

tritt die bereits erwähnte Constante ein. Oder man bringt vermittelt der Schwimmermarke auf Zimmerdruck. Die erhaltenen Resultate mittheilend, füge ich zum Schluss noch hinzu, dass ich augenblicklich beschäftigt bin auch die Verschiebung von  $m'$  zu beseitigen.

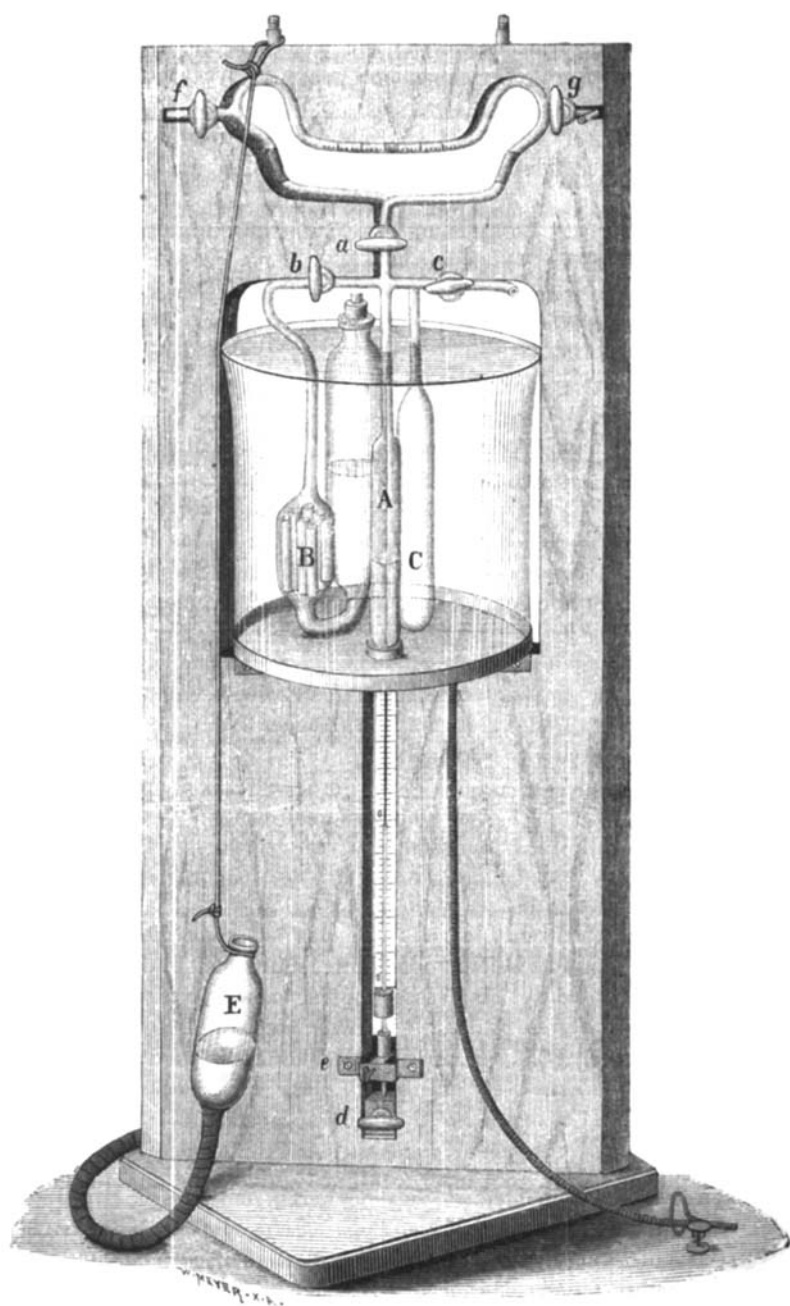
Substanz	Gewicht g	Volum ccm	Temp. ° Cels.	B — C o. B. m	Dichte	
					gefdn.	berechn.
Diamido-di- <i>p</i> -tolylphenylmethan . . . . . (1)	0.01015	9.08	21	74.23	9.53	10.46
(2)	0.0085	7.37	23	68.56	10.71	
(3)	0.0091	7.22	19.7	78.55	10.10	
Anthracen . . . . . (4)	0.0060	8.36	21	75.83	5.99	6.15
(5)	0.0052	7.23	20.5	76.73	5.92	
(6)	0.00725	9.48	21.8	75.03	6.47	
(7)	0.0061	8.85	18.4	72.85	6.19	
$\alpha$ -Naphtol . . . . . (8)	0.00775	13.35	23	72.64	5.089	5.08
Carbazol . . . . . (9)	0.0057	11.00	21	59.83	5.46	5.77

Zürich, im Juli 1887. Laboratorium der Universität.

#### 457. Otto Pettersson und A. Palmqvist: Ein tragbarer Apparat zur Bestimmung des Kohlensäuregehalts der Luft.

(Eingegangen am 15. Juli.)

In einem Aufsatz »Luftanalyse nach einem neuen Princip«, publicirt in Zeitschrift f. Analyt. Chemie, XXV, Heft IV, pag. 467—478, hat der Eine von uns einen Apparat beschrieben, wodurch man den Wasser- und Kohlensäuregehalt der Luft volumetrisch ohne Correctionen für Temperatur- und Druckveränderungen direct bestimmt. Da wir wünschten, dieses Princip für hygienische Kohlensäurebestimmungen zu verwerthen, welche jetzt fast ausschliesslich nach der exacten aber ziemlich umständlichen und zeitraubenden Methode von Pettenkofer ausgeführt werden, bemühten wir uns im Verein mit Hrn. C. Söndén, dem von Pettersson beschriebenen Apparat eine einfachere und handlichere Gestalt zu geben und wenn möglich die Dauer jeder Bestimmung von einer halben Stunde oder mehr auf einige Minuten zu beschränken. Wir gelangten zu diesem Ziel, indem wir die Luftproben in mit



Feuchtigkeit gesättigtem, statt im absolut trocknen Zustande analysiren. Das vollständige Austrocknen der Luft lässt sich nur mittelst Phosphorsäureanhydrid ausführen und erfordert einige Zeit. Bei Anwendung trockner Absorptionsmittel muss die Absorption unter beträchtlich gesteigertem Druck vor sich gehen, ein Umstand, welcher an die Anfertigung des Apparats (die Construction der Glashähne, die Einfüllung der absorbirenden Substanzen n. s. w.) grosse Forderungen stellt. Bei Anwendung von feuchter Luft verzichten wir zwar auf die directe Bestimmung des Wassergehalts, erreichen aber den Vorteil einer directen Kohlensäurebestimmung durch flüssige Absorptionsmittel<sup>1)</sup>, welche im Verlauf von ein Paar Minuten sich vollzieht ohne die Röhrenleitungen einer nennenswerthen Drucksteigerung auszusetzen.

Die Figur zeigt das Aussehen des von uns benutzten Apparats, welcher sich leicht transportiren lässt. Ueber das Holzgestell wird dann ein parallelepipedischer Kasten von Holz gestülpt (in der Figur nicht abgebildet), woran ein Bügel von Metall festgeschraubt wird. Ist der Apparat an Ort und Stelle gebracht, so wird das Glasgefäss mit Wasser gefüllt, Luft wird von Aussen durch das Rohr *c* eingenommen und die Kohlensäure darin durch einige einfache Handgriffe, welche nur einige Minuten in Anspruch nehmen, mit einer Genauigkeit von etwa 0.01 pCt. bestimmt. Die Dimensionen sind in unserem Apparat so klein wie möglich genommen. So enthält z. B. die Messpipette *A*, worin die zu analysirende Luftprobe eingenommen wird, nur etwa 18 ccm. Mit grösseren Luftmengen wäre es leicht, eine grössere Genauigkeit zu erreichen.

In *A* und dem mit *A* verbundenen graduirten Scalenrohr wird die Luftprobe vor und nach der Kohlensäureabsorption (welche in dem Orsat'schen Kalirohr *B* ausgeführt wird) gemessen. Durch Heben oder Senken des Quecksilbergefässes *E*, welches mittelst eines mit Kupferdraht umwickelten Gummischlauches mit dem unteren Theil des graduirten Scalenrohrs von *A* verbunden ist, kann die Messpipette nach Belieben mit Quecksilber oder Luft gefüllt oder entleert werden. Man sorgt dafür, dass ein Wassertropfen immer an der Oberfläche des Quecksilbers haften bleibt, die darüber stehende Luft ist dann mit Feuchtigkeit gesättigt. Bei den Volumablesungen wird der Quecksilbermaniscus jedesmal so eingestellt, dass der Druck in *A* genau gleich wird dem Luftdruck im Compensationsgefäss *C*.

Ein Differentialmanometer, welches einen Tropfen gefärbter Flüssigkeit (Petroleum, worin Azobenzol gelöst ist) enthält, und durch capillare

<sup>1)</sup> Hr. Söndén construirte zuerst nach diesem Princip einen Apparat zu Kohlensäurebestimmungen in der atmosphärischen Luft sowie auch zu Gasanalysen überhaupt. Die Beschreibung desselben wird in der Zeitschrift für Analyt. Chemie gedruckt.

Glasröhren einerseits mit *A*, andererseits mit *C* communicirt, dient als Indicator bei dieser Operation. Man stellt einfach durch Bewegung des Reservoirs *E* und schliesslich (nach Schliessen des Hahns *d*) mit Hülfe der Schraube *e* das Quecksilberniveau in *A* so ein, dass der absperrende Flüssigkeitstropfen im Manometer auf den Null-Punkt zurückkommt. Es ist einleuchtend, dass man dadurch stets im Stande ist, die Luft in *A* auf denselben Druck, der im Compensator *C* herrscht, zurückzuführen. Da die Luft im Compensator so wie auch in der Messpipette vom Anfang des Experiments von der äusseren Luft abgeschlossen ist (durch Schliessen der Hähne *f*, *g* und *c*), sind etwaige Schwankungen in dem äusseren Luftdruck ohne Einfluss ebenso wie Temperaturveränderungen, welche sich dadurch eliminiren, dass sie im gleichen Sinn und in demselben Grad auf die Spannung der Luft in *A* und *C* einwirken, sofern die Wassermenge im äusseren Gefäss, welche die Haupttheile des Apparats umgibt, gehörig umgerührt wird. Deshalb braucht Temperatur und Barometerstand nicht einmal beobachtet zu werden, die an der Scala abgelesene Volumveränderung giebt direct den Kohlensäuregehalt in Hundertsteln von Volumprocenten an.

Da die Luft vor der Absorption mit Feuchtigkeit gesättigt wird, sieht man indessen ein, dass — streng genommen — eine kleine Correction anzubringen wäre, um die für feuchte Luft gefundenen Resultate auf den wirklichen Zustand der Luft zu beziehen. Diese übrigens leicht anzubringende Correction hat jedoch ihrer Kleinheit wegen keine Bedeutung. Ein Beispiel soll dies näher erläutern. Es erhellt, dass die Correction um so grösser wird, je trockner und wärmer die untersuchte Luft ist. Nehmen wir an, dass die Temperatur  $+23^{\circ}\text{C}$ . sei, und dass die Luft so trocken ist, dass sie nur 0.66 pCt. Wasserdampf bei 760 mm Barometerstand enthält. Die Differenz zwischen dem trocknen und feuchten Thermometer wäre dann  $10^{\circ}\text{C}$  und die Luft würde mit Feuchtigkeit gesättigt 2.68 pCt. Wasserdampf enthalten. Setzen wir weiter voraus, dass die Luft bei der Analyse (d. h. mit Feuchtigkeit gesättigt) einen Kohlensäuregehalt von 0.04 pCt. gegeben hat. Solche Luft enthält dann 2.02 pCt. Feuchtigkeit mehr als die Atmosphäre. Der thatsächliche Kohlensäuregehalt ergibt sich aus der Gleichung:

$$\begin{aligned} 100 : x &= 97.98 : 0.04 \\ x &= 0.0408 \end{aligned}$$

Der bei der Analyse gefundene Zahlenwerth war also nur um 0.0008 pCt. zu klein.

Bei jedem Versuch sind drei Operationen auszuführen.

1. Luft wird von Aussen geschöpft und gemessen, indem das Quecksilberniveau im Scalenrohr auf den Null-Strich eingestellt wird. Der obere engere Theil der Scala, wo jeder Strich  $\frac{1}{10000}$  des Volums

der Messpipette angiebt, wird bei Analysen von atmosphärischer oder gewöhnlicher Zimmerluft benutzt, wo der Kohlensäuregehalt nicht mehr als höchstens 0.4 pCt. beträgt. Bei Analysen von sehr verunreinigter Luft bedient man sich des unteren Theiles des Scalenrohrs, wo jedes Theilstück  $\frac{1}{1000}$  des ganzen Volums angiebt. Bei der Volumbestimmung müssen die Hähne *f*, *g*, *b*, *c*, *d* geschlossen sein.

2. Die Hähne *d* und *b* werden geöffnet, *a* wird geschlossen und die Luft von *A* in *B* übergeführt. Nach 1 oder 2 Minuten ist die Kohlensäure absorbiert und die Luft kann nach *A* zurückgeführt werden; *b* wird geschlossen und *a* geöffnet.

3. Das Quecksilberniveau in *A* wird so eingestellt, dass der Index seine normale Lage im Manometer wieder einnimmt. Die Volumverminderung wird an der Scala abgelesen.

Folgende Tabelle enthält einige vergleichende Bestimmungen, welche gleichzeitig mit denselben Luftproben angestellt wurden 1) mit dem oben beschriebenen Apparat, 2) mit einem grösseren von SONDÉN nach demselben Princip construirten und 3) nach PETTENKOFER'S Methode. Es verdient bemerkt zu werden, dass die Luft bei solchen vergleichenden Analysen, wenn sie wirklich auf 0.01 pCt. genaue Resultate ergeben sollen, nicht ohne Weiteres aus dem Zimmer geschöpft werden darf, weil die Zimmerluft nicht immer homogen genug ist. Die Luftproben müssen aus in besonderen Reservoiren abgesperrten Luftmengen genommen werden.

Versuchsserien		Kohlensäurebestimmung mit dem tragbaren Apparat pCt.	Kohlensäurebestimmung mit SONDÉN'S Apparat pCt.	Kohlensäurebestimmung nach PETTENKOFER pCt.
I.	a	0.03	0.041	—
	b	0.03	0.038	—
II.	a	0.46	0.463	—
	b	0.45	—	—
III.	a	0.195	0.211	0.22
	b	0.205	0.206	0.21
	c	0.21	0.210	—
IV.	a	0.23	0.227	0.23
	b	0.225	0.223	0.23
	c	0.22	—	—
V.	a	0.08	0.077	0.10
	b	0.07	—	0.09
VI.	a	0.17	0.170	—

Verunreinigungen im Messrohr sind leicht zu beseitigen. Man spült die Messpipette mit Wasser aus, welches durch *c* eingenommen und entfernt wird.

Beiläufig bemerken wir, dass man die Ausführung der Pettenkofer'schen Methode höchst wesentlich verkürzen kann durch den folgenden Kunstgriff. Man verschliesst die Flasche, worin Luft mit Barytwasser geschüttelt wurde, nicht mit einer Kappe sondern mit einem gut passenden durchbohrten Gummipropfen, durch welchen ein Glasrohr mit zwei oder drei an verschiedenen Stellen lose eingesetzten Stopfen von reiner Baumwolle bis auf den Boden der Flasche hineinragt.

Nach dem Schütteln kann man durch dieses Rohr, welches man mit dem hinteren Ansatzrohr einer modernen Bürette verbindet, die überschüssige Barytlösung in die Bürette aufsaugen und danach sogleich titrieren. Die Barytlösung passiert vielleicht noch trüb durch den ersten Baumwollensstopfen, wird aber von dem zweiten und dritten filtrirt und kommt vollkommen geklärt in die Bürette.

Schweflige Säure lässt sich in derselben Weise titrimetrisch bestimmen.

Stockholm. Hoyskoles Laboratorium, 1. Juli 1887.

#### 458. Gerhard Krüss und L. F. Nilson: Studien über die Componenten der Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. April von Hrn. Gerhard Krüss.)

##### I.

Im Anschluss an eine Untersuchung über das Aequivalent und Atomgewicht des Thoriums <sup>1)</sup> untersuchten wir auch die anderen neben der Thorerde in den Thoriten von Brevig und Arendal vorkommenden seltenen Erden. Die Nitrate derselben lieferten sehr schöne Absorptionsspectren, welche mehrere, den Didym-, Samarium-, Erbin-, Thulium-Verbindungen, sowie jenen der Soret'schen Erde X oder den Holmiumverbindungen eigene Linien aufwiesen.

Eine genauere Messung der Absorptionsspectren der Thoriterden führte nun zu der auffälligen Beobachtung, dass in diesem Falle nur ein Theil einiger den seltenen Erden eigenen Absorptionsstreifen sicht-

<sup>1)</sup> Gerhard Krüss und L. F. Nilson, diese Berichte XX, 1665.