

Das Reductionsrohr wurde mit der berechneten Menge trockener Luft gefüllt, indem man es zuerst mit Quecksilber füllte, worauf bei tiefstehendem Niveauröhr der Hahn *h* geöffnet wurde. Die so eingesaugte Luft durchzog mehrere Röhren mit Chlorcalcium, Bimstein in Schwefelsäure getränkt, und zuletzt ein Röhr mit Phosphorperoxyd. Die Luft zur Füllung des Rohres *M* wurde durch Wasser geleitet und ausserdem ein Tröpfchen Wasser in die Röhre hereingebracht.

Es wurden bei 18° folgende Ablesungen gemacht:

I		II		III	
R.	M.	R.	M.	R.	M.
107,12	105,84	101,86	100,54	104,21	102,91.

Nach obigen Formeln die Tension ausgerechnet, ergibt I u. II 15,4 mm, I u. III 14,5 mm, II u. III 16,5 mm, im Mittel 15,47 mm gegenüber der wirklichen Tension von 15,33. Bei anderen Temperaturen waren die Differenzen noch grösser, sie stiegen bis zu 2 mm. In ähnlicher Weise stimmten die für Kali- und Natronlauge gemachten Beobachtungen mit den nach Wüllner berechneten Werthen überein. Ich ziehe es daher vor, hier nur die berechneten Werthe zu geben, da ich sie unter diesen Umständen für die genaueren halten muss.

Wüllner's Formel für Kalilauge lautet:

$$V = 0,00332 T - 0,0000432 T^2$$

wobei *T* die Tension des Wasserdampfes bei der betr. Temperatur, *V* die Erniedrigung bedeutet, hervorgebracht durch einen Theil des Hydrates  $K_2O \cdot 5H_2O$ , gelöst in 100 Th. Wasser.

Kalilauge von 1,359 spec. G. bei 15° zeigte beim Titriren einen Gehalt von 36,21% KOH oder 59,47 Proc.  $K_2O \cdot 5H_2O$ . In 100 Th. Wasser sind demnach 146,8 Th. Pentahydrat gelöst, wir müssen also die aus obiger Formel berechneten Werthe mit 146,8 multipliciren.

Für Natronlauge gibt Wüllner die Formel  $V = 0,004089 T$ , welche die Erniedrigung der Tension des Wasserdampfes *T* angibt, wenn in 100 Th. Wasser 1 Th. des Hydrates  $Na_2O \cdot 4H_2O$  gelöst ist. Natronlauge von 1,359 spec. G. bei 15° zeigte beim Titriren einen Gehalt von 32,56 Proc. NaOH oder 54,54 Proc. Tetrahydrat oder in 100 Th. Wasser sind 119,95 Th.  $Na_2O \cdot 4H_2O$  gelöst.

Nach diesen Formeln wurden nebenstehende Zahlen berechnet.

Man kann die Genauigkeit obiger Tensionsbestimmungsmethode nicht nur erhöhen durch Verengen des getheilten Rohres, sondern auch durch Vergrössern des Gesamt-

Temperatur	Tension von Na OH 1,359 spec. G. bei 15°	Tension von KOH 1,359 spec. G. bei 15°	Tension von Wasser
10	4,66	4,74	9,14
11	4,98	5,07	9,77
12	5,31	5,42	10,43
13	5,68	5,79	11,14
14	6,05	6,18	11,88
15	6,46	6,60	12,67
16	6,88	7,04	13,51
17	7,33	7,51	14,39
18	7,82	8,02	15,33
19	8,32	8,54	16,32
20	8,85	9,09	17,36

volumens; je grösser dasselbe ist, um so grösser werden die zur Ablesung kommenden Volumdifferenzen zwischen trockner und mit beliebigen Dämpfen gesättigter Luft. Damit bei engen Röhren dieselben nicht zu lang werden, um noch Ablesung von grösseren Volumdifferenzen zu gestatten, dürfte es sich empfehlen, an dem Theil der Röhre, welcher in den Wassermantel hereinragt, Erweiterungen anzubringen. Natürlich muss dann die Volumänderung, welche man durch Verschieben des Niveauröhres hervorbringt, so sein, dass die Ablesung an einer verengten Stelle stattfinden kann.

Die Einstellung der beiden Niveaus ist ziemlich leicht, da man nur eine Röhre zu verschieben braucht, die ganz genaue Einstellung von freier Hand bietet immerhin erhebliche Schwierigkeiten, es dürfte sich empfehlen, hierzu eine Mikrometerschraube anzuwenden.

Zum Schlusse sei es mir vergönnt, Herrn Prof. Dr. G. Lunge für das rege Interesse, welches er dieser Arbeit entgegenbrachte, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Zürich, Chem.-tech. Laboratorium des eidg. Polyt.

## Die manometrische Bestimmung von Gas- und Dampfdichten.

Von

Dr. Friedrich C. G. Müller in Brandenburg.

1. Die nachfolgende Methode zur Bestimmung von Gas- und Dampfdichten wurde von mir in ihren Grundzügen zuerst in der Zeitschrift für physik. und chem. Unterricht 2, 274 und 3, 125 veröffentlicht. Bei der Ausarbeitung des Verfahrens und bei der Construction der zugehörigen Apparate hatte ich zunächst Unterrichtszwecke im Auge, und es gelang mir, nicht allein die Volumgewichte gasförmiger Körper, sondern auch

die Dampfdichten leicht siedender Flüssigkeiten, einschliesslich die des Wassers, in einer einfachen, weithin sichtbaren Weise unabhängig von Temperatur und Luftdruck bis auf die zweite Decimale genau zu bestimmen, und zwar so schnell, dass die Einzelbestimmung einer Versuchsreihe kaum 5 Minuten Zeit beanspruchte.

Nachdem die Brauchbarkeit der neuen Methode ausser Zweifel stand, suchte ich weiterhin die Apparate auch für hochsiedende Stoffe und zum bequemen Gebrauch im Laboratorium einzurichten. So entstand nach und nach der heute zu beschreibende Dampfdichtebestimmungsapparat, welcher sich in vielfachem Gebrauch gut bewährt hat.

Zur kurzen Charakteristik der manometrischen Methode möge zuvörderst bemerkt werden, dass das zu prüfende Gas in eine wenigstens 1 m lange, unten geschlossene, oben offene, nahezu senkrecht aufgestellte Röhre eingeschlossen wird. Ist es schwerer als die Luft, so veranlasst es am Boden der Röhre einen Druck nach unten, ist es leichter, einen nach oben gerichteten Druck. Sei das Gas doppelt so schwer wie die Luft, so entspricht sein Druck dem einer Luftsäule gleich dem senkrechten Abstand der oberen Öffnung vom Boden der „Druckröhre“. Wenn das Gas aber das V. G. 1,5 hat, so wird der Druck halb so gross, beim V. G. 1,1 wird er zehnmal kleiner sein. Kurzum, es verhalten sich die Bodendrucke wie die zu Eins hinzukommenden Zahlenwerthe der auf Luft bezogenen Dichtigkeiten. Für leichtere Gase liegen die Verhältnisse ebenso einfach. Sei das V. G. 0,0, so entstände am Boden ein Minusdruck gleich dem Druck eines Gases von V. G. 2,0; sei es 0,5 bez. 0,1, so müssten die Minusdrucke gleich den Drucken von Gasen mit 1,5 oder 1,1 V. G. sein. Somit ergibt sich, dass durch Messung jener Drucke ohne weiteres das Volumgewicht der in der Druckröhre eingeschlossenen Gase erhalten wird. Zur Ausführung dieser Messung ist als zweiter Haupttheil des Apparates ein Manometer von ausreichender Empfindlichkeit herzurichten.

Was nun erstens die Druckröhre anbelangt, so genügt an und für sich jede Röhre von etwa 15 mm Weite, welche unten mit einem Einlass für das zu untersuchende Gas und mit einem Ansatz zur Verbindung mit dem Manometer versehen ist. Sollen nun aber Dampfdichten ermittelt werden, so muss ein Heizapparat für die Druckröhre hinzukommen, und dieser, obgleich Nebenbestandtheil, bietet constructiv die Hauptschwierigkeit.

Für die bis 100° siedenden Stoffe ge-

nügt es, das Druckrohr mit einem Mantel zum Durchleiten von Wasserdampf zu umgeben, und ist ein solcher seiner Zeit (Z. Unterr. 3, 126) von mir beschrieben.

Um das Druckrohr noch höher zu erhitzen, könnte man an die Dämpfe hochsiedender Stoffe denken. Indessen versagt dieses Verfahren, von seiner Unbequemlichkeit ganz abgesehen, den Dienst, sobald man über 200° hinaus will. Demnach war der einzig praktische Gedanke der, die Erhitzung unmittelbar durch eine Reihe von

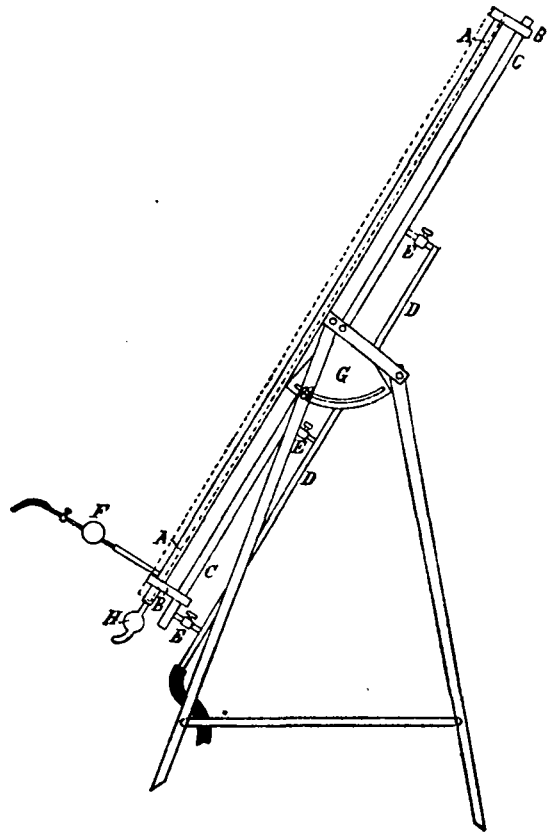


Fig. 222.

Flammen zu bewerkstelligen, dann aber konnte das Druckrohr nicht aus schlecht leitendem Glas bestehen. Der Wohlfeilheit wegen wurde ein eisernes Gasleitungsrohr von 1,5 m Länge und 15 mm lichter Weite gewählt, welches man zum Schutz gegen chemische Einwirkungen inwendig mit einer Schicht Emaille überziehen liess. In Fig. 222 ist A dieses Rohr. Dasselbe ist durch die Verbindungsplatten B mit der eisernen Röhre C zusammengehalten. Während C mit der Platte B fest verschraubt ist, kann A leicht gedreht und herausgenommen werden. C enthält auf der A zugewendeten Seite in Abständen von je 30 mm Gasausströmungslöcher von 1 mm Durchmesser. Da wegen des Auftriebs des leichten Leuchtgases die

oberen Flammen weit stärker brennen würden, ist *C* in drei gleiche Abtheilungen zerlegt, deren jede durch die Verbindungsrohre *E* aus dem gemeinsamen Zuleitungsrohr *D* mit Leuchtgas versorgt wird. Jedes der Verbindungsrohre *E* enthält einen Hahn, mit Hilfe dessen es leicht gelingt, die Flammen aller drei Abtheilungen auf gleiche Stärke zu bringen. Das ganze Röhrensystem ist auf einem zusammenlegbaren Eisendreifuss um eine mitten an *C* befestigte Axe drehbar. Mittels einer Klemmschraube und des an der Drehaxe befestigten Quadranten *G* lässt es sich unter jedem beliebigen Neigungswinkel feststellen. Der gewöhnliche Neigungswinkel beträgt etwa  $70^\circ$ .

Über das Rohr *A* wird zum Zusammenhalten der Wärme eine in Fig. 222 punktirt angedeutete Rinne von Eisenblech gelegt. Die Heizkraft des Apparates ist so gross, dass *A* bei Tagesdruck auf 700 bis  $800^\circ$  gebracht werden kann. Deshalb habe ich für gewöhnliche Versuche die Hälfte der Brennlöcher durch Drahtstifte verstopft. Aber auch so erzielt man bei vollem Gaszufluss leicht  $500^\circ$ .

Der ganze Apparat ist bei hinreichender Festigkeit doch so leicht, dass er bequem von einer Person getragen werden kann.

Zur Verbindung mit dem Manometer ist das Druckrohr *A* unten mit einem ebenfalls emaillirten 150 mm langen, 10 mm weiten, rechtwinkligen Rohransatz versehen, in welchem das Kugelrohr *F* mittels Kork befestigt ist. Letzteres enthält einen Hahn und steht mittels eines Schlauchs mit dem Manometer in Verbindung. In der Figur ist der Ansatz mit dem Kugelrohre der Deutlichkeit wegen nach oben gezeichnet, in Wirklichkeit wird er nach vorn gedreht.

Das Manometer besteht im Wesentlichen aus einer wagerechten, in der Mitte sehr wenig nach unten gebogenen, halb mit Äther gefüllten Glasröhre. Dieser Apparat hat nach mehrfachen Verbesserungen schliesslich die durch Fig. 223 u. 224 in Vorderansicht und Oberansicht dargestellte Gestalt erhalten.

Der messende Theil besteht aus zwei, durch ein Stück dickwandigen, vulkanisirten Kautschukschlauch zu einem Ganzen verbundenen dickwandigen Glasröhren *A* von 400 mm Länge und 4 mm Weite, welche womöglich mathematisch gerade sein sollen. Eine mittels Differentialschraube auf- und abstellbare Klemme *B* umfasst sie an der Verbindungsstelle, während die freien Enden so auf dem Holzgestell befestigt sind, dass die ganze Röhre im Abstände von einigen Millimetern vor die Leiste *L* zu liegen

kommt. Die Röhre wird nun mit durch Alkanna gefärbten Äther halb gefüllt und dann mittels der Fusschraube *F* der ganze Apparat so gestellt, dass der eine Meniscus des Ätherfadens auf dem nahe der Mitte befindlichen Nullpunkt der Scala einsteht.

Die freien Schenkel der Manometeröhre sind durch kurze Schläuche *C* mit den an der Hinterseite des Apparates in einer Horizontalebene angeordneten Röhren *D* verbunden, letztere ihrerseits mit zwei Ansätzen des Vierweghahns *E*. Der dritte

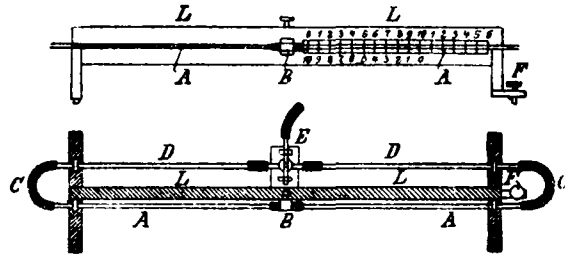


Fig. 223 und 224.

Hahnansatz führt zur Druckröhre, der vierte in die freie Luft. Durch Vierteldrehung von *E* lässt sich das Manometer also auf Druck oder auf Zug stellen. Durch Achteldrehung können beide Schenkel gesperrt werden. Nach dem Gebrauch wird die Röhre jedesmal vom Äther entleert.

Die Scala befindet sich auf einem schmalen, unmittelbar an das Manometerrohr geklebten Papierstreifen, die Ziffern aber sind auf die Leiste *L* getragen. Der Apparat ist so justirt, dass die Hauptstriche der Scala, welche der ersten Decimale der auf Luft bezogenen Volumgewichtszahlen entsprechen, etwa 20 mm auseinander fallen. Dabei muss die Mitte des Manometerrohres etwa 2,5 mm tiefer liegen, als die Enden. Die richtige Herstellung der Scalenthellung geschieht nun mittels Kohlendioxyd. Zu dem Zweck stellt man den ganzen Apparat, Druckrohr und Manometer, ordnungsmässig zusammen und leitet das Kohlendioxyd unten in die Druckröhre ein, bis der Ätherfaden des Manometers feststeht. Entsprechend dem Volumgewicht 1,53 des Gases muss der so erhaltene Punkt auf den Theilstrich 5,3 fallen. Darnach wäre die Theilung leicht herzustellen, falls die Röhren genau gerade wären. Die Erfahrung zeigte aber, dass dieser Bedingung nur ausnahmsweise hinreichend genügt wird, auch wenn die Rohre beim Hindurchsehen völlig gerade erscheinen. Deshalb verfiel ich bald darauf, die richtige Lage der Hauptstriche der Scala auf empirischem Wege mittels einer Kohlendioxydsäule von veränderlicher Höhe zu ermitteln. Dabei diente eine Hilfsvorrichtung,

bestehend aus einem 4 m langen, fingerdicken Kautschukschlauch. Derselbe ist mit dem oberen Schenkel eines T-förmigen Glasrohrs verbunden, dessen unterer Schenkel mit einem Kohlensäureentwickler und dessen horizontales Stück mit dem Manometer verbunden wird. Das freie, obere Ende des Schlauchs enthält ein kurzes, mindestens 10 mm weites Glasrohr, welches in einer geeigneten Klemmvorrichtung sitzt. Das T-Stück ist am unteren Ende einer mit Centimetertheilung versehenen, senkrecht aufgestellten Leiste befestigt, während die Klemmvorrichtung in jeder beliebigen Höhe befestigt werden kann. Man füllt den Schlauch mit Kohlensäure und lässt dann dieses Gas ganz langsam weiter einströmen, worauf man durch Heben und Senken der oberen Mündung nach Belieben Gassäulen von 0 bis 4 m Länge herstellen kann.

Behufs Herrichtung der Scala klebt man vorläufig einen Streifen Millimeterpapier auf das Rohr des Manometers und bestimmt daran mittels des Druckrohrs des Hauptapparates die Lage des Punktes 5,3. Darauf schliesst man das Manometer an den Hilfsapparat, bringt durch Heben der oberen Mündung den Ätherfaden wieder genau auf den zuvor gefundenen Punkt und bemerkt an der Leiste die Stellung der Klemmvorrichtung. Hiernach verkürzt man die CO<sub>2</sub>-säule um  $\frac{3}{53}$  und erhält so die Lage des Scalenstrichs 5. Das Weitere ist selbstverständlich.

Mit der nämlichen Hilfsvorrichtung kann nachträglich ein fertiges Manometer jederzeit auf seine Richtigkeit geprüft werden, eine Operation, die, nebenbei bemerkt, sehr lehrreich ist und von einem grossen Auditorium verfolgt werden kann.

Das beschriebene Manometer ist so empfindlich, dass sich der Ätherfaden in wenigen Secunden auf  $\frac{1}{10}$  der Zehnteltheilung genau einstellt, sodass man Einheiten der dritten Decimale abschätzen kann. Es erfordert deshalb eine sehr sichere Aufstellung. Falls der Fussboden oder der Experimentirtisch nicht fest genug, wird es beim Hin- und Hergehen des Experimentators seinen Stand ändern. Dann muss es auf der Fensterbank oder auf einer Wandconsole aufgestellt werden. Es darf mehrere Meter vom Druckrohr entfernt sein, falls die Verbindung beider nicht unter 6 mm weit ist. Bei jedesmaliger Ingangsetzung ist darauf zu achten, dass die Äthermenge im Rohr die nämliche ist wie beim Justiren des Apparats<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die obigen Apparate werden unter meiner Aufsicht hier angefertigt und stellt sich der Preis

2. An die vorstehende Beschreibung der zur manometrischen Bestimmung von Gas- und Dampfdichten dienenden Apparate schliessen wir nunmehr einige Bemerkungen über die Handhabung derselben. Indem wir zunächst die eigentlichen Gase in's Auge fassen, werden wir auf einen Kunstgriff aufmerksam, der uns aller Rechnungen und Correctionen überhebt. Er besteht darin, dass man vor jedem Versuch oder Versuchsreihe das Druckrohr erst mit Kohlendioxyd füllt. Falls Temperatur und Druck die nämlichen wären, wie bei der ersten Justirung des Apparats, würde das Manometer genau auf 5,3 zeigen müssen. Da das im Allgemeinen nicht der Fall, ändert man die Neigung des Druckrohrs, was gleichbedeutend ist mit einer Verlängerung oder Verkürzung der CO<sub>2</sub>-Säule, und bringt so den Meniscus des Ätherfadens genau auf 5,3. Leitet man nunmehr irgend ein anderes Gas ein, so gibt das Manometer unmittelbar das richtige auf 0° und 760 mm Druck bezogene Volumgewicht desselben an.

Sollen Dampfdichten bestimmt werden, so wird ebenfalls erst die CO<sub>2</sub>-Einstellung vorgenommen. Darauf werden die Heizflammen entzündet, das Druckrohr unten geschlossen und das Manometer auf Saugen gestellt.

Nach einer Viertelstunde hat der Ätherfaden seinen festen Stand erreicht und zeigt nunmehr das auf Zimmertemperatur bezogene Volumgewicht der erhitzten, im Druckrohr eingeschlossenen Luft. Darauf steckt man das Kölbchen *H* mit der zu untersuchenden Substanz unten in das Druckrohr *A* und bringt den Inhalt zum Sieden. Nach einer halben Minute ist das Druckrohr mit dem Dampf angefüllt und das Manometer zeigt dessen Dichte, ebenfalls bezogen auf Zimmertemperatur und den herrschenden Luftdruck. Diese Zahl dividirt durch die zuvor erhaltene Luftzahl ergibt sofort die richtige Dampfdichte.

Die Schnelligkeit, womit man nach dieser Methode zum Ziel gelangt, ist in Vergleich mit allen älteren Methoden wirklich überraschend.

Ich habe mehrfach 4 Bestimmungen in einer Viertelstunde ausgeführt. Die Resultate sind relativ und absolut genommen ebenso genau, wie bei den bislang gebräuchlichen Methoden. Alle Operationen sind ausserdem so einfach und übersichtlich, dass auch ein ungeübter Experimentator alsbald mit dem Apparat umgehen kann. Die erforderliche Substanzmenge beträgt 3

des Manometers auf 25 M., der des Apparats Fig. 222 auf 50 M.

bis 5 cc; der Inhalt der Druckröhre ist ja nur gleich 250 cc.

Es seien nun noch einige Einzelheiten hervorgehoben, auf welche man bei der Ausführung der Versuche zu achten hat. Eine Fehlerquelle liegt darin, dass beim zu raschen Einströmen von Gas oder Dampf in Folge der Reibung ein Druck entsteht. Deshalb soll, nachdem das Druckrohr erst damit gefüllt ist, der Dampf während der Ablesung nur ganz langsam eintreten. Um dies zu erreichen, erhält das Siedekölbchen *H* die in Fig. 222 ersichtliche Form. Man bläst an ein Glasrohr von 8 bis 10 mm Weite nahe am Ende eine Kugel von etwa 30 mm Durchmesser, schmilzt das Rohr 30 mm dahinter gleichmässig zu und biegt den verbleibenden Ansatz seitlich um. Der etwa 80 mm lange Hals dieses Kölbchens wird in das Druckrohr *A* gesteckt, welches mit einem gut schliessenden Ring von Asbestpappe an seiner unteren Mündung ausgefüttert worden. Nachdem der Inhalt des Kölbchens zum Sieden gebracht und das Manometer anzeigt, dass alle Luft aus dem Druckrohr verdrängt, zieht man die kleine Flamme soweit zurück, dass sie nur das Ende des erwähnten Ansatzes berührt und erreicht so, dass die Dampfblasen langsam aufsteigen. Übrigens bleibt es der Einsicht des Experimentators überlassen, in jedem Falle die richtige Mitte innezuhalten; der Gang des Manometers wird ihn dabei leiten. Bei Substanzen mit hohem Siedepunkt und schwerem Dampf muss der Dampfstrom lebhafter sein, weil beim Nachlassen des Siedens der Dampf sehr schnell in das Kölbchen zurücksinkt. Dabei ist wohl zu beachten, dass das untere Ende des Druckrohrs eine den Siedepunkt übersteigende Temperatur haben muss. Deshalb sind auch unterhalb des Verbindungsstücks *B* noch einige Heizflammen angeordnet. Auch muss dann das eiserne Ansatzrohr ein wenig über die wagrechte Lage gedreht werden, damit darin condensirte Substanz sofort wieder in das Druckrohr zurückfliesst. Um Luftströmungen von der oberen Mündung des Druckrohrs abzuhalten, wird eine Drahtnetzscheibe von etwa 200 mm Durchmesser oben auf den Apparat gelegt.

Man versäume nicht, unmittelbar vor der Ablesung der Luftzahl jedesmal die Verbindung mit dem Manometer zu lösen und sich zu vergewissern, ob dieses auch genau auf Null einsteht.

Obleich die Temperaturen bei der manometrischen Dampfdichtebestimmung ausser Rechnung fallen, so ergibt sich bei jedem Versuch die Temperatur des Druckrohrs nach der Formel

$$t = \frac{(273 + t_1)}{s} - 273$$

worin *s* das vom Manometer angezeigte Volumengewicht der heissen Luft und *t*<sub>1</sub> die Zimmertemperatur bedeutet. Der Apparat wirkt also nebenbei auch als Pyrometer.

Der vorstehenden Beschreibung mögen sich nunmehr noch einige Belegzahlen anschliessen.

Da das Verfahren sich nach Maassgabe practischer Versuche entwickelt hat, ist das Beobachtungsmaterial im Lauf von andert-halb Jahren ziemlich angeschwollen. Deshalb habe ich zum Zweck dieser Veröffentlichung noch kürzlich zwei Beobachtungsreihen ausgeführt und lasse ich die Versuchsdaten folgen, wie sie erhalten wurden. Jede Reihe beanspruchte etwa 2 Stunden, da mehrfache Pausen eintraten.

Reihe I. Zimmertemperatur zu Beginn 18°, am Schluss 20,5. Temperatur des Druckrohrs beim Beginn 321°, beim Schluss 281°.

1. Luft	0,49	H <sub>2</sub> O	0,31	Quotient	0,63	Theorie	0,62
2. -	0,49	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	0,75	-	1,51	-	1,61
3. -	0,49	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,37	-	2,79	-	2,77
4. -	0,50	-	1,39	-	2,78	-	2,77
5. -	0,50	CHCl <sub>3</sub>	2,16	-	4,32	-	4,18
6. -	0,52	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	2,27	-	4,36	-	4,43
7. -	0,53	-	2,22	-	4,19	-	4,43

Die zu niedrige Zahl für Alkohol rührt daher, dass derselbe Wasser angezogen. Bei früheren Versuchen stimmten die Resultate gut mit der Theorie.

Reihe II. Zimmertemperatur zu Beginn 15,5, beim Schluss 19°. Temperatur des Druckrohrs 293 bis 288°.

1. Luft	0,51	Wasser	0,32	Quot.	0,63	Theorie	0,62
2. -	0,50	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	1,26	-	2,52	-	2,56
3. -	0,50	-	1,27	-	2,54	-	2,56
4. -	0,50	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,38	-	2,76	-	2,77
5. -	0,50	CHCl <sub>3</sub>	2,14	-	4,28	-	4,13
6. -	0,50	-	2,10	-	4,20	-	4,13
7. -	0,50	-	2,10	-	4,20	-	4,13
8. -	0,50	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1,95	-	3,90	-	3,71
9. -	0,50	-	1,90	-	3,80	-	3,71
10. -	0,51	CS <sub>2</sub>	1,35	-	2,65	-	2,64
11. -	0,42	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	2,35	-	4,52	-	4,43

Das Toluidin von Versuch 8 war das flüssige käufliche Präparat.

3. Das vorstehend beschriebene Verfahren und die zugehörigen Apparate können unbeschadet des Principis mehrfache und für bestimmte Zwecke besonders passende Abänderungen erfahren. Zunächst sei ein abweichendes Verfahren der Druckmessung berührt, welches darin besteht, dass der unbekannte Druck des zu untersuchenden Gases durch den gleichen Gegendruck einer CO<sub>2</sub>-Säule auf Null gebracht wird. Fig. 225 erläutert das Eigenthümliche dieser Methode. *D* ist eine feste Druckröhre von unveränderlicher Länge, welche das zu untersuchende Gas aufnimmt, *d* eine zweite von willkürlich zu ändernder Länge, in

welche Kohlendioxyd eingeleitet wird. Beide sind mit den entgegengesetzten Schenkeln eines empfindlichen Manometers  $M$  verbunden. Durch Verkürzung oder Verlängerung der  $\text{CO}_2$ -Säule wird nun der Index des Manometers jedesmal auf den Nullpunkt gebracht. Dann ist die Länge der  $\text{CO}_2$ -Säule das Maass für das zu bestimmende Volumgewicht.

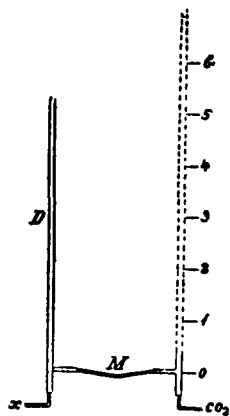


Fig. 225.

Die oben beschriebenen Vorrichtungen: Druckrohr, Manometer, sowie der Gummischlauch, welcher bei der Herstellung der Scala gebraucht wurde, können ohne Weiteres dem Schema von Fig. 225 entsprechend verbunden werden. Die hinter  $d$  befindliche, stets gleichtheilige Scala zur unmittelbaren Ablesung der Volumgewichte muss den Punkt 5,3 da haben, wo die Säule  $d$  gleich  $D$  ist.

Diese Messung in der Nulllage hat vor der Messung aus dem Ausschlage den bemerkenswerthen Vorzug, dass das Manometer kein Messapparat, sondern nur ein Indicator ist, also keiner richtigen Scala bedarf und bedeutend kürzer und empfindlicher construirt werden kann. Auch diese Methode gibt, wie die obige, unmittelbar die reducirten Werthe, da ja beide Säulen vom Druck und der Temperatur in gleicher Weise beeinflusst werden. Dabei ist die  $\text{CO}_2$ -Einstellung vor jedem Versuche hier nicht erforderlich, sodass das Hauptdruckrohr  $D$  nur das zu prüfende Gas empfängt. Auf der anderen Seite hat diese Methode zuerst die Unvollkommenheit, dass der Beobachter nicht bloß ablesen, sondern auch einstellen muss, sodass es unbequem wird, veränderlichen Drucken zu folgen. Zweitens muss an beiden Schenkeln gleichzeitig entweder Druck oder Zug wirken, weshalb namentlich ein Wechsel von Zug und Druck, wie es in der Regel bei Dampfdichtebestimmungen vorkommt, eine bedeutende Complication des Apparats nöthig machen würde. Somit ergibt sich, dass für die Einzeluntersuchung beliebiger Gase und Dämpfe, also zum Gebrauch im chemischen Laboratorium, nur die oben beschriebene Anordnung des Apparats zweckmässig ist, dass aber die fortlaufende Prüfung irgend eines bestimmten Gases am besten nach der Nulllage-Methode ausgeführt wird. Hierher gehört die Controle vieler Industriegase, z. B. des Leuchtgases, der Producte von Kiesröstöfen,

Sulfatöfen, Chlorentwickler. Es ist dabei nur erforderlich, einen ganz langsamen Strom des Gases durch  $D$  zu leiten, während  $d$  beständig unter  $\text{CO}_2$  steht. Dann kann jederzeit binnen wenigen Secunden die Abgleichung und Ablesung des Volumgewichts vorgenommen werden. Selbstredend braucht  $d$  und die zugehörige Scala nur kurz zu sein, wenn es sich um Gasgemenge handelt, die nur wenig schwerer als Luft und nur mässigen Schwankungen des Volumgewichts unterworfen sind. Das Hauptrohr  $D$  wird man der Schärfe der Messung wegen möglichst lang nehmen. Angenommen seine Länge betrüge 3 m, so würden die Theilstiche für Einheiten der dritten Decimale 5,6 mm Abstand erhalten, und man könnte mit einem Manometer von der Empfindlichkeit des oben beschriebenen mit voller Sicherheit eine halbe Einheit der dritten Decimale wahrnehmen. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass eine solche Messung nur unter der Voraussetzung richtig sein kann, dass beide Röhren die nämliche Temperatur haben. Man wird sie also beide zur Sicherheit mit einem gemeinsamen Wassermantel versehen. Diese allgemeinen Andeutungen mögen für heute genügen. Doch bemerke ich, dass ich dabei bin, einen Apparat für den Gebrauch in der Fabrik herzustellen und prüfen zu lassen, und werde ich darüber später Bericht erstatten.

Was das Manometer anlangt, so dürfte es schwer gelingen, an Stelle des Äthers eine hoch siedende Flüssigkeit mit der zu diesem Zwecke erforderlichen Leichtbeweglichkeit zu finden. Man muss bedenken, dass einer Luftsäule von 1 m Länge eine Äthersäule von nur 1,76 mm entspricht. Es handelt sich also darum, wirklich mikroskopische Niveauänderungen deutlich sichtbar zu machen. Dies geschah bei dem oben beschriebenen Manometer durch die schwache Neigung (1 : 160) der Manometerschenkel. Ausser dieser mechanischen Vergrößerung kann auch eine optische vorgenommen werden. Ich habe speciell die Verwendbarkeit des Mikroskops geprüft. Zum Manometer benutzte ich ein kleines U-Rohr von 2 mm Weite. Das theilweise mit gefärbtem Äther gefüllte Rohr wurde auf dem Objecttisch eines 120mal vergrößernden, mit Ocularmikrometer versehenen, etwas schräg gestellten Mikroskops befestigt. Man konnte so scharf auf den Scheitel des Meniscus einstellen, dass sich mit aller Sicherheit bei 1,5 m Länge des Druckrohrs eine Einheit der vierten Decimale abschätzen liess. Dieselbe Vergrößerung und Schärfe wird sich auch mittels eines Projectionsapparats

erreichen lassen. Beide Methoden der optischen Vergrößerung sind nur für Nulllagemessungen geeignet, die letztere kann vielleicht auch in Fabriken am Platze sein.

Dem in der Verdunstung des Äthers liegenden Übelstande soll für Manometer zum technischen Gebrauch dadurch begegnet werden, dass beide Schenkel des kurzen minimal gebogenen Rohrs mit Kugeln und Dreiweghähnen versehen sind, welche nur während der Einstellung geöffnet werden.

Wir schliessen die heutige Mittheilung mit der Hoffnung, dass bei zweckmässiger Construction des Manometers die neue Methode zur Gas- und Dampfdichtebestimmung, welche an Einfachheit, Kürze und wegen des Fortfalls von Wägung, Druck- und Temperaturcorrection alle älteren Methoden übertrifft, auch in chemischen Fabriken Eingang finden wird. Der oben beschriebene Apparat ist nur für den Gebrauch im Laboratorium oder Hörsaal bestimmt. Derselbe macht die Ausführung von Dampfdichtebestimmungen so bequem, dass er voraussichtlich nicht blos zu wissenschaftlichen Arbeiten, sondern auch zu mancherlei analytischen Zwecken Verwendung finden wird. Denn oft wird man die Reinheit eines Präparats, sowie den Grad der Verunreinigung schneller durch eine Dampfdichtebestimmung, als auf anderem Wege feststellen können. Beispielsweise muss sich bei Stoffen mit hohem Molecülgewicht selbst ein geringer Wassergehalt in der zu niedrigen Dampfdichte verrathen.

### Zur Kenntniss der sog. stickstofffreien Extractstoffe in der Gerste bez. im Malze und im Biere.

Von

C. J. Lintner.

Als sog. stickstofffreie Extractstoffe bezeichnet man bekanntlich in der Zusammensetzung der pflanzlichen Rohstoffe die Summe der nicht bestimmbar Substanzen, welche sich ergibt nach Abzug der durch Analyse ermittelten Bestandtheile von Hundert. Bei der Gerste beträgt diese Differenz (nach Bestimmung von Wasser, Stickstoffsubstanz, Stärke, Fett, Rohfaser und Asche) 2 bis 5 Proc. Diese stickstofffreien Extractstoffe können die verschiedensten Stoffe umfassen, so Zuckerarten, Gummi- und Pectinstoffe. Die genauere Kenntniss derselben ist in

mehrfacher Beziehung von Interesse, in Bezug auf die Analyse, insofern durch dieselben das Resultat der Stärkebestimmung mehr oder weniger beeinflusst wird, dann aber auch mit Rücksicht auf die technische Verwendung der fraglichen Materialien, z. B. der Gerste zum Bierbrauen. Es dürfte kaum zweifelhaft sein, dass manche stickstofffreien Extractstoffe der Gerste einen grösseren Einfluss auf die Beschaffenheit des Bieres besitzt, als man bisher anzunehmen geneigt war. Insbesondere dürfte dieses von den gummiartigen Stoffen gelten, welche bei der Malzbereitung wohl wesentlich unverändert bleiben und beim Maischen (hauptsächlich beim Maischekochen) direct in's Bier übergehen und dessen Viskosität (Vollmundigkeit) erhöhen (Ullik<sup>1)</sup>).

Wer einmal in der Lage war, Bier mit Äther auszuschütteln, z. B. bei der Prüfung auf Salicylsäure, weiss, wie schwierig es unter Umständen ist, den Äther aus dem Bier wieder herauszubekommen. Bei heftigem Schütteln von Bier mit Äther (350 cc Bier mit 150 cc Äther) bildet sich eine Art Emulsion, welche sich erst bei längerem Stehen in zwei Schichten trennt: in eine klare Bierschicht und eine ätherische Schicht, in welcher eine schleimige, froschlauchartige Masse suspendirt ist. Bringt man den Äther mit dieser gallertigen Masse auf ein Filter, so läuft nichts ab; breitet man das Filter an der Luft aus und lässt den Äther verdampfen, so bleibt ein minimaler glänzender brauner Überzug auf dem Filter. Diese sehr geringe Menge Substanz muss es jedoch gewesen sein, welche dem Äther eine so bedeutende Viskosität gab, dass er nur langsam durch den Hals eines gewöhnlichen Analysentrichters zu laufen vermochte. Die Gallertmasse im Äther hält noch Bier aufgesaugt. Durch wiederholte Behandlung mit Wasser und neuen Äthermengen in dem zuerst angewendeten Verhältniss lässt sich die Substanz reinigen<sup>2)</sup>.

Dieses merkwürdige Verhalten des Bieres gegenüber dem Äther erregte schon seit längerer Zeit mein Interesse, ohne dass es mir gelungen wäre, bei den geringen Mengen Substanz, die erhalten wurden, zu einem greifbaren Resultat über die Natur dieser

<sup>1)</sup> Z. f. ges. Brauw. 1886, 393.

<sup>2)</sup> Schüttelt man die Ätherschicht für sich kräftig in einem Cylinder, so scheidet sich der Äther völlig klar auf einer trüben wässrigen Schicht ab. Man kann den Äther nun leicht abgiessen und gegebenen Falles nach dem Verdampfen desselben auf Salicylsäure prüfen. Aus der trüben wässrigen Schicht lässt sich durch entsprechende Verdünnung und Schütteln mit neuem Äther die Gallertmasse wieder abscheiden.