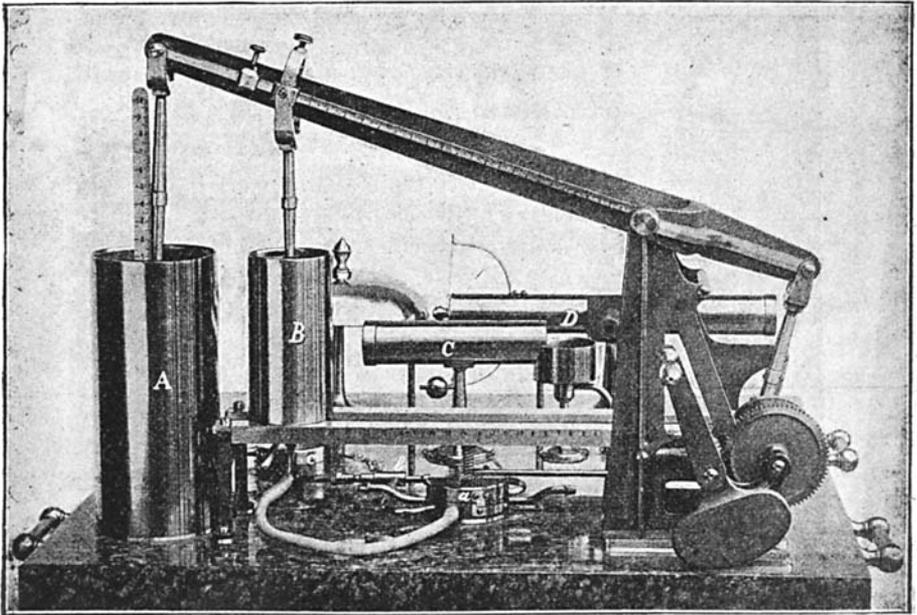


doch auf dem chemischen Princip der explosiven Mischungen; da derselbe eine thatsächliche, rasche und genaue Analyse von der in den Bergwerken enthaltenen Luft auf explosive Gase gestattet, so erscheint es für jeden Chemiker von Interesse, den Apparat kennen zu lernen. Der Apparat ist ausserdem sehr einfach und liefert schon in den Händen eines einigermaassen intelligenten Mannes die besten Resultate; dass der Chemiker selbst die Operation nicht zu machen braucht, um genaue Analysen zu erzielen, dürfte dem Apparate die Einführung erleichtern.

Durch die Freundlichkeit des Erfinders steht mir der Apparat zur Verfügung. Da der Letztere in wissenschaftlichen Kreisen grosses Interesse erregt hat, und mir der Wunsch mehrfach ausgesprochen wurde, den Apparat Ihrer Gesellschaft vorzuführen, gestatten Sie mir wohl, dass ich denselben hier näher beschreibe und mit ihm einige Versuche anstelle.



Der Apparat besteht im Wesentlichen aus 2 Pumpen, A und B. Die eine grosse Pumpe A ist feststehend und pumpt immer dieselbe Quantität, da der Hub des Kolbens constant bleibt. Die andere, kleine Pumpe B ist beweglich und kann auf einer graduirten Scala so gestellt werden, dass sie jede beliebige Procentmenge saugen und drücken kann. Ferner arbeitet die grosse Pumpe A gewöhnlich auf Luft, und zwar entweder auf reine atmosphärische Luft oder auf

Luft, welche mehr oder weniger brennbares Gas enthält; die kleine Pumpe arbeitet immer auf Gas, welches als normales Maass dient. Man benutzt dazu gewöhnlich Wasserstoff, Methan, Leuchtgas oder irgend ein brennbares Gas. Da das Leuchtgas überall am leichtesten zu haben ist, so wird dasselbe auch am meisten verwandt. Der Apparat liefert dann, ganz nach Belieben, eine Mischung von Luft mit 2, 3, 5, 10 etc. pCt. Gas, und zwar ist dieselbe nicht auf 100 pCt. Luft berechnet, sondern auf 100 pCt. fertige Mischung; z. B. 5 pCt. Gas und 95 pCt. Luft; 10 pCt. Gas und 90 pCt. Luft; kurz, x pCt. Gas und $100 - x$ pCt. Luft. Um dieses Resultat zu ermöglichen, musste die Graduierung des Hebels auf einer Curve ausgearbeitet werden, und zwar in der Weise, dass, wenn wir durch P den Inhalt der grossen Pumpe bezeichnen, durch p den Inhalt der kleinen, so muss für n pCt. folgende Gleichung richtig sein:

$$p = \frac{P \cdot n}{100 - n}, \text{ und da der Inhalt der Luftpumpe A immer 800 ccm ist,}$$

müssen wir als Inhalt der Gaspumpe B bei 5 pCt.: $\frac{800 \cdot 5}{95} = 42,1$ ccm,

bei 20 pCt.: $p = \frac{300 \cdot 20}{80} = 200,0$ ccm, u. s. w. haben. Der Apparat

functionirt in dieser Weise sehr genau, entsprechend den vorherigen Gleichungen.

Durch Drehen der Kurbel gelangen die Gase zuerst durch ein automatisches Ventil a und eine Mischungsvorrichtung b , dann, je nach Wunsch, durch Drehen des Handventils c in einen Probircylinder C oder in einen Explosionscyliner D . Ueber den Probircylinder C sprechen wir später weiter; wir stellen erst das Ventil c in der Richtung nach dem Explosionscyliner D . Hier kommt das Gemisch in die Nähe einer Flamme, und wenn dasselbe genügend viel Gas enthält, wird es natürlich explodiren. Ist die Explosion stark genug, so wird ein loser, am Ende des Cylinders befindlicher Stempel plötzlich gegen eine Glocke gestossen, und man hört das Signal.

Ich habe Ihnen jetzt die vielleicht überraschende Mittheilung zu machen, dass die Hinzusetzung oder das Wegnehmen von 0.1 pCt. Gas genügt, um die Glocke zum Läuten zu bringen oder nicht. Mit anderen Worten, der Apparat ist bis auf 1 Theil in 1000 empfindlich.

Um Ihnen durch einen Versuch den Apparat zu erklären, wollen wir jetzt die Gaspumpe B auf 10 pCt. stellen, und wir bekommen, wie Sie hören, eine starke Explosion. Bei 9 pCt. explodirt die Mischung noch, obwohl etwas schwächer als bei 10 pCt. Wir gehen noch weiter zurück, bis ein Punkt erreicht wird, wo die Glocke nicht mehr läutet. Wir finden die Grenze bei 8 pCt. Den letzten Punkt, bei dem die Glocke noch läutet, nimmt man als Normal; genau wie

man bei der Maassanalyse, wenn man die genaue, normale Lösung hergestellt hat, erst bereit ist, die Analyse zu beginnen, so sind wir hier erst bereit, eine Bestimmung anzufangen, wenn wir die Grenze festgestellt haben. Wir fanden also bei 8.0 pCt. die Grenze.

Die in den Gruben enthaltene Luft, die untersucht werden soll, wird vermittelt einer Saug- und Druckpumpe in Gummibeuteln aufgefangen; die Untersuchung selbst geschieht im Laboratorium, in dem der Apparat dauernd stehen bleibt. Dieser Beutel enthält eine Mischung aus Luft und Gas in unbekanntem Verhältnissen. Wir nehmen an, dass es eine Probe aus einer, schlagende Wetter enthaltenden Grube ist. Man bringt den Beutel in Verbindung mit der Luftpumpe A. Die Pumpe B pumpt, wie immer, Leuchtgas; sie ist auf 7.9 pCt. gestellt. Man dreht; das Resultat ist eine starke Explosion. 7.9 pCt. Gas ist allein nicht genügend, eine Explosion herzustellen, wie wir bei unserem ersten Versuche sahen; wir wissen daher, dass mehr als 7.9 pCt. Gas vorhanden sein müssen; der Rest kann nicht anderswo als in dem zu untersuchenden Gemenge existiren. Wir gehen zurück bis auf den Punkt, bei dem die Mischung nicht mehr explodirt. Wir finden diesen Punkt, die neue Grenze, bei 5.3 pCt; hieraus ist sehr leicht zu berechnen, dass die Luft in dem Beutel $8.0 - 5.3 = 2.7$ pCt. Gas enthält. Die Berechnung durch blosse Subtraction ist zwar nicht ganz correct, aber, wie ich mich überzeugt habe, genügend genau.

Der Apparat dient ferner, wie oben angedeutet, zur raschen und genauen Herstellung jeder beliebigen Mischung von Gasen. Wir schrauben die Gaspumpe B auf die 0.6-Marke fest und stellen eine Mischung von 0.6 pCt. Gas und 99,4 pCt. Luft dar. In derselben Weise wie früher bestimmen wir den Procentgehalt an brennbarem Gas. Unser Versuch zeigt, dass die Explosionsgrenze bei 7.3 liegt $8.0 - 7.3 = 0.7$. Wir finden also 0.7 pCt. Gas, während wir eine Mischung von 0.6 pCt. mit dem Apparat hergestellt hatten. Unsere Analyse hat demnach eine Differenz von 0.1 pCt. ergeben.

Enthält eine Luftprobe genügend viel Gas, um ohne weitere Beimischung eine Explosion zu erzeugen, d. h. ist sie schon am Anfang des Versuches brennbar oder vielleicht explodirbar, so bestimmt man erst durch Leiten in den offenen Probircylinder C, ob dieses der Fall ist, damit der Explosionscylinder D durch zu heftige Explosion nicht beschädigt wird. Ist die Probe stark gashaltig, so braucht man nur dieselbe auf $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{10}$ vermittelt des Mischungsapparates zu verdünnen, und dann die verdünnte Mischung in der gewöhnlichen Weise zu bestimmen. Das betreffende Resultat ist mit 5, resp. 10 zu multipliciren.

Die sehr einfache und genaue Herstellung von Mischungen ermöglicht ferner eine ganze Reihe von Versuchen, die ohne solche

Mischungsvorrichtungen schwierig sind, z. B. physiologische Versuche mit bestimmten kleinen Procenten giftiger Gase; Bestimmung der Explosionsgrenze der Gemische verschiedener Gase etc. etc.

Besonders wichtig ist das Prüfen von Davy'schen Sicherheitslampen auf ihre Brauchbarkeit. Letzteres geschieht auch in ganz müheloser Weise durch den Apparat und zwar durch Darstellen von Gasmischungen und darnach folgender Leitung derselben in eine Glocke, unter der sich die zu untersuchende brennende Lampe befindet; das Verhalten der Lampe gegen die verschiedenen Mischungen lässt sich leicht auf diese Weise beobachten.

Wir haben mit unserem Apparat in erster Linie constatirt, wie viel Gas in einem Gemisch enthalten war. Sodann hat uns derselbe in leichtester Weise Gas in bestimmten Mischungen mit Luft geliefert. Schliesslich hat uns der Apparat die exacte Prüfung der Davy-Lampe ermöglicht. Diese drei Vorzüge zusammen genommen, lassen in dem Shaw'schen Apparat ein Werkzeug erkennen, welches namentlich dem Bergbaubefehlenden, dann aber auch jedem Chemiker die werthvollsten Dienste zu leisten berufen ist.

Der Apparat wird in Philadelphia hergestellt und kann von der Fabrik chemischer Apparate, Max Kaehler & Martini, Berlin W., Wilhelmstrasse 50, bezogen werden.

Berlin, im März 1894.

126. C. D. Harries: Ueber tertiäre und quaternäre aromatische Hydrazine.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 5. März.)

Vor einigen Jahren hat Emil Fischer¹⁾ den Weg angegeben, wie man analog der Darstellungsweise von Monomethylanilin²⁾ aus Natriumacetanilid und Jodmethyl zu tertiären Hydrazinen gelangen könne. Die Acetylgruppe haftet aber in dem Phenylmethylacetylhydrazin fester am Stickstoff als die beiden Stickstoffatome unter einander und lässt sich nur unter Zerfall des Moleküls herausnehmen.

Es war nun denkbar, dass sich die Formylgruppe aus der analogen Formylverbindung leichter abspalten lassen werde. Dies geht

¹⁾ Ann. d. Chem. 239, 251.

²⁾ P. Hepp, diese Berichte 10, 327.