörpern besonders auch Naphthalin und Chlornaphthalin in Betracht kommen.

Die flüchtigen Umwandlungsprodukte entweichen in der Regel ohne weiteres durch die Abzugsrohre der Härtingsöfen (Trockenöfen). Gelegentlich aber kann der Fall eintreten, daß die Abdämpfe in den Abzugskanälen niedergeschlagen werden und in die Öfen zurücklaufen. Auch Kondensationserscheinungen innerhalb der Öfen selbst sind beobachtet. In allen solchen Fällen zeigen die verdichteten Produkte nach und nach den Charakter fester Harzmassen, wobei übrigens auch eine Bildung von Lacknebeln mitwirken mag, die bei stark beanspruchten oder überhitzten Öfen gelegentlich in Erscheinung treten kann.

Die Menge solcherart sekundär gebildeten Harzprodukts kann stets nur eine ganz geringfügige sein, wobei natürlich das Gesamtgewicht des im betreffenden Ofen überhaupt umgewandelten „A“-Harzes zu Grunde zu legen ist. Weiterhin ist auch der Charakter solcher gelegentlichen Harzansammlungen grundverschieden von dem der Originalharze. Während nämlich letztere sich bei den in den Öfen herrschenden Temperaturen innerhalb kürzester Zeit in unlösliche und unschmelzbare „C“-Produkte umwandeln, bleiben die sekundären Harzgebilde dauernd löslich und schmelzbar, um schließlich nach und nach zu verkohlen.

Die Herren von der Heyden und Typke bezeichnen die von ihnen beobachteten Harzgebilde zwar als „Bakelite“-Stalaktiten, sie geben aber keine Erklärung darüber ab, ob es sich

um lösliche und schmelzbare Massen handelt oder um unschmelzbare Gebilde. Nach den Erfahrungen des Verfassers kann es sich nur um Produkte ersterer Art handeln, worauf auch die „Stalaktiten“-form hindeutet. Damit aber wäre der sekundäre Charakter der Gebilde bewiesen.

Im übrigen muß es als erheblicher Mangel der Ausführungen der Herren von der Heyden und Typke bezeichnet werden, daß jede Angabe über Art und Weise der Prüfungen und Versuche fehlt, was im Hinblick auf die reichlich überraschenden Ergebnisse oder Schlußfolgerungen nur bedauert werden kann<sup>3)</sup>. [A. 79.]

## Berechnungen und Eichungen für das Haber-Löwesche Gas-Interferometer.

Mitteilung aus dem Chem.-Techn. und Elektrochem. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

Von Dr.-Ing. G. WERNER.

(Eingeg. 14./5. 1925.)

Das Interferometer mißt die Differenz der Brechungsexponenten zweier Gase, die sich in den beiden Kammerhälften  $H^+$  und  $H^-$  befinden<sup>1)</sup>. Die Brechungsexponenten selber sind abhängig von der Wellenlänge  $\lambda$  des benutzten Lichtes und vom Zustand des Gases, also von Temperatur und Druck. Bedeutet  $n^0$  den Brechungsexponenten des Gases gegen den luftleeren Raum bei 760 mm<sup>Hg</sup> Druck und 0° Celsius (273° abs.) und bedeutet  $n_p^p$  den Brechungsexponenten bei  $p$  mm<sup>Hg</sup> Druck und  $T^0$  abs., so lehrt die Optik, daß

$$(I) \quad n_T^p - 1 = \frac{(n^0 - 1) \cdot p \cdot 273}{T \cdot 760} \quad \text{oder} \quad n_T^p = \frac{(n^0 - 1) \cdot p \cdot 273}{T \cdot 760} + 1$$

Die folgenden Rechnungen gelten für beliebige Brechungsexponenten, für ein beliebiges weißes Licht von der mittleren Wellenlänge  $\lambda_M'$  und für ein beliebiges einfarbiges Licht von der Wellenlänge  $\lambda_E$ . Durch Einsetzen der aus (I) errechenbaren wahren Brechungsexponenten und der wahren benutzten Wellenlängen gilt das Resultat für die Versuchsbedingungen.

In Kammerhälfte  $H^+$  möge sich reines Gas A, in  $H^-$  reines B befinden mit den Brechungsexponenten bei den Versuchsbedingungen  $n_A$  oder  $n_B$ , wobei  $n_A > n_B$ <sup>2)</sup>. Ist nun  $L^w$  die Länge des Gasweges in mm, so bezeichnet man das Produkt  $L^w \cdot n_A$  oder  $L^w \cdot n_B$  als die optischen Weglängen in den beiden Kammern. Nennt man  $L_K$  die innere lichte Länge der Kammer, so ist:

$L^w = L_K$ , wenn das Licht die Kammer nur einmal durchsetzt (Glühbirne am entgegengesetzten Ende wie Okular)

$L^w = 2L_K$ , wenn das Licht hin und zurück durch die Kammer geht (Glühbirne auf Okularseite).

Die Differenz der optischen Weglängen  $L^w(n_A - n_B)$  sei  $d$ . Befindet sich in  $H^+$  und  $H^-$  dasselbe Gas A unter den gleichen Bedingungen, so wird  $d = 0$ . Wenn man jetzt durch Drehen der Mikrometerschraube das obere Interferenzbild so verschiebt, daß oberes und unteres Bild identisch sind, so befindet sich der Apparat für die betr. Kammer in Nullstellung. Der dieser Nullage entsprechende Trommelteil sei  $TT_0$ .

Ersetzt man nun z. B. in  $H^-$  das Gas A durch langsame Einströmenlassen von reinem B durch das letztere,

<sup>3)</sup> Inzwischen ist mitgeteilt worden (Ch.-Ztg. 1925, 463), daß es sich nicht um Laboratoriumsversuche, sondern um betriebsmäßige Feststellungen handle. Angaben über Temperaturen und Erhitzungszeiten fehlen indes auch jetzt noch. Bezüglich der „Bakelite“-Stalaktiten wird nunmehr deren sekundäre Bildung zugegeben, was natürlich praktisch einer Zurücknahme der alarmierenden Behauptung von der „Flüchtigkeit“ des Bakeliteharzes gleichkommt.

<sup>1)</sup> Abkürzungen S. 911.

<sup>2)</sup> Tabelle der Brechungsexponenten S. 908.

so beobachtet man erst ein seitliches Abwandern, dann ein Buntwerden und Verschwinden der Interferenzstreifen, letzteres hervorgerufen durch Interferenzen zweiter, dritter und höherer Ordnung. Benutzt man jedoch zur Beleuchtung einfarbiges Licht, z. B. Natrium- oder gelbes Heliumlicht von der Wellenlänge  $\lambda_E$ , so bleiben die Interferenzlinien schwarz und wandern so lange am Okular vorbei, bis H vollständig mit B gefüllt ist. Sind m-Streifen vorbeigewandert, so betrug, da der Abstand zweier Interferenzlinien gleich der Wellenlänge  $\lambda_E$  des verwendeten Lichtes ist, die Abwanderung  $m \cdot \lambda_E$ . Diese Abwanderung ist aber gleich der Differenz der optischen Weglängen. Also:

$$(II) \quad L^w(n_A - n_B) = m \cdot \lambda_E$$

Es befinde sich in H wieder reines Gas A, in H jedoch ein Gemisch von  $\frac{x}{100}$  B und  $\frac{100-x}{100}$  A. Nach dem Gesetz von Biot und Arago ist aber der Brechungsexponent eines Gemisches = der Summe der partiellen Brechungsexponenten.

$$(III) \quad n_G = \frac{x}{100} n_B + \frac{100-x}{100} n_A$$

Dann ist seine optische Weglänge =

$$(IV) \quad L^w \left( \frac{x}{100} n_B + \frac{100-x}{100} n_A \right)$$

Seien für dieses Gemisch  $m_G$  Streifen ausgewandert, so besitzt, bei der Wellenlänge  $\lambda_E$ , die Auswanderung den optischen Wert von  $m_G \cdot \lambda_E$ .

Entsprechend der Gleichung (II) erhält man also:

$$L^w(n_A - n_G) = m_G \cdot \lambda_E$$

$$(V) \quad L^w n_A - \left( \frac{x}{100} n_B + \frac{100-x}{100} n_A \right) = m_G \cdot \lambda_E$$

vereinfacht:

$$(VI) \quad \frac{x}{100} L^w(n_A - n_B) = m_G \cdot \lambda_E$$

Durch Vereinigung von Gleichung (II) und (VI) wird:

$$(VII) \quad \frac{x}{100} m \cdot \lambda_E = m_G \cdot \lambda_E \quad \text{oder} \quad x = 100 \cdot \frac{m_G}{m}$$

Aus Gleichung (VII) sind  $L^w$ ,  $\lambda_E$  und die Brechungsexponenten herausgefallen. Da letztere in ihren Werten von Druck und Temperatur abhängig sind, so kann man aus Gleichung (VII) ersehen, daß weder eine Änderung der Temperatur, noch des Druckes, noch der Kammerlänge, noch der Wellenlänge das Verhältnis  $m_G : m$  zu ändern vermag, das in seinem Werte nur von der Konzentration und dem Verhältnis der Brechungsexponenten der betr. beiden Gase abhängt.

Für die Praxis wäre nun dieses Auszählen der Streifen und das Arbeiten mit einfarbigem Licht zu umständlich, und so besitzt das Interferometer im Strahlengang beider Kammern einen Kompensator, der den Unterschied der optischen Weglängen in ihnen aufzuheben gestattet. Dieser Kompensator wird durch eine Mikrometerschraube mit Trommelteilung gedreht. Da es nun aber aus konstruktiven Gründen außerordentlich schwierig ist, die Bewegung des Kompensators so zu regeln, daß die gefundenen Interferometerwerte (IW), (wobei unter IW, einem Vorschlag P. Hirsch's folgend, die Differenz der abgelesenen Trommelteile TT und der Trommelteile bei der Nullstellung TT<sub>0</sub> verstanden werden soll), sich verhalten wie die auswandernden Interferenzstreifen und damit wie die prozentuale Zusammensetzung, so waren die abgelesenen I-Werte so zu korrigieren (entweder durch Multiplikation mit einem Faktor c oder Subtraktion, bei manchen Instrumenten auch Addition, einer entsprechenden Korrektur c', daß die korrigierten I-Werte sich zueinander verhielten, wie die auswandernden Interferenzstreifen.

Berl und Andress<sup>2)</sup> bestimmten diese Korrekturwerte für die verschiedenen Trommelablesungen in sehr bequemer Weise dadurch, daß sie beide Kammerhälften mit Luft füllten und das einfarbige Licht einer Na-Flamme mittels eines kleinen eingesetzten Spiegels an Stelle des Glühlämpchenlichtes in den Apparat sandten. War der Apparat vorher mit weißem Licht auf TT<sub>0</sub> gebracht, so ließ sich jetzt durch Drehen der Mikrometerschraube Streifen für Streifen im Interferenzbild einstellen und die dazugehörige Trommelstellung ablesen. Sei der Anstieg der Trommelablesung bis zu IW = a linear mit b Interferenzstreifen erfolgt, so ist  $\frac{a}{b}$  = Trommelwert, der einem Streifen entspricht. m-Streifen hätten also einen I-Wert = IW'  $\frac{m \cdot a}{b}$  geben müssen. Sie gaben aber einen I-Wert = IW. Wenn also c und c' die Korrekturglieder sind, so gelten die Gleichungen:

$$(VIII) \quad IW \cdot c = IW' - c' = IW' - \frac{m \cdot a}{b}$$

und daraus:

$$(IX) \quad c = \frac{m \cdot a}{b \cdot IW} \quad \text{und} \quad c' = IW - \frac{m \cdot a}{b}$$

Berl und Andress hatten die Trommelteilung so reguliert, daß 0 der Trommel mit 0 der Interferenzstreifen übereinstimmte, so daß ihre Trommelteilwerte mit den I-Werten dieser Arbeit identisch sind. Da aber die Nullage für verschiedene Kammern etwas verschiedene Werte für TT<sub>0</sub> gibt, so empfiehlt es sich doch mehr, den Begriff IW zu benutzen.

In folgenden Tabellen sind als Beispiel die Eichwerte für das von mir benutzte kleine, tragbare Instrument mit 10-cm-Kammer (= 200 mm Gasweg) angeführt. Tabelle 1 gibt die zu ganzen Vielfachen von m = 5 gehörenden I-Werte (TT - TT<sub>0</sub>) mit den dazugehörigen c-Werten, Tabelle 2 c und c' interpoliert und bezogen auf ganze Vielfache von IW = 100.

Tab. 1.

Tab. 2.

m	IW TT - TT <sub>0</sub>	c $\frac{m \cdot a}{b \cdot IW}$	IW	c	c'
b = 5	a = 101	1,000	100	1,000	0
10	203	0,995	200	0,995	1
15	306	0,990	300	0,990	3
20	410	0,985	400	0,986	5
25	515	0,981	500	0,982	9
30	620	0,977	600	0,978	13
35	727	0,973	700	0,974	16
40	835	0,968	800	0,970	24
45	944	0,963	900	0,965	28
50	1054	0,958	1000	0,960	40
55	1166	0,953	1100	0,956	48
60	1277	0,949	1200	0,952	58
65	1391	0,944	1300	0,948	68
70	1506	0,939	1400	0,944	78
75	1622	0,934	1500	0,939	91
80	1739	0,929	1600	0,935	104
85	1859	0,924	1700	0,931	117
90	1978	0,919	1800	0,926	133
95	2100	0,914	1900	0,922	148
100	2222	0,909	2000	0,918	164
105	2346	0,904	2100	0,914	181
110	2472	0,899	2200	0,910	198
115	2600	0,894	2300	0,906	219
120	2728	0,889	2400	0,902	235
125	2860	0,883	2500	0,898	255
130	2992	0,878	2600	0,894	276
(b = 5)			2700	0,890	297
(a = 101)			2800	0,886	319
			2900	0,881	345
			3000	0,878	366

<sup>2)</sup> Literatur S. 911.

Gleichung (VI) Seite 906 lautete:

$$\frac{x}{100} L^w (n_A - n_B) = m_G \cdot \lambda_E$$

daraus ergibt sich

$$(X) \quad x = \frac{m_G \cdot \lambda_E}{L^w (n_A - n_B)} \cdot 100$$

In dieser Gleichung bedeuten  $m_G$  die Anzahl der Interferenzstreifen, die bei Beleuchtung mit einfarbigem Licht von der Wellenlänge  $\lambda_E$  für das Gemisch G auswandern würden.

Aus der allgemeinen Gleichung (VIII) ergibt sich aber, daß

$$(XI) \quad m = \frac{IW \cdot c \cdot b}{a}$$

Durch Einsetzen dieses Wertes für  $m_G$  in Gleichung (X) wird

$$(XII) \quad x = \frac{IW \cdot c \cdot b \cdot \lambda_E}{a \cdot L^w \cdot (n_A - n_B)} \cdot 100$$

nach Gleichung (I) ist aber

$$(XIII) \quad n_A^{pT} - n_B^{pT} = \frac{(n_A^0 - n_B^0) \cdot 273 \cdot p}{T \cdot 760}$$

Führt man endlich in Gleichung (XII) an Stelle der Differenz der beliebig angenommenen Brechungsexponenten  $n_A$  und  $n_B$  den in (XIII) berechneten Wert für  $(n_A^{pT} - n_B^{pT})$  ein, so erhält man die grundlegende Interferometergleichung, auf der alle weiteren Rechnungen beruhen.

$$(XIV) \quad x = \frac{b \cdot IW \cdot c \cdot \lambda_E \cdot T \cdot 760 \cdot 100}{a \cdot L^w \cdot (n_A^0 - n_B^0) \cdot 273 \cdot p}$$

$$\text{bzw.} = \frac{b \cdot (IW - c') \cdot \lambda_E \cdot T \cdot 760 \cdot 100}{a \cdot L^w \cdot (n_A^0 - n_B^0) \cdot 273 \cdot p}$$

In dieser Gleichung bedeuten:

$x = \% \text{ B im Gemisch } ^4)$ ,  $\frac{b}{a} =$  Umrechnungsfaktor von korrigierten IW in Anzahl Interferenzstreifen,  $c =$  Korrektionsfaktor,  $c' =$  Korrektionswert für IW,  $T =$  abs. Temp.,  $p =$  Druck in mmHg,  $\lambda_E =$  Wellenlänge in mm des zur Eichung verwendeten einfarbigen Lichtes. Die Brechungsexponenten  $n_A^0$  und  $n_B^0$  gelten für die mittlere Wellenlänge des Glühbirnenlichtes, d. h. für  $\lambda_M = \text{ca. } 550 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$  und  $L^w =$  Länge des Gasweges in Millimeter.

Man kann das Gemisch von A und B aber auch gegen reines B messen. In diesem Falle ist, da  $n_A > n_B$ , auch der Brechungsexponent des Gemisches  $n_G > n_B$ . Das Gemisch befindet sich also bei der Untersuchung in  $H^+$  und das Vergleichsgas B in  $H^-$ . Nennt man jetzt den Gehalt des Gemisches an A,  $x'$ , so lautet die Gleichung analog Gleichung (V)

$$(V') \quad L^w \left( \frac{x'}{100} n_A + \frac{100 - x'}{100} n_B \right) - L^w n_B = m_G \cdot \lambda_E$$

Daraus wird durch Auflösung nach  $x'$

$$(X') \quad x' = \frac{m_G \cdot \lambda_E}{L^w (n_A - n_B)} \cdot 100$$

Diese Gleichung (X') entspricht vollständig der Gleichung (X). Setzt man ganz analog den Gleichungen (XI bis XIV) die Werte für  $m_G$  und  $(n_A - n_B)$  in (X') ein, so erhält man für  $x'$  dieselbe Gleichung (XIV') wie für  $x$ .

$$(XIV') \quad x' = \frac{b \cdot IW \cdot c \cdot \lambda_E \cdot T \cdot 760 \cdot 100}{a \cdot L^w (n_A^0 - n_B^0) \cdot 273 \cdot p}$$

$$\text{bzw.} = \frac{b \cdot (IW - c') \cdot \lambda_E \cdot T \cdot 760 \cdot 100}{a \cdot L^w (n_A^0 - n_B^0) \cdot 273 \cdot p}$$

<sup>4)</sup> Wenn A in  $H^+$ .

d. h., leitet man das Gemisch durch  $H^+$  und das schwächer brechende Gas B durch  $H^-$ , so ist  $x' =$  der Gehalt von A im Gemisch, wenn Vergleichsgas B in  $H^-$ . Ganz allgemein ergibt die Gleichung den Gehalt einer Komponente im Gemisch, wenn die andere sich in der Vergleichskammer befindet und die Trommelteile einen positiven Wert besitzen.

In Gleichung (XIV) bzw. (XIV') lassen sich für das betr. geeichte Instrument die Werte  $b$ ,  $\lambda_E$ , 760,  $a$  und 273 zu einer Konstanten  $K$  vereinigen.

$$(XV) \quad K = \frac{b \cdot \lambda_E \cdot 760}{a \cdot 273}, \text{ dann wird:}$$

$$(XVI) \quad x \text{ bzw. } x' = \frac{K \cdot IW \cdot c \cdot T \cdot 100}{L^w (n_A^0 - n_B^0) \cdot p} \text{ bzw. } = \frac{K (IW - c') \cdot T \cdot 100}{L^w (n_A^0 - n_B^0) \cdot p}$$

Wird immer in der gleichen Kammer gearbeitet, so läßt sich  $K$  und  $L^w$  weiterhin zur Konstanten  $K_1$  vereinen.

$$K_1 = \frac{K}{L^w}, \text{ dann wird:}$$

$$(XVII) \quad x \text{ bzw. } x' = \frac{K_1 \cdot IW \cdot c \cdot T \cdot 100}{(n_A^0 - n_B^0) \cdot p} \text{ bzw. } = \frac{K_1 \cdot (IW - c') \cdot T \cdot 100}{(n_A^0 - n_B^0) \cdot p}$$

Untersucht man nun schließlich immer Gemische gleicher Gase gegen eine der Komponenten des Gemisches, so läßt sich auch noch  $K_1$  mit der Differenz der Brechungsexponenten vereinigen zur Konstanten

$$K_2 = \frac{K_1}{(n_A^0 - n_B^0)}, \text{ dann wird:}$$

$$(XVIII) \quad x \text{ bzw. } x' = \frac{K_2 \cdot IW \cdot c \cdot T \cdot 100}{p} \text{ bzw. } = \frac{K_2 \cdot (IW - c') \cdot T \cdot 100}{p}$$

Eichung der wahren Brechungsdifferenzen für  $\lambda_M$ , der Interferometerbeleuchtung.

Es sei noch einmal die Gleichung (XIV) bzw. (XIV') wiederholt. Danach war:

$$x \text{ bzw. } x' = \frac{b \cdot IW \cdot c \cdot \lambda_E \cdot T \cdot 760 \cdot 100}{a \cdot L^w \cdot (n_A^0 - n_B^0) \cdot 273 \cdot p}$$

$$\text{bzw.} = \frac{b \cdot (IW - c') \cdot \lambda_E \cdot T \cdot 760 \cdot 100}{a \cdot L^w (n_A^0 - n_B^0) \cdot 273 \cdot p}$$

In dieser Gleichung sind  $IW$ ,  $T$ ,  $p$ ,  $\lambda_E$  bekannt,  $b$ ,  $c$  bzw.  $c'$  und  $a$  findet man für das betr. Instrument nach der Seite 906 ff. beschriebenen Methode.

Wären nun die Brechungsexponenten für weißes Licht von der mittleren Wellenlänge  $\lambda_M$  genügend genau in der Literatur bekannt, so könnte man ihre Differenz in die Gleichung einsetzen. Nun schwanken aber die Angaben in der Literatur für die Brechungsexponenten, selbst für die am besten untersuchte Wellenlänge des Na-Lichtes  $= 589 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$  um 2 bis  $20 \cdot 10^{-6}$  Einheiten, wodurch weit in die ganzen Zahlen gehende Fehler in den Angaben der Prozente entstehen würden.

Für die interferometrischen Messungen kommt es nun gar nicht auf die absolute Größe der Brechungsexponenten, sondern lediglich auf ihre Differenz bei der gewählten Beleuchtung an. Das Interferometer ist aber das gegebene Instrument, diese Differenz direkt zu messen.

Füllt man die Kammer  $H^-$  mit reinem B, die Vergleichskammer  $H^+$  mit reinem A, so erhält man durch Umformung von Gleichung (XIV), daß, (da  $x = 100$ ) für  $\lambda_M$  des weißen Glühbirnenlichtes:

$$(XIX) \quad n_A^0 - n_B^0 = \frac{b \cdot IW \cdot c \cdot \lambda_E \cdot T \cdot 760 \cdot 100}{a \cdot L^w \cdot 273 \cdot p \cdot 100}$$

Ist A ein Dampf, der nur in Mischung mit einem Gase B durch das Instrument geschickt werden kann, so stellt man sich am besten nach Berl und Andress in

einer Flasche ein Gemisch von bekanntem Gehalt =  $g$  her. Dann wird

$$(XX) \quad n_A^0 - n_B^0 = \frac{b \cdot IW \cdot c \cdot \lambda_E \cdot T \cdot 760 \cdot 100}{a \cdot L \cdot w \cdot 273 \cdot p \cdot g}$$

Es wäre aber nun umständlich, alle nur möglichen Gaspaare herzustellen und ihre Brechungsdifferenzen zu bestimmen. Wesentlich einfacher ist es, die in Betracht kommenden Gase einmalig gegen mit Chlorcalcium getrocknete und durch Vorschaltung eines Natron-Kalk-Röhrchens von Kohlendioxyd befreite atmosphärische Luft zu messen, die in optisch fast ideal zu nennender Konstanz immer zur Verfügung steht.

Befindet sich das Gas A oder B oder C in  $H^+$  und Luft in  $H^-$ , d. h. ist  $n_A > n_L$ , oder  $n_B > n_L$ , oder  $n_C > n_L$ , so findet man die Differenzen  $n_A - n_L$ ;  $n_B - n_L$  usw. Befindet sich ein Gas D oder E in  $H^-$  und Luft in  $H^+$ , so ist  $n_D$  und  $n_E < n_L$  und die gefundenen Differenzen lauten:  $n_L - n_D$ , bzw.  $n_L - n_E$ . Durch Subtraktion bzw. Addition je zweier Paare erhält man die Differenzen aller nur möglichen Kombinationen und findet daraus durch Einsetzen in Gleichung (XIV) bzw. (XIV') den Wert für  $x$  bzw.  $x'$ .

Für die praktische Anwendung der abgeleiteten Gleichungen wäre zu empfehlen, den Begriff des relativen Brechungsexponenten einzuführen, der für  $\lambda_M$  der Glühbirnenbeleuchtung auf  $n_{Luft} = 1,0002930$  als Grundlage beruhen würde. Diese Bestimmung der relativen Brechungsexponenten wäre eine dankbare Aufgabe für den Chemiker und würde das auf  $c$  oder  $c'$  geeichte Interferometer nicht nur zum genauesten, sondern auch zum schnellsten arbeitenden gasanalytischen Universalinstrument machen.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß sich (wie bei reinen Gasen) so auch bei beliebigen technischen Gemischen  $G_1$  und  $G_2$  die Brechungsdifferenzen gegen Luft bestimmen lassen. Mischt man zu irgendeiner Reaktion  $G_1$  und  $G_2$ , und untersucht das neue Gemisch interferometrisch gegen  $G_1$  oder  $G_2$ , oder wie weiter unten gezeigt werden wird, gegen Luft, so läßt sich aus Gleichung (XIV) oder (XIV'), oder wenn das Vergleichsgas Luft ist, aus Gleichung (XXII, XXIV) die Zusammensetzung des neuen Gemisches finden. (Ausgedrückt in %  $G_1$ , oder  $G_2$ , wenn  $G_2$  oder  $G_1$  Vergleichsgas, bzw. in %  $G_2$ , wenn Luft Vergleichsgas.  $G_1$  und  $G_2$  werden in den Gleichungen genau so behandelt wie die reinen Gase A und B ( $n_{G_1} > n_{G_2}$ ).

Luft auch bei der Analyse immer als Vergleichsgas.

Im vorstehenden ist die Eichung der Brechungsexponenten gegen Luft beschrieben worden, während die interferometrische Analyse eines Gemisches von A und B gegen A oder B in der Vergleichskammer erfolgte. Es hat sich nun aber in der Praxis herausgestellt, daß die jedesmalige Reindarstellung des Vergleichsgases, zumal bei Untersuchungen vieler verschiedener Gase, so umständlich ist, daß das so außerordentlich elegant arbeitende Interferometer heute eigentlich noch nicht allgemein den Platz einnimmt, der ihm bei der analytischen Genauigkeit und der Schnelligkeit der Ausführung gebührt.

Es sei daher an dieser Stelle vorgeschlagen, als Vergleichsgas immer trockene, kohlensäurefreie Luft zu nehmen, auch wenn weder A noch B des Gemisches Luft ist. Die Berechnungen für die beiden möglichen Fälle, daß der Brechungsexponent des Gemisches größer oder kleiner als der der Luft ist, seien hier durchgeführt. Dabei bedeute  $y$  = Gehalt der schwächer brechenden Komponente B im Gemisch.

1.  $n_G > n_L$ ; das Gemisch befindet sich in  $H^+$  die Luft in  $H^-$ . Nach Gleichung (II) wird:

$$(XXI) \quad L \cdot w (n_G - n_L) = m \cdot \lambda_E$$

Entsprechend (III) ist  $n_G = \frac{y}{100} n_B + \frac{100-y}{100} n_A$ . Setzt man in (XXI) den Wert für  $n_G$  ein und ersetzt man nach Gleichungen (XI bis XIII) den optischen Wert durch den entsprechenden Interferometerausdruck, so erhält man bei Auflösung der Gleichung nach  $y$  den Wert (wenn  $G$  in  $H^+$ )

$$(XXII) \quad y = 100 \left( \frac{n_A^0 - n_L^0}{n_A^0 - n_B^0} - \frac{b \cdot IW \cdot c \cdot \lambda_E \cdot T \cdot 760}{a \cdot L \cdot w (n_A^0 - n_B^0) \cdot 273 \cdot p} \right)$$

$$2. n_L > n_G$$

Gemisch in  $H^-$  und Luft  $H^+$ !

$$(XXIII) \quad L \cdot w (n_L^0 - n_G^0) = m \cdot \lambda_E$$

Löst man diese Gleichung analog der vorhergehenden nach  $y$  auf, so wird:

$$(XXIV) \quad y = 100 \left( \frac{b \cdot IW \cdot c \cdot \lambda_E \cdot T \cdot 760}{a \cdot L \cdot w \cdot (n_A^0 - n_B^0) \cdot 273 \cdot p} + \frac{n_A^0 - n_L^0}{n_A^0 - n_B^0} \right)$$

Setzt man in den beiden Gleichungen (XXII) und (XXIV) die nach (XV) bis (XVIII) abgeleiteten Konstanten  $K_1$  und  $K_2$ , so wird:

1. aus (XXII), wenn das Gemisch in  $H^+$

$$(XXV) \quad y = \left( \frac{n_A^0 - n_L^0}{n_A^0 - n_B^0} - \frac{K_1 \cdot IW \cdot c \cdot T}{L \cdot w (n_A^0 - n_B^0) \cdot p} \right) \cdot 100$$

$$(XXVI) \quad y = \left( \frac{n_A^0 - n_L^0}{n_A^0 - n_B^0} - \frac{K_2 \cdot IW \cdot c \cdot T}{(n_A^0 - n_B^0) \cdot p} \right) \cdot 100$$

Arbeitet man weiter immer mit den gleichen Gasen, so kann man:

$$(XXVII) \quad \frac{n_A^0 - n_L^0}{n_A^0 - n_B^0} = K_3$$

setzen und es wird:

$$(XXVIII) \quad y = \left( K_3 - \frac{K_2 \cdot IW \cdot c \cdot T}{p} \right) \cdot 100$$

2. aus (XXIV), wenn das Gemisch in  $H^-$

$$(XXIX) \quad y = \left( \frac{K_1 \cdot IW \cdot c \cdot T}{L \cdot w (n_A^0 - n_B^0) \cdot p} + \frac{n_A^0 - n_L^0}{n_A^0 - n_B^0} \right) \cdot 100$$

$$(XXX) \quad y = \left( \frac{K_2 \cdot IW \cdot c \cdot T}{(n_A^0 - n_B^0) \cdot p} + \frac{n_A^0 - n_L^0}{n_A^0 - n_B^0} \right) \cdot 100$$

$$(XXXI) \quad y = \left( \frac{K_3 \cdot IW \cdot c \cdot T}{p} \pm K_3 \right) \cdot 100$$

$K_3$  wird positiv, wenn  $n_A^0$  größer als  $n_L^0$  (siehe 3. Beispiel, Seite 909).

$K_3$  wird negativ, wenn  $n_A^0$  kleiner als  $n_L^0$  (siehe 5. Beispiel, Seite 909).

Statt  $IW \cdot c$  ist in allen diesen Abteilungen natürlich auch  $(IW - c')$  einsetzbar.

Tabelle einiger wichtigerer Gase, geordnet nach abnehmenden Brechungsexponenten für  $\lambda = 589 \cdot 10^{-6}$  mm nach Landolt-Börnstein Phys. Chem. Tabellen 5. Auflage.

(gegen luftleeren Raum).

$CCl_4$	1,001779	$C_2N_2$	1,000822	HCl	1,000447
Pentan	1711	Chlor	773	Methan	439
Benzol	1700	Äthan	743	Ammoniak	379
$CS_2$	1478	$SO_3$	737	Kohlenoxyd	335
Äther	1444	$SO_2$	661	Stickstoff	296
Brom	1132	Äthylen	657	Stickoxyd	294
Methyl-		$H_2S$	623	Luft	292
Äther	1,000891	Acetylen	565	Sauerstoff	271
Alkohol	885	Methylalkohol	549	Wasserdampf	249
Chloräthyl	870	$CO_2$	450	Wasserstoff	139

Für lediglich orientierende Untersuchungen sind die Brechungsexponenten dieser Tabelle verwendbar. Auch kann man in diesem Falle vom Fehler der ungleichen Dispersion absehen. Für genauere Untersuchungen siehe die Ausführungen auf Seite 907.

### Beispiele.

Einige Beispiele sollen die Berechnungen erläutern. Nach Seite 907 sollen die Brechungsdifferenzen von Kohlendioxyd, Sauerstoff und Wasserstoff gegen Luft bestimmt werden und aus den daraus möglichen Mischungen (also Kohlendioxyd-Luft; Kohlendioxyd-Sauerstoff; Kohlendioxyd-Wasserstoff; Luft-Wasserstoff; Luft-Sauerstoff und Sauerstoff-Wasserstoff) einige zur Untersuchung herausgegriffen werden. Gleichung (XIX) lautet:

$$n_A^0 - n_B^0 = \frac{b \cdot IW \cdot c \cdot \lambda_E \cdot T \cdot 760 \cdot 100}{a \cdot L^w \cdot 273 \cdot p \cdot 100}$$

Nach Seite 906 ist  $b = 5$ ,  $a = 101$ . Es wurde mit Natriumlicht geeicht, also ist  $\lambda_E = 589 \cdot 10^{-6}$  mm. Der Lichtweg der von mir benutzten 100-mm-Kammer war  $L^w = 200$  mm. Die Zahlen 5; 101;  $589 \cdot 10^{-6}$ ; 760; 200 und 273 seien wieder (s. S. 907) zur Konstanten  $K_1$  vereinigt, dann ergibt sich  $K_1 = 0,4059 \cdot 10^{-6}$  und es wird:

$$(XXXII) \quad n_A^0 - n_B^0 = \frac{0,4059 \cdot 10^{-6} \cdot IW \cdot c \cdot T}{p}$$

Wenn in		ergab sich	c aus	T° abs.	Barometer	$n_A^0 - n_B^0$
H <sup>+</sup>	H <sup>-</sup>	IW	Tab. S. 906		reduz.	
a) CO <sub>2</sub>	Luft	1058	0,958	292,1	754,7	$\frac{0,4059 \cdot 10^{-6} \cdot 1058 \cdot 0,958 \cdot 291,1}{754,7} = 159,2 \cdot 10^{-6} = n_{CO_2}^0 - n_L^0$
b) Luft	O <sub>2</sub>	120	0,999	288,7	748,4	$\frac{0,4059 \cdot 10^{-6} \cdot 120 \cdot 0,999 \cdot 288,7}{748,4} = 18,8 \cdot 10^{-6} = n_L^0 - n_{O_2}^0$
c) Luft	H <sub>2</sub>	1015	0,959	290,5	754,0	$\frac{0,4059 \cdot 10^{-6} \cdot 1015 \cdot 0,959 \cdot 290,5}{754,0} = 152,2 \cdot 10^{-6} = n_L^0 - n_{H_2}^0$

Es war gefunden

$$a) \quad n_{CO_2}^0 - n_L^0 = 159,2 \cdot 10^{-6}$$

$$b) \quad n_L^0 - n_{O_2}^0 = 18,8 \cdot 10^{-6}$$

$$c) \quad n_L^0 - n_{H_2}^0 = 152,2 \cdot 10^{-6}$$

daraus aus

$$a) + b) \quad n_{CO_2}^0 - n_{O_2}^0 = 178,0 \cdot 10^{-6}$$

$$a) + c) \quad n_{CO_2}^0 - n_{H_2}^0 = 311,4 \cdot 10^{-6}$$

$$c) - b) \quad n_{O_2}^0 - n_{H_2}^0 = 133,4 \cdot 10^{-6}$$

1. Beispiel. Ein Gemisch von Kohlendioxyd und Luft in H<sup>+</sup> gab gegen Luft in H<sup>-</sup> bei der Temperatur von 17,4° und 751,3 mm reduz. Barometerstand einen I-Wert von 361 TT. Es gilt Gleichung XXII, da hier B = Luft,

$$y = \% \text{Luft} = 100 \left( \frac{159,2 \cdot 10^{-6}}{159,2 \cdot 10^{-6}} - \frac{5 \cdot 361 \cdot 0,988 \cdot 589 \cdot 10^{-6} \cdot 290,4 \cdot 760}{101 \cdot 200 \cdot 159,2 \cdot 10^{-6} \cdot 273 \cdot 751,3} \right)$$

Führt man auch hier wieder den Wert für  $K_1 = 0,4059 \cdot 10^{-6}$  ein, so wird

$$y = 100 \left( 1 - \frac{0,4059 \cdot 0,988 \cdot 290,4}{159,2 \cdot 751,3} \right) = 64,8 \% \text{Luft}$$

$$35,2 \% \text{CO}_2 = 100 - y$$

2. Beispiel. Ein Gemisch von Kohlendioxyd und Sauerstoff in H<sup>+</sup> gab gegen Luft in H<sup>-</sup> bei 19,0° und 753,6 mm einen IW = 1001 TT.

$$y = \% \text{O}_2 = 100 \left( \frac{159,2 \cdot 10^{-6}}{178,0 \cdot 10^{-6}} - \frac{0,4059 \cdot 10^{-6} \cdot 1001 \cdot 0,960 \cdot 292,0}{178,0 \cdot 10^{-6} \cdot 753,6} \right)$$

$$\text{daraus } y = 4,7 \% \text{O}_2$$

$$100 - y = 95,3 \% \text{CO}_2$$

3. Beispiel. Ein Gemisch von Kohlendioxyd und Sauerstoff in H<sup>-</sup> gegen Luft in H<sup>+</sup> bei 19,0° und 753,6 mm Druck gab einen IW von 98 TT.

$$y = \% \text{O}_2 = 100 \left( \frac{0,4059 \cdot 10^{-6} \cdot 98 \cdot 1,000 \cdot 292,0}{178,0 \cdot 10^{-6} \cdot 753,6} + \frac{159,2 \cdot 10^{-6}}{178,0 \cdot 10^{-6}} \right) \text{ s. Gleichung (XXII)}$$

$$\text{daraus } y = 98,3 \% \text{O}_2$$

$$100 - y = 1,7 \% \text{CO}_2$$

4. Beispiel. Ein Gemisch von Kohlendioxyd und Wasserstoff in H<sup>+</sup> gegen Luft in H<sup>-</sup> bei 19,3° und 751,6 mm Druck gab IW = 0

$$y = \% \text{H}_2 = 100 \left( \frac{159,2 \cdot 10^{-6}}{311,4 \cdot 10^{-6}} - 0 \right)$$

$$\text{daraus } y = 51,2 \% \text{H}_2$$

$$100 - y = 48,8 \% \text{CO}_2$$

5. Beispiel. Ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis 2 : 1 (Elektrolytgas) in H<sup>-</sup> gegen Luft in H<sup>+</sup> bei 17,8° und 754,6 mm Druck gab IW = 709 TT.

$$y = \% \text{H}_2 = 100 \left( \frac{0,4059 \cdot 10^{-6} \cdot 709 \cdot 0,973 \cdot 290,8}{133,4 \cdot 10^{-6} \cdot 754,6} - \frac{18,8 \cdot 10^{-6}}{133,4 \cdot 10^{-6}} \right)$$

$$\text{daraus } y = 66,8 \% \text{H}_2$$

$$100 - y = 33,2 \% \text{O}_2$$

siehe Gleichung (XXXI)

In allen diesen Gleichungen kann natürlich statt  $IW \cdot c$  auch  $IW - c'$  eingesetzt werden. (Tabelle S. 906.)

Sollten einmal ausnahmsweise bei Verwendung von Luft als Vergleichsgas die I-Werte unbequem groß werden, so kann man sich sehr leicht dadurch helfen, daß man irgendein anderes zur Verfügung stehendes Ver-

gleichsgas V wählt (z. B. Kohlendioxyd oder Wasserstoff), deren Brechungsexponenten ziemlich stark verschieden von Luft sind. Sollte dieses Vergleichsgas nicht chemisch rein sein, so läßt sich sein relativer Brechungsexponent nach S. 907/8 in wenigen Minuten bestimmen. Setzt man dann in den Gleichungen (XXII) und (XXIV) statt  $n_L^0$  den Brechungsexponenten des Vergleichsgases  $= n_V^0$  ein, so gibt y wieder den Wert für die Prozente B im Gemisch von A und B.

Nach dieser Methode läßt sich der Meßbereich erweitern ohne Minderung der Meßgenauigkeit, die durch Wahl einer kürzeren Kammer verursacht worden wäre.

Es sei an dieser Stelle vorgeschlagen, die Vergleichsgase Kohlendioxyd und Wasserstoff, die, wie angeführt, nicht chemisch rein zu sein brauchen, unter Angabe ihres relativen Brechungsexponenten in kleinen Stahlflaschen mit Reduzierventil komprimiert in den Handel zu bringen. Die Anwendung dieser Vergleichsgase würde erfolgen in den Fällen, in denen es auf eine große Meßgenauigkeit zweier Bestandteile eines Gemisches ankommt, deren Brechungsexponenten beide wesentlich von Luft abweichen, untereinander aber so wenig differieren, daß sich die Wahl einer kürzeren Kammer verbietet.

### Fehlergrenze und Wahl der Kammer.

Ist die eine Kammer des Interferometers mit dem Gase A (Brechungsexponent  $n_A$ ), die andere mit dem Gase B (Brechungsexponent  $n_B$ ), gefüllt, so sei bei einer Kammer vom Lichtwege  $L^w$  der Interferometerwert  $= IW$ , bzw. der korrigierte Interferometerwert  $= IW \cdot c$ . Da man bei einiger Übung auf einen Trommelteil genau

einstellen kann, so beträgt die Fehlergrenze unter den gewählten Bedingungen  $100 \cdot \frac{1}{IW \cdot c} \%$ . Da nun die korrigierten Interferometerwerte proportional sind der Differenz der Brechungsexponenten und der Länge des Lichtweges, so ist die Fehlergrenze umgekehrt proportional diesen beiden Größen. Ist nun für die Differenz der Brechungsexponenten  $n_A - n_B$  beim Lichtwege  $L^W$  die Fehlergrenze  $= 100 \cdot \frac{1}{IW \cdot c} \%$ , so ist für die Brechungsdifferenz  $n_C - n_D$  zweier Gase C und D beim Lichtwege  $L^W$  die

$$\text{Fehlergrenze} = 100 \cdot \frac{1 \cdot (n_A - n_B) \cdot L^W}{IW \cdot c \cdot (n_C - n_D) \cdot L^W}$$

Ist  $IW \cdot c$  für die Gase A und B und für  $L^W$  bestimmt,

so läßt sich  $\frac{(n_A - n_B) \cdot L^W}{IW \cdot c} = k$  setzen und es wird

$$\text{Fehlergrenze} = \frac{k}{(n_C - n_D) L^W}$$

Für das kleine von mir benutzte Instrument besaß  $k$  den Wert von rund  $3000 \cdot 10^{-6}$ .

Die Genauigkeit hängt nur ab von der Länge des Lichtweges (Seite 905) und der Differenz der Brechungsexponenten der Bestandteile des Gemisches, nicht aber vom Vergleichsgas. Man sollte also auch alle Absorptionsanalysen, die interferometrisch ausgeführt werden, soweit wie zugänglich, gegen Luft, sonst gegen ein bekanntes Vergleichsgas messen (welches nicht Komponente des Gemisches zu sein braucht), da man in diesem Falle beide Kammern viel bequemer mit der Atmosphäre kommunizieren lassen kann, und dadurch die unbedingte Forderung der Druckgleichheit, die man außerdem kennen muß, wesentlich einfacher erreicht als im strömenden Gemisch mit dazwischengeschalteten Waschflaschen. Ganz zu verwerfen ist es, aus einem Gemisch mehrerer wechselnder Komponenten eine durch Absorption herauszunehmen, und gegen das ursprüngliche Gemisch zu messen, da dessen Brechungsexponent mit allen seinen Komponenten wechselt.

#### Zusammenfassung.

- Es wurden Gleichungen aufgestellt, mit deren Hilfe sich der Gehalt eines Gases in einem anderen oder in einem anderen Gemisch aus den Trommelteilen des Interferometers, den Brechungsexponenten der beteiligten Gase oder des beteiligten Gemisches, der abs. Temperatur, dem Druck gemessen in Millimeter Quecksilber und einer Apparatekonstanten errechnen läßt:
  - wenn das Vergleichsgas die eine Komponente des Gemisches;
  - wenn das Vergleichsgas Luft oder ein beliebiges drittes Vergleichsgas oder Gemisch.
- Es wurde angeführt, wie sich interferometrisch die für die Interferometerbeleuchtung gültigen und in den Gleichungen immer wieder vorkommenden Brechungsdifferenzen finden lassen.
- Es wird vorgeschlagen, den Begriff des relativen Brechungsexponenten einzuführen, der für  $\lambda_M$  der Interferometerbeleuchtung auf  $n_{\text{Luft}}^0 = 1,0002930$  als Einheit beruht. Gemische oder unreine Gase lassen sich genau so behandeln wie reine Gase. Jedes technische Gemisch, dessen relativen Brechungsexponenten man nach (S. 907/8) wenigen Minuten bestimmen kann, läßt sich also auch als Vergleichsgas verwenden.
- Man eicht und mißt im allgemeinen gegen die optisch praktisch konstante und immer zur Verfügung stehende trockene, kohlensäurefreie, atmosphärische Luft, und macht sich dadurch von dem Reinheitsgrad des jedesmal erst herzustellenen Vergleichsgases frei.
- Man eicht mit demselben Licht, das auch bei der späteren Messung verwendet wird und schaltet dadurch die Fehler der Dispersion aus.
- Hat man einmal die Brechungsdifferenzen verschiedener Gase gegen Luft bestimmt, so kennt man ohne weitere Eichung die für das Interferometer in Betracht kommenden Brechungsdifferenzen der Gase untereinander und kann sich daraus durch Einsetzen in die gegebenen Gleichungen die Zusammensetzung der Gemische errechnen.
- Während man die Brechungsexponenten in der Literatur, die nach verschiedenen Methoden gefunden worden sind, im besten Falle mit einer Übereinstimmung von  $\pm 1 \cdot 10^{-6}$  Einheiten entnehmen kann, läßt sich die Differenz  $n_A^0 - n_B^0$ ,  $n_A^0 - n_B^0$  usw. oder der relative Brechungsexponent mit einer Genauigkeit von  $\pm 1 \cdot 10^{-7}$  Einheiten interferometrisch bestimmen.
- Es ist nicht nötig, eine größere Anzahl bekannter Mischungsverhältnisse zweier Gase herzustellen und mit den abgelesenen TT zu einer speziellen Eichkurve zu vereinigen, die im übrigen nur bei gleicher Temperatur und bei gleichem Druck reproduzierbare Werte ergibt. Nach den gegebenen Gleichungen ist es vielmehr möglich. Nach den gegebenen Gleichungen ist es vielmehr möglich, durch einen kurzen Versuch unabhängig von Temperatur- und Barometerstand die erforderliche Brechungsdifferenz zu bestimmen. Mit Hilfe dieser Brechungsdifferenz läßt sich die Analyse des Gemisches bei allen Temperaturen und Drucken ausführen, da letztere beide in die Gleichungen eingehen.
- Untersucht man Gemische, bei denen die Brechungsexponenten der Bestandteile sehr weit auseinander liegen, wie z. B. bei Äthan und Wasserstoff, im Gemisch z. B. je zur Hälfte, so kann man durch Wahl eines Vergleichsgases V z. B. Kohlendioxyd, dessen Brechungsexponent zwischen dem des Äthans und des Wasserstoffs liegt, in der zur Verfügung stehenden Kammer noch arbeiten, während Wasserstoff oder Äthan als Vergleichsgas so starke Differenzen der optischen Weglängen geben würden, daß die Trommelteilung nicht ausreichte.
- Die Genauigkeit der Eichung der Brechungsdifferenzen ist größer als die spezielle Eichung mit bekannten Gemischen, da sich ein 100%iges Gas leichter herstellen läßt, als ein mit Volumenfehlern behaftetes Gemisch, welches außerdem, zumal wenn es Wasserstoff enthält, zur Vermeidung von Diffusionsverlusten eingeschlifene Verbindungen verlangt.
- Werden die leicht bestimmbaren Korrektionswerte  $c$  und  $c'$ , wie zu hoffen steht, dem Interferometer in Zukunft schon von der Firma Zeiß in Jena beigegeben, und hat man sich einmal die relativen Brechungsexponenten der in Betracht kommenden Gase und Dämpfe bestimmt, so kann das Instrument, mit Hilfe der abgeleiteten Gleichungen, zur Analyse für alle Mischungen ohne besondere Eichung verwendet werden und wird,

so steht zu hoffen, dem Chemiker ein ebenso geläufiges Instrument werden, wie es jetzt zum Beispiel die analytische Wage ist.

#### Abkürzungen.

- A, B, C, D, verschiedene Gase, bei denen  $n_A > n_B > n_C > n_D$   
 a = Anzahl Trommelteile, im Gebiet des linearen Anstiegs, die zu b Interferenzlinien gehören (S. 906)  
 b = siehe a  
 c-IW = korrigierte Interferometer-Werte (IW'), die die Abweichung der TT vom linearen Anstieg ausgleichen  
 IW-c' = Differenz der optischen Weglängen (S. 905)  
 G = Gemische  
 H<sup>+</sup> = die Kammerhälfte, die, mit CO<sub>2</sub> gefüllt, eine positive Einstellung der Trommelteilung ergibt, wenn Luft in der anderen (H<sup>-</sup>)  
 H<sup>-</sup> = siehe H<sup>+</sup>  
 IW = Interferometer-Wert = TT - TT<sub>0</sub> (S. 906)  
 K = Konstanten (S. 907; 908)  
 K' = Index für Kammer des Interferometers  
 k = Konstante für die Berechnung der Fehlergrenze (S. 910)  
 L = Luft als Index für n  
 L<sup>w</sup> = Lichtweg der Kammer (S. 905)  
 L<sub>K</sub> = innere lichte Länge der Kammer  
 λ = Wellenlänge in mm (Index E für einfarbiges Licht, Index M' für die mittlere Wellenlänge des weißen Glühlämpchenlichtes)  
 m = Anzahl auswandernder Interferenzstreifen  
 n = Brechungsexponenten  
 p = Druck in mm Hg reduziert. (In beiden Kammern immer gleich)  
 T = absolute Temperatur  
 TT = Trommelteile am Interferometer  
 x = % B im Gemisch von A und B, wenn A Vergleichsgas in H<sup>+</sup>  
 x' = % A im Gemisch von A und B, wenn B Vergleichsgas in H<sup>-</sup>  $n_A > n_B$   
 y = % der schwächer brechenden Komponente eines Gemisches, wenn Luft oder V Vergleichsgas  
 V = Vergleichsgas

#### Literatur.

- Haber, Z. ang. Ch. 19, 1418 [1906].  
 Z. Elektroch. 13, 460 [1907].  
 Ch. Ztg. 30, 596 [1906]; 31, 540 [1907]; 34, 474 [1910].  
 Haber und Löwe, Z. ang. Ch. 23, 1393 [1910].  
 Löwe, Z. Instrumentenkunde 30, 521.  
 Berl und Andress, Z. ang. Ch. 34, 369 [1921].  
 Berl und Schmidt, Z. ang. Ch. 36, 247 [1923].  
 Stuckert, Z. Elektroch. 16, 37 [1910].  
 Klemperer, Ch. Ztg. 35, 557 [1911].  
 Mohr, Z. ang. Ch. 25, 1313 [1912].  
 Wolf, Ch. Ztg. 38, 349 [1914].  
 Koll.-Ztschr. 32, 17.  
 Küppers, Glückauf 49, 47.  
 Edwards, physikal. Ber. 2, 527.  
 Moser, Die Reindarstellung von Gasen, Verlag F. Enke, Stuttgart 1920.  
 Hilliger, Ztschr. f. Dampfkessel u. Masch.-Betrieb 34, 165, 200 [1911].  
 Hoffmann, Dissertation, Dresden 1924.  
 Löwe, Technische Fortschrittsberichte. Dr. B. Rassow, Leipzig. Band VI. Steinkopf, Verlag, Leipzig 1925. [A. 80.]

## Über die Bewertung von Kohlen.

Von Dipl.-Ing. ALFRED SCHMIDT.

(Eingeg. 19./7. 1925.)

Dr.-Ing. K. Stockfisch glaubt, durch seine Erwiderung auf S. 611 der vorliegenden Zeitschrift meine Ausführungen widerlegen zu können. Das, was er empfiehlt, ist Theorie, in der Praxis liegen die Verhältnisse häufig ganz wesentlich anders. Ich will das durch ein Beispiel darlegen.

In einem Betriebe, den ich vor vielen Jahren leitete, verfeuerten wir niederschlesische Steinkohle von etwa

6000 Wärmeeinheiten. Eine Kohlenhandelsfirma bot uns gewaschene oberschlesische Nußkohle von etwa 7500 bis 7800 Wärmeeinheiten an. Dem Wärmewert nach stellte sich die oberschlesische Kohle frei Kesselhaus nicht unerheblich billiger, als die niederschlesische Kohle. Bei einem Verdampfungsversuch zeigte es sich aber, daß die minderwertige niederschlesische Kohle unter den gegebenen Feuerungsverhältnissen der hochwertigen oberschlesischen überlegen war. Die oberschlesische Kohle bildete schon nach kurzer Betriebszeit eine so stark fließende Schlacke, daß der ganze Rost vollständig verkrustete. Es war unmöglich, den Dampfdruck dauernd aufrecht zu erhalten, obgleich der Schlacken Kuchen immer wieder aufgebrochen wurde. Der Dampfpreis stellte sich mit dieser guten Kohle unverhältnismäßig viel höher, als mit der minderwertigen, die eine sandige, unzusammenhängende und gut ausgebrannte Asche ergab, während die Schlacken der oberschlesischen Kohle einen erheblichen Anteil an Unverbranntem enthielten. Der Heizungsingenieur der Kohlenfirma, der dem Verdampfungsversuche beiwohnte, war nicht in der Lage, eine bessere Feuerführung vorzuschlagen und mußte selbst zugeben, daß die oberschlesische Kohle unter den vorliegenden Feuerungsbedingungen unbrauchbar war. Aus diesen Tatsachen geht hervor, daß der Wärmepreis verschiedener Kohlen keineswegs allein eine Grundlage für die Beurteilung bildet, welche Kohle den billigsten Dampfpreis ergibt. Damit fallen die Behauptungen von Stockfisch in sich zusammen. Die praktische Erfahrung darf eben in der Industrie nie vernachlässigt werden. [A. 116.]

## Über das Y in der chemischen Nomenklatur.

Von Dr. THEODOR STECHE.

Chem. Assistent am Institut für Pflanzenbau der Universität Göttingen.

(Eingeg. 18./5. 1925.)

In der vorliegenden Zeitschrift ist die Frage nach der richtigsten Schreibweise des Wortes Glykose oder Glucose von verschiedenen Seiten (Deussen, Oppenheimer, Helfferich, Freudenberg, Dammann und Bruhns)<sup>1)</sup> behandelt worden. Einige Ausführungen in dem Dammannschen Aufsatz veranlassen mich zu sprachlichen Bemerkungen, weil ich mich seit längerer Zeit besonders mit den Übergangsgebieten zwischen Naturwissenschaften und Sprachwissenschaft befäßt habe<sup>2)</sup>.

Die Schreibung Glucose stammt aus Frankreich, sie ist von Dumas geschaffen worden. E. Fischer, der diese Schreibweise in Deutschland einfuhrte, nahm an, Dumas habe den Buchstaben u absichtlich gewählt, um in der Silbe gluc— ein charakteristisches Kennzeichen zu schaffen; Dammann glaubt dies einem Fehler „bei dem durchweg nicht hochentwickelten Sprachsinn der Franzosen“ zuschreiben zu müssen. Vom sprachwissenschaftlichen Standpunkt müssen beide Annahmen als nicht zutreffend bezeichnet werden. Das griechische y ist durch Lautverschiebung aus einem indogermanischen u hervorgegangen; das wird durch seine Stellung im Alphabet, die genau dieselbe ist wie die des lateinischen u, bewiesen und ist außerdem noch auf andere Weisen zweifelsfrei festgestellt worden. Bedeutsam ist, daß im russischen Alphabet, das aus dem griechischen entwickelt ist, der Buchstabe y den Laut u bezeichnet. Die Aussprache des griechischen y entsprach in der klassischen Zeit unserm deutschen ü und ging in der nachchristlichen Zeit in den Laut i über. Eine ganz gleiche Lautverschiebung von u zu ü hat nun die französische Sprache durchgemacht; es ist ja allgemein bekannt, daß ein geschriebenes französisches u wie deutsches ü gesprochen wird und

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 37, 508, 831 [1924]; 38, 232, 351 [1925].

<sup>2)</sup> Steche, Neue Wege zum reinen Deutsch, Breslau 1925, Ferd. Hirt.