

der erwähnten allgemeinen Einwirkung dieses Kohlenwasserstoffes auf Quecksilberoxydsalze in saurer Lösung, denjenigen Fall nämlich, wobei die Erwärmung in Anwendung kommt. Hierbei bilden sich ebenfalls jene complicirten Mercuracetonverbindungen, zerfallen aber im Moment der Entstehung unter Abscheidung von Aceton, worin der ganze Mechanismus der Hydratation besteht.

Diese Schlüsse gelten höchst wahrscheinlich für alle Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe mit dreifacher Bindung.

3. Die Struktur der Ketone im Verhältniss zu derjenigen der Kohlenwasserstoffe, aus welchen jene unter dem Einfluss von Quecksilbersalzen entstehen, bestimmt sich nach der Regel: dass in den unsymmetrischen Kohlenwasserstoffen der Wasserstoff des zu fixirenden Wassermoleküls sich an dasjenige mit drei Affinitäten gebundene Kohlenstoffatom, welches hydrogenisirt ist, der Sauerstoff aber an das nichthydrogenisirte anlagert; in den symmetrischen Kohlenwasserstoffen aber vertheilen sich die Elemente des Wassers zu beiden Seiten der dreifachen Bindung aller Wahrscheinlichkeit nach ohne Unterschied der Kohlenstoffatome, weshalb man im Falle unvollkommener Symmetrie die Bildung zweier isomerer Ketone erwarten kann.

Das Verhalten der Quecksilberoxydsalze zu den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe sowie zu einigen ungesättigten Alkoholen der Formel $C_nH_{2n-1}(HO)$ werden den Gegenstand einer besonderen Mittheilung bilden.

St. Petersburg, im November 1883.

Chemisches Laboratorium des Forst-Instituts.

3. U. Kreuzler: Apparate zur Reduktion gemessener Gas- mengen auf Normalzustand.

(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Umrechnung von Maass auf Gewicht bei gasvolumetrischen Arbeiten ist zwar durch die verdienstlichen Tabellenwerke von Kohlmann und Frerichs u. A. wesentlich erleichtert worden, immerhin aber erheischen die vielerlei Ablesungen, die Reduktion des Barometers u. s. w. einen nicht ganz unerheblichen Zeitaufwand oder bedingen zum mindesten doch lästige Unterbrechungen. Ein sehr naheliegender Weg, alle Weitläufigkeiten zu umgehen und dadurch auch viel beschäftigten und einfachst ausgestatteten Laboratorien die gasvolumetrischen Methoden annehmbarer zu machen, scheint auffälligerweise bis in die jüngste Zeit nicht ernstlich betreten worden zu sein. Vor

Kurzem indess sind — ungefähr gleichzeitig — einerseits von J. Barnes¹⁾, andererseits von Vernon Harcourt²⁾ Apparate beschrieben worden, welche den angedeuteten Zweck erfüllen sollen. Unabhängig von Jenen seit einiger Zeit mit dem nämlichen Probleme beschäftigt, bin ich zu Konstruktionen gelangt, die unbeschadet des naturgemäss überall gleichen Principis doch nach einer oder der andern Richtung gewisse Vorzüge bieten möchten.

Ich benutze den Apparat in zweierlei Formen, je nachdem höchste Genauigkeit oder grösstmögliche Handlichkeit vorherrschend in Betracht kommen.

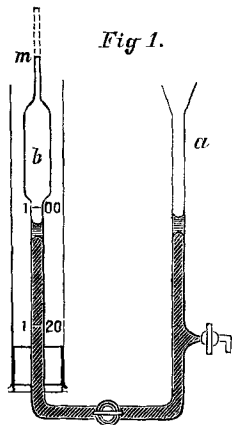


Fig. 1 erläutert die zumeist auf den ersteren Zweck hinielende Anordnung. Der wesentliche Theil ist ein U-förmiges Rohr, dessen übrigens möglichst gleich weite Schenkel einerseits in die trichterförmige bei *a*, andererseits in eine pipettenartige Erweiterung *b* mit daran sich schliessender, vorläufig offener Capillare auslaufen. Das Gefäss *b*, gemessen von einer an der Capillare angebrachten Marke *m* bis zu dem Theilstriche 100 fasst 100 Volumeinheiten³⁾. Die hier beginnende, bis zu dem Werth 120⁴⁾ fortgesetzte Graduierung (der Deutlichkeit wegen in der Zeichnung weggelassen) lässt ganze Einheiten des nämlichen Maasses sowie die Zehntel unmittelbar ablesen ($\frac{1}{20}$ ohne Schwierigkeit schätzen). Das kleinste Intervall unserer Scala beträgt demnach genau $\frac{1}{1000}$ des das »Normalvolum« repräsentirenden Luft-raumes *b*.

Um den Apparat gebrauchsfertig zu machen füllt man ihn bis etwa zu der angedeuteten Höhe mit Quecksilber und schichtet darüber — sofern es sich, wie zumeist, um feucht zu messende Gase handelt — beiderseits gleich hohe Wassersäulchen. Man berechnet sich nunmehr mit Hülfe der bekannten Constanten, welchen Raum das trockene und im Normalzustand gedachte Luftvolum 100 unter dem herrschenden

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 22, 238 (nach Journ. of the chem. soc. 39, 463).

²⁾ Beiblatt zu den Annalen der Physik und Chemie 7, 322 (nach Proc. roy. soc. 34, 166).

³⁾ Die absolute Grösse des Maasses ist irrelevant; aus praktischen Gründen wählten wir die Einheit = $\frac{1}{2}$ cem.

⁴⁾ Diese Ausdehnung dürfte in der Regel genügen. Für beträchtliche Meereshöhe oder für Beobachtungen bei wesentlich erhöhter Temperatur müsste die Scala entsprechend verlängert werden.

Barometerstand bei der gerade obwaltenden Temperatur und mit dem dieser entsprechenden Feuchtigkeitszustand einnehmen würde, stellt mittelst der beiden Hähne den Wassermeniscus auf den correspondirenden Theilstrich an der Scala des Instrumentes sorgfältig ein und verschliesst unverzüglich die Spitze der Capillare durch weiches Wachs. Schliesslich (nachdem man eventuell noch durch weitere Proben die Richtigkeit der Normirung geprüft) wird die Capillare bei m endgültig abgeschmolzen.

Der Gebrauch des Apparates ist leicht verständlich. Sofern man lediglich sorgt, dass das Quecksilber im Momente der Ablesung in beiden communicirenden Schenkeln gleich hoch steht, ergibt sich aus der Stellung des Wassermeniscus die Correktion für jedwedes Gasvolum gleicher Temperatur, welches bei Atmosphärendruck im feuchten Zustande gemessen wird, einfach gemäss der Gleichung

$$V_0 = V \cdot \frac{100}{v}$$

wo V das zu reducirende Gasvolum, V_0 dessen gesuchter Normalzustand und v die Angabe unseres Instrumentes in Volumeinheiten bedeutet. Die ganze Operation läuft also darauf hinaus, die abgelesene Gasmenge durch die Anzeige des — auf gleiche Temperatur zu bringenden Hilfsinstrumentes zu dividiren.

Um dem Instrument eine jeweilig gewünschte Temperatur rasch und bequem mittheilen zu können, sowie im Interesse genauerer Messungen überhaupt, ist der Behälter b sammt angrenzenden Theilen von einem hinlänglich weiten, mit Wasser zu füllenden Glasrohr umgeben, das mit Hilfe eines passend gebohrten, dann radial aufgeschlitzten Kautschukstopfens in der aus der Figur ersichtlichen Weise angebracht wird. Bequem ist es, wenn der Stopfen noch eine oder zwei anderweite Bohrungen mit kurzem Rohrsatz besitzt, um nöthigenfalls (mit einer Art Spritzflasche) warmes Wasser von unterwärts aufsteigen, beziehungsweise den Ueberschuss abfliessen lassen zu können. Ueber Mithilfe einer kleinen Rührkrücke und eines richtigen Thermometers erfolgt dann die Temperaturregulirung ohne die mindeste Schwierigkeit.

Genauere Niveaueinstellung des Quecksilbers wäre wegen des zu erheblichen Abstandes der Schenkel mit Schwierigkeiten verknüpft, wollte man nur nach dem Augenmaass urtheilen; Kathetometer oder sonst complicirte Hilfsmittel verbietet der Zweck des Apparates. Am einfachsten kommt man zum Ziel, wenn man die Scala des calibrirten Schenkels — selbstverständlich allein mit Rücksicht des Längenmaasses — auf den anderen schlechthin überträgt. Dass die correspondirenden Theilstriche auch stets im Niveau sich befinden, controlirt man mit Hilfe eines dementsprechend justirten Bleiloths, welches an passender

Stelle des den Apparat tragenden, mit Stellschrauben versehenen Statives angebracht wird¹⁾.

So elegant der vorstehende Apparat funktioniert, so trifft ihn vom Gesichtspunkt raschesten Operirens doch noch der Vorwurf einer gewissen Schwerfälligkeit. Er bedarf eigener Aufstellung und ist nicht allzu leicht transportabel. Offenbar aber musste ein kleines, ungefähr nach Art des Thermometers zu handhabendes Geräth für den erwähnten Zweck in vieler Hinsicht erwünscht sein.

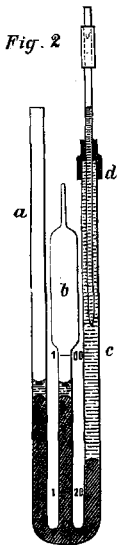


Fig. 2 giebt eine Konstruktion wieder, die billigen Anforderungen gerecht werden dürfte. Das Luftgefäß *b* ist hier dem mittleren Zweig eines dreischenkligigen Rohres aufgesetzt und fasst nur 5 ccm. Jeder Theilstrich der übrigens ganz wie früher normirten Scala entspricht $\frac{1}{500}$ des obigen Volumens, doch lässt sich (bei circa 1 mm messendem Interwall) $\frac{1}{1000}$ noch sehr gut schätzen. Das die Scala tragende, sowie das links davon befindliche, oben offenbleibende Rohr *a* haben möglichst gleiches Kaliber; der dritte, als Quecksilberreservoir dienende Schenkel *c* soll etwa die doppelte Weite besitzen. Letzterer ist oberhalb des Quecksilbers mit Wasser ganz angefüllt und enthält einen in dem Kautschukverschluss *d* gleitenden Stempel, der das Lumen der Röhre fast ausfüllt. Der Stempel ist nicht massiv, sondern besteht (um ihn nach Bedarf auch unabhängig verschieben zu können) aus einer beiderseits offenen Röhre, die, wenn mit Wasser gefüllt und oben mittelst Kautschuk und Glasstäbchen verschlossen, einen leicht zu regierenden Druckkolben für die Regulirung des Quecksilbers abgiebt.

Die Nähe der communicirenden Theile ermöglicht Gleichstellung der Niveaus lediglich nach dem Augenmaass, und es kann, was von Wichtigkeit ist, dieses sowie die Ablesung sehr wohl bewirkt werden, während das Instrument unter Wasser taucht. Dasselbe kann, wie man sieht, dem zu messenden Gase ähnlich dem (nunmehr völlig entbehrlichen) Thermometer nach Belieben nahe gebracht werden.

Die Justirung geschieht, bei vorläufig offener — späterhin abzuschmelzender — Capillare, ganz analog wie bei vorigem Instrument;

¹⁾ Auf die Temperatur des Quecksilbers in dem nicht mit Wasser umgebenen Schenkel dürfte nur dann besondere Rücksicht zu nehmen sein, falls ausnahmsweise eine von der der umgebenden Luft sich erheblich differirende Beobachtungstemperatur in Betracht käme.

um das gegenwärtige noch transportfähiger zu machen, könnte am mittleren Rohr unten nöthigenfalls ein Sperrhahn angebracht sein; indessen ist, bei einigermaassen umsichtiger Behandlung, die Justirung nicht leicht gefährdet. Sollte übrigens durch irgend welchen Zufall das eingeschlossene Luftvolum von Anfang nicht richtig bemessen oder nachträglich verändert worden sein, so lässt sich mit nicht zu grosser Mühe der Schaden verbessern, auch ohne dass man die Capillare neuerdings zu öffnen benöthigt wäre. Es lassen sich nämlich durch entsprechendes Hochziehen des Stempels Luftblasen nach Belieben durch *a* nach *b*, oder aber aus *b* nach *c* befördern, letzteres, indem man *a* vor der Procedur genügend hoch mit Quecksilber füllt und dann oben verstopft ¹⁾.

Die kleinen Dimensionen des letzt beschriebenen Instrumentes ermöglichen, dass dasselbe sehr rasch die gewünschte Temperatur annimmt. Dass dabei der Genauigkeitsgrad für den praktischen Gebrauch noch mehr als genügt, mögen die nachfolgenden Prüfungsergebnisse darthun, zu deren Erlangung die unter wechselndem Einfluss von Temperatur und Luftdruck beobachteten Anzeigen eines solchen Instrumentchens (gemäss der gewöhnlichen Rechnung) schlechthin auf Normalzustand rückwärts reducirt wurden, wo dann — absolute Correkteit vorausgesetzt — allemal die Zahl 100 sich hätte ergeben sollen.

Nummer des Versuchs	Barometerstand auf 0° reducirt mm	Temperatur ° C	Volumenanzeige des Instrumentes	Reduktion auf Normalzustand
1	765.15	8.7	103.7	100.07
2	759.2	12.6	106.2	99.96
3	743.6	14.8	109.7	100.10
4	743.45	20.4	112.7	100.06
5	765.55	16.3	107.1	99.97
6	765.15	13.6	105.8	99.92
7	765.15	12.4	105.4	100.08

¹⁾ Die endgültige Verbesserung gelingt am sichersten durch Luftzufuhr nach innen, insofern nämlich beliebig kleine Bläschen mittelst eines hohlen Glasfadens an der Berührungsstelle von Wasser und Quecksilber (wo sie gern haften) erzeugt und nach *b* übergeführt werden können. Das etwa zu reichlich mit übergetretene Wasser ist, unter Verstopfung der Mündung von *a*, durch *c* abzusaugen.

Dass bei einer Reihe von Stickstoffbestimmungen, unter Benutzung gedachten Instrumentes neben dem gewöhnlichen Verfahren, entsprechend genaue Resultate erzielt worden sind, mag hiernach ohne spezielle Belege einfach erwähnt sein.

Hat man ein Gasvolum über Kalilauge oder dergleichen abzulesen, so bleibt das auf die Dampfspannung reinen Wassers normirte Geräth doch ohne Weiterungen nach wie vor anwendbar. Das zu messende Gasvolum darf dann freilich nicht streng unter atmosphärischem Druck abgelesen werden, sondern es ist dieser durch angemessene Niveaustellung der Sperrflüssigkeit in soweit zu modificiren, dass der Unterschied der Tensionen dadurch compensirt wird. Hierfür ist aber nächst einem gewöhnlichen Maassstab nichts weiter erforderlich als Kenntniss der Dampfspannung und des specifischen Gewichts der betreffenden Sperrflüssigkeit.

Beide Apparate sind von der Firma Dr. H. Geissler Nachf. Frz. Müller in Bonn nach vorstehenden Angaben sehr exakt ausgeführt worden. — Beiläufig sei darauf hingewiesen, dass auf das hier benutzte Princip auch ein für gewisse Fälle geeignetes Luftthermometer, desgleichen — mutatis mutandis — ein Barometer basirt werden könnte.

Poppelsdorf-Bonn, im December 1883.

Versuchsstation der landwirthschaftlichen Akademie.

4. U. Kreuzler und O. Henzold: Ueber die alkalische Reaction des Glases als Fehlerquelle bei Analysen u. s. w.

(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dass gewisse der für Laboratoriumszwecke dienenden Glassorten durch siedendes Wasser bemerkbar angegriffen werden, ist schon wiederholt constatirt worden, so in neuerer Zeit zumal durch A. Emmerling und durch B. Tollens. Während die sehr ausführlichen Versuchsreihen Emmerling's¹⁾ hauptsächlich die Quantität des durch Wasser bzw. wässrige Flüssigkeiten Auflösbaren berücksichtigen, ist es unseres Wissens Tollens zuvörderst gewesen, der die alkalischen Eigenschaften der Einwirkungsprodukte hervorhob und auch eine einfache Vorrichtung zur Demonstration derselben angegeben hat²⁾.

Welche handgreiflichen Fehler und Täuschungen die alkalische Reaction des Glases unter Umständen herbeizuführen vermag, scheint indessen kaum ausreichend gewürdigt worden zu sein; wenigstens suchten wir vergeblich nach Angaben, welche den jüngst über diesen Gegenstand von uns gemachten unliebsamen Erfahrungen an die Seite zu stellen wären.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 150, 257.

²⁾ Diese Berichte IX, 1540.