

### III. Teil.

## Gasanalyse.

Die chemische Analyse von Gasmischen geschieht in der Regel durch Messung, selten durch Wägung der einzelnen Bestandteile, und man pflegt daher das Endresultat der Analyse in Volumprozenten auszudrücken. Da aber das Volum eines Gases außerordentlich von Druck und Temperatur beeinflusst wird, so ist es notwendig, jedes gemessene Gasvolum auf den Normalzustand zu reduzieren oder dafür zu sorgen, daß Druck und Temperatur während der ganzen Analyse unverändert bleiben. Ein Gasvolum  $V$ , feucht gemessen bei  $t^{\circ}$  C und  $B$  mm Barometerstand, <sup>1)</sup> wird auf  $0^{\circ}$  C und  $760$  mm Druck in trockenem Zustand reduziert, mittels der Formel:

$$V_0 = \frac{V(B_0 - w)}{760(1 + \alpha t)}$$

In dieser Formel bedeutet  $V_0$  das reduzierte,  $V$  das bei  $t^{\circ}$  und  $B_0$  mm Druck beobachtete Volum,  $w$  die Tension des Wasserdampfes und  $\alpha$  den Ausdehnungskoeffizienten der Gase ( $= 0.003665$ ).

Da aber  $\alpha = \frac{1}{273}$  ist, so kann man die Reduktionsformel auch in folgender Weise schreiben:

$$V_0 = \frac{V(B_0 - w) 273}{760(273 + t)}$$

<sup>1)</sup> Hier ist der auf  $0^{\circ}$  reduzierte Barometerstand zu verstehen. Die Reduktion des Barometerstandes erfolgt nach der Formel

$$B_0 = \frac{1 + \beta t}{1 + \alpha t} \cdot B$$

wobei  $B_0$  den reduzierten,  $B$  den abgelesenen Barometerstand bei  $t^{\circ}$ ,  $\alpha$  den Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers ( $= 0.000181$ ),  $\beta$  den linearen Ausdehnungskoeffizienten des Glases ( $= 0.0000085$ ) bedeuten.

Für die meisten Zwecke genügt es vom abgelesenen Barometerstand  $B$  für Temperaturen von:

$5^{\circ} - 12^{\circ}$	. . . . .	1 mm
$12^{\circ} - 20^{\circ}$	. . . . .	2 "
$21^{\circ} - 28^{\circ}$	. . . . .	3 "
$29^{\circ} - 35^{\circ}$	. . . . .	4 "

in Abzug zu bringen.

Anstatt das beobachtete Volum durch Rechnung auf den Normalzustand zu reduzieren, kann dies nach Lunge auf mechanischem Wege durch Kompression geschehen. (Vgl. S. 323.)

### Das Auffangen und Aufbewahren von Gasproben.

Da alle Gase sehr rasch ineinander diffundieren, auch wenn sie durch poröse feste Körper oder selbst Flüssigkeiten getrennt sind, so ist es einleuchtend, daß das Auffangen und Aufbewahren von Gasproben mit besonderen Schwierigkeiten verbunden ist. Sperrt man ein Gas in einer Glasglocke über Wasser von der äußeren Luft ab und analysiert von Zeit zu Zeit eine Probe desselben, so wird man von Tag zu Tag verschiedene Resultate finden, weil die Luft allmählich durch das Wasser in die Glocke hinein- und das Gas aus der Glocke hinausdiffundiert. Dieser Prozeß wird so lange unterhalten, bis die Zusammensetzung des inneren und äußeren Gases dieselbe ist. Die Schnelligkeit der Diffusion hängt ab von der Absorptionsfähigkeit der Flüssigkeit den Gasen gegenüber. Diejenigen Flüssigkeiten, welche eine große Absorptionsfähigkeit für die Gase besitzen, lassen die Gase rasch hindurch und eignen sich deshalb nicht als Sperrflüssigkeit. Die beste Sperrflüssigkeit ist das Quecksilber, denn es absorbiert nur minimale Mengen der verschiedenen Gase.

Gase, die sich mit Quecksilber chemisch verbinden, wie Chlor, Bromdampf, Schwefelwasserstoff u. a., dürfen selbstverständlich nicht über Quecksilber abgesperrt werden; man fängt sie in trockenen Glasröhren auf und schmilzt sie, falls die Untersuchung nicht an Ort und Stelle stattfinden soll, ein. Durch Glas findet keine Diffusion statt; daher kann man Gasproben jahrelang ohne Veränderung in zugeschmolzenen Glasgefäßen aufbewahren.

Soll das Gas wenige Tage nach dem Fassen untersucht werden, so kann man dasselbe unbesorgt in pipettenförmigen Röhren, deren Enden mit dicken Kautschukschläuchen mit eingeschobenen, abgerundeten Glasstäben verschlossen und mit Drahtligaturen versehen sind, auffangen und aufbewahren. Ganz unstatthaft aber ist es, Gase längere Zeit in Röhren mit Kautschukverschlüssen aufzubewahren, weil sie durch Gummi, besonders wenn dieses hart geworden ist, in geringem Maße diffundieren.

Für weniger genaue Analysen kann man oft Wasser als Sperrflüssigkeit verwenden, es muß aber vorher mit dem zu untersuchenden Gase gesättigt und die Analyse sofort nach dem Auffangen ausgeführt werden.

Aus dem Gesagten ist ersichtlich, daß man beim Auffangen und Aufbewahren von Gasproben mit der größten Vorsicht zu Werke gehen muß. Wir wollen nun die häufigsten, in der Praxis vorkommenden Fälle kurz besprechen.



Auffangen von Gasen in zugänglichen Räumen.

Man verjüngt den Hals eines ca. 200 *ccm* fassenden Kolbens und saugt die darin befindliche Luft mit Hilfe eines eingeschobenen Glasrohres (Fig. 97) mehrmals aus, verschließt mit einer Gummikappe und schmelzt zu.

Auffangen von Gasen aus unzugänglichen Räumen.

Man verbindet den Gummischlauch *G*, Fig. 99, einerseits mit der Gasquelle, andererseits mit dem 30—40 *l* fassenden Aspirator *A*, schließt Hahn *H*, und läßt Wasser in raschem Tempo aus dem Aspirator fließen. Nachdem 5—6 *l* abgeflossen sind, ist in der Mehrzahl der Fälle die in der Schlauchverbindung ursprünglich vorhandene Luft vollständig durch das zu untersuchende Gas

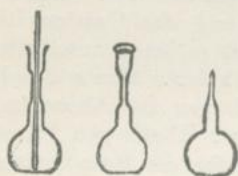


Fig. 97.

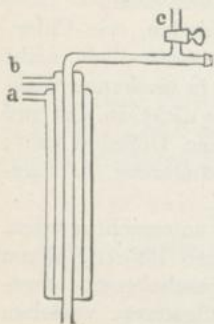


Fig. 98.

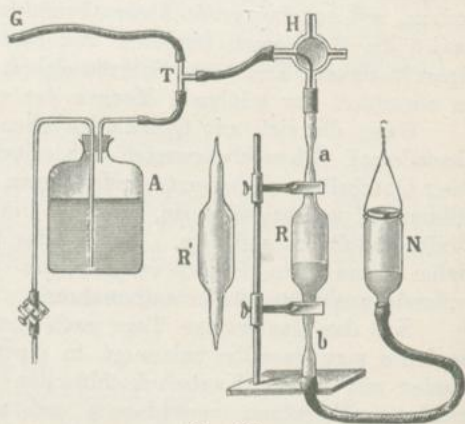


Fig. 99.

verdrängt und man kann nunmehr zur Fassung der Gasprobe schreiten. Zu diesem Zwecke dreht man Hahn *H* um 90° nach rechts, so daß der 200—300 *ccm* fassende Rezipient *R* mit der äußeren Luft kommuniziert, und verdrängt die Luft aus *R* durch Heben des Quecksilberreservoirs *N*. Hierauf dreht man Hahn *H* in die in der Figur angegebene Stellung zurück und füllt *R* durch Senken von *N* mit dem zu untersuchenden Gase. Da aber der Schlauch zwischen *T*-Rohr und Hahn *H* noch unreines Gas enthält, so treibt man die erste Füllung des Rezipienten durch passende Drehung von *H* und Heben von *N* in die Luft hinaus. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation

füllt man den Rezipienten *R* endgültig, erzeugt in letzterem durch Schließen von *H* und Senken von *N* einen geringen Minderdruck und schmelzt zuerst bei *a*, dann bei *b* zu. Dabei entfernt man den Rezipienten von dem Stativ, damit man beim Erhitzen von *a* und *b* demselben bequem eine drehende Bewegung erteilen kann.

Beim Zuschmelzen zieht man die Spitzen kapillar aus, wie in Figur 99 *R'* ersichtlich.

Handelt es sich darum, Gase aus Räumen, in denen eine sehr hohe Temperatur herrscht, z. B. aus Hochöfen, Generatoren etc., zu entnehmen, so würden Glasröhren schmelzen und eiserne Röhren, wenn sie nicht schmelzen, zersetzend auf das Gas einwirken. In diesem Falle wendet man am besten die St. Claire Devillsche kaltwarne Röhre (Fig. 98) an. Es ist dies eine eiserne Kühlröhre. Man läßt kaltes Wasser bei *a* ein- und bei *b* ausfließen und entnimmt das Gas, wie oben geschildert, bei Hahn *c*. Diese Röhren funktionieren ganz vorzüglich und gestatten mit Leichtigkeit, Gasproben aus verschiedenen Höhen der glühenden Kohlschicht von Generatoren und Hochöfen zu entnehmen. Man muß nur sorgen, daß das Wasser die Röhre rasch genug passiert, um bei *b* kühl abzuzufließen.

#### Auffangen von frei aus Mineralquellen emporsteigenden Gasen.

Man verbindet den Rezipienten *R* mittels des Schlauches *q* mit dem Trichter *T*, Fig. 100, füllt alle diese Teile mit Quellwasser und läßt dann das Gas, wie aus der Figur ersichtlich, in den Trichter emporsteigen. Um nun das Gas von dem Trichter nach dem Rezipienten überzuführen, hebt man *R* so weit, daß Schlauch *p* noch im Wasser verbleibt und drückt den Trichter möglichst tief unter das Wasser, wodurch dieses sofort nach *R* hinübergeht. Dann klemmt man den Schlauch dicht oberhalb *a* mit einem Schraubquetschhahn zu, stellt ein mit Quellwasser gefülltes Becherglas unter *p*, entfernt von der Quelle und schmelzt bei *a* und *b* mit dem Lötrohre zu.

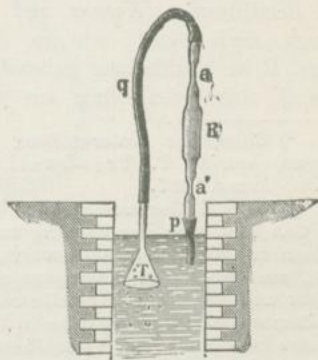


Fig. 100.

Soll die Analyse zwei bis drei Tage nach dem Fassen geschehen, so kann man ohne Gefahr Rezipienten benutzen, welche nicht zugeschmolzen, sondern mittels kurzer Kautschukschläuche mit eingeschobenen, rund geschmolzenen Glasstäben verschlossen sind. Alle Verschlüsse müssen durch Drahtligaturen gesichert werden. Nach der obigen



Methode wurde das Gas der Termalquellen von Baden in der Schweiz gefaßt und analysiert.<sup>1)</sup> Es zeigte sich dabei, daß man dieselben Resultate erhielt, einerlei, ob das Gas eingeschmolzen oder mittels Kautschukverschlüssen abgesperrt war.<sup>2)</sup>

Beleg: 100 *ccm* Quellgas enthalten:

	I	II
Stickstoff . . . . .	69·13	69·15
Kohlendioxyd . . . . .	30·82	30·80
Schwefelwasserstoff . . . . .	0·05	0·05
Sauerstoff . . . . .	0·00	0·00
	100·00	100·00

Probe I war eingeschmolzen, Probe II mit Kautschukverschluß abgesperrt und fünf Tage nach der Fassung analysiert.

#### Auffangen von in Quellwasser absorbiertem Gase.

Von den vielen vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung der absorbierten Gase gab mir die folgende die besten Resultate.

Kolben *A* (Fig. 101) wird mit Quellwasser bis zum obersten Rande gefüllt, der Gummipfropfen mit dem unten zugeschmolzenen Rohre *L*, das unten eine seitliche Öffnung *l* trägt, sofort bis zur Marke in den Hals des Kolbens eingedrückt und das Rohr *L* so weit in die Höhe gezogen, bis das seitliche Loch *l* sich innerhalb des Pfropfens befindet, wodurch das Wasser luftdicht abgesperrt ist. Nun setzt man die ca. 80 *ccm* fassende Kugel *K* auf, füllt zur Hälfte mit destilliertem Wasser und verbindet mit der Kapillare *C*, die jedoch noch nicht, wie in der Figur angegeben, mit der Meßröhre *B* in Verbindung gebracht wird. Dann hebt man das Niveaurohr *N*, bis Quecksilber aus der rechtwinklig gebogenen Kapillare

<sup>1)</sup> Chemische Untersuchung der Schwefeltherme von Baden (Kanton Aargau) von F. P. Treadwell 1896, Druck von H. R. Sauerländer & Co., Aarau 1897.

<sup>2)</sup> Ich will aber ausdrücklich bemerken, daß dies nur dann zutrifft, wenn das Gas bald nach der Fassung analysiert wird. Wird es lange Zeit in den Röhren mit Kautschuk aufbewahrt, so finden ganz erhebliche Veränderungen statt, wie die folgenden Analysen zeigen. Beide Gasproben wurden gleichzeitig gefaßt und sofort mit Verschlüssen von frischem Kautschuk versehen. In den Schläuchen steckten Glasstäbe in der Weise, daß sie die Rohrenden des Rezipienten berührten; die Verschlüsse waren außerdem mit Drahtligaturen sorgfältig gesichert. Das Gas der Röhre I wurde sofort nach der Fassung, das der Röhre II nach 2½ Jahren analysiert. Zu erwähnen ist noch, daß der Schlauch nach dieser Zeit noch weich und biegsam, also nicht rissig war.

	I	II
CO <sub>2</sub> = 8·52% . . . . .	0·43%	14·82%
O <sub>2</sub> = 10·77% . . . . .	—	—
CO = 0·17% . . . . .	—	—
CH <sub>4</sub> = 0·15% . . . . .	—	—
N <sub>2</sub> = 80·39% . . . . .	84·75%	—
	100·00	100·00

auszuffießen beginnt und schließt Hahn *H*. Hierauf erhitzt man das Wasser in der schiefgehaltenen Kugel *K* zum Sieden, das drei Minuten lebhaft unterhalten wird; dabei wärmt man mit dem ausströmenden Dampfe die Kapillare des Meßgefäßes allmählich sorgfältig an, eine Vorsicht, deren Unterlassung besonders im Winter faßt sicher das Springen der Kapillare zur Folge hat. Nach drei Minuten

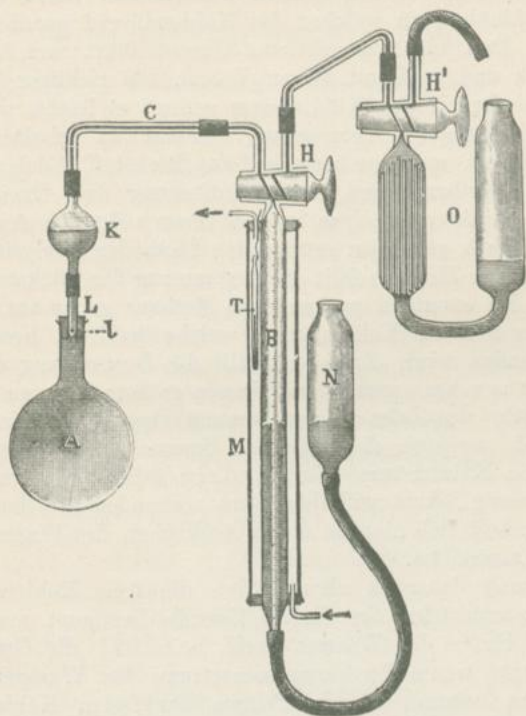


Fig. 101.

langem Sieden des Wassers verbindet man, unter gleichzeitiger Entfernung der Flamme, *C* rasch mit dem Meßgefäße und sichert unverzüglich den Kautschukverschluß mit Drahtligaturen. Durch das Auskochen des Wassers in *K* herrscht nun in der Kugel eine völlige Gasleere und man kann sofort mit dem Auskochen der Wasserprobe beginnen. Zu diesem Zwecke drückt man die Röhre *L* so weit in *A* hinein, bis die seitliche Öffnung *l* eben unter dem Pfropfen zum Vorschein kommt, senkt das Niveauröhr *N* und öffnet Hahn *H*. Sofort beginnt in *A* eine lebhafte Gasentwicklung, die man durch Erwärmung unterstützt. Sobald das Meßgefäß gefüllt ist, schließt man Hahn *H* und liest, nachdem man das Quecksilberniveau innen und außen



auf gleiche Höhe gebracht hat, das Volum des Gases in *B* ab. Ebenso notiert man die Temperatur des Kühlwassers am Thermometer *T* und den Barometerstand, treibt dann das Gas in die mit Kalilauge (1:2) beschickte Orsatröhre *O* und läßt es darin verweilen. Unterdessen fährt man fort mit dem Auskochen des Wassers in *A*, Messen des Volums etc., bis schließlich kein Gas mehr entwickelt wird. Alle so abgelesenen Gasvolumina treibt man in die Orsatröhre hintüber, in welcher das Kohlendioxyd quantitativ absorbiert wird. Den nicht absorbierten Gasrest führt man in das Meßgefäß zurück und bestimmt dessen Volum. Bei richtiger Regulierung der Geschwindigkeit des Kühlwassers gelingt es leicht, während des ganzen Versuches die Temperatur konstant zu erhalten. Der so erhaltene Gasrest, meistens bestehend aus Stickstoff, Edelgasen, Sauerstoff, selten Methan, wird, nach Entfernung der Orsatröhre zum Zwecke der exakten Analyse in den Hempelschen Apparat übergeführt und nach später zu erörternden Methoden analysiert.

Nach dieser Methode fällt die Bestimmung des Stickstoffes, Sauerstoffes und des eventuell vorhandenen Methans genau aus, nicht aber die der absorbierten Kohlensäure, welche bald zu hoch, bald zu niedrig gefunden wird. Zu hoch fällt die Bestimmung der freien Kohlensäure aus, wenn das Wasser größere Mengen Bikarbonat gelöst enthält, das beim Kochen immer einen Teil seiner Kohlensäure abgibt, wodurch die erhaltene Summe des  $\text{CO}_2$  größer wird als die freie Kohlensäure. Zu niedrig fallen die Resultate aus, wenn nur wenig Bikarbonatkohlensäure vorhanden ist; denn die freie Kohlensäure läßt sich niemals durch Auskochen des Wassers in vacuo vollständig austreiben.

Man muß daher in allen Fällen die freie Kohlensäure durch Berechnung ermitteln. Zu diesem Zwecke bestimmt man in einer besonderen Probe des Wassers, nach Seite 327 die Gesamtkohlensäure, woraus, wenn die Zusammensetzung des Wassers an festen Bestandteilen bekannt ist, das Volum der freien Kohlensäure berechnet werden kann.

Beispiel: 1000 *g* Tarasper Luciuswasser enthalten 7.870 *g* Gesamtkohlendioxyd. Von dieser Menge ist ein Teil in dem Wasser als Karbonatkohlensäure (gebundene Kohlensäure), ein ebenso großer Teil als sogenannte halbgebundene und der Rest als freie Kohlensäure vorhanden. Zieht man von der Gesamtkohlensäure die gebundene + halbgebundene oder, was dasselbe ist, den doppelten Betrag der gebundenen Kohlensäure ab, so erhält man die freie, absorbierte Kohlensäure.

Berechnung der gebundenen Kohlensäure.

Diese ergibt sich aus der Differenz der Kationen und Anionen durch Multiplikation mit dem Molekulargewichte der Kohlensäure

(CO<sub>2</sub>) und Division durch 2; denn die Zahl der Kationen ist in jeder „Salzlösung“ gleich der der Anionen, beide in einwertigen Ionen ausgedrückt.

Die einwertigen Ionen erhält man durch Division der Grammzahlen durch die Atom- respektive Molekulargewichte und Multiplikation mit der Wertigkeit.

a) Berechnung der Kationen.

1000 g Luciuswasser (Tarasp) enthalten:

	Verb.		Einwertige	
	Grammen	Gewicht	Wertigkeit	Ionen
Natrium . . . . .	3·906	: 23·00 = 0·1698	· 1 =	0·1698
Kalium . . . . .	0·166	: 39·10 = 0·0042	· 1 =	0·0042
Lithium . . . . .	0·009	: 7·00 = 0·0013	· 1 =	0·0013
Ammonium . . . . .	0·013	: 18·32 = 0·0007	· 1 =	0·0007
Calcium . . . . .	0·627	: 40·09 = 0·0156	· 2 =	0·0312
Strontium . . . . .	0·009	: 87·62 = 0·0001	· 2 =	0·0002
Magnesium . . . . .	0·190	: 24·32 = 0·0078	· 2 =	0·0156
Eisen . . . . .	0·006	: 55·85 = 0·0001	· 2 =	0·0002
Mangan . . . . .	0·0002	: 54·93 = 0·000004	· 2 =	0·000008
Aluminium . . . . .	0·0006	: 27·10 = 0·000024	· 3 =	0·000072
Summe der Kationen =				0·223280

b) Berechnung der Anionen.

Chlor (Cl) . . . . .	2·400	: 35·46 = 0·0677	· 1 =	0·0677
Brom (Br) . . . . .	0·029	: 79·92 = 0·0004	· 1 =	0·0004
Jod (J) . . . . .	0·0009	: 126·92 = 0·000007	· 1 =	0·000007
Schwefelsäure (SO <sub>4</sub> )	1·727	: 96·07 = 0·0179	· 2 =	0·0358
Borsäure (BO <sub>2</sub> ) . . . . .	0·576	: 43·00 = 0·0134	· 1 =	0·0134
Phosphorsäure (PO <sub>4</sub> )	0·00008	: 95·00 = 0·000001	· 3 =	0·000003
Kieselsäure (SiO <sub>3</sub> ) . . . . .	0·014	: 76·30 = 0·0002	· 2 =	0·0004
Summe der Anionen =				0·117710

Summe der Kationen = 0·2233

Summe der Anionen = 0·1177

bleiben CO<sub>3</sub>-Anionen = 0·1056, ausgedrückt in einwertigen Ionen.

Da CO<sub>3</sub> ein zweiwertiges Ion ist, so ist die Hälfte dieser Zahl gleich den vorhandenen CO<sub>3</sub>-Anionen.

$$\frac{0·1056}{2} = 0·0528$$

Diese entsprechen: 0·0528 · 60 = 3·168 g CO<sub>3</sub> <sup>0/100</sup>  
 oder gebundene Kohlensäure = 2·323 g CO<sub>2</sub> <sup>0/100</sup>



Berechnung der freien Kohlensäure.

Kohlensäure (CO <sub>2</sub> ) ist im ganzen vorhanden:	7·877 g ‰
davon ab gebundene Kohlensäure . . . . .	2·323 g
bleibt freie + halbgebundene Kohlensäure . . . . .	5·554 g CO <sub>2</sub> ‰
davon ab halbgebundene Kohlensäure . . . . .	2·323 g
bleibt freie Kohlensäure . . . . .	3·231 g CO <sub>2</sub> ‰
Diese nehmen bei 0° und 760 mm . . . . .	1634·6 ccm ein.

Durch Auskochen von 828·3 g Wasser wurden bei 8·4° C und 651 mm Druck 1868·9 ccm CO<sub>2</sub> und nur Spuren Stickstoff erhalten. Diese entsprechen 1851·1 ccm bei 0° und 760 mm pro 1 kg Wasser, also bedeutend mehr als oben berechnet, weil das ausgekochte Gas aus freier + einem Teile der halbgebundenen Kohlensäure bestand.

In Fällen, in denen die Menge der Bikarbonatkohlensäure sehr gering ist, erhält man durch Auskochen nicht einmal die Gesamtmenge der freien Kohlensäure.

In dem Badener Thermalwasser wurden durch Auskochen gefunden:

Stickstoff	=	14·43 ccm ‰
Kohlendioxyd	=	112·12 ccm ‰
		126·55 ccm ‰

während aus der Analyse sich das freie Kohlendioxyd zu 180·52 ccm berechnet. Das absorbierte Gas im Badener Thermalwasser ist daher:

Stickstoff	=	14·43 ccm ‰
Kohlendioxyd	=	180·52 ccm ‰
		194·95 ccm ‰

Bemerkung: Bei der soeben geschilderten Methode ist es schwer zu vermeiden, daß Wasser in das Meßrohr *B* gelangt, wodurch nachträglich wieder etwas von dem darüber befindlichen Gase absorbiert wird. Dieser Übelstand wird ganz aufgehoben, wenn man sich des in Fig. 102 abgebildeten Zersetzungskolbens bedient

Dieser Zersetzungskolben trägt eine seitliche Ansatzröhre, die mittels eines dickwandigen Schlauches mit dem Quecksilberreservoir *R* in Verbindung steht. Um den Kolben zu eichen, versieht man das Ansatzrohr, etwa 4 cm vom Kolbenhals entfernt, mit einem Teilstriche, treibt das Quecksilber bis zu dieser Marke und klemmt den Schlauch mittels des Schraubenquetschhahnes zu, leert das Quecksilberreservoir und wägt den Kolben samt Pfropfen, Glasröhre *L*, Schlauch und dem oberhalb des Hahnes *Q* befindlichen Quecksilber. Hierauf füllt man den Kolben vollständig mit destilliertem Wasser, drückt den Pfropfen bis zu der am Halse angebrachten Marke ein, zieht die Röhre *L* so weit in die Höhe, bis die untere seitliche

Öffnung innerhalb des Pfropfens zu stehen kommt, trocknet das Rohr *L* durch Auswischen mit Fließpapier und wägt.

Zur Bestimmung der in einer Flüssigkeit absorbierten Gase füllt man den Kolben *A* mit der zu untersuchenden Flüssigkeit ganz so wie bei der Eichung, setzt das Kugelrohr *K*, das zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllt ist, auf, verbindet, wie in Fig. 101 ersichtlich, mit einer Kapillare, verdrängt, wie auf Seite 603 angegeben, durch Kochen des in *K* befindlichen Wassers die Luft aus *K* und Kapillare und verbindet sofort mit dem Meßgefäß *B* (Fig. 101). Hier auf verbindet man den Schlauch mit dem Quecksilberreservoir *R*, füllt dieses mit Quecksilber und bewirkt durch Hochhalten und Drücken des Schlauches, daß die in letzterem verbliebene Luft ganz ausgetrieben wird, und stellt dann das Reservoir, wie in Fig. 102 ersichtlich, in ein Becherglas mit heißem Wasser. Nun drückt man das Rohr *L* herunter, bis die seitliche Öffnung eben unterhalb des Pfropfens zum Vorschein kommt, und kocht aus, wie auf S. 601 geschildert, läßt aber die Flüssigkeit nicht so hoch in *K* steigen. Nach  $\frac{3}{4}$  Stunden ist alles Gas aus der Flüssigkeit ausgetrieben. Die letzten Gasreste bringt man in das Meßgefäß, indem man das Niveauröhr *N* (Fig. 101) senkt, das Quecksilberreservoir *R* (Fig. 102) hebt und den Quetschhahn *Q* sorgfältig öffnet, wodurch angewärmtes Quecksilber in *A* strömt und das Gas in das Meßgefäß verdrängt. Sobald die in *A* befindliche Flüssigkeit den Hahn *H* des Meßgefäßes erreicht, wird dieser geschlossen. Im übrigen verfährt man nach Seite 601.

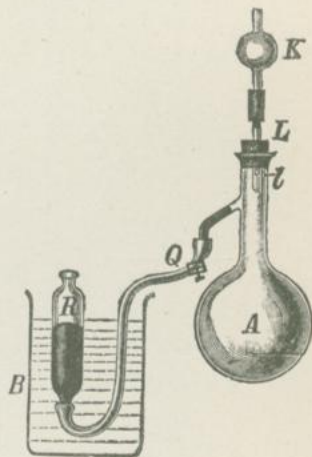


Fig. 102.

Um ein Bild von der Genauigkeit dieser Methode zu geben, führe ich einige Sauerstoffbestimmungen des Züricher Seewassers an, und daneben Resultate, die nach L. Winklers titrimetrischer Methode (vgl. S. 625) von E. Martz in diesem Laboratorium erhalten wurden:

1 l Züricher Seewasser gab:

nach der modifizierten Pettersson'schen Methode		nach L. Winklers titrimetrischer Methode	
I.	II.	I.	II.
7.66 ccm	7.74 ccm	7.67 ccm	7.75 ccm Sauerstoff



Auffangen von im defibrinierten Blute absorbierten Gasen.

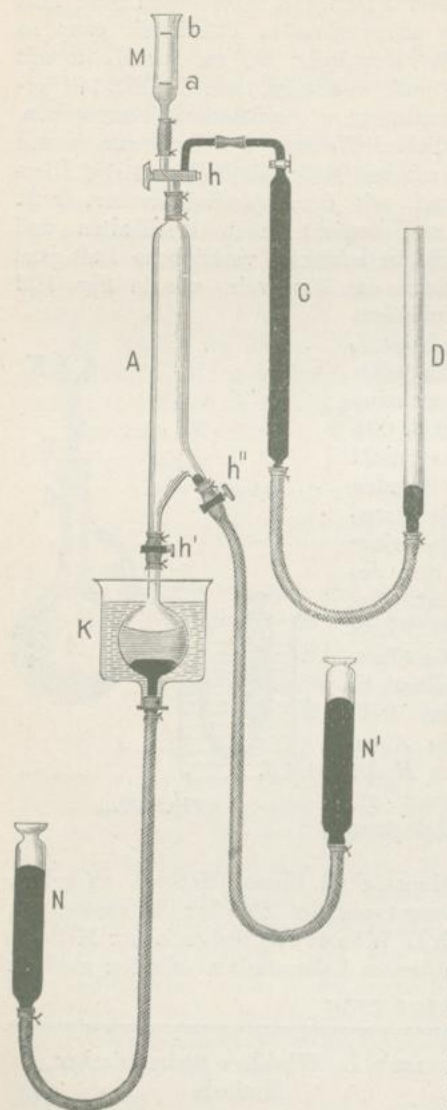


Fig. 103.

Ich habe zu diesem Zwecke den in Fig. 103 abgebildeten Apparat herstellen lassen.

Man führt den Versuch wie folgt aus: Zunächst füllt man den rechten Schlauch des Entgasungsgefäßes *A*<sup>1)</sup> durch Heben des Niveaurohres *N'* mit Quecksilber und schließt den Schraubenquetschhahn *h''*. Sodann wird die Gasbürette *C* durch Heben von *D* ebenfalls mit Quecksilber gefüllt, der Bürettenhahn geschlossen und Hahn *h* so gestellt, wie in der Abbildung ersichtlich. Durch Heben vom Niveaurohr *N* wird nun die Kugel *K*, das Entgasungsgefäß *A* und das Trichterrohr *M* bis zum Strich *a* mit Quecksilber angefüllt und Hahn *h* geschlossen. Nun gießt man das zu untersuchende Blut in das Trichterrohr *M*, senkt *N*, und läßt das Quecksilber durch sorgfältiges Öffnen des Hahnes *h* aus *M* fallen, bis es gerade den Hahn *h* erreicht, worauf letzterer geschlossen wird. Nun füllt man *M* bis zum Strich *b* mit Blut an, öffnet hierauf *h* und saugt das Blut bis genau zum Strich *a* in das Entgasungsgefäß *A* und schließt *h*, worauf man das Niveaurohr *N* so senkt, daß in *A* ein starkes Vakuum entsteht und das Quecksilber tief in der Kugel *K* zu stehen kommt. Hierbei entweicht das Gas so stürmisch aus dem

<sup>1)</sup> Das Entgasungsgefäß *A* und die Kugel *K* fassen je 150 ccm, Niveaurohr *N* 350 ccm, Niveaurohr *N'* 250 ccm und der Trichter vom Strich *a*—*b* 20 ccm. Der Apparat kann von der Firma Dr. Bender und Dr. Hobein in Zürich bezogen werden.

Blute, daß sich das ganze Entgasungsgefäß *A* mit Schaum anfüllt; nach wenigen Minuten aber vergeht er und das Blut sammelt sich ganz in der Kugel *K* an. Sobald dies geschehen ist, hebt man das Niveauröhr *N*, bis das Blut Hahn *h'* erreicht, worauf dieser geschlossen wird. Nun befindet sich der größte Teil des vom Blute absorbierten Gases in *A* getrennt vom Blute. Man hebt nun das Niveauröhr *N'*, öffnet *h''*, so daß das Gas in *A* unter Überdruck steht, und

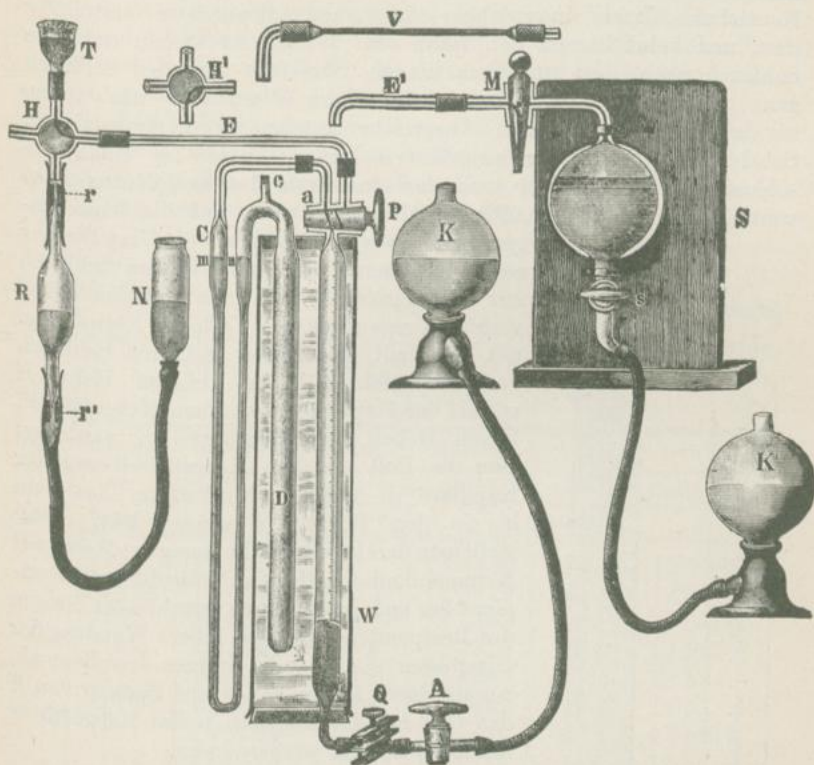


Fig. 104.

treibt durch Öffnen von *h* und des Bürettenhahnes das Gas in die Gasmeßbürette *C* und schließt hierauf *h*, senkt *N'*, bis das Quecksilber den Hahn *h''* erreicht, worauf dieser geschlossen und *h'* geöffnet wird, wobei das Blut von neuem zu schäumen beginnt, aber weniger als vorher. Man umgibt nun den Kolben *K* mit Wasser von  $55^{\circ}$  C, was ein Wiederaufschäumen des Blutes bedingt. Sobald der Schaum vergeht, treibt man wie oben angegeben das Gas in *C* und wiederholt das Evakuieren, bis kein Schäumen mehr auftritt. Nun liest man das



Volum des Gases in *C* ab, notiert Druck und Temperatur und analysiert das Gas nach Seite 637 oder 645.

### Die Überführung von eingeschmolzenen Gasproben in das zur Analyse dienende Meßgefäß.

Das Gas sei in dem Rezipienten *R* (Fig. 104, S. 609) eingeschmolzen. Man schiebt über das Ansatzrohr des Hahnes *H* einen dickwandigen Kautschukschlauch, in welchem ein kurzes dickwandiges Glasrohr *r* sitzt, und kehrt hierauf den Hahn um, so daß der soeben erwähnte Schlauch nach oben zu stehen kommt. Nun füllt man den Schlauch ganz mit Quecksilber an, dreht den Hahn *H* um  $180^\circ$  nach links, so daß linkes und oberes Ansatzrohr miteinander kommunizieren. Sobald das Quecksilber auszuffießen beginnt, wird der Hahn geschlossen. Dann schiebt man das eine Ende des Rezipienten *R* so weit in den mit Quecksilber gefüllten Schlauch, daß die feine ausgezogene Spitze innerhalb des Glasrohres *r* zu liegen kommt, und versieht den Schlauch mit Drahtligaturen.<sup>1)</sup> In ganz ähnlicher Weise verbindet man das untere Ende des Rezipienten mit dem, mit Quecksilber gefüllten Schlauch des Niveaurohres *N* und hierauf Hahn *H* mittels der Kapillare *E* mit dem Meßgefäße *W*.

Durch Heben der Niveaugugel *K* verdrängt man die Luft aus dem Meßgefäße *W* und der Kapillare *E* mittels Quecksilber, das man bis in den Trichter *T* steigen läßt. Jetzt stellt man durch passende Drehung des Hahnes *H* Kommunikation zwischen Meßgefäß und Rezipient her und bricht durch geschicktes Neigen des Rezipienten gegen die innere Wandung der Glasröhren *r* und *r'* die Spitzen desselben ab, worauf durch Heben von *N* und Senken von *K* das Gas mit Leichtigkeit in das Meßgefäß *W* hinübergetrieben werden kann.



I Fig. 105. II

### Prüfung der Gasmeßgefäße.

Bei der Anschaffung von Gasmeßgefäßen sollte man nie versäumen, sie auf ihre Richtigkeit zu prüfen; dies kann mit Wasser oder mit Quecksilber vorgenommen werden. Mit Wasser geschieht sie wie bei den

<sup>1)</sup> Man verwendet hiezu dünnen ausgeglühten Eisendraht, nicht aber Kupfer- oder Messingdraht, weil das Quecksilber sich damit amalgamiert und daher leicht verunreinigt wird.

maßanalytischen Gefäßen (vgl. S. 428 u. 438). Die Prüfung der Meßgefäße mittels Quecksilber wollen wir an Hand eines Beispielen schildern. Es handelt sich um die Prüfung des auf Seite 327 abgebildeten Meßgefäßes. Das Gefäß wird tadellos gereinigt und umgekehrt in vertikaler Lage aufgestellt. (Fig. 105 II.) Nun verbindet man die untere Kapillare  $a$  mittels eines dickwandigen Schlauches mit einem Niveau-gefäß, das mit Quecksilber gefüllt ist, und läßt das Quecksilber langsam in das Meßgefäß emporsteigen, bis etwas oberhalb des obersten Striches. Hierauf schließt man den Hahn  $H$ , entfernt das Niveau-rohr samt Schlauch und läßt durch sorgfältiges Öffnen von  $H$  Quecksilber ausfließen, bis die oberste Kuppe des Quecksilbers die durch den Teilstrich gehende Horizontalebene ( $\alpha \alpha$ ) gerade tangiert. Um Fehler der Parallaxe zu vermeiden, liest man mittels eines 2—3 m von dem Meßgefäß aufgestellten Fernrohres ab. Nun läßt man den ganzen Inhalt vom Meßgefäß inklusive Hahnbohrung, in eine tarierte Flasche fließen und wägt auf Zentigramm genau mißt hierauf die Temperatur des Quecksilbers und entnimmt das Volum aus der Schlösserschen<sup>1)</sup> Tabelle.

Gewicht 1 cm Quecksilber bei Temperaturen von  
15 bis 20° im luftgefüllten Raume.  
Normaltemperatur 15° C.

Temp.	Gewicht	Temp.	Gewicht	Temp.	Gewicht
des Quecksilbers		des Quecksilbers		des Quecksilbers	
Grad C	g	Grad C	g	Grad C	g
15	13·5593	20	13·5489	25	13·5385
15·5	13·5583	20·5	13·5479	25·5	13·5374
16	13·5573	21	13·5468	26	13·5364
16·5	13·5562	21·5	13·5458	26·5	13·5353
17	13·5552	22	13·5447	27	13·5343
17·5	13·5541	22·5	13·5437	27·5	13·5332
18	13·5531	23	13·5426	28	13·5322
18·5	13·5520	23·5	13·5416	28·5	13·5312
19	13·5510	24	13·5405	29	13·5301
19·5	13·5499	24·5	13·5395	29·5	13·5291
				30	13·5280

Betrag das Gewicht des Quecksilbers bei 20·3°, 2025·26 g, so entspricht dies einem Volum von  $\frac{2025 \cdot 26}{13 \cdot 5483} = 149 \cdot 41$  ccm. Da aber das Quecksilber eine konvexe Kuppe bildet und wir in der Ebene  $\alpha \alpha$  ablassen, so ist dieses Volum um den Raum  $\alpha' \beta \alpha'$  zu

<sup>1)</sup> Schlösser und Grimm, Zeitschr. f. chem. App.-Kunde 2 (1907), S. 201.



klein; wir müssen daher zu dem durch Auswägen des Quecksilbers gefundenen Volum noch das Volum  $\alpha' \beta \alpha'$  zuzählen. Da aber beim Benützen des Meßgefäßes dasselbe in umgekehrter Lage steht, so muß, wie aus Fig. 105 I ersichtlich, diese Korrektur verdoppelt werden. Man nennt diese

die doppelte Meniscuskorrektur.

Die Größe derselben ist vom Durchmesser der Röhre abhängig, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Meniscuskorrektur nach W. Schlösser.<sup>1)</sup>

Durchmesser des Rohres mm	Doppelte Meniscuskorrektur für Hg in mg	Doppelte Meniscuskorrektur für H <sub>2</sub> O in mg (cmm)	Einfache Meniscuskorrektur (H <sub>2</sub> O—Hg) in cmm
3	76	12	3
4	108	20	6
5	174	31	9
6	314	44	10
7	550	61	10
8	790	81	11
9	1038	106	15
10	1288	134	20
11	1540	167	27
12	1796	204	36
13	2058	245	46
14	2326	289	59
15	2596	336	72
16	2872	387	88
17	3152	441	104
18	3436	499	123
19	3726	560	143
20	4016	624	164
21	4314	691	187
22	4614	757	208
23	4920	821	229
24	5230	881	247
25	5544	938	264
26	5864	991	279
27	6185	1042	293
28	6515	1090	305
29	6845	1135	315
30	7182	1179	324

<sup>1)</sup> Privatmitteilung von W. Schlösser.

Der Durchmesser unseres Meßgefäßes sei 20 mm; die Korrektur wäre demnach nach der Tabelle 4·016 g und das Volum des Gefäßes ergibt sich zu:

$$\frac{2025\cdot26 + 4\cdot016}{13\cdot5473} = \frac{2029\cdot276\text{ g}}{13\cdot5483} = 149\cdot78\text{ ccm.}$$

Die Bürette ist daher um 0·22 ccm zu klein. In ähnlicher Weise verfährt man beim Ausmessen des Meßrohres in den oberen engeren Teilen.

Den Durchmesser des Rohrs ermittelt man am besten, indem man Quecksilber bis zu einer Marke einfüllt, dann bis zu einer tiefer gelegenen Marke ausfließen läßt, wägt und die Entfernung der beiden Marken mittels eines Millimetermaßstabes mißt. Es sei das Gewicht des Quecksilbers =  $p$ , die Höhe =  $h$ , die Temperatur des Quecksilbers =  $20\cdot3^{\circ}\text{ C}$ , so ist:

$$\text{Durchmesser} = 2 \cdot \sqrt{\frac{p}{h \cdot \pi \cdot 13\cdot5483}}$$

Für viele Fälle aber genügt es, den Durchmesser aus dem Umfang des Rohres zu berechnen und davon die doppelte Dicke des Glases abzuziehen.

Soll das Volum eines an beiden Enden mit Glashähnen versehenen Meßgefäßes von Hahn bis Hahn inklusive Hahnbohrungen ermittelt werden, so wägt man das Gefäß leer, dann mit Quecksilber gefüllt. Eine Meniscuskorrektur ist hier selbstverständlich nicht anzubringen.

Für ein Meßgefäß, das in umgekehrter Lage mit Wasser ausgemessen werden soll, findet man die anzubringende Korrektur in der Schlösser'schen Tabelle (S. 612). Wird ein mit Wasser ausgemessenes Meßgefäß später mit Quecksilberfüllung verwendet, so bildet sich der Wassermeniscus in der Lage aus, die das Quecksilber beim Gebrauche des Meßgefäßes einnimmt. (Fig. 106.) Man findet deshalb, da der Wassermeniscus größer ist als der Quecksilbermeniscus, das Volum des Gases über Quecksilber abgemessen, um die Differenz des einfachen Meniscus ( $\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}$ ) zu groß. Ist demnach durch Auswägung mit Wasser nach Tabelle S. 431 das Volum eines Meßgefäßes von 70 mm Durchmesser zu 10·167 ccm gefunden, so würde es bei der Benützung des Gefäßes für Quecksilber  $10\cdot167 - 0\cdot020 = 10\cdot147\text{ ccm}$  betragen.

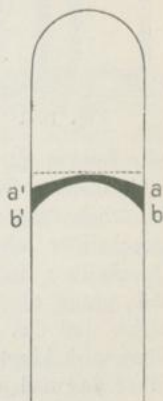


Fig. 106.



### Reinigung des Quecksilbers nach Lothar Mayer.<sup>1)</sup>

Das zu gasanalytischen Operationen verwendete Quecksilber muß vor dem Gebrauche gereinigt werden. Die Hauptverunreinigungen sind Kupfer, Cadmium, Zink, seltener Silber und Gold. Die unedlen Metalle entfernt man am einfachsten, indem man das Quecksilber in

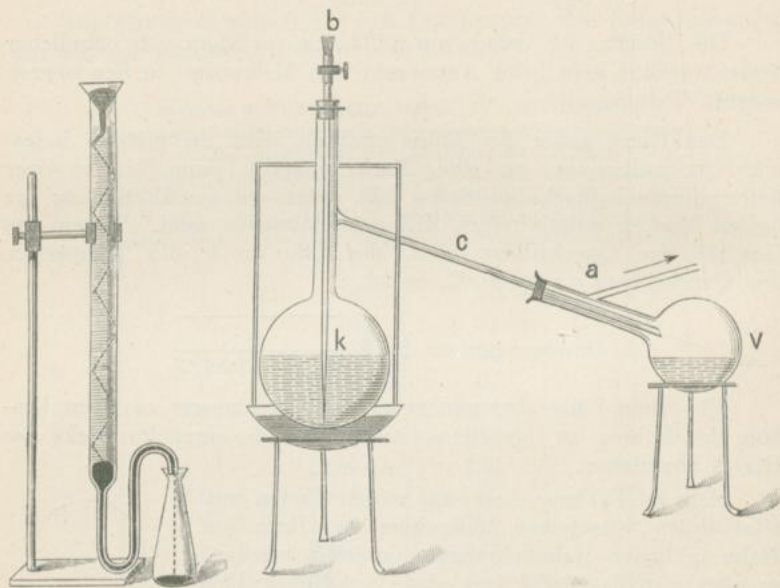


Fig. 107.

Fig. 108.

sehr feinem Strahl durch eine ca. 1 m hohe Schicht von 8%iger Salpetersäure fallen läßt. Dies geschieht in dem Apparat Fig. 107. Zunächst füllt man den unteren Teil des Rohres *B* mit unreinem Quecksilber und hierauf mit Salpetersäure. Dann gießt man das Quecksilber in den Trichter *A*, dessen Stiel kapillar ausgezogen und unter einem Winkel von 60° gebogen ist. Dadurch wird bewirkt, daß das Quecksilber einen längeren Zickzackweg durch die Säure zurücklegt. Das zuerst in den Kolben abfließende trockene Quecksilber, das noch unrein ist, gießt man in den Trichter und läßt es durch die Säure tröpfeln. Das so erhaltene Quecksilber ist fast rein und kann für die meisten Zwecke ohne weiteres verwendet werden. Soll es aber zur Justierung von Meßgefäßen dienen, so muß es auch destilliert werden.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 2 (1863), S. 241.

Um größere Mengen Quecksilber zu reinigen, hat C. J. Moore (Ch. Ztg. 1910, S. 735) einen ähnlichen Apparat, bei dem aber das Quecksilber durch Hirschleder filtriert wird, bevor es in die Säure fällt.

Recht gute Dienste leistet dabei der Apparat von Hulett, Fig. 108. Man bringt das Quecksilber in den langhalsigen Kolben *K*, der mit der Vorlage *N* in Verbindung steht und von einem Schirm von Asbestpapier umgeben ist, und erhitzt im Sandbade. Dabei verbindet man *a* mit einer Saugpumpe und leitet bei *b* durch die unter dem Quecksilber mündende sehr fein kapillar ausgezogene Röhre einen langsamen Strom Stickstoff (oder Kohlendioxyd), der zuvor eine Chlorcalciumröhre passiert hat. Man regelt die Destillation so, daß das Quecksilber sich in dem Gasentbindungsrohre *c* unmittelbar außerhalb des Schirmes kondensiert. Es gehen dann ca. 150 bis 200 *g* Quecksilber stündlich in die Vorlage über. Häufig ist das so destillierte Quecksilber (namentlich wenn der Stickstoff etwas sauerstoffhaltig ist) mit einer geringen Oxydschicht bedeckt. Diese läßt sich aber leicht durch Filtrieren entfernen. Um das Quecksilber filtrieren zu können, durchlöchert man die Spitze eines Trichters mehrmals mit einer Stecknadel, legt das Filter in einen Trichter und gießt das Quecksilber darauf. Das reine Metall fließt durch und die Verunreinigungen bleiben auf dem Papier zurück.

#### Einteilung der Gasanalyse.

Je nach der Art der Gasbestimmung unterscheidet man:

Absorptiometrische,  
Verbrennungs-, und  
Gasvolumetrische Methoden.

Bei den absorptiometrischen Methoden behandelt man das Gasgemisch der Reihe nach mit geeigneten Absorptionsmitteln. Die Differenz vor und nach der Behandlung gibt die Menge des absorbierten Gases an. Die Absorption eines Gases kann in dem Meßgefäße selbst oder, was weit vorzuziehen ist, außerhalb des Meßgefäßes in geeigneten Absorptionsgefäßen vorgenommen werden.

Auf diese Art lassen sich in Leuchtgas, Generatorgas, Wassergas und Dowsongas Kohlendioxyd, schwere Kohlenwasserstoffe (Äthylen, Benzol, Acetylen etc.), Sauerstoff und Kohlenoxyd bestimmen.

Nach Entfernung der absorbierbaren Bestandteile bleibt ein Gasrest, der aus Wasserstoff, Methan und Stickstoff bestehen kann; die beiden ersten Bestandteile werden durch Verbrennungsanalyse bestimmt, während der Stickstoff sich stets aus der Differenz von 100 ergibt.

Zur Ausführung der Verbrennungsanalyse mischt man, um eine vollständige Verbrennung zu erzielen, den von absorbierbaren Bestandteilen befreiten Gasrest mit Luft oder Sauerstoff in mehr als genügender Menge, verbrennt in geeigneten Apparaten, mißt die dabei entstehende Volumänderung (Kontraktion), das sich bildende Kohlendi-



oxyd und eventuell auch noch den zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoff. Aus diesen Daten können die brennbaren Bestandteile berechnet werden. (Vgl. Seite 641.)

Mißt man das bei einem chemischen Prozeß sich entwickelnde Gas und berechnet aus dem Volum des letzteren das Gewicht des das Gas erzeugenden Körpers, so nennt man dies eine gasvolumetrische Bestimmung. (Vgl. Bestimmung der Kohlensäure und Salpetersäure Seite 318 und 375.)

### Bestimmung der Gase.

#### 1. Kohlendioxyd $\text{CO}_2$ ; Mol.-Gew. = 44.00.

Dichte = 1.52904 <sup>1)</sup> (Luft = 1). Litergewicht = 1.97674 g.  
Molarvolum = 22.26 l.

Kritische Temperatur = + 31.5° C.

Durch Wasser wird Kohlendioxyd in erheblicher Menge absorbiert, und zwar löst 1 *ccm* Wasser

bei 0° C . . . . .	1.7967 <i>ccm</i> $\text{CO}_2$
" 15° C . . . . .	1.0003 " "
" 25° C . . . . .	0.8843 " "

oder allgemein:

$$\beta^2) = 1.7967 - 0.07761 \cdot t + 0.0016424 \cdot t^2.$$

Absorptionsmittel: Kalilauge 1:2.

1 *ccm* dieser Lauge absorbiert sicher 40 *ccm*  $\text{CO}_2$ . Natronlauge wird nicht angewendet, wegen der Schwerlöslichkeit des sich bildenden Natriumkarbonats.

Bei geringen Mengen  $\text{CO}_2$  führt man die Absorption mittels titrierten Barytwassers aus und titriert den Überschuß des  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  mit  $\frac{1}{10}$  n. HCl, unter Anwendung von Phenolphthalein. (Vgl. S. 494.)

#### 2. Die schweren Kohlenwasserstoffe.

Äthylene =  $\text{C}_2\text{H}_4$ , Benzol =  $\text{C}_6\text{H}_6$ , Acetylen =  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

<sup>1)</sup> Diese Zahl ist der Mittelwert aus den Bestimmungen von Lord Rayleigh (1897) = 1.52909, Leduc (1898) = 1.52874 und Christie (1905) Diss. Basel = 1.52930.

<sup>2)</sup> „ $\beta^2$ “ nennt man den Absorptionskoeffizient des Gases. Unter Absorptionskoeffizient versteht man nach R. Bunsen (Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 192) dasjenige Gasvolum, gemessen bei 0° und 760 mm Druck, das bei der Temperatur  $t^\circ$  von 1 *ccm* einer Flüssigkeit aufgenommen wird, wenn der Druck auf der Oberfläche 760 mm beträgt. Werden von h *ccm* Flüssigkeit bei  $t^\circ$  und B mm Druck Vt *ccm* Gas aufgenommen, so berechnet sich der Absorptionskoeffizient zu:

$$\beta = \frac{Vt}{h(1 + \alpha t)}$$

Äthylen =  $C_2H_4$ ; Mol.-Gew. = 28.032.

Dichte = 0.97385 <sup>1)</sup> (Luft = 1). Litergewicht = 1.25899 g.  
Molarvolum = 22.27.

Kritische Temperatur = + 9° C.

Darstellung des Äthylens.

Man verfährt am besten nach der Methode von Gladstone und Tribe, <sup>2)</sup> indem man eine alkoholische Lösung von Äthylenbromid auf Zinkstaub einwirken läßt:



Hiezu verwendet man einen ca. 200 ccm fassenden Rundkolben mit kurzem weiten Halse und dreifach durchbohrten Gummistopfen. Letzterer trägt eine mit Quecksilberschluß versehene Sicherheitsröhre, eine Gasentbindungsröhre und einen Tropftrichter.

Man beschickt den Kolben mit einer genügenden Menge Zinkstaub, den man mit absolutem Alkohol befeuchtet und durch Einstellen des Kolbens in Wasser von ca. 50° anfangs schwach erwärmt. Jetzt bringt man in den Tropftrichter ein Gemisch von 1 Teil Äthylenbromid und 20 Teilen absolutem Alkohol und läßt dieses Gemisch langsam zu dem Zinkstaub tropfen. Das entweichende Gas wäscht man zuerst mit Olivenöl, <sup>3)</sup> dann mit Kalilauge und schließlich mit Wasser und bewahrt es über Quecksilber auf, z. B. in einer Drehschmidtschen Pipette, vergl. Fig. 104, Seite 609. Das so erhaltene Gas ist, namentlich wenn man das Gemisch von Äthylenbromid und Alkohol eine Zeitlang über wasserfreier Soda stehen läßt, wodurch etwa vorhandene Bromwasserstoffsäure neutralisiert wird, fast rein.

Gas nach dieser Methode dargestellt, hatte nach einer Analyse von W. Misteli die Zusammensetzung:

$C_2H_4$	=	98.84%
$H_2$	=	1.00%
$N_2$	=	0.16%
-----		
		100.00

Absorptionskoeffizient für Wasser:

1 Volum Wasser absorbiert bei:

0°	. . . . .	0.256 ccm $C_2H_4$
15°	. . . . .	0.161 " "
20°	. . . . .	0.149 " "

oder allgemein:

$$\beta = 0.25629 - 0.00913631 \cdot t + 0.000188108 \cdot t^2.$$

<sup>1)</sup> M. Bretschger (Inaug. Dissert., Zürich 1911) fand die Dichte des Äthylens = 0.9724, während sie M. Stahrfoss und Ph. A. Guye (Arch. der Soc. phys. et nat., Tome 28, 1909) = 0.9758 fanden. Obige Zahl ist der Mittelwert dieser beiden Zahlen.

<sup>2)</sup> B. B. 7 (1874), S. 364.

<sup>3)</sup> Um etwa mitgerissenes Äthylenbromid zurückzuhalten.



Durch Alkohol wird das Äthylen noch stärker als durch Wasser absorbiert:

$$\beta = 3.594984 - 0.077162 \cdot t + 0.0006812 \cdot t^2.$$

Absorptionsmittel: 1. Rauchende Schwefelsäure<sup>1)</sup> (mit 20—25% SO<sub>3</sub>), 1 ccm absorbiert 8 ccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. 2. Bromwasser.<sup>2)</sup>

Auch durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung wird das Äthylen absorbiert.

Durch Brom wird das Äthylen unter Bildung von Äthylenbromid, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, absorbiert. Geschieht die Absorption des Äthylens mit titriertem Bromwasser, so kann man durch Zurücktitrieren des überschüssigen Broms das Äthylen aus dem verbrauchten Brom sehr genau bestimmen. Diese elegante Methode von Haber<sup>3)</sup> ist bis jetzt die beste zur Bestimmung des Äthylens neben Benzol. Siehe S. 673.

Benzol = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; Mol.-Gew. = 78.048.

Benzol ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Kautschuk, Äthylenbromid, Brom und rauchender Schwefelsäure.

Absorptionsmittel: Rauchende Schwefelsäure<sup>4)</sup> und Bromwasser, das etwas überschüssiges Brom enthält.

Durch Bromwasser wird das Benzol vollständig absorbiert. Es ist aber eine bekannte Tatsache, daß das Benzol durch Brom bei gewöhnlicher Temperatur weder bromiert noch oxydiert wird, und es war schwer verständlich, warum die Absorption des Benzols durch Schütteln mit Bromwasser wirklich quantitativ vor sich geht. Berthelot<sup>5)</sup> und Cl. Winkler<sup>6)</sup> bestritten dies zwar, Haber hat jedoch neuerdings die Versuche von Treadwell<sup>7)</sup> und Stokes bestätigt. Der Vorgang der Absorption des Benzols durch Bromwasser ist, wie Haber vermutete, ein rein physikalischer, wie dies M. Korbuly<sup>8)</sup> nunmehr bewiesen hat. Wie man Brom aus einer wässerigen Lösung durch Ausschütteln mit Benzol entfernen kann, so kann man umgekehrt das Benzol durch Ausschütteln mit Brom entfernen, und zwar nicht nur durch Brom, sondern auch durch Äthylenbromid u. a. m.

Durch höchst konzentrierte Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.52) wird Benzol absorbiert; es ist aber unstatthaft, in kohlenoxydhaltigen Gasgemischen Salpetersäure als Absorbens für Benzol anzu-

<sup>1)</sup> Dabei bildet sich Äthionsäure, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

<sup>2)</sup> Treadwell & Stokes, B. B. 21, S. 3131 (1888).

<sup>3)</sup> Haber und Oechelhäuser, Schill. Journ. für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1896, S. 804, und B. B. 29, S. 2700, ferner Schill. Journ. 1900, S. 1.

<sup>4)</sup> Dabei bildet sich Benzolsulfosäure, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>.

<sup>5)</sup> Compt. rend. 83, S. 1255.

<sup>6)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 1889, S. 281.

<sup>7)</sup> Treadwell und Stokes, loc. cit.

<sup>8)</sup> M. Korbuly, Inaug. Dissertation, Zürich 1902.

wenden, da das Kohlenoxyd dabei quantitativ zu Kohlendioxyd oxydiert und bei der Entfernung der Säuredämpfe durch Kalilauge mit dem Benzol entfernt wird.<sup>1)</sup>)

### Verhalten des Benzols zu Wasser.

Benzoldampf wird ganz erheblich von Wasser und allen wässrigen Salzlösungen absorbiert, ein Umstand, der bei genauen Gasanalysen wohl beachtet werden muß.

Um die Absorptionsfähigkeit des Wassers gegenüber Benzol kennen zu lernen, führte M. Korbuly folgende Versuchsreihe aus.

Er schüttelte Benzolluft mit 3·16<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Benzoldampf in einer Drehschmidtschen Pipette mit demselben Wasserquantum (5 ccm) drei Minuten lang, bis kein Benzol mehr aufgenommen wurde, und erhielt folgendes Resultat:

Versuch	Angewendetes Gas ccm	Benzolgehalt des Gases, Vol.-Proz.	Es wurde Benzoldampf nach 3 Minuten absorbiert <sup>2)</sup>
1	58·92	3·16	1·28 ccm = 2·17 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
2	61·14	3·16	0·80 ccm = 1·31 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
3	58·32	3·16	0·52 ccm = 0·89 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
4	59·86	3·16	0·44 ccm = 0·73 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
5	60·78	3·16	0·28 ccm = 0·46 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
6	59·88	3·16	0·08 ccm = 0·01 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
7	60·20	3·16	0·02 ccm = 0·00 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Ganz ähnlich verhält sich Kalilauge.

Bei der Analyse eines Kohlendioxyds und Benzol enthaltenden Gases absorbiert man immer zuerst das Kohlendioxyd mit Kalilauge und hierauf den Benzoldampf mit rauchender Schwefelsäure oder Bromwasser. Aus obigen Belegzahlen ist es klar, daß sowohl die Kohlendioxyd- als auch die Benzolbestimmung falsch ausfallen muß, wenn eine frische Kalilauge zur Absorption des Kohlendioxyds verwendet wird, denn durch diese wird nicht nur die ganze Menge des vorhandenen Kohlendioxyds, sondern auch fast die Gesamtmenge des Benzols absorbiert. Die Resultate fallen erst dann richtig aus, wenn die Kalilauge mit Benzol gesättigt ist, also nach häufigem Gebrauche.

<sup>1)</sup> Treadwell und Stokes, loc. cit.

<sup>2)</sup> Zu ganz ähnlichen Resultaten gelangte im Jahre 1900 E. Sainte-Claire Deville (Compagnie Parisienne de'Eclairage et de Chauffage par le gaz.)



Acetylen =  $C_2H_2$ ; Mol.-Gew. = 26.016.

Dichte = 0.91335<sup>1)</sup> (Luft = 1). Litergewicht = 1.1808 g.

Molarvolum = 22.03 l.

Kritische Temperatur = + 37° C.

Siedepunkt = - 80.6° C.<sup>2)</sup>

Acetylen ist beträchtlich in Wasser löslich: 1 Volum Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur ein gleiches Volum Acetylen. In Amylalkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig und Aceton ist es bedeutend löslicher: 1 Vol. Aceton löst 31 Vol. Acetylen auf.<sup>3)</sup>

### Bereitung von reinem Acetylen.

#### a) Nach M. Bretschger.<sup>4)</sup>

Man leitet das aus Calciumkarbid dargestellte Rohacetylen zuerst durch eine saure Lösung von Kupfervitriol, dann durch wässrige Chromsäure, hierauf durch Kalilauge und schließlich über gelöschten Kalk und unterwirft dann der fraktionierten Destillation. Zu diesem Zwecke wird das Gas durch einen mit flüssiger Luft abgekühlten kleinen Kolben geleitet, wobei das Acetylen im festen Zustande erhalten wird. Durch mässiges Erwärmen vergast das Acetylen und man erhält es nach dem Passieren von Chlorcalciumröhren.

#### b) Nach M. Stahrfoss und Ph. A. Guye.<sup>5)</sup>

Das aus Calciumkarbid erhaltene Rohacetylen leitet man durch eine Lösung von Kaliumpermanganat, dann durch Kalilauge und schließlich über Phosphorpentoxyd, friert aus mit flüssiger Luft und fraktioniert.

Die oft empfohlene Methode zur Herstellung von reinem Acetylen durch Zersetzen des Kupferacetylen kann nicht empfohlen werden, denn das so erhaltene Gas ist stark mit Äthylen ( $C_2H_4$ ) und Vinylchlorid ( $C_2H_3Cl$ ) verunreinigt. M. Bretschger<sup>6)</sup> fand in so dargestelltem Acetylen 5—10% Äthylen.

Absorptionsmittel: Rauchende Schwefelsäure<sup>7)</sup>. Durch Bromwasser wird Acetylen in der Kälte nur äußerst langsam angegriffen, ein Umstand, der es gestattet, Äthylen neben Acetylen titrimetrisch zu bestimmen. (Vergl. Seite 675.)

<sup>1)</sup> M. Bretschger (Inaug. Dissert, Zürich 1911), fand die Dichte des Acetylen = 0.9057, während M. Stahrfoss und Ph. A. Guye (Archives des Sciences physiques et naturelles. Tome 28, 1909) sie = 0.9120 fanden. Das Mittel aus beiden Zahlen ist 0.91335.

<sup>2)</sup> M. Bretschger, loc. cit.

<sup>3)</sup> Hempel: Gasanalytische Methoden (1900), S. 206.

<sup>4)</sup> Loc. cit.

<sup>5)</sup> Privatmitteilung von Professor Guye an den Verfasser.

<sup>6)</sup> Loc. cit.

<sup>7)</sup> Dabei bildet sich Acetylen Schwefelsäure,  $C_2H_4SO_4$ .

Durch ammoniakalisches Kupferchlorür wird das Acetylen unter Bildung von rotem Acetylenkupfer  $[(\text{Cu}_2\text{C}_2\text{H}_2)\text{O}]$  absorbiert. Diese Reaktion ist so charakteristisch, daß man sie zum

qualitativen Nachweise des Acetylens in Gasgemischen verwendet.

Am besten verfährt man nach der Methode von L. Illosvay von Nagy Illosva.<sup>1)</sup>

Bereitung des Reagens.

Man bringt 1 g Kupferniträt in einen 50 *ccm*-Kolben, löst in wenig Wasser, fügt 4 *ccm* konzentriertes Ammoniak (20–21%  $\text{NH}_3$ ) und dann 3 g salzsaures Hydroxylamin hinzu, schüttelt bis zur Entfärbung der Lösung und verdünnt sofort mit Wasser bis zur Marke. Statt Kupferniträt kann man auch Kupferchlorid oder Kupfersulfat anwenden.

Ausführung der Probe: In einen 500 *ccm*-Stöpselzylinder bringt man einige Kubikzentimeter des Reagens, leitet das auf Acetylen zu prüfende Gas (Leuchtgas) so lange darüber, bis die Farbe des Reagens in Rosa umschlägt, verschließt dann den Zylinder und schüttelt. Es entsteht sofort ein schön roter Niederschlag. Man kann aber auch das Leuchtgas durch eine kleine Kugelhöhre über Glaswolle, welche mit dem Reagens getränkt ist, leiten.

Bemerkung: Unter Petroleum aufbewahrt, hält sich das Reagens ungefähr eine Woche lang. Versetzt man aber die Lösung nach L. Pollak mit Kupferdraht, so hält sie sich unvergleichlich länger. Eine solche Lösung gab nach einem Jahre noch eine deutliche Reaktion; der entstehende Niederschlag war nicht mehr hellrot, wie bei Anwendung von frischer Lösung, sondern mehr ziegelrot. Weit weniger haltbar ist das aus dem Chlorid oder Sulfat hergestellte Reagens, selbst wenn Kupfer zugesetzt wird. Das Chlorid gab ohne Zusatz von Kupfer nach einer Woche keine Reaktion mehr; nach Zusatz von Kupfer eine hellrote Fällung, nach zwei Wochen aber keine Reaktion mehr. Das Sulfat reagierte ohne Kupferzusatz nach einer Woche noch deutlich, nach zwei Wochen auch auf Zusatz von Kupfer nicht mehr.

#### Trennung der schweren Kohlenwasserstoffe voneinander.

Zu wiederholten Malen ist die Trennung der schweren Kohlenwasserstoffe, nämlich des Äthylens von Benzol, ohne Erfolg versucht worden. Die Trennung, wie sie Berthelot vorschlug, Absorption des Äthylens mit Bromwasser und nachherige Entfernung des Benzols mit Salpetersäure ist in jeder Beziehung falsch; <sup>2)</sup> die von Harbeck und Lunge <sup>3)</sup> ist richtig, aber äußerst umständlich.

<sup>1)</sup> B. B. 32, S. 2698 (1899).

<sup>2)</sup> Treadwell und Stokes, loc. cit.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für anorg. Ch., XVI, S. 26 (1889).



Durchaus genau und in jeder Beziehung empfehlenswert ist die Methode von Haber und Oechelhäuser.<sup>1)</sup> Dagegen liefert die von Pfeiffer<sup>2)</sup> modifizierte Lungesche Methode bei Leuchtgasanalysen stets viel zu hohe Resultate.<sup>3)</sup> Neuerdings hat Pfeiffer seine Methode so verbessert, daß sie nun dieselben Resultate wie die von Harbeck und Lunge liefert. (Vgl. Chem. Ztg. 1904, S. 884.)

Prinzip: In einer Probe des Gases ermittelt man die Summe des Äthylens und Benzols durch Absorption mit Bromwasser oder rauchender Schwefelsäure, absorbiert in einer zweiten Probe das Äthylen und Benzol mit titriertem Bromwasser und bestimmt den Überschuß des Broms auf jodometrischem Wege. Aus dem Verbräuche an Brom berechnet sich das Äthylen, indem

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. J} = 1.1135 \text{ ccm } \text{C}_2\text{H}_4 \text{ bei } 0^\circ \text{ und } 760 \text{ mm.}$$

Da die Ausführung dieser Methode in der Buntaschen Bürette geschieht, so wollen wir die genauere Schilderung derselben verschieben, bis wir diesen wichtigen Apparat kennen gelernt haben (vgl. S. 657).

**3. Sauerstoff = 0 = 16; Mol.-Gew. = 32.**

Dichte = 1.10529<sup>4)</sup> (Luft = 1). Litergewicht = 1.4289 g.  
Molarvolum = 22.39 l

Kritische Temperatur = -119° C.

Sauerstoff ist nur wenig in Wasser absorbierbar; nach den Versuchen von L. W. Winkler, absorbiert 1 l Wasser bei 760 mm Druck aus atmosphärischer Luft.

Absorptionskoeffizienten der atmosphärischen Luft nach L. W. Winkler.<sup>5)</sup>

1000 ccm absorbieren:

Temperatur	Sauerstoff	Stickstoff	Luft
0°	10.24 ccm	18.57 ccm	28.81 ccm
5°	8.98 "	16.45 "	25.43 "
10°	7.97 "	14.67 "	22.64 "
15°	7.16 "	13.29 "	20.45 "
20°	6.50 "	12.19 "	18.69 "
25°	5.93 "	11.31 "	17.24 "
30°	5.47 "	10.59 "	16.06 "
35°	5.11 "	9.92 "	15.03 "
40°	4.83 "	9.35 "	14.18 "
45°	4.58 "	8.93 "	13.51 "
50°	4.38 "	8.59 "	12.97 "
55°	4.22 "	8.31 "	12.53 "

<sup>1)</sup> Schillings Journ. 1899, S. 697.

<sup>2)</sup> Schillings Journ. 1896, S. 804, B. B. 29, S. 2700.

<sup>3)</sup> M. Korbuly, Inaug. Dissert. Zürich 1902.

<sup>4)</sup> Das Mittel aus der Bestimmung von Lord Rayleigh (1897) = 1.10535 und der von Leduc (1898) = 1.10523.

<sup>5)</sup> B. B. 34 (1901), S. 1410.

Hieraus berechnen sich die Absorptionskoeffizienten des reinen Sauerstoffes für Wasser von 0° bis 55° C.

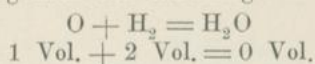
Absorptionskoeffizienten des Sauerstoffes für Wasser nach L. Winkler. <sup>1)</sup>

Temperatur	$\beta$	Temperatur	$\beta$
0°	0·04890	30°	0·02608
5°	0·04286	35°	0·02440
10°	0·03802	40°	0·02306
15°	0·03415	45°	0·02187
20°	0·03102	50°	0·02090
25°	0·02831	55°	0·02012

Sauerstoff kann durch Verbrennung mit überschüssigem Wasserstoff, als auch durch Absorption bestimmt werden.

#### Die Bestimmung des Sauerstoffes durch Verbrennung.

Die Bestimmung des Sauerstoffes durch Verbrennung wird entweder nach Bunsen durch Explosion mit Wasserstoff oder durch Leiten des Gemisches beider Gase nach Drehschmidt durch eine glühende Platinkapillare, genau wie bei der Verbrennung des Kohlenoxyds, vgl. S. 628. In beiden Fällen verläuft die Verbrennung nach der Gleichung:



Es verschwinden daher bei der Verbrennung von 1 Volum Sauerstoff 3 Volum Gas. Bezeichnet man die bei der Verbrennung eines Sauerstoff-Wasserstoff-Gasgemisches entstehende Kontraktion mit *Vc*, so ist der in dem untersuchten Gemische enthalten gewesene Sauerstoff =  $\frac{1}{3} Vc$ .

#### Die Bestimmung des Sauerstoffes durch Absorption.

Die Absorptionsmittel für Sauerstoff sind:

1. Alkalische Pyrogallollösung (Liebig).

Man mischt 1 Volum einer 22 $\frac{0}{10}$ igen Pyrogallollösung mit dem 5—6fachen Volum konzentrierter Kalilauge (3 : 2).

1 *ccm* dieser Lösung absorbiert 12 *ccm* Sauerstoff.

Die Absorption geht bei Temperaturen von 15° und höher rasch von statten; der in 100 *ccm* Luft enthaltene Sauerstoff wird in drei Minuten sicher absorbiert. Bei abnehmender Temperatur erfolgt die Absorption viel langsamer und bei 0° ist die Absorption oft nach  $\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkung des Absorbens nicht beendet.

Eine Pyrogallollösung von obiger Konzentration entwickelt kein Kohlenmonoxyd.

<sup>1)</sup> B. B. 24 (1891), S. 3609.



## 2. Phosphor (Lindemann).

Die Absorption des Sauerstoffes durch Phosphor geschieht einfach durch Stehenlassen des sauerstoffhaltigen Gases über feuchtem Phosphor. Die Anwesenheit des Sauerstoffes gibt sich durch Bildung weißer Nebel zu erkennen und das Verschwinden derselben zeigt die vollendete Absorption an, die am besten bei 15°—20° vor sich geht. Bei niedrigen Temperaturen dauert die Absorption unvergleichlich viel länger und kann bei 0° über eine Stunde in Anspruch nehmen. Enthält das Gas mehr als 60% Sauerstoff, so findet bei gewöhnlichem Atmosphärendruck durch feuchten Phosphor keine Absorption statt. In diesem Falle muß das Gas durch Stickstoff oder Wasserstoff verdünnt werden, bis der Sauerstoffgehalt weniger als 60% beträgt, oder man muß das Gas unter starkem Minderdruck auf den feuchten Phosphor einwirken lassen. Hierbei erhitzt sich aber der Phosphor leicht bis zum Schmelzen. Die Verbrennung erfolgt dann explosionsartig.

Ferner tritt die Absorption des Sauerstoffes durch feuchten Phosphor nicht ein, wenn das Gas Spuren von schweren Kohlenwasserstoffen, ätherischen Ölen, Alkohol und Ammoniak enthält. Nach Hempel<sup>1)</sup> genügt 0·04% Äthylen, nach Haber<sup>2)</sup> 0·17%, um die Absorption des Sauerstoffes vollständig zu verhüten.

### 3. Chromchlorür.

Vgl. Otto von der Phordten, Ann. d. Ch. u. Ph. 228, S. 112.

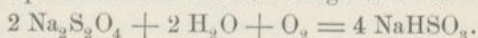
### 4. Kupfer.

Man leitet das Gas entweder über glühendes Kupfer oder man bringt es nach Hempel in eine Pipette, die Rollen von Kupferdrahtnetz und eine Lösung von Ammonkarbonat und Ammoniak enthält.

### 5. Natriumhydrosulfit (Franzen).<sup>3)</sup>

Ganz vorzüglich eignet sich eine schwach alkalische Lösung von Natriumhydrosulfit, das jetzt billig im Handel vorkommt.<sup>4)</sup> Das Reagens für die Hempelsche Pipette bereitet man nach Franzen durch Lösen von 50 g des Salzes in 250 ccm Wasser und 40 ccm Kalilauge (500 KOH: 700 H<sub>2</sub>O). Für Absorptionen in der Buntebürette ist obige Lösung zu konzentriert; in diesem Falle empfiehlt Franzen eine Lösung von 10 g Natriumhydrosulfit in 50 ccm Wasser plus 50 ccm 10%ige Natronlauge zu verwenden.

Die Absorption des Sauerstoffes erfolgt nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Gasanalytische Methoden, S. 141.

<sup>2)</sup> Experimentaluntersuchung über Zersetzungen und Verbrennungen von Kohlenwasserstoffen. Habilitationsschrift. München (1896), S. 97.

<sup>3)</sup> Hartwig-Franzen, B. B. 39 (1906), S. 2069.

<sup>4)</sup> 2·50 Mark pro 1 kg.

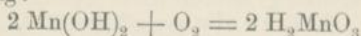
Vor den anderen Absorptionsmitteln hat das Natriumhydrosulfit den großen Vorteil, daß die Absorption unter allen Umständen in fünf Minuten glatt verläuft.

**Bestimmung von in Wasser absorbiertem Sauerstoff nach L. W. Winkler. <sup>1)</sup>**

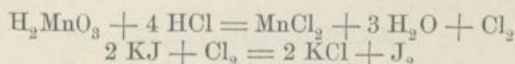
$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lösung} = \frac{0}{20} = \frac{16}{20} = 0.8 \text{ g oder}$$

559.8 ccm Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck.

Prinzip: Versetzt man Wasser, das Sauerstoff gelöst enthält, in einem geschlossenen Gefäß mit Manganhydroxyd, so wird letzteres nach der Gleichung:



zu manganiger Säure oxydiert. Den aufgenommenen Sauerstoff bestimmt man auf jodometrischem Wege, indem man die manganige Säure mit Salzsäure<sup>2)</sup> und Jodkalium versetzt und das ausgeschiedene Jod titriert.



1 G.-At. Jod zeigt demnach 8 g = 5597.75 ccm Sauerstoff bei 0° und 760 mm an.

Erfordernisse:

1. Eine ungefähr  $\frac{4}{1}$  n.  $\text{MnCl}_2$ -Lösung, erhalten durch Lösen von 400 g  $\text{MnCl}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$  in Wasser zu 1000 ccm.

Das Manganchlorür muß eisenfrei sein.

2. Natronlauge. Das käufliche NaOH ist wegen seines Gehaltes an Nitrit nicht geeignet; man stellt daher die Lauge aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Ca(OH)}_2$  dar. Nach dem Abhebern der klaren Flüssigkeit konzentriert man diese in einer Silberschale, bis sie ein spezifisches Gewicht von 1.35 erlangt hat.

In 100 ccm der so gewonnenen Natronlauge löst man 10 g Jodkalium auf. Die so erhaltene jodkaliumhaltige Natronlauge darf beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure Stärkelösung nicht sofort bläuen; ebenso dürfen nicht größere Mengen von Karbonat zugegen sein.

3. Eine  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung.

Ausführung: Eine ca. 250 ccm fassende, mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Flasche, deren Inhalt durch Auswägen bestimmt worden ist, füllt man durch bloßes Eingießen des Wassers, im Falle dieses mit Luft gesättigt ist; andernfalls leitet man das Wasser 10 Minuten durch die Flasche hindurch. Nun bringt man mittels einer bis auf den Boden der Flasche reichenden Pipette 1 ccm der jodkaliumhaltigen Natronlauge und dann sofort 1 ccm der

<sup>1)</sup> B. B. 21 (S. 1888), 2843.



Manganchlorürlösung hinein, verschließt, schüttelt und läßt stehen, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat. Hierauf trägt man mittels einer langstieligen Pipette ca. 3 *ccm* reine rauchende Salzsäure ein, verschließt und schüttelt von neuem. Der Niederschlag löst sich leicht unter Ausscheidung von Jod, welches in bekannter Weise mit Natriumthiosulfat titriert wird.

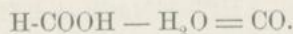
Bemerkung: Die nach Winklers Methode erhaltenen Resultate stimmen mit denen der Auskochmethode (S. 607) ganz genau überein.

#### 4. Kohlenoxyd = CO; Mol.-Gew. = 28·00.

Dichte = 0·96702 (Luft = 1). Litergewicht = 1·25016 *g*.  
Molarvolum = 22·397 *l*.

Kritische Temperatur = — 136° C.

Darstellung: Nach W. Allner<sup>1)</sup> läßt man Ameisensäure (spezifisches Gewicht 1·2) tropfenweise in auf 140—160° erhitzte Schwefelsäure<sup>2)</sup> fließen:



Um das entwickelte Gas von Wasserdampf und sauren Dämpfen zu befreien, leitet man zuerst durch eine Liebig'sche Kühlröhre, die in eine leere, zur Aufnahme des kondensierten Wasserdampfes dienende kleine Flasche mündet und von dort durch Kalilauge.

Diese Methode gestattet bei Anwendung von  $\frac{1}{2}$  *l* konzentrierter Schwefelsäure die Entwicklung von ca. 60 *l* Kohlenoxyd in  $\frac{1}{2}$  Stunde. Die Methode von Wade und Panting,<sup>3)</sup> nach welcher sehr reines Kohlenoxyd durch Auftropfenlassen von konzentrierter Schwefelsäure auf Cyankalium erhalten wird, eignet sich nach Allner nicht, um größere Mengen Kohlenoxyd für gasanalytische Zwecke darzustellen, weil große Mengen Cyankalium unzersetzt bleiben, indem sie von den sich bildenden pyroschwefelsauren Salzen eingehüllt werden, so daß das Entfernen und Unschädlichmachen derselben recht umständlich und gefährlich ist.

Durch Zersetzen von Oxalsäure mittels heißer konzentrierter Schwefelsäure kann man leicht ein Gemenge von gleichem Volum Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd erhalten; die Methode ist aber wegen der Bildung des vielen Kohlendioxyds der Ameisensäure-Methode weit unterlegen.

In Wasser ist das Kohlenoxyd fast unlöslich:

<sup>1)</sup> Inaug. Dissert. Karlsruhe 1905.

<sup>2)</sup> Den Fraktionierkolben, der die Schwefelsäure enthält, stellt man in ein auf 140—160° erhitztes Ölbad.

<sup>3)</sup> Journ. Ch. Soc., Bd. 73, S. 255.

Absorptionskoeffizienten des Kohlenoxyds für  
Wasser nach L. W. Winkler.<sup>1)</sup>

Temperatur	$\beta$	Temperatur	$\beta$
0°	0·03537	30°	0·01998
5°	0·03149	35°	0·01877
10°	0·02816	40°	0·01775
15°	0·02543	45°	0·01690
20°	0·02319	50°	0·01615
25°	0·02142	55°	0·01548

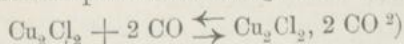
In Alkohol ist das Kohlenoxyd etwa zehnmal leichter löslich als in Wasser.

Die Bestimmung des Kohlenoxyds geschieht durch Absorption und durch Verbrennung.

Absorptionsmittel: Ammoniakalisches Kupferchlorür. 200 g käufliches Kupferchlorür schüttelt man in einer verschlossenen Flasche mit einer Lösung von Chlorammonium (250 g gelöst in 750 ccm Wasser) und fügt hierauf für je 3 Volume dieser Lösung 1 Volum Ammoniak vom spezifischen Gewichte 0·910 hinzu und, um die Lösung wirksam zu erhalten, eine bis an den Stöpsel der Flasche reichende Kupferspirale.

1 ccm dieser Lösung absorbiert 16 ccm Kohlenoxyd.

Früher wandte man zur Absorption des Kohlenoxyds fast ausschließlich eine salzsaure Kupferchlorürlösung an, ist aber jetzt aus folgenden Gründen ganz davon abgekommen. Die Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchlorür erfolgt nach der Gleichung:



Nun ist aber die Verbindung  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{CO}$  äußerst labil und kann nur bestehen, wenn ein gewisser Gegendruck von Kohlenoxyd ausgeübt wird, woraus folgt, daß die Absorption des Kohlenoxyds durch salzsaures Kupferchlorür niemals quantitativ sein kann. Schüttelt man ein kohlenoxydfreies Gas, z. B. Stickstoff oder Wasserstoff, mit einer häufig benützten salzsauren Kupferchlorürlösung, so wird ein Teil der in der Lösung vorhandenen Verbindung  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{CO}$  im Sinne obiger Gleichung von rechts nach links gespalten, bis der Partialdruck des Kohlendioxyds genügt, um Gleichgewicht herzustellen. Es ist also das Volum des Gases nach der Behandlung mit Kupferchlorür größer als vor der Behandlung.

Bei Anwendung von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung findet eine fast quantitative Absorption des Kohlenoxyds statt, aber eine

<sup>1)</sup> B. B. 34 (1901), S. 1414.

<sup>2)</sup> Diese Verbindung wurde in fester Form dargestellt. Sie hat nach W. A. Jones (Amer. Ch. J. 22, S. 287) die Formel  $(\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2\text{O})$ . Nach C. v. Girsowalds in diesem Laboratorium ausgeführten Versuchen hat die Verbindung die Formel  $(\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O})$ .



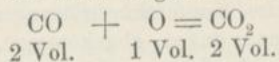
häufig gebrauchte ammoniakalische Kupferchlorürlösung gibt auch leicht Kohlenoxyd wieder ab, wenn auch nicht so leicht, als die Lösung des Kupferchlorürs in Salzsäure oder in Chlorcalcium;<sup>1)</sup> man führt daher die Bestimmung des Kohlenoxyds am besten nach dem Vorschlag von Drehschmidt aus, indem man zuerst das Gros des Kohlenoxyds mit einer öfters benützten ammoniakalischen Kupferchlorürlösung und den geringen Rest des Kohlenoxyds mit einer frischen oder wenig gebrauchten ammoniakalischen Kupferchlorürlösung absorbiert.

Außer Kohlenoxyd werden durch die ammoniakalische Kupferchlorürlösung noch Acetylen, Äthylen etc. absorbiert, weshalb diese Gase stets vor der Bestimmung des Kohlenoxyds durch rauchende Schwefelsäure oder Bromwasser entfernt werden müssen.

Durch konzentrierte Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.5) wird das Kohlenoxyd nach längerem Schütteln glatt zu CO<sub>2</sub> oxydiert und durch nachherige Behandlung mit Kalilauge vollständig entfernt.<sup>2)</sup>

#### Bestimmung des Kohlenoxyds durch Verbrennung mit Luft oder Sauerstoff.

Außer durch Absorption läßt sich das Kohlenoxyd durch Verbrennung bestimmen, die nach folgender Gleichung vor sich geht:



Wir entnehmen daraus folgendes:

1. Die Differenz des Volums vor und nach der Verbrennung ist für 2 Vol. CO = 3 — 2 = 1 und für 1 Vol. CO =  $\frac{1}{2}$ . Diese Differenz pflegt man die Kontraktion zu nennen. Die bei der Verbrennung von Kohlenoxyd entstehende Kontraktion ist also gleich dem halben Volum des vorhandenen gewesenen CO.

2. Das Volum des gebildeten Kohlendioxyds ist gleich dem Volum des ursprünglich vorhandenen Kohlenoxyds. Bestimmt man also das entstandene CO<sub>2</sub> durch Absorption mit Kalilauge, so erhält man sofort das Volum des CO, vorausgesetzt, daß kein anderer kohlenstoffhaltiger, brennbarer Bestandteil in dem Gasgemische vorhanden war.

3. Zur Verbrennung von 2 Vol. CO ist 1 Vol. Sauerstoff und zur Verbrennung von 1 Vol. CO  $\frac{1}{2}$  Vol. Sauerstoff erforderlich. Der verbrauchte Sauerstoff ist gleich dem halben Volum des Kohlenoxyds.

<sup>1)</sup> Kupferchlorür ist sehr erheblich in einer konzentrierten Calciumchloridlösung löslich, 1 ccm dieser Lösung absorbiert 12—15 ccm CO.

<sup>2)</sup> Treadwell und Stokes, B. B. 21, S. 3131.

### Ausführung der Verbrennung.

Die Verbrennung des Kohlenoxyds kann in verschiedener Weise ausgeführt werden:

1. Durch Explosion.
2. Durch Leiten über glühendes Palladium, Platin oder Kupferoxyd.

#### 1. Verbrennung durch Explosion.

Man mischt das Gas mit einer genügenden Menge Luft in einem Meßgefäße, wie in Fig. 104, S. 609 abgebildet, verbindet dieses mittels der Kapillare *E* mit der mit Quecksilber gefüllten Hempelschen Explosionspipette (Fig. 109), treibt das Gas vollständig in die Pipette hinüber, so daß die Kapillare sich ganz mit Quecksilber anfüllt, schließt den Quetschhahn an der Kapillare und ebenso den Glashahn der Pipette und läßt zwischen den eingeschmolzenen Platinspitzen einen elektrischen Funken überspringen, worauf die Explosion sofort eintritt. Hierauf wird das Gas in das Meßgefäß zurückgetrieben und gemessen. Die Volumdifferenz vor und nach der Explosion gibt die Kontraktion an.

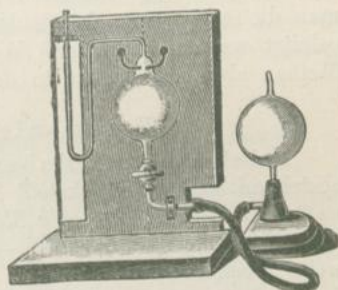


Fig. 109.

Diese sehr elegante Methode kann unter Umständen zu Fehlern führen. In der Praxis handelt es sich fast immer um die Verbrennung des von absorbierbaren Gasen befreiten stickstoffhaltigen Gasrestes. Ist die Menge des brennbaren gegenüber dem nicht brennbaren Gase zu gering, so tritt überhaupt keine Verbrennung ein; ist aber dieses Verhältnis zu groß, so verbrennt ein Teil des Stickstoffes zu Salpetersäure (Wasserstoff ist meistens in dem Gasreste vorhanden), was eine zu große Kontraktion bedingt. Nach Bunsen ist die Verbrennung vollständig, wenn auf 30 Teile brennbares 100 Teile nicht brennbares Gas kommen. Man muß daher, wenn die Explosionsanalyse angewendet werden soll, immer ungefähr die Zusammensetzung des Gases kennen.

#### 2. Verbrennung durch Leiten des Gases über glühendes Palladium oder Platin.

Es ist dies die sicherste aller Verbrennungsmethoden, weil sie ganz und gar unabhängig ist von dem Verhältnis des brennbaren zu dem nicht brennbaren Gase;<sup>1)</sup> auch hat man nicht zu befürchten, daß

<sup>1)</sup> Man hat nur für einen großen Überschuß an Sauerstoff zu sorgen (vgl. W. Hempel, Zeitschr. f. anorg. Ch., XXXI [1902], S. 447).



Stickstoff verbrennt. Am besten wird die Verbrennung nach Drehschmidt ausgeführt, indem man das Gas durch eine dickwandige Platinkapillare, welche drei Platindrähte enthält, leitet. Man schaltet die Platinkapillare (Fig. 104, V, S. 609) zwischen Meßgefäß und die mit Quecksilber gefüllte Drehschmidtsche Pipette *S* (Fig. 104) ein und erhitzt mit dem nichtleuchtenden Teile eines Teclubrenners. Leitet man das Gas so oft hin und her durch die glühende Platinkapillare, bis keine Volumabnahme mehr stattfindet, so ist die Verbrennung vollendet. Explosionen sind nicht zu befürchten, auch dann nicht, wenn reines Knallgas durch die Röhre geleitet wird. Nach dieser Methode verbrennen  $\text{CO}$ ,  $\text{H}$  und  $\text{CH}_4$  vollständig.

Bei der Bestimmung von Gasen, welche nur sehr geringe Mengen  $\text{CO}$ ,  $\text{H}$  und  $\text{CH}_4$  enthalten (Auspuffgase von Gasmotoren), wendet man die sogenannte fraktionierte Verbrennung an, die entweder so geleitet werden kann, daß Wasserstoff und Kohlenoxyd verbrennen, Methan aber nicht, oder in der Weise, daß  $\text{CO}$  allein verbrennt.

#### Fraktionierte Verbrennung.

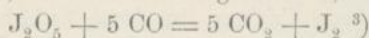
Leitet man nach Haber <sup>1)</sup> ein völlig trockenes Gasgemenge, bestehend aus viel Stickstoff, Sauerstoff, wenig Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan, bei der Temperatur des siedenden Schwefels in langsamem Tempo (ca. 700—800 *ccm* pro Stunde) durch eine 3 *mm* weite Glasröhre (U-Röhre), in welcher sich ein 55 *cm* langer, dreifach auf 18 *cm* zusammengelegter Palladiumdraht befindet, so verbrennen Wasserstoff und Kohlenoxyd vollständig, während Methan unverändert aus der Röhre entweicht. Schaltet man hinter der Röhre mit dem Palladiumdraht eine gewogene Chlorcalciumröhre und hierauf zwei gewogene Natronkalkröhren ein, vgl. S. 315, so ergibt die Zunahme des ersteren die Menge des gebildeten Wassers, woraus sich der Wasserstoff berechnet; die Zunahme des Natronkalkrohres zeigt die Menge des aus dem  $\text{CO}$  entstandenen  $\text{CO}_2$  an. Leitet man das Gas nun nach dem Verlassen der Natronkalkröhren durch eine mit Platinasbest oder Kupferoxyd gefüllte Verbrennungsröhre, die auf dunkle Rotglut erhitzt ist, so verbrennt das Methan quantitativ zu Wasser und Kohlendioxyd, welche beide aufgefangen (ersteres in einem Chlorcalcium, letzteres in zwei Natronkalkröhren) und gewogen werden; man hat so eine doppelte Kontrolle für die Richtigkeit der Methanbestimmung; es muß sich nämlich der Kohlenstoff zum Wasserstoff verhalten wie 1:4.

Die alleinige Verbrennung des Kohlenoxyds aus einem Gemenge, das Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan und Luft enthält, läßt sich in sehr eleganter Weise wie folgt ausführen:

Man leitet das von Kohlensäure, ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf befreite Gas durch eine auf 160° C erhitzte und mit

<sup>1)</sup> Loc. cit.

60—70 g reinem Jodpentoxyd<sup>1)</sup> gefüllte U-Röhre;<sup>2)</sup> dabei wird das Kohlenoxyd allein, unter Abscheidung von Jod, nach der Gleichung:



zu  $\text{CO}_2$  oxydiert. Leitet man das Gas nun weiter durch zwei mit Jodkaliumlösung beschickte Péligotröhren, so wird das Jod absorbiert und man titriert es nach Beendigung des Versuches mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung.

1 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung entspricht 5·6 *ccm* CO von 0° und 760 mm Druck, trocken gemessen.

Leitet man nun das von Wasserdampf und Kohlendioxyd befreite Gas nach dem Passieren der Péligotröhren durch eine zur Hälfte mit Kupferoxyd und zur Hälfte mit Platinasbest gefüllte und auf dunkle Rotglut erhitzte 60 *cm* lange Verbrennungsröhre, so verbrennen Wasserstoff und Methan vollständig zu Wasser und Kohlendioxyd, die man wie oben auffängt und wägt und daraus Wasserstoff und Methan berechnet.

#### Qualitativer Nachweis von Spuren von Kohlenmonoxyd in der Luft.

Verdünnt man Blut soweit mit Wasser, daß die Lösung nur noch einen Stich ins Rote zeigt, so gibt sie ein charakteristisches Absorptionsspektrum; es treten zwischen der D- und E-Linie zwei dunkle Absorptionsbänder auf. Fügt man zu dieser verdünnten Blutlösung einige Tropfen starken frisch bereiteten Schwefelammoniums, so verschwinden die schwarzen Bänder und es tritt dafür ein einziges breites Band auf, das zwischen den vorigen Bändern liegt. Ganz anders verhält sich kohlenoxydhaltiges Blut. Zunächst schlägt, bei Anwesenheit von Kohlenoxyd, die scharlachrote Farbe des Blutes in Rosa um und diese Lösung gibt fast dasselbe Absorptionsspektrum wie das reine Blut; die beiden Streifen verschwinden aber auf Zusatz von Schwefelammonium nicht.

Zur Nachweisung von Spuren von Kohlenoxyd in der Luft entleert man nach H. W. Vogel eine mit Wasser gefüllte 100 *ccm*-Flasche in den Raum, in dem die Luft auf CO geprüft werden soll, bringt 2—3 *ccm* sehr verdünnte Blutlösung, die bei Reagenzglasdicke das Blutspektrum zeigt, in die Flasche, verschließt und schüttelt, setzt einige Tropfen Schwefelammonium zu und beobachtet im Spektroskop. Verschwinden die beiden Bänder nicht, so ist Kohlenoxyd nachgewiesen. Nach Vogel kann man so bis zu 0·25% CO nachweisen.

<sup>1)</sup> Jodpentoxyd wird dargestellt, indem man Jodsäure im trockenen Luftstrom auf 180° erhitzt, bis zur völligen Vertreibung des Wassers.

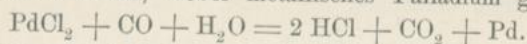
<sup>2)</sup> Die U-Röhre erhitzt man in einem kleinen Paraffinbade.

<sup>3)</sup> Nieloux, *Compt. rend.* 126, S. 746, und Kinnicutt, *Journ. of the Am. Ch. Soc.*, vol. XXII, S. 14.



Hempel hat diese Methode außerordentlich verfeinert, indem er das zu untersuchende Gas durch zwei mittels eines Gummiringes miteinander verbundene Trichter, in deren Zwischenraum sich eine Maus befindet, leitet. Nach 3—4stündigem Durchleiten<sup>1)</sup> des zu untersuchenden Gases, im Tempo von 10 l pro Stunde, tötet man die Maus, indem man die Trichter unter Wasser taucht, und entnimmt ihr aus der Herzgegend einige Tropfen Blut, die nach dem Verdünnen mit Wasser, wie oben angegeben, spektroskopisch geprüft werden. Auf diese Weise konnte Hempel bis zu 0.032% CO mit Sicherheit nachweisen. Bei so kleinen Mengen CO treten keine sichtbaren Vergiftungssymptome ein; dieselben zeigten sich erst bei einem Kohlenoxydgehalt von 0.06%, und zwar nach einer halben Stunde. Die Maus hatte Atemnot und lag matt auf der Seite.

Potain und Drouin weisen kleine Mengen von Kohlenoxyd nach, indem sie das Gas durch eine sehr verdünnte Lösung von Palladiumchlorür leiten, wobei metallisches Palladium gefällt wird:



Die Lösung wird durch größere Mengen CO entfärbt oder schwachgrau gefärbt, erscheint dagegen hellgelb, wenn nur Spuren vorhanden sind.

Um die Abnahme der Färbung besser zu konstatieren, filtrieren Potain und Drouin das Palladium ab und vergleichen die Färbung mit der ursprünglichen Palladiumlösung.

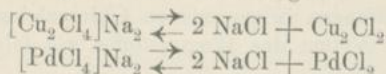
Cl. Winkler<sup>2)</sup> empfiehlt zur Nachweisung von geringen Mengen Kohlenoxyd eine Methode, die, wie ich mich überzeugt habe, mit einem prinzipiellen Fehler behaftet ist. Man leitet nach Winkler das auf Kohlenoxyd zu untersuchende Gas durch eine Lösung von Kupferchlorür in gesättigter Kochsalzlösung und verdünnt hierauf mit der 4—5fachen Menge Wasser, wobei schneeweißes Kupferchlorür ausfällt. Versetzt man diese trübe Lösung mit einem Tropfen Natriumpalladiumchlorür, so soll nur bei Anwesenheit von Kohlenoxyd eine schwarze Fällung von Palladium entstehen. Man bekommt aber, wie ich mich wiederholt überzeugt habe, auch ohne Anwesenheit von Kohlenoxyd eine schwarze Fällung von Palladium, denn das Kupferchlorür reduziert Palladiumsalze mit Leichtigkeit zu Metall.

Es ist zwar richtig, daß bei einer bestimmten Konzentration der Lösung, die Reduktion des Palladiumchlorürs nur durch Kohlenoxyd stattfindet, aber es ist sehr schwer, diese Grenze genau zu treffen, daher die Unsicherheit der Methode. Bei zu großer

<sup>1)</sup> Bei Gegenwart von sauren Dämpfen, ja sogar von Kohlensäure in größerer Menge versagt die Kohlenoxydprobe ganz. Es ist daher zu empfehlen, das zu untersuchende Gas vor dem Eintreten in den Trichter durch zwei oder drei mit Kalilauge beschickte Waschflaschen streichen zu lassen.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für analyt. Ch. 1889, S. 267.

Konzentration der Lösung an Chlornatrium wird, selbst durch große Mengen CO, keine Spur von Palladium abgeschieden, weil die Lösung dann sowohl Kupfer als auch das Palladium in Form von komplexen Natriumsalzen enthält:  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4]\text{Na}_2$  und  $[\text{PdCl}_4]\text{Na}_2$ . Das Natriumpalladiumchlorür wird aber nicht durch Kohlenoxyd reduziert und noch viel weniger können die beiden Natriumsalze aufeinander wirken. Verdünnt man aber die Lösung mit Wasser, so zerfallen beide Salze gemäß den Gleichungen:



und erst jetzt kann das Palladium, weil es in Ionenform vorhanden ist, in Reaktion treten. Daß die Reduktion des Palladiumchlorürs durch CO bei einer Konzentration stattfindet, bei welcher  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  nicht zu reduzieren vermag, ist leicht verständlich, weil das CO als Gas schneller mit genügend Palladiumionen zusammentrifft, als das schwerlösliche Kupferchlorür.

5. Wasserstoff = H; Mol.-Gew. = 2·016.

Dichte = 0·06960<sup>1)</sup> (Luft = 1). Litergewicht = 0·089979 g.

Molarvolum = 22·405 l.

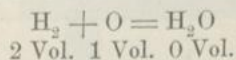
Kritische Temperatur = — 238° C.

Wasserstoff ist in Wasser so gut als unlöslich.

Absorptionskoeffizienten des Wasserstoffes für Wasser nach L. W. Winkler.<sup>2)</sup>

Temperatur	$\beta$	Temperatur	$\beta$
0°	0·02148	30°	0·01699
5°	0·02044	35°	0·01666
10°	0·01955	40°	0·01644
15°	0·01883	45°	0·01624
20°	0·01819	50°	0·01608
25°	0·01754	55°	0·01604

Auf absorptiometrischem Wege kann Wasserstoff nur mittels metallischen Palladiums bestimmt werden, in der großen Mehrzahl der Fälle aber wird der Wasserstoff durch Verbrennungsanalyse ermittelt und aus der dabei entstehenden Kontraktion berechnet.



Es verschwinden bei der Verbrennung von 2 Vol. H stets 3 Vol. Gas (das gebildete Wasser nimmt praktisch kein Volum ein) und

<sup>1)</sup> Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 53 (1893), S. 134.

<sup>2)</sup> B. B. 24 (1891), S. 99.



bei der Verbrennung von 1 Vol.  $H \frac{3}{2}$  Vol. Gas. Die Kontraktion ist daher gleich  $\frac{3}{2}$  Vol. des verbrannten Wasserstoffes. Bezeichnet man die Kontraktion mit  $V_C$ , das Volum des Wasserstoffes mit  $V_H$ , so ist:

$$V_C = \frac{3}{2} V_H$$

und daher ist:

$$V_H = \frac{2}{3} V_C.$$

In manchen Fällen ermittelt man das Gewicht des gebildeten Wassers durch Auffangen in gewogenen Chlorcalciumröhren und berechnet daraus das Volum des Wasserstoffes wie folgt:

$$18 \cdot 016 : 22405 = p : x$$

$$x = \frac{22405}{18 \cdot 016} \cdot p = 1243 \cdot 6 \cdot p \text{ ccm Wasserstoff}$$

bei  $0^\circ$  und 760 ccm Druck.

#### Verbrennung des Wasserstoffes nach Cl. Winkler.

Folgende Methode wird bei technischen Analysen (nicht bei exakten) oft verwendet, um Wasserstoff von Methan zu trennen. Sie besteht darin, daß ein Gemenge von Wasserstoff und Luft, über schwach erhitzten Palladiumasbest geleitet, quantitativ zu Wasser verbrennt, während Methan nicht verbrennt. Fig. 110 zeigt den hiezu erforderlichen Apparat.

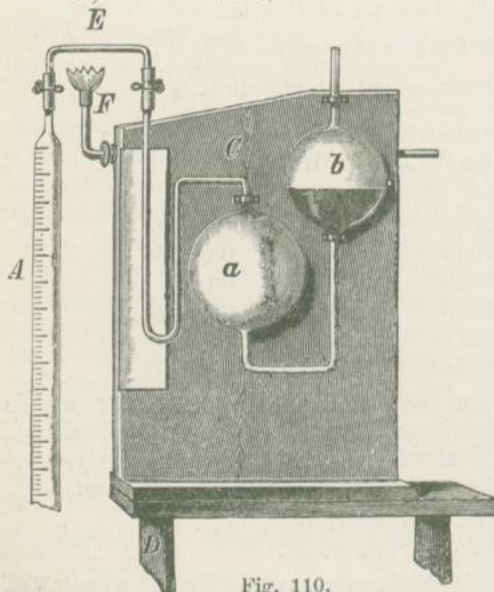


Fig. 110.

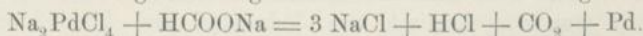
$A$  ist das Meßgefäß, das mittels der Kapillare  $E$ , in der sich ein kurzes Palladiumasbestfädchen befindet, mit einer mit Wasser gefüllten Hemptischen Pipette verbunden ist.

Man erhitzt die Kapillare  $E$  mittels der kleinen Flamme  $F$  an der Stelle, an welcher sich der Palladiumasbest befindet, auf ca.  $300$  bis  $400^\circ$ , also nicht bis zum Erweichen des Glases. Nach dreimaligem, langsamem Hin-

und Herleiten<sup>1)</sup> des mit Luft<sup>2)</sup> gemischten Gases ist die Verbrennung fertig. Überschreitet man hierbei die oben angegebene Temperatur nicht, so verbrennt keine Spur von Methan und die Bestimmung der Wasserstoffes fällt richtig aus. Es ist aber schwer, die Temperatur so zu regulieren, daß kein Methan verbrennt, wenn man nicht, wie Haber, die Röhre im Schwefeldampf erhitzt; die Resultate fallen daher meistens um 0.5—1% zu hoch aus.

#### Bereitung des Palladiumasbests.

Man löst 3 g Natriumpalladiumchlorür in möglichst wenig Wasser, fügt 3 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Natriumformiat und Soda bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu. Hierauf fügt man 1 g langfaserigen, weichen Asbest hinzu, der die gesamte Flüssigkeit aufsaugt, und trocknet im Wasserbade, wobei sich schwarzes, fein zertheiltes Palladium gleichmäßig auf den Asbest niederschlägt:



Die Salzsäure wird durch das zugesetzte Natriumkarbonat neutralisiert. In saurer Lösung wirkt Ameisensäure kaum reduzierend auf das Palladiumchlorür ein.

Nach dem völligen Eintrocknen im Wasserbade weicht man die Masse mit warmem Wasser auf, bringt den Palladiumasbest auf einen Trichter und wäscht mit warmem Wasser aus, bis zur Entfernung der anhaftenden Salze. Hierauf wird die Masse getrocknet und in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Die Beschickung der Kapillare, zu der nur eine kleine Faser des Palladiumasbests erforderlich ist, geschieht wie folgt: Man rollt eine Palladiumasbestfaser zwischen den Fingern zu einem runden Stäbchen, steckt dieses in die Öffnung der noch nicht umgebogenen Kapillare und bewirkt durch Klopfen auf den Tisch, daß es in die Mitte der Röhre gelangt. Hierauf biegt man die Röhre wie in der Figur ersichtlich um.

Bemerkung: Da der Palladiumasbest sich leicht in der Kapillare verschieben kann, so verwendet man statt dessen mit Vorteil Palladiumdraht,<sup>3)</sup> der zu einer Spirale gewickelt und in die Röhre geschoben wird.

<sup>1)</sup> Man leitet das Gasgemisch so langsam über den Palladiumasbest, daß das dem Gasstrom zugekehrte Ende des Palladiums gar nicht oder nur ganz schwach glühend wird.

<sup>2)</sup> In keinem Falle darf man statt Luft, Sauerstoff zur Verbrennung des Wasserstoffes verwenden, weil dann sicher Methan zum Teil verbrennen würde. Vgl. O. Brunck, Zeitschr. f. angew. Ch. 1903, S. 695.

<sup>3)</sup> Privatmitteilung von Herrn Dr. Leutold, Direktor der Gaswerke zu Hamburg.



Methan = CH<sub>4</sub>; Mol.-Gew. = 16·032.

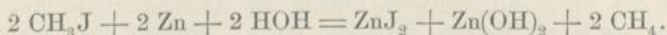
Dichte = 0·55297<sup>1)</sup> (Luft = 1). Litergewicht = 0·71488 g.

Molarvolum = 22·43 l.

Kritische Temperatur = — 82° C.

Darstellung des Methans.

Man verfährt nach Gladstone und Tribe<sup>2)</sup> ganz ähnlich wie bei der Darstellung von Äthylen (vgl. S. 617), indem man ein Gemisch gleicher Teile Jodmethyl und Alkohol (d = 0·805) auf mit Alkohol gewaschenes verkupfertes Zink einwirken läßt:



Das verkupferte Zink erhält man, indem man granuliertes Zink viermal mit einer 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igen Lösung von Kupfervitriol übergießt, dann mit Wasser und schließlich mit Alkohol wäscht.

Läßt man das Gemisch von Jodmethyl und Alkohol auf das verkupferte Zink tropfen, so entsteht in der Kälte ein gleichmäßiger Strom von Methan. Man reinigt das Gas durch Schütteln mit 25<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igem Oleum und hierauf mit alkalischer Pyrogallollösung. Das so erhaltene Gas ist nach der Analyse von W. Mistelli ganz rein.

$$\begin{array}{r} \text{CH}_4 = 98\cdot87\% \\ \text{N}_2 = 1\cdot63\% \\ \hline 100\cdot00 \end{array}$$

Die geringe Menge Stickstoff stammt aus der Luft, die aus dem Apparat nicht vollständig verdrängt wurde.

Methan, auch Sumpf- oder Grubengas genannt, ist nur wenig löslich in Wasser.

Absorptionskoeffizienten des Methans für Wasser nach L. W. Winkler.<sup>3)</sup>

Temperatur	$\beta$	Temperatur	$\beta$
0°	0·05563	30°	0·02762
5°	0·04805	35°	0·02546
10°	0·04177	40°	0·02369
15°	0·03690	45°	0·02238
20°	0·03308	50°	0·02134
25°	0·03006	55°	0·02038

In Alkohol ist das Methan 10mal löslicher als in Wasser.

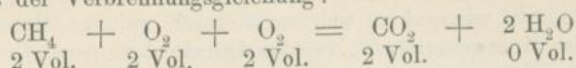
Die Bestimmung des Methans geschieht, da keine Absorptionsmittel dafür bekannt sind, durch Verbrennung.

<sup>1)</sup> Hempel, Gasanalyt. Methoden, III. Aufl. (1900), S. 203.

<sup>2)</sup> Journ. Soc. 45, S. 154.

<sup>3)</sup> B. B. 34 (1901), S. 1419.

Aus der Verbrennungsgleichung:



entnehmen wir:

1. Kontraktion. Die bei der Verbrennung des Methans entstehende Kontraktion ist doppelt so groß wie das zur Verbrennung gelangende Methanvolum.

2. Kohlendioxyd. Das Methan erzeugt bei der Verbrennung ein gleiches Volum Kohlendioxyd.

3. Verbrauchter Sauerstoff. Zur Verbrennung eines Volums Methan sind zwei Volumina Sauerstoff erforderlich.

### Exakte Analyse.

Analyse des Leucht-, Dowson-, Wasser- und Generatorgases.

Die Analyse aller dieser Gase läßt sich am besten nach den Methoden von Hempel<sup>1)</sup> oder Drehschmidt<sup>2)</sup> ausführen.

#### Analyse nach Hempel.

Hempels Apparat ist in Fig. 104, S. 609 abgebildet. Er besteht aus einem in  $\frac{1}{5}$  ccm eingeteilten Meßgefäße *W*, das mittels eines Schlauches mit der Niveaueugel *K* verbunden ist. Das Meßgefäß steht mit dem mit Manometer versehenen Kompensationsrohre *D* in Verbindung und beide sind von einem mit Wasser gefüllten Zylinder umgeben.

Normierung des Apparats. Zunächst füllt man das Manometerrohr mit Quecksilber, indem man bei offenem Ansatzrohre *c* (Fig. 104) durch Heben von *K* Quecksilber aus dem Meßgefäße in das Manometerrohr hinübertreibt, bis es die Marken *mm* erreicht.

Jetzt bestimmt man das Volum von der Marke *m* bis *a* (Fig. 104) wie folgt:

Durch sorgfältiges Senken von Kugel *K* saugt man das Quecksilber im Schenkel *C* des Manometerrohres genau bis zu *a* und schließt hierauf Hahn *p*.

Nun läßt man durch das rechte Ansatzrohr des Hahnes *p* (man denke sich die Kapillare *E* in Fig. 104 weg, wie in Fig. 111 ersichtlich) noch etwas Luft in das Meßgefäß strömen, stellt die Niveaueugel *K* auf eine feste Unterlage, in ungefähr gleicher Höhe wie das Quecksilber im Meßrohre *W*, und liest bei offenem Hahne *p* den Stand

<sup>1)</sup> Gasanalytische Methoden (1900), S. 48 ff.

<sup>2)</sup> B. B. 21, S. 3242 (1888).



des letzteren ab. Dann schließt man *p*, hebt *K* ein wenig, dreht *p*, wie in Fig. 104 angegeben, und treibt durch weiteres Heben von *K* Luft in das Manometerrohr *C*, bis das Quecksilber genau die Marke *m* erreicht, schließt Hahn *A* (Fig. 104),

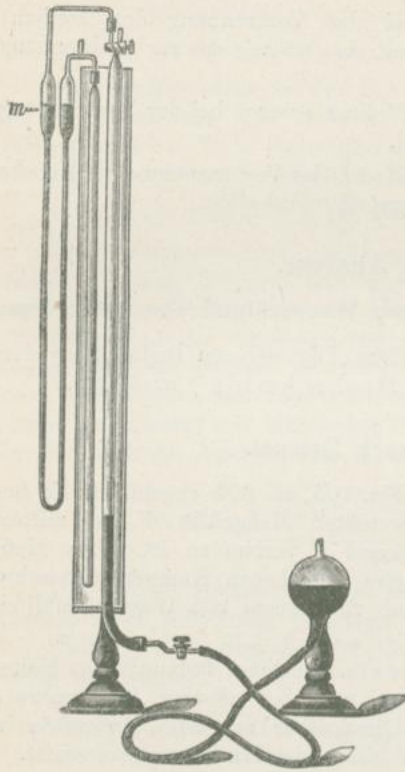


Fig. 111.

bewirkt die letzte genaue Einstellung durch Zu- oder Aufdrehen des Quetschhahnes *Q* und liest nochmals den Stand des Quecksilbers im Meßgefäße *W* ab. Die Differenz beider Ablesungen gibt das Volum von Marke *m* bis *a*, eine Größe, welche zu jeder späteren Ablesung addiert werden muß.

Nun bringt man durch *c* (Fig. 104) mittels einer feinen Pipette einen Tropfen Wasser in das Kompensationsrohr *D* und schmilzt hierauf das Ansatzrohr *c* zu oder verschließt mit einem Kork und dichtet mit Siegellack.

#### Ausführung der Analyse.

Soll die Analyse an Ort und Stelle ausgeführt werden, so faßt man eine größere Probe des Gases (ca. 100 *ccm*) in einer Drehschmidtschen Pipette (Fig. 104, S. 609), indem man das Ansatzrohr von Hahn *M* mittels eines Schlauches mit der Glasquelle verbindet, Hahn *M* so dreht, daß das Ansatzrohr mit

der Kugel der Pipette kommuniziert, die Niveaokugel *K'* senkt und Hahn *s* öffnet. Man füllt so die Pipette fast ganz mit Gas an, dreht Hahn *M* so, daß die Pipette mittels der Schwanzbohrung des Hahnes *M* mit der äußeren Luft kommuniziert und treibt das Gas aus der Pipette vollständig aus. Dieses Ein- und Auspumpen des Gases wiederholt man mindestens dreimal, um sicher zu sein, daß alles fremde Gas (Luft) aus der Schlauchleitung entfernt ist. Nun wird die endgültige Gasprobe gefaßt und Hahn *M* und *s* geschlossen.

Um das in der Drehschmidtschen Pipette befindliche Gas in das Meßgefäß zu bringen, verbindet man beide mittels der Kapillare *E'* (man denke sich in Fig. 104 die Kapillare *E* durch *E'* ersetzt)

und dichtet die Kautschukverbindungen mit Drahtligaturen. Nun dreht man Hahn *M*, wie in Fig. 104 ersichtlich, hebt die Niveaueugel *K*, nachdem man zuvor das Quecksilber im Manometerrohre *C* bis *a* gezogen hat, bis das Meßrohr *W* sich ganz mit Quecksilber anfüllt und aus der Schwanzbohrung des Hahnes *M* auszufließen beginnt und schließt Hahn *A* und *p*. Dann dreht man Hahn *M* so, daß Pipette *S* und Meßgefäß *W* verbunden sind, hebt *K*, öffnet *s*, senkt *K* und öffnet *p* und *A*.

Nachdem sich ca. 40 *ccm* Gas in dem Meßgefäße befinden, schließt man Hahn *A* und *M*, taucht das Schwanzstück des Hahnes *M*, das ganz mit Quecksilber angefüllt sein muß, in ein mit Quecksilber gefülltes Becherglas, senkt *K*, öffnet *A* und *p* und saugt das in der Kapillare befindliche Gas in das Meßgefäß *W* hinein. Sobald die Kapillare *E'* ganz mit Quecksilber gefüllt ist, schließt man *A* und *p* und hierauf *M*.

Nun ermittelt man das Volum des in *W* befindlichen Gases wie folgt: Man öffnet *A* und hebt *K*, so daß das Quecksilber außen etwas höher zu stehen kommt als in dem Meßgefäße *W*. Hierauf öffnet man *p* und treibt das Gas nach *C*, bis das Quecksilber in beiden Schenkeln des Manometerrohres auf nahezu gleicher Höhe steht und schließt sofort Hahn *A*. Die letzte feine Einstellung geschieht durch Zu- und Aufdrehen des Schraubenquetschhahnes *Q*.<sup>1)</sup> Dann liest man ab und addiert zu diesem Volum das vorhin bestimmte Volum von Marke *m* bis *a*.

Nun beginnt die Analyse.

### 1. Bestimmung des $\text{CO}_2$ .

Während Hahn *p* geschlossen ist, dreht man Hahn *M*, wie in der Zeichnung (Fig. 104) angegeben, entfernt die Drehschmidtsche Pipette *S* und ersetzt sie durch eine zweite, die gereinigt und ganz mit Quecksilber angefüllt sein muß. Beim Hineinschieben des Ansatzrohres von Hahn *M* der Pipette in den Schlauch der Kapillare *E'* dreht man den Hahn *M* wie in der Zeichnung. Dadurch kann das in dem Schlauche befindliche Quecksilber frei durch das Schwanzstück des Hahnes *M* ausfließen. Nach Dichtung mit Drahtligaturen saugt man 3—5 *ccm* Kalilauge (1:2) durch das Schwanzstück des Hahnes *M* in die Pipette, verdrängt hierauf die in der Kapillare befindliche Kalilauge durch Einsaugen von etwa 2 *ccm* destilliertem Wasser und dann von etwas Quecksilber, und treibt hierauf das Gas ebenfalls in die Pipette. Man läßt dabei das Quecksilber die ganze Kapillare, links und rechts vom Hahn *M*, ausfüllen, schließt *A*, *p*

<sup>1)</sup> Die Ablesung führt man am besten mit Hilfe eines kleinen Fernrohres aus, dessen Okular mit einem Fadenkreuz versehen ist. Das an jedem Bunsenschen Spektroskop angeschraubte Fernrohr eignet sich hiezu ganz vortrefflich.



und  $M$ , hebt Kugel  $K'$ , so daß Überdruck in der Pipette entsteht, und schließt  $s$ . Nun schüttelt man die Pipette leicht, ohne sie von dem Meßgefäße zu trennen, drei Minuten lang und führt hierauf das Gas in die Meßröhre  $W$  zurück wie folgt: Man öffnet  $M$ ,  $p$  und  $A$ , senkt  $K$ , hebt  $K'$  und öffnet  $s$ . Ist beinahe alles Gas aus der Pipette ausgetrieben, so schließt man  $M$ ,  $p$ ,  $A$  und  $Q$  und stellt die Niveaueugel  $K$  tief, also auf den Tisch.  $K'$  stellt man auf das Stativ, auf dem die Pipette  $S$  steht. (In der Figur fehlt das Stativ, ist aber in Fig. 112 zu sehen.) Nun öffnet man  $M$ ,  $p$ ,  $A$  und  $s$  und schraubt  $Q$  ganz wenig auf, so daß das Gas nur ganz langsam weiter in das Meßgefäß gezogen wird. Sobald die Kalilauge den Hahn  $M$  erreicht, wird dieser geschlossen. Jetzt verdrängt man den in der Kapillare, links von Hahn  $M$ , befindlichen Gasrest durch Einsaugen von Quecksilber durch das Schwanzstück des Hahnes  $M$  in das Meßgefäß  $W$ . Die Ablesung geschieht wie oben angegeben und die Differenz beider Ablesungen gibt die Menge des  $\text{CO}_2$  an.

## 2. Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe.

Man entfernt die mit Kalilauge gefüllte Pipette und ersetzt sie durch eine andere, die nur mit rauchender Schwefelsäure gefüllt ist, <sup>1)</sup> treibt das Gas hinein, schüttelt leicht drei Minuten lang, führt genau, wie oben angegeben, das Gas in das Meßrohr zurück und von da in die erste mit Kalilauge beschickte Pipette, um die sauren Dämpfe zu entfernen, und schließlich zurück in das Meßgefäß  $W$ , worauf das Volum abgelesen wird. Die Differenz vor und nach der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure gibt die Summe der schweren Kohlenwasserstoffe ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  etc.) an. Von einer Trennung des Benzols vom Äthylen sieht man in der Regel ab.

## 3. Bestimmung des Sauerstoffes.

Sie geschieht genau wie die Bestimmung des  $\text{CO}_2$ , nur wird die Drehschmidtsche Pipette entweder mit alkalischer Pyrogallol-lösung oder mit Natriumhydrosulfit beschickt. (Vgl. S. 623 und 624.)

## 4. Bestimmung des Kohlenoxyds.

Die Bestimmung des Kohlenoxyds kann entweder durch Absorption mit ammoniakalischem Kupferchlorür oder durch gleichzeitige Verbrennung mit dem Wasserstoff und dem Methan geschehen.

Zur Bestimmung des Kohlenoxyds durch Absorption verfährt man genau wie bei der Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe, d. h.

<sup>1)</sup> Bei dieser Pipette ist die Kugelhöhre  $K'$  direkt an der Absorptionskugel angeschmolzen, so aber, daß sie etwas höher steht als diese, ganz ähnlich wie bei der Hempelschen Pipette, Fig. 114.

man bewirkt die Absorption in einer Pipette, die nur ammoniakalisches Kupferchlorür (kein Quecksilber) enthält, und zwar behandelt man das Gas drei Minuten lang mit einer häufiger benützten und dann ebenso lang mit einer wenig benützten Lösung des Absorptionsmittels. (Vgl. S. 628.) Vor der Ablesung muß das Gas von Ammoniakdämpfen befreit werden, was durch kurzes Schütteln mit Salzsäure (1 : 2) in einer Drehschmidtschen Pipette geschieht.

### 5. Bestimmung des Wasserstoffes und Methans.

Nach der Entfernung des Kohlenoxyds bleibt ein Gasrest, der bestehen kann aus Wasserstoff, Methan und Stickstoff. Man versetzt diesen Rest mit überschüssigem Sauerstoff (bei Leuchtgas setzt man das doppelte Volum, bei Dowson-, Wasser- und Generatorgas etwas mehr als die Hälfte des Volums an Sauerstoff zu), verbindet das Meßgefäß *W* mittels der Drehschmidtschen Platinkapillare (Fig. 104 *V*) mit einer reinen, <sup>1)</sup> ganz mit Quecksilber gefüllten Drehschmidtschen Pipette, erhitzt erstere auf helle Rotglut mit der nichtleuchtenden Flamme eines Teclubrenners, indem man Sorge trägt, daß der innere Flammenkegel nicht mit dem Platin in Berührung kommt, und leitet das Gasgemisch dreimal in langsamem Tempo hin und her durch die glühende Platinröhre. Dabei sorgt man peinlichst, daß kein Quecksilber in die Platinröhre gelangt. Hierauf mißt man das Volum des unverbrannten Gasrestes und bestimmt, ohne die Platinkapillare zu entfernen, das gebildete Kohlendioxyd, indem man etwas Kalilauge in die Pipette bringt und hierauf das Gas; nach drei Minuten langem Schütteln führt man den Gasrest in das Meßgefäß zurück, sorgt aber dafür, daß der Hahn *M* geschlossen wird, sobald die Kalilauge ihn erreicht.

#### Berechnung des Wasserstoffes und Methans.

Es seien *V* *ccm* Gas zu der Analyse verwendet worden. Der nach Absorption des CO<sub>2</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, O<sub>2</sub> und CO bleibende Gasrest wird mit Sauerstoff gemischt und verbrannt. Die dabei entstehende Kontraktion sei = *V*<sub>C</sub> und das gebildete CO<sub>2</sub> = *V*<sub>K</sub>.

Nun ist nach Seite 637 das Volum des Methans gleich dem des gebildeten CO<sub>2</sub>, also gleich *V*<sub>K</sub>, und in Prozenten:

$$V : V_K = 100 : x$$

$$x = \frac{V_K}{V} 100 = \% \text{ CH}_4.$$

<sup>1)</sup> Es darf keine Spur von Kalilauge in der Pipette vorhanden sein, weil dadurch CO<sub>2</sub> absorbiert und ein fehlerhaftes Resultat gewonnen würde. Um ganz sicher zu sein, daß alle Kalilauge entfernt ist, wäscht man die Pipette zuerst mit Wasser, dann mit Salzsäure und schließlich nochmals mit Wasser gehörig aus.



Da bei der Verbrennung eines Volums  $\text{CH}_4$  zwei Volumina Gas verschwinden, so ist die durch Verbrennung von  $V_K$  *ccm*  $\text{CH}_4$  bedingte Kontraktion  $= 2 V_K$ .

Zieht man diesen Wert von der Gesamtkontraktion  $V_C$  ab, so bleibt die durch die Verbrennung des vorhandenen Wasserstoffes bedingte Kontraktion  $(V_C - 2 V_K)$ , wovon  $\frac{2}{3}$  gleich dem Wasserstoff ist, also

$$\frac{2(V_C - 2 V_K)}{3} = H$$

und in Prozenten:

$$V : \frac{2}{3}(V_C - 2 V_K) = 100 : x$$

$$x = \frac{200(V_C - 2 V_K)}{3 V} = \% H.$$

#### Bestimmung des $\text{CO}$ , $\text{CH}_4$ und $\text{H}$ durch Verbrennung.

Nach der Absorption von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  und  $\text{O}_2$  bleibt ein Gasrest, bestehend aus  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$ . Man versetzt diesen Rest mit einem gemessenen Volum Sauerstoff,<sup>1)</sup> verbrennt und beobachtet die Kontraktion ( $V_C$ ) und das gebildete Kohlendioxyd ( $V_K$ ). Hierauf bestimmt man den nicht verbrauchten Sauerstoff mit alkalischer Pyrogalllösung. Zieht man die so gefundene Sauerstoffmenge von der ursprünglich hinzugefügten ab, so gibt die Differenz den zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoff ( $V_O$ ) an.

Bezeichnen wir die Menge des  $\text{CO}$  mit  $x$ , die des  $\text{CH}_4$  mit  $y$  und endlich die des  $\text{H}$  mit  $z$ , so haben wir folgende drei Gleichungen, die Bunsenschen Formeln:

$$V_C = \frac{1}{2} x + 2 y + \frac{3}{2} z$$

$$V_K = x + y$$

$$V_O = \frac{1}{2} x + 2 y + \frac{1}{2} z$$

woraus sich berechnet:

$$x = \frac{4}{3} V_K + \frac{1}{3} V_C - V_O = \text{Kohlenoxyd } ^2)$$

$$y = V_O - \frac{1}{3} (V_K + V_C) = \text{Methan}$$

$$z = V_C - V_O^3 = \text{Wasserstoff.}$$

<sup>1)</sup> Man muß sich von der Reinheit des verwendeten Sauerstoffes durch einen besonderen Versuch überzeugen, da der im Handel in Bomben (vgl. S. 343, Fußnote) vorkommende Sauerstoff stets Stickstoff enthält. Um die Analyse auszuführen, setzt man zu einem abgemessenen Volum dieses Sauerstoffes ein gemessenes Volum Stickstoff, den man erhält durch Stehenlassen von Luft in einer Hempelschen Pipette über Phosphor (vgl. S. 624) weil der sonst verbleibende Gasrest nicht genügen würde, um den Raum  $a$  bis zur Marke  $m$  in dem Manometerrohre (Fig. 104) auszufüllen.

<sup>2)</sup> Nach A. Wohl (B. B. 1904, S. 433) erhält man nach diesen Formeln nicht ganz genaue Resultate, weil das Molarvolum der Gase nicht immer gleich

Damit man sich von der Genauigkeit der nach dieser Methode erhaltenen Resultate ein Bild machen kann, führe ich die Analyse einer aus einem Dowsongasgenerator (mit Hilfe der Devilleschen Röhre, vgl. Seite 98, Fig. 598) 35 cm über dem Rost entnommenen Gasprobe an, und eine zweite Analyse desselben Gases, 45 cm über dem Rost gefaßt. Die Höhe der ganzen Kohlschicht im Generator betrug 45 cm.

Dowsongas			
Probe I (35 cm über dem Roste).			
	I	II	Mittel
CO <sub>2</sub> =	8·54	8·48	8·51
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> =	0·30	0·30	0·30
O =	0·36	0·27	0·32
CO =	20·79	20·81	20·80
CH <sub>4</sub> =	1·32	1·26	1·29
H =	21·84	22·27	22·05
N =	46·85	46·61	46·73
	100·00	100·00	100·00

dem theoretischen Werte 22·41 l ist. Nach Nernst, Theoret. Ch. II. Aufl., S. 44, sind die Molekularvolumne

für 1 g Mol. der folgenden Gase:

H <sub>2</sub> = 22·43 l
O <sub>2</sub> = 22·39 "
CO = 22·39 "
CH <sub>4</sub> = 22·44 "
CO <sub>2</sub> = 22·26 "

und bezogen auf Sauerstoff = 1:

H <sub>2</sub> = 1·0017
O <sub>2</sub> = 1·0000
CO = 1·0000
CH <sub>4</sub> = 1·0020
CO <sub>2</sub> = 0·9939

Unter Berücksichtigung dieser Daten erhält man nach A. Wohl für x (CO), y (CH<sub>4</sub>) und z (H<sub>2</sub>) folgende Formeln:

$$\begin{aligned}
 x &= 0·3329 V_C - V_O + 1·3394 V_K \\
 y &= -0·3336 V_C + 1·0020 V_O - 0·3340 V_K \\
 z &= 1·0005 V_C - 1·0017 V_O - 0·0060 V_K.
 \end{aligned}$$

F. Haber (Thermodynamik techn. Gasreaktionen, S. 289) hat nun gezeigt, daß kein Grund vorhanden ist, die Bunsenschen Formeln in dieser Weise zu modifizieren, denn bei Verbrennungsanalysen durch Explosion ist das Gasvolum nach der Verbrennung so arm an Kohlendioxyd, daß letzteres unter seinem geringen Partialdruck sich fast wie ein ideales Gas verhält, also der Avogadro'schen Regel folgt.

Anders verhält es sich bei kohlendioxydreichen Gasgemischen, wie sie häufig bei gasvolumetrischen Analysen vorkommen. Dort handelt es sich aus dem gemessenen Volum das Gewicht des Kohlendioxyds, beziehungsweise des Karbonats zu berechnen. In diesen Fällen erhält man tatsächlich richtigere Zahlen, wenn man mit dem beobachteten Molarvolum (22·26) des Kohlendioxyds rechnet (vgl. S. 320).

Ganz eklatant zeigt sich die Notwendigkeit mit dem beobachteten Molarvolum zu rechnen bei Chlor, (vgl. F. P. Treadwell & Christie, Zeitschr. für angew. Ch. 1905, S. 1930), vgl. S. 665, aber nicht nur bei Chlor, sondern bei allen anderen Dämpfen (NH<sub>3</sub> — HCl — SO<sub>2</sub> — N<sub>2</sub>O) ist es stets unerlässlich, das Gewicht derselben aus dem beobachteten, nicht aus dem theoretischen Molarvolum zu rechnen.



Bei diesen von Herrn Korbuly in diesem Laboratorium ausgeführten Analysen wurde das Kohlenoxyd mittels ammoniakalischen Kupferchlorürs absorbiert, bei den folgenden Analysen aber, wie oben geschildert, durch gleichzeitiges Verbrennen mit Wasserstoff und Methan bestimmt.

Dowsongas.

Probe II (45 cm über dem Roste).

	I	II	Mittel
CO <sub>2</sub> =	8·58	8·55	8·56
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> =	0·48	0·48	0·48
O =	0·17	0·26	0·21
CO =	20·79	20·59	20·69
CH <sub>4</sub> =	0·43	0·43	0·43
H =	19·31	19·22	19·27
N =	50·24	50·47	50·36
	<hr/> 100·00	<hr/> 100·00	<hr/> 100·00

Die Resultate lassen nichts zu wünschen übrig. Ich will jedoch bemerken, daß nach der ersten Methode (Absorption des CO und Verbrennung des Gasrestes) die Werte für Methan fast durchweg etwas höher, die für Wasserstoff etwas niedriger sind als nach der zweiten Methode; zum Beleg führe ich noch eine dritte Analyse <sup>1)</sup> von Probe I (35 cm über dem Roste gefaßt) nach der zweiten Methode an, die ebenfalls von Herrn Korbuly ausgeführt wurde.

Probe I (Dowsongas, 35 cm über dem Roste).

CO durch Absorp. bestimmt.	CO durch Verbren- nung bestimmt.
CO <sub>2</sub> = 8·51	8·43
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> = 0·30	0·33
O = 0·31	0·27
CO = 20·80	20·91
CH <sub>4</sub> = 1·29	0·79
H = 22·05	23·38
N = 46·74	45·89
<hr/> 100·00	<hr/> 100·00

<sup>1)</sup> Das zu dieser Analyse verwendete Gas stammte aus derselben Röhre wie das Gas zu den beiden oben angeführten Analysen. Die Entnahme des Gases aus dieser Röhre geschah genau nach Seite 610.

Von den beiden Methoden gebe ich der ersteren entschieden den Vorzug.

### Analyse nach H. Drehschmidt.<sup>1)</sup>

Der Drehschmidt'sche Apparat besteht, wie der Hempelsche, aus dem Meßrohre *B* und dem Kompensationsrohre *C*, welche sich beide in einem mit Wasser gefüllten Zylinder befinden (Fig. 112). *B* und *C* stehen mittels der Hähne *a* und *b* mit einer kleinen Kapillare in Verbindung, in der sich ein Tropfen gefärbte Flüssigkeit (Schwefelsäure und Indigo) befindet; um die Lage der letzteren zu fixieren, ist die Kapillare mit einer Millimetertheilung versehen. Hahn *a* ist ein Dreiweghahn, der eine Verbindung von *C* mit der äußeren Luft, mit der Kapillare, oder der Kapillare mit der äußeren Luft gestattet.

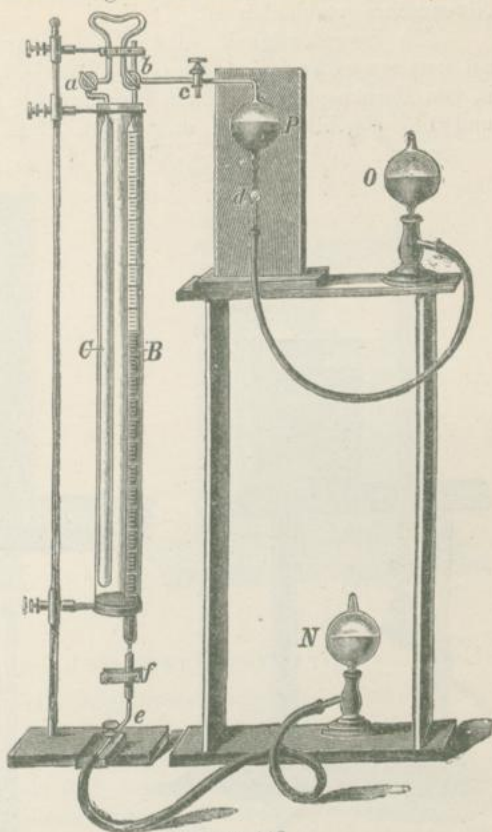


Fig. 112.

Hahn *b* ist rechtwinklig gebohrt, wie Hahn *H* (Fig. 104). Die Bürette ist in Millimeter geteilt und muß vor dem Gebrauche durch Auswägen mit Quecksilber kalibriert werden. Die Handhabung des Apparats ist dieselbe, wie bei der Hempelschen Methode, S. 637, geschildert.

## Technische Gasanalyse.

### Methode von Hempel.

Der hierzu erforderliche Apparat ist in Fig. 113 abgebildet. Er besteht aus einer mit kapillarer, dickwandiger Spitze versehenen

<sup>1)</sup> B. B. 21 1888, S. 3242.



Meßröhre, welche mittels eines meterlangen Schlauches mit der Niveauröhre verbunden ist.

Als Sperrflüssigkeit wird Wasser verwendet, das mit dem zu untersuchenden Gase gesättigt ist und die Absorption in von Hempel angegebenen Pipetten, wie sie in Fig. 114, 115, 116 und 117 abgebildet sind, ausgeführt. Fig. 114 stellt eine einfache

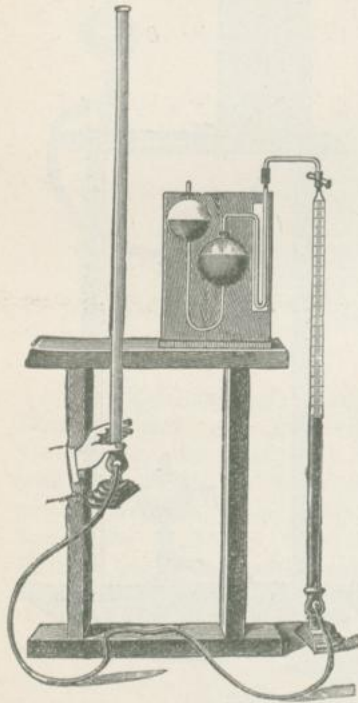


Fig. 113.

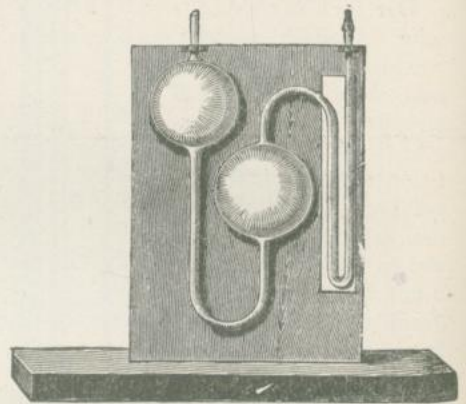


Fig. 114.

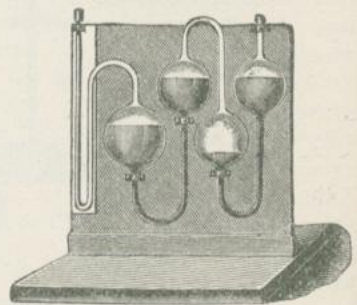


Fig. 115.

Pipette für flüssige Absorptionsmittel, Fig. 115 eine zusammengesetzte Absorptionspipette dar. Letztere wendet man für Lösungen an, die an der Luft eine Veränderung erleiden, z. B. für die alkalische Pyrogallollösung oder ammoniakalische Kupferchloridlösung. Die Flüssigkeit in den zwei rechts befindlichen Kugeln dient als Schutzmittel. Fig. 116 stellt die Pipette für rauchende Schwefelsäure dar. Sie trägt oberhalb der großen linken Kugel eine mit Glasscherben gefüllte kleinere Kugel. Durch die Glasscherben wird die Oberfläche vergrößert und dadurch die Dauer der Absorption wesentlich verringert. Fig. 117 ist eine einfache Pipette für feste Absorptionsmittel, wie z. B. Phosphor. Um sie mit Phosphor zu

füllen, stellt man die Pipette auf den Kopf, füllt den zylindrischen Teil mit destilliertem Wasser und hierauf mit Stängelchen von farblosem Phosphor, wie sie jetzt überall im Handel zu haben sind. Nach der Füllung setzt man den Gummipropfen auf, kehrt den Apparat um, gießt etwas Wasser in die Kugel, entfernt etwa in dem zylindrischen Teile sich ansammelnde Luftblasen durch Blasen in die Kugel, bis das Wasser durch die linke Kapillare oben ausfließt und verschließt mit Gummischlauch und Quetschhahn.

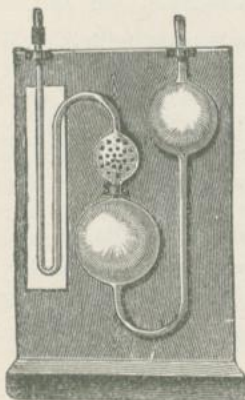


Fig. 116.

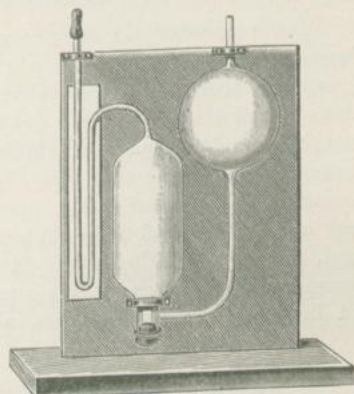


Fig. 117.

#### Ausführung der Leuchtgasanalyse.

Zunächst bereitet man sich die Sperrflüssigkeit, indem man durch destilliertes Wasser, das sich in einer Spritzflasche befindet, einige Minuten lang Leuchtgas unter beständigem Schütteln durchleitet.

Mit dieser Flüssigkeit füllt man die Bürette ganz an und verschließt den oben befindlichen Schlauch mittels eines Quetschhahnes. Um die Bürette mit Gas zu füllen, verbindet man sie mittels eines Schlauches, nachdem das Gas 2—3 Minuten durch denselben geströmt ist, mit der Gasquelle, senkt das Niveauruhr, öffnet den Quetschhahn und läßt etwas mehr als 100 *ccm* Gas einströmen. Nun schließt man den oberen Hahn, hebt das Niveauruhr, bis der untere Meniskus der Sperrflüssigkeit genau die 100 *ccm*-Marke erreicht, klemmt den zwischen Niveauruhr und Bürette befindlichen Schlauch dicht bei der Bürette mit einem Quetschhahn zu und läßt so lange stehen, bis das Wasser in der Bürette nicht mehr steigt, was etwa 2—3 Minuten in Anspruch nimmt. Ist der Nachfluß beendet, so lüftet man den unteren Quetschhahn sorgfältig, wobei, da in der Bürette Überdruck herrscht, das Wasserniveau sinkt. Sobald die 100 *ccm*-Marke erreicht ist, schließt man den Hahn, öffnet den oberen Quetschhahn einen Augenblick, um das überschüssige Gas entweichen zu lassen, und



schließt sofort wieder. Hierauf überzeugt man sich, daß wirklich 100 *ccm* Gas in der Bürette vorhanden sind, indem man den unteren Quetschhahn öffnet, das Niveaurohr so stellt, daß die Wasserspiegel in Bürette und Niveaurohr auf gleiche Höhe zu stehen kommen, und liest ab. Das innere Niveau muß genau mit der 100 *ccm*-Marke zusammenfallen. Dann schließt man den unteren Hahn wiederum.

### 1. Bestimmung des $\text{CO}_2$ .

Man verbindet die Bürette mit der Kalipipette mittels einer mit Wasser gefüllten Kapillare, wie in Fig. 113 ersichtlich, stellt das Niveaurohr hoch, öffnet zuerst den unteren, dann die oberen Quetschhähne,<sup>1)</sup> und treibt das Gas ganz in die Pipette hinein. Die Sperrflüssigkeit muß die ganze Kapillare anfüllen. Nun werden die oberen Quetschhähne geschlossen, die Pipette abgenommen und drei Minuten geschüttelt.<sup>2)</sup> Hierauf führt man das Gas in die Bürette zurück, sorgt aber dafür, daß keine Absorptionsflüssigkeit in die Bürette gelangt, bringt die Flüssigkeit innen und außen auf gleiches Niveau, klemmt unten ab, wartet bis zum völligen Nachfließen des Wassers und liest, wie oben angegeben, ab.

### 2. Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe ( $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ).<sup>3)</sup>

Man verbindet die Bürette mittels einer leeren, trockenen Kapillare mit der Schwefelsäurepipette (Fig. 116) und leitet das Gas viermal hin und her, indem man Sorge trägt, daß kein Wasser in die Pipette und keine Schwefelsäure in die Gummiverbindung derselben gelangt.

Man markiert an der hinter der Kapillare der Pipette angebrachten Milchglasplatte vor dem Versuche den Stand der Schwefelsäure und sorgt dafür, daß die Schwefelsäure nach dem Versuche denselben Stand in der Kapillare einnimmt wie vorher. Das jetzt in der Bürette befindliche Gas ist mit sauren Dämpfen angefüllt, die vor dem Ablesen entfernt werden müssen, was leicht durch ein einmaliges Hintübertreiben des Gases in die Kalipipette und Zurücksaugen in die Bürette geschieht. Für das Ablesen gilt das unter 1 Angeführte.

<sup>1)</sup> In der Figur fehlt der Quetschhahn an der Pipette.

<sup>2)</sup> Rascher erfolgt die Absorption durch Anwendung von Hempels neuen Absorptionspipetten. Denkt man sich in Fig. 116 die rechte Kugel entfernt und durch eine bewegliche Niveaokugel (wie in Fig. 104) ersetzt, so hat man die neue Pipette. Diese wird mit Quecksilber gefüllt, über welchem das Absorptionsmittel schwimmt. Zur Absorption von  $\text{CO}_2$  genügt ein einmaliges Hin- und Herleiten des Gases in derselben.

<sup>3)</sup> Die schweren Kohlenwasserstoffe bestehen vorwiegend aus solchen der Äthylenreihe, in geringerer Menge aus Acetylen, Benzoldampf etc.

### 3. Die Bestimmung des Sauerstoffes

kann geschehen durch Schütteln des Gases in der zusammengesetzten Pipette mit alkalischer Pyrogalllösung, viel eleganter aber mittels Phosphor oder Natriumhydrosulfit (vgl. S. 624). Man treibt das Gas in die Phosphorpipette hinüber und läßt darin stehen, bis die weißen Dämpfe verschwinden, was meistens nach 3—4 Minuten der Fall ist (vgl. S. 624). Treten aber keine Dämpfe auf, so deutet das fast sicher auf eine unvollständige Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe (vgl. S. 624). In diesem Falle behandelt man das Gas wieder mit Schwefelsäure und nachher mit Phosphor. Tritt nun keine Nebelbildung auf, so ist kein Sauerstoff vorhanden, ein Fall, der aber so gut wie nie vorkommt, denn schon bei der Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe gelangen stets durch die lufthaltige Kapillare Spuren von Luft in das Gas.

### 4. Bestimmung des CO.

Man schüttelt das Gas drei Minuten lang mit einer öfter gebrauchten ammoniakalischen Kupferchlorürlösung, hierauf ebenso lang mit einer frischen Lösung und endlich mit Salzsäure (vgl. Seite 641).

### 5. Bestimmung des Wasserstoffes und Methans.

#### a) Nach Hempel.

Nach Absorption des CO bringt man den Gasrest in die Salzsäurepipette, reinigt die Bürette durch Ausspülen mit Salzsäure, um Spuren von Alkali (von der Kalipipette stammend) zu entfernen und füllt mit destilliertem Wasser.

Nun führt man 15—16 *ccm* des in der Salzsäurepipette befindlichen Gases in die Bürette, liest *ab* und treibt es in die mit Quecksilber gefüllte Explosionspipette (Fig. 109), mißt hierauf genau 100 *ccm* Luft, die 20·9 *ccm* Sauerstoff enthalten, in der Bürette *ab* und treibt diese ebenfalls in die Explosionspipette hinüber, schließt letztere mit einem Schraubenquetschhahne *ab*, schüttelt, um das Gas zu mischen, senkt die Niveaueugel, um Minderdruck herzustellen und schließt hierauf den Glashahn der Pipette. Dann verbindet man die oben in der Kugel eingeschmolzenen Platindrähte mit den Drähten einer kleinen Induktionsrolle, so daß Funken zwischen den Platinspitzen überschlagen. Sofort tritt unter schwacher Feuererscheinung die Explosion ein, ohne aber jemals die Pipette zu zertrümmern. Man führt nun das Gas in die Bürette zurück und das nächstliegende wäre, nach Ermittlung des Gasvolums das gebildete CO<sub>2</sub>, das ein Maß für das vorhanden gewesene Methan ist, zu bestimmen. Dies ist aber nicht zu empfehlen, weil das Gas über Wasser abgesperrt ist,



wodurch meßbare Mengen  $\text{CO}_2$  absorbiert werden.<sup>1)</sup> Man treibt daher das Gas nach der Explosion (ohne vorher abzulesen) direkt in die Kalipipette und liest erst nach Absorption des  $\text{CO}_2$  ab. Dieses Volum, von dem Volum vor der Explosion abgezogen, gibt die Kontraktion ( $V_c$ ) an. Hierauf bestimmt man den nicht verbrauchten Sauerstoff mittels Phosphor oder Natriumhydrosulfit. Zieht man den so gefundenen überschüssigen Sauerstoff von dem zugesetzten ( $20.9 \text{ ccm}$ ) ab, so erhält man den zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoff ( $V_0$ ) und hat somit zwei Gleichungen, woraus sich der Wasserstoff und das Methan berechnen lassen.

Setzen wir das Volum des Wasserstoffes gleich  $x$  und das des Methans gleich  $y$ , so haben wir:

$$V_c = \frac{3}{2} x + 3 y$$

$$V_0 = \frac{1}{2} x + 2 y$$

woraus

$$x = \frac{4}{3} V_c - 2 V_0$$

$$y = V_0 - \frac{1}{3} V_c.$$

Die so gefundenen Werte berechnet man auf den gesamten Gasrest und erhält den Prozentgehalt des Leuchtgases an Wasserstoff und Methan.

Eine sehr große Genauigkeit der Resultate läßt sich nach dieser Methode nicht erwarten; sie ist aber immerhin für rasche Orientierungen sehr wertvoll.

Um ein Bild von dem Grade der Genauigkeit der Methode zu geben, lasse ich zwei Analysen folgen, die zu gleicher Zeit von zwei Praktikanten in diesem Laboratorium ausgeführt wurden.

Analyse des Zürcher Leuchtgases nach Hempels technischer Methode.

	I	II.
Angewandt	100 ccm	100 ccm
	→ 1.8% $\text{CO}_2$	→ 1.8% $\text{CO}_2$
— $\text{CO}_2$	98.2	98.9

<sup>1)</sup> Spätere Versuche haben gezeigt, daß der Fehler bedingt durch die Absorption des  $\text{CO}_2$  durch das Sperrwasser innerhalb der kurzen Wartezeit (3 Minuten) so klein ist, daß man doch besser tut, das  $\text{CO}_2$  nach der Explosion mit Kalilauge zu bestimmen, wie dies auch Hempel empfiehlt. Die so erhaltenen Resultate stimmen in der Regel besser überein als nach der obigen Methode. Vgl. Seite 652.

	I.		II.
Angewandt	100 <i>ccm</i>		100 <i>ccm</i>
	→ 3·6% C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>		→ 3·6% C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>
— C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	94·6		94·6
	→ 0·6% O		→ 0·6% O <sub>2</sub>
— O <sub>2</sub>	94·0		94·0
	→ 8·6% CO		→ 8·8% CO
— CO	85·4		85·2
Vom Gasrest zur H und CH <sub>4</sub> Best. verwendet	16·0		15·6
+ Luft	116·0		115·6
n. d. Expl. und Absorp. von CO <sub>2</sub>	→ 30·0 = Vc		→ 29·8 = Vc
	86·0		85·8
	→ 5·2 = Übersch schuß an Sauerstoff		→ 5·6 = Übersch an O <sub>2</sub> .
— O <sub>2</sub>	80·8		80·2
V <sub>0</sub> = 20·9 — 5·2 = 15·7			V <sub>0</sub> = 20·9 — 5·6 = 15·3.

Setzt man die Werte von Vc und V<sub>0</sub> in obige Gleichungen ein, so erhält man:

Wasserstoff x = 8·6	x = 9·1
Methan y = 5·7	y = 5·4
und in Prozenten:	und in Prozenten:
16·0 : 8·6 = 85·4 : x	15·6 : 5·4 = 85·2 : x
x = 45·9% H.	x = 43·7% H.
und	und
16·0 : 5·7 = 85·4 : y	15·6 : 5·4 = 85·2 : y
y = 30·4% CH <sub>4</sub>	y = 29·5% CH <sub>4</sub> .

Zusammenstellung der beiden Analysen.

	I	II	Differenz
CO <sub>2</sub> =	1·8	1·8	0·0
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> =	3·6	3·6	0·0
O =	0·6	0·6	0·0
CO =	8·6	8·8	0·2
H =	45·9	49·7	3·8
CH <sub>4</sub> =	30·4	29·5	0·9
N =	9·1	6·0	3·1
	100·0	100·0	

Wie ersichtlich, sind die durch Absorption erhaltenen Werte fast ganz gleich; dagegen differieren die Wasserstoffbestimmungen um fast 4%, die Methanbestimmungen um nahezu 1%.



Ich will ausdrücklich bemerken, daß man oft eine weit bessere Übereinstimmung in der Wasserstoff- und Methanbestimmung erhält, Werte, die zwischen 1—2% schwanken; man muß aber, wie obige Belegzahlen beweisen,<sup>1)</sup> auf größere Differenzen gefaßt sein, die daher rühren, daß vom Gasreste nur der fünfte Teil zur Verbrennung verwendet wird. Es wird somit jeder Beobachtungsfehler fünfmal vergrößert.

Wie Seite 648, Fußnote, erwähnt wurde, läßt sich der Gasrest wie sub *a* analysieren, mit dem Unterschied, daß man das durch Verbrennung des Methans entstandene CO<sub>2</sub> mißt. Man hat dann, wenn das Volum des Wasserstoffes = *x*, das des Methans = *y* ist:

$$\text{Kontraktion,} = V_c = \frac{3}{2} x + 2 y$$

$$\text{CO}_2 (= \text{CH}_4) = V_k = y$$

woraus sich der Wasserstoff (*x*) sich berechnet zu:

$$x = \frac{2}{3} (V_c - 2 V_k).$$

Als Beispiel führe ich die Doppelanalyse des Leuchtgases von Montbéliard an:

	I.	II.
Angewandt	100 <i>ccm</i>	100 <i>ccm</i>
— CO <sub>2</sub>	→ 2·6% CO <sub>2</sub> 97·4	→ 2·8% CO <sub>2</sub> 97·2
— C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	→ 4·7% C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> 92·7	→ 4·8% C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> 92·4
— O <sub>2</sub>	→ 0·3% O <sub>2</sub> 92·4	→ 0·4% O <sub>2</sub> 92·0
— CO	→ 9·3% CO 83·1	→ 9·0% CO <sub>2</sub> 83·0
Vom Gasrest zur H und CH <sub>4</sub> Best. verwendet	15·4	15·6
+ Luft	115·4	115·6
	→ 24·8 = V <sub>c</sub>	→ 25·4 = V <sub>c</sub>
n. d. Expl.	90·6	90·2
— CO <sub>2</sub>	→ 6·1 = V <sub>k</sub> = CH <sub>4</sub> 84·5	→ 6·4 = V <sub>k</sub> = CH <sub>4</sub> 83·8
— O <sub>2</sub>	→ 4·2 = Überschuß an Sauerstoff 80·3	→ 4·0 = Über- schuß an O <sub>2</sub> 79·8

<sup>1)</sup> Die angeführten Analysen wurden von zwei geübten Schülern unter Anwendung von verschiedenen, aber richtigen Büretten ausgeführt.

Setzt man die Werte von  $V_c$  und  $V_k$  in obige Gleichungen ein, so erhält man:

$$\begin{array}{l} \text{Wasserstoff } x = 8.4 = 45.3\% \text{ H}_2 \\ \text{Methan } y = 6.1 = 32.9\% \text{ CH}_4 \end{array} \qquad \begin{array}{l} x = 8.4 = 44.7\% \text{ H}_2 \\ y = 6.4 = 34.0\% \text{ CH}_4 \end{array}$$

Zusammenstellung der beiden Analysen.

	I	II	Differenz
CO <sub>2</sub> =	2.6	2.8	0.2
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> =	4.7	4.8	0.1
O <sub>2</sub> =	0.3	0.4	0.1
CO =	9.3	9.0	0.3
H <sub>2</sub> =	45.3	44.7	0.6
CH <sub>4</sub> =	32.9	34.0	1.1
H <sub>2</sub> =	4.9	4.3	0.6
	100.0	100.0	

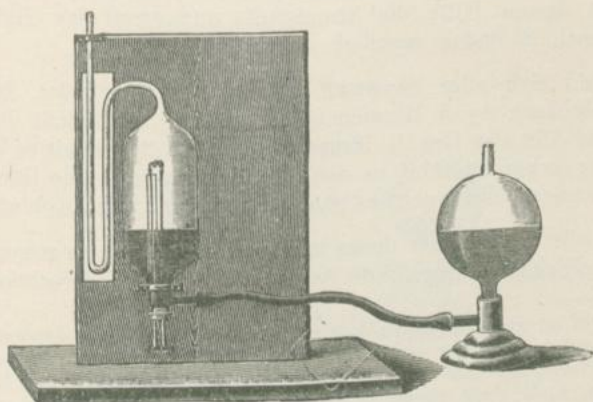


Fig. 118.

Weit bessere Resultate erhält man

b) nach Winkler-Dennis.<sup>1)</sup>

Nach dieser Methode bringt man den ganzen Gasrest in eine mit Quecksilber gefüllte und mit Niveaueugel versehene Hempelsche Pipette, Fig. 118. Durch den unten befindlichen Gummipfropfen gehen zwei Stahlnadeln (Stricknadeln, wovon die eine der ganzen Länge nach von einer Glasröhre umgeben ist), deren obere Enden, etwa in  $\frac{3}{4}$  der Höhe des zylindrischen Teiles der Pipette, mit einer dünnen

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Ch. 19 (1899), S. 179.



Platinspirale verbunden sind. Nun verbindet man die Pipette mit einer Hempelschen Bürette, die 100 *ccm* über Wasser abgesperrten Sauerstoff<sup>1)</sup> enthält, erzeugt durch Senken der Niveauröhre Minderdruck in der Sauerstoffbürette, verschließt den Schlauch durch einen Schraubenquetschhahn und stellt dann die Niveauröhre hoch. Jetzt verbindet man die unteren Enden der beiden Stahlnadeln der Pipette mit den Drähten einer kleinen Akkumulatorenbatterie von solcher Stärke, daß die Platinspirale dunkelrotglühend wird. Hierauf erzeugt man durch Senken der Niveaukugel in der Pipette geringen Minderdruck, öffnet die beiden oberen Quetschhähne zwischen Pipette und Sauerstoffbürette und leitet den Sauerstoff durch ganz allmähliches Öffnen des Schraubenquetschhahnes unten an der Sauerstoffbürette sehr langsam in die Pipette. Da im Anfange stets ein großer Überschuß des Gasrestes vorhanden ist, so geht die Verbrennung ruhig von statten; Explosionen treten nicht ein. Während der Verbrennung beginnt die Platinspirale stärker zu glühen; damit sie nicht durchschmilzt, muß ein Widerstand<sup>2)</sup> in den Stromkreis eingeschaltet sein, mit dessen Hilfe die Stromstärke und damit das Glühen der Spirale nach Bedürfnis reguliert werden kann.

Sobald sich aller Sauerstoff in der Pipette befindet, läßt man die Spirale noch 2—3 Minuten weiter glühen, unterbricht dann den Strom und läßt das Gas  $\frac{1}{4}$  Stunde in der Pipette, damit es Zimmertemperatur annimmt, führt es dann in die Hempelsche Bürette zur Messung seines Volums und bestimmt wie gewöhnlich das Kohlendioxyd.

Um die Genauigkeit dieser technischen Methode zu zeigen, führe ich drei gleichzeitig ausgeführte Analysen des Zürcher Leuchtgasen an:

<sup>1)</sup> Den zu gasanalytischen Versuchen zu verwendenden Sauerstoff stellt man am besten selbst dar durch Erhitzen von Kaliumchlorat in einer möglichst kleinen Retorte, die man herstellt durch Blasen einer Kugel (von ca. 20 *ccm* Inhalt) am Ende einer engen Glasröhre, die nach Einführung von ca. 5 *g* Kaliumchlorat dicht oberhalb der Kugel rechtwinklig umgebogen wird. Nun versieht man die Gasentbindungsröhre mit einem kurzen Kautschukschlauch, erhitzt dann die Kugel über freier Flamme und, sobald Sauerstoff reichlich aus der Entbindungsröhre entweicht (Entzündung eines glimmenden Holzspanes), verbindet man den Schlauch der Retorte rasch mit einer mit Quecksilber gefüllten Drehschmidtschen Absorptionspipette, die etwas Kalilauge enthält (vgl. Fig. 104, Seite 609), füllt sie aber nicht sofort mit Sauerstoff, sondern leitet ihn durch die Schwanzbohrung des Hahnes *M* in die Luft. Nach ca. 1 Minute kann man annehmen, daß die Luft aus der Retorte sowie aus dem Schlauch vollständig durch Sauerstoff vertrieben ist. Nun senkt man die Niveaukugel *K*, öffnet Hahn *s* und dreht Hahn *M* um 90° und läßt die Pipette sich mit Sauerstoff anfüllen, schließt hierauf *M* und entfernt die Retorte. Durch Schütteln der Pipette bewirkt man die Absorption des allfällig vorhandenen Kohlendioxyds, entstanden durch Verbrennung von Staub etc.

<sup>2)</sup> Sehr gute Dienste leisten die auf Seite 110, Fußnote 1, erwähnten Ruhstratschen Widerstände.

Analyse des Zürcher Leuchtgases vom 14. Juli 1909.

	I	II	III <sup>1)</sup>
CO <sub>2</sub>	2·0 <sup>0/0</sup>	2·2 <sup>0/0</sup>	1·9 <sup>0/0</sup>
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	4·4 <sup>0/0</sup>	4·4 <sup>0/0</sup>	4·6 <sup>0/0</sup>
O <sub>2</sub>	0·7 <sup>0/0</sup>	0·5 <sup>0/0</sup>	0·6 <sup>0/0</sup>
CO	9·2 <sup>0/0</sup>	9·2 <sup>0/0</sup>	9·3 <sup>0/0</sup>
CH <sub>4</sub>	27·6 <sup>0/0</sup>	28·2 <sup>0/0</sup>	27·9 <sup>0/0</sup>
H <sub>2</sub>	49·8 <sup>0/0</sup>	49·4 <sup>0/0</sup>	49·3 <sup>0/0</sup>
N <sub>2</sub>	6·3 <sup>0/0</sup>	6·1 <sup>0/0</sup>	6·4 <sup>0/0</sup>
	<u>100·0<sup>0/0</sup></u>	<u>100·0<sup>0/0</sup></u>	<u>100·0<sup>0/0</sup></u>

Bemerkung: Nach dieser Methode läßt sich auch reines Acetylen, ohne Explosionen zu befürchten, verbrennen. Dabei darf man nicht, wie oben angegeben, den Sauerstoff in das Acetylen leiten,

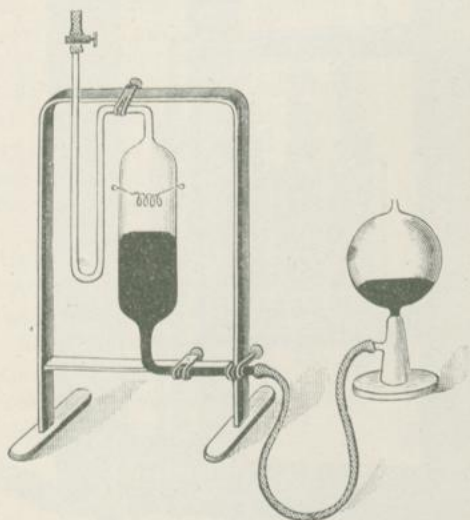


Fig. 119.

weil dann die Verbrennung unvollständig wird, da sich reichlich Kohlenstoff ausscheidet. Bringt man aber den Sauerstoff in die Verbrennungspipette und leitet das Acetylen, nachdem die Platinspirale glüht, sehr langsam hinein, so geht die Verbrennung glatt zu Ende, ohne die geringste Ausscheidung von Kohlenstoff.

Die Winkler-Dennische Verbrennungspipette hat den Nachteil, daß sie beim Gummipfropfen mit der Zeit undicht wird; des-

<sup>1)</sup> Diese Analysen wurden durch die Herren M. Bretschger, A. Hübscher und L. Valette ausgeführt.



halb verwendet man besser den von meinem Assistenten M. Bretschger abgeänderten Apparat, Fig. 119.

Statt den Gasrest nach Winkler-Dennis zu verbrennen, kann man ihn durch Leiten über glühendes Kupferoxyd verbrennen.<sup>1)</sup>

#### Apparat von Orsat.

Zur Analyse von Rauchgasen hat Orsat den in Fig. 120 abgebildeten Apparat konstruiert. Derselbe besteht aus der in einem

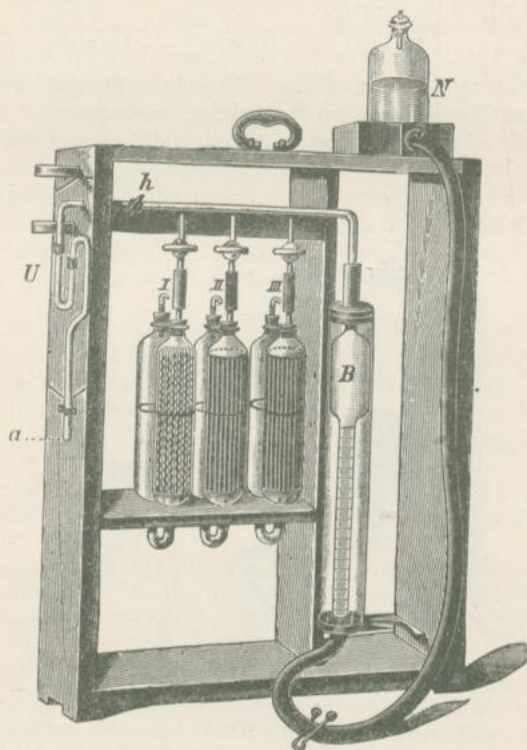


Fig. 120.

Zylinder mit Wasser befindlichen 100 *ccm* fassenden Meßröhre *B*, welche einerseits mittels der Hähne *I*, *II* und *III* mit drei Orsatröhren, andererseits mittels Hahn *h* mit der äußeren Luft in Verbindung steht. Die Orsatröhre *III* enthält Kalilauge, *II* alkalische Pyrogallollösung und *I* ammoniakalische Kupferchlorürlösung.

<sup>1)</sup> Jäger, Journ. f. Gasbeleucht. 1898, S. 764. — ferner G. v. Knorre, Ch. Ztg. 1909, S. 717.

Handhabung: Man füllt durch Heben der Niveauflasche *N* und Öffnen des Hahnes *h* die Meßröhre *C* mit Wasser. Sobald das Wasser die oberhalb des erweiterten Teiles der Meßröhre befindliche Marke erreicht, schließt man den am Schlauche der Niveauflasche befindlichen Quetschhahn, verbindet *a* mit der Gasquelle und saugt durch Senken der Niveauflasche und Öffnen des Quetschhahnes Gas in die Bürette hinein. Die außen angebrachte U-Röhre *U* ist mit Glaswolle gefüllt und dient als Filter; etwa mitgeführter Ruß wird hier entfernt. Die so gefaßte Probe ist natürlich mit Luft aus dem Schlauche, der U-Röhre und Kapillare verunreinigt und muß entfernt werden. Zu diesem Zwecke dient Hahn *h*, der mit einer T-Bohrung versehen ist. Man dreht ihn so, daß die Bürette mittels des kleinen, innerhalb des Kastens angebrachten Ansatzrohres mit der äußeren Luft kommuniziert (in der Zeichnung ist das Ansatzrohr nicht sichtbar) und treibt durch Heben von *N* das Gas aus der Bürette hinaus. Dieses Ein- und Auspumpen des Gases wird dreimal wiederholt und erst die vierte Füllung ist endgültig. Man bringt nun das Gas auf Null und gleicht einen etwa vorhandenen Überdruck durch schnelles Öffnen von Hahn *h* aus. Hierauf treibt man das Gas in die Kaliröhre, dann, nachdem man es in die Meßröhre zurückgeführt und das Volum abgelesen hat, in die Pyrogalloröhre und schließlich in die Kupferchlorüröhre und ermittelt so den Gehalt an  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}$ .

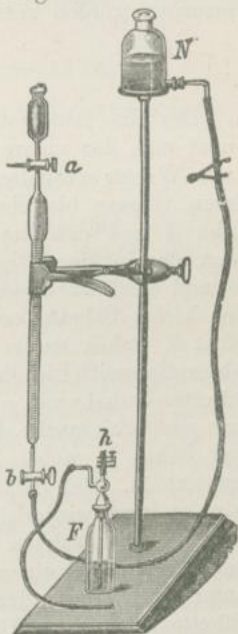


Fig. 121.

### Apparat von Bunte.

Dieser in Fig. 121 abgebildete Apparat unterscheidet sich wesentlich von den vorhergehenden, indem die Absorptionen in dem Meßgefäße selbst ausgeführt werden, während sie bei den bisher geschilderten Apparaten außerhalb desselben vorgenommen wurden.

Die Bunte'sche Bürette faßt von Hahn *a* bis *b* ca. 110 bis 115 *ccm*; Hahn *a* ist ein Dreiweghahn, Hahn *b* ist einfach durchbohrt.

Handhabung: Man verbindet die Bürette, wie in der Figur ersichtlich, mit der Niveauflasche *N*, öffnet *a* und *b*, füllt die Bürette ganz mit Wasser an und läßt dabei das Wasser in den oberhalb *a* angebrachten Trichter bis zur Marke steigen. Nun verbindet man den Schwanz von Hahn *a* mit der Gasquelle und senkt *N*, wodurch bei passender Stellung von *a* Gas in die Bürette nachgezogen wird.



Befinden sich ca. 102—103 *ccm* Gas in der Bürette, so schließt man *a*. Nun stellt man *N* hoch, dreht *a* so, daß der Trichter mit der Bürette kommuniziert und läßt Gas sorgfältig aus *a* austreten, bis die Flüssigkeit in der Bürette die Marke 100·4 *ccm* erreicht und schließt hierauf *a*. Nun wartet man 3—4 Minuten, bis das Wasser abgeflossen ist und liest ab. Das Volum wird genau 100 *ccm* betragen und steht jetzt unter dem Drucke der Atmosphäre + dem Drucke der in dem Trichter befindlichen Wassersäule und alle weiteren Messungen werden unter diesem Drucke vorgenommen.

### Absorptionen.

Um die Absorptionslösungen in die Bürette einzuführen, verbindet man das untere Ende der Bürette mit dem Schlauche *h*, der etwas Wasser enthaltenden Flasche *F*, nachdem man durch Hineinblasen Wasser bis oben in den Schlauch getrieben hat. Man öffnet Hahn *b* und den am Schlauche von *F* befindlichen Quetschhahn, saugt das in der Bürette befindliche Wasser genau bis zu Hahn *b* ab und schließt diesen. Dann bringt man das Absorptionsmittel in eine kleine Schale, taucht die untere Spitze der Bürette hinein und öffnet *b*, wobei, da im Innern der Bürette Minderdruck herrscht, das Absorptionsmittel in diese emporsteigt. Hierauf schließt man *b*, faßt die Bürette oberhalb von *a* und unterhalb von *b* (um sie nicht zu erwärmen) und schüttelt, taucht die Bürette wieder in die Absorptionsflüssigkeit und öffnet *b*, wobei noch mehr von der letzteren in die Bürette emporsteigt. Das Schütteln und Eintauchen in das Absorptionsmittel wird so lange wiederholt, bis von letzterem nichts mehr in die Bürette tritt. Jetzt abzulesen wäre falsch, denn das Gas befindet sich in der Bürette unter einem ganz anderen Drucke als zu Anfang, nämlich unter dem Drucke der Atmosphäre weniger dem Drucke der in der Bürette bei offenem Hahne (*b*) schwebenden Flüssigkeitssäule. Es ist ferner die Tension des Dampfes in der Bürette nicht mehr die des Wassers wie zu Anfang. Um den Anfangszustand herzustellen, saugt man mit Hilfe der Flasche *F*, die jetzt nur Wasser genug enthält, um die eintauchende Röhre und Schlauch *h* zu füllen, das Absorptionsmittel bis zu Hahn *b* ab, <sup>1)</sup> taucht die Spitze in eine Schale mit Wasser, und läßt dieses in die Bürette emporsteigen, schließt *b*, läßt aus dem Trichter Wasser von oben nachfließen, bis der ursprüngliche Druck hergestellt ist, und liest nach dem Abfließen des Wassers ab. Die Differenz gibt sofort die Procente des absorbierten Gases an.

<sup>1)</sup> Das bei weitem nicht gebrauchte Absorptionsmittel gießt man aus der Flasche *F* in die Vorratsflasche zurück, so daß es bei späteren Bestimmungen wieder verwendet werden kann. Die Absorptionsmittel werden so bis zum letzten Tropfen ausgenützt.

Nach dieser eleganten Methode lassen sich Kohlenoxyd durch Kalilauge, schwere Kohlenwasserstoffe durch Bromwasser, Sauerstoff durch alkalische Pyrogallollösung oder Natriumhydrosulfit und Kohlenoxyd durch Kupferchlorür sehr genau messen.

**Analyse von Gasen, welche von Wasser stark absorbiert werden.**

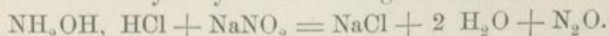
Hieher gehören:  $N_2O$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $Cl_2$ ,  $HCl$ ,  $SiF_4$ ,  $HF$ ,  $NH_3$   
u. a. m.

Stickoxydul =  $N_2O$ ; Mol.-Gew. = 44.02.

Dichte = 1.5297 <sup>1)</sup> (Luft = 1). Litergewicht = 1.9766 g.  
Molarvolum = 22.26 l.

Kritische Temperatur = + 36° C.

Die Darstellung von Stickoxyd geschieht am besten nach der Methode von V. Meyer, <sup>2)</sup> indem man Natriumnitrit auf eine konzentrierte Hydroxylaminsalzlösung einwirken läßt:



Man verfährt am besten wie folgt:

Man läßt eine konzentrierte wässrige Natriumnitritlösung aus einem Scheidetrichter tropfenweise unter beständigem Abkühlen zu einer konzentrierten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, die sich in einem kleinen Entwicklungskolben befindet, fließen, wobei sich das Gas ganz rein entwickelt und in regelmäßigem Strome entweicht. Es ist nicht ratsam, umgekehrt zu verfahren, nämlich die konzentrierte Hydroxylaminlösung zu der konzentrierten Nitritlösung fließen zu lassen, weil die Zersetzung dann mit explosionsartiger Heftigkeit von statten geht; noch viel weniger geht es an, eines der Reagenzien in festem Zustand anzuwenden. In verdünntem Zustand wirken die Lösungen fast gar nicht aufeinander an.

Durch Erhitzen von Ammonnitrat erhält man das Stickoxydul niemals rein, stets ist demselben Stickstoff und Stickoxyd beige-mengt, wovon sich jedoch letzteres durch Waschen mit Ferrosulfat-lösung entfernen läßt.

Nach L. Pollak ist das Stickoxydul etwas weniger in Wasser löslich als nach Bunsen.

Nach L. Pollak wird die Löslichkeit des Stickoxyduls in Wasser von 0—22° C durch die Formel ausgedrückt:

$$\beta = 1.13719 - 0.042265 \cdot t + 0.000610 \cdot t^2,$$

<sup>1)</sup> Lord Reyleigh. Proc. Royal. Sec. London, 74 (1904), S. 181.

<sup>2)</sup> Ann. d. Ch. und Pharm. 157, S. 141.



während sie nach Bunsen durch die Formel

$$\beta = 1.3052 - 0.045362 \cdot t + 0.0006843 \cdot t^2$$

ihren Ausdruck findet.

Durch Alkohol wird Stickoxydul viel stärker als durch Wasser absorbiert:

Nach L. Pollak beträgt der Absorptionskoeffizient für Alkohol:

$$\beta = 3.22804 - 0.04915 \cdot t + 0.00023 \cdot t^2$$

während er nach Bunsen größer ist, nämlich:

$$\beta = 4.17805 - 0.069816 \cdot t + 0.000609 \cdot t^2.$$

Die Bestimmung des Stickoxyduls läßt sich mit Sicherheit nur durch Verbrennungsanalyse ausführen, wobei man auf zweierlei Weise verfahren kann:

1. Nach Bunsen durch Verbrennung mit Wasserstoff mittels Explosion, oder nach Knorre mittels der Drehschmidtschen Kapillare. Die dabei entstehende Kontraktion ist gleich dem Volum des  $N_2O$ :



2. Nach L. Pollak durch Verbrennung mit reinem Kohlenoxyd, entweder durch Explosion oder mittels der Drehschmidtschen Kapillare und Messen des gebildeten  $CO_2$ , dessen Volum gleich ist dem des  $N_2O$ :



Es tritt hiebei keine Kontraktion ein.

Stickoxyd = NO; Mol.-Gew. = 30.01.

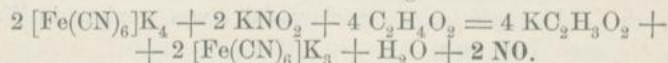
Dichte = 1.0366 <sup>1)</sup>. Litergewicht = 1.3402 g.

Molarvolum = 22.39 l.

Kritische Temperatur = - 94° C.

Darstellung von reinem Stickoxyd.

Stickoxyd läßt sich am besten rein darstellen nach der Methode von A. Deventer <sup>2)</sup>, indem man eine Lösung von Ferrocyanium mit Kalium- oder Natriumnitrit mit Essigsäure ansäuert und schüttelt:



Nach Emich <sup>3)</sup> erhält man sehr reines Stickoxyd durch Schütteln eines Nitrats mit konzentrierter Schwefelsäure im Nitrometer mit Quecksilber.

<sup>1)</sup> Berechnet aus den Beobachtungen von Gray (1905), Guye & Davila (1906), B. B. 39 (1906), S. 1470.

<sup>2)</sup> B. B. 26 (1893), S. 589.

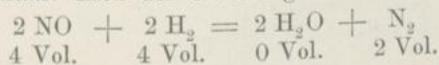
<sup>3)</sup> Monatshefte 13 (1892), S. 73.

Absorptionskoeffizienten des Stickoxyds für Wasser  
nach L. W. Winkler.)

Temperatur	$\beta$	Temperatur	$\beta$
0°	0·07281	30°	0·04004
5°	0·06461	35°	0·03734
10°	0·05709	40°	0·03507
15°	0·05147	45°	0·03311
20°	0·04706	50°	0·03152
25°	0·04323	55°	0·03040

Obgleich das Stickoxyd in Wasser nur wenig löslich ist,<sup>1)</sup> soll die Bestimmung desselben doch an dieser Stelle besprochen werden, weil das Stickoxyd sehr häufig mit dem Stickoxydul auftritt und daher neben diesem bestimmt werden muß.

Durch Absorption läßt sich Stickoxyd mittels einer konzentrierten Lösung von Ferrosulfat oder einer sauren Kaliumpermanganatlösung bestimmen, ebenso nach E. Divers<sup>2)</sup> durch eine alkalische Natriumsulfidlösung (40 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + 4 g KOH zu 200 ccm gelöst) unter Bildung von Na<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.<sup>3)</sup> Weit besser aber läßt sich das Stickoxyd durch Verbrennungsanalyse nach Knorre und Arndt<sup>4)</sup> bestimmen, indem man das Gas mit Wasserstoff mengt und sehr langsam durch eine auf hellrot erhitze Drehschmidtsche Platinkapillare leitet. Unter diesen Bedingungen erfolgt die Verbrennung quantitativ nach der Gleichung:



1 Volum Stickoxyd bedingt also bei der Verbrennung eine Kontraktion von  $\frac{3}{2}$ .

Bemerkung: Leitet man das Gasgemisch zu rasch durch die auf hellrot erhitze oder langsam durch die weniger stark erhitze Platinkapillare, so bilden sich meßbare Mengen von Ammoniak und man erhält falsche Resultate.

Durch Explosion mit Wasserstoff läßt sich NO nicht verbrennen; ist aber gleichzeitig viel N<sub>2</sub>O vorhanden, so tritt heftige Explosion ein, jedoch ohne quantitative Verbrennung des NO.

Verbrennung des Stickoxyds mit Kohlenoxyd in der Drehschmidtschen Kapillare.

Nach Henry ist ein Gemenge von Kohlenoxyd und Stickoxyd nicht verpuffbar. Dagegen läßt sich ein Gemenge dieser Gase nach

<sup>1)</sup> B. B. 34 (1901), S. 1414.

<sup>2)</sup> Journ. Science Coll. Imp. Univ., Tokio, Vol. XI, Pt. I, S. 11.

<sup>3)</sup> Stickoxyd wird durch alkalische Pyrogalllösung nur zum Teil absorbiert, dabei entsteht nach C. Oppenheim, B. B. 36 (1903), S. 1744, Alkalinitrat, N<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub>.

<sup>4)</sup> B. B. 21 (1899), S. 2136.



L. Pollak beim Durchleiten durch eine hellrotglühende Drehschmidtsche Platinkapillare verbrennen, wenn man gleichzeitig das gebildete Kohlendioxyd durch Kalilauge entfernt;<sup>1)</sup> andernfalls ist die Verbrennung nicht ganz quantitativ.

Nach der Gleichung:



ist also die Kontraktion =  $\frac{3}{2}$  des Volums des Stickoxyds.

Bemerkung: Ist gleichzeitig viel Stickoxydul vorhanden, so verläuft die Verbrennung in der Drehschmidtschen Kapillare quantitativ, ohne daß man das gebildete  $\text{CO}_2$  absorbieren muß.

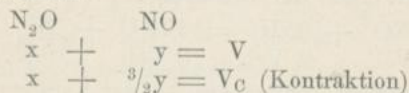


Die Kontraktion ist somit gleich  $\frac{1}{2}$  Volum des Stickoxyds.

### Bestimmung eines Gemisches von Stickoxydul und Stickoxyd.

Verbrennung mit Wasserstoff.

Man mischt das Gasgemenge mit überschüssigem Wasserstoff und verbrennt nach Knorre in der hellrotglühenden Drehschmidtschen Platinkapillare. Setzt man das Volum des  $\text{N}_2\text{O} = x$ , das des  $\text{NO} = y$ , so hat man:

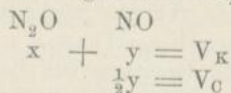


woraus sich berechnet:

$$\begin{array}{l} x = 3V - 2V_C \\ y = 2(V_C - V). \end{array}$$

Verbrennung mit Kohlenoxyd.

Man versetzt das Gasgemisch mit einem Überschusse an Kohlenoxyd, verbrennt in der hellrotglühenden Platinkapillare und bestimmt die Kontraktion ( $V_C$ ) und das gebildete  $\text{CO}_2$  ( $V_K$ ):



woraus sich berechnet:

$$\begin{array}{l} x = V_K - 2V_C \\ y = 2V_C. \end{array}$$

<sup>1)</sup> Man übersichtet das Quecksilber, das sich in der mit der Drehschmidtschen Röhre verbundenen Pipette befindet, mit Kalilauge, wobei das  $\text{CO}_2$  sofort bei seiner Bildung absorbiert wird.

**Bestimmung von Stickoxydul, Stickoxyd und Stickstoff nebeneinander.**

**1. Durch Verbrennung mit Wasserstoff in der Drehschmidtschen Kapillare.**

Nach Notierung der gebildeten Kontraktion ( $V_C$ ) fügt man zu dem Gasrest einen Überschuß von Sauerstoff und verbrennt in der Drehschmidtschen Kapillare.  $\frac{2}{3}$  der eintretenden Kontraktion ist gleich dem zur Verbrennung nicht verbrauchten Wasserstoff, welche Größe, von dem ursprünglich zugesetzten Wasserstoffe abgezogen, den verbrauchten Wasserstoff ( $V_W$ ) gibt.

Nun hat man:

$$\begin{array}{r} \text{N}_2\text{O} \quad \text{NO} \quad \text{N} \\ x + y + z = V \\ x + \frac{2}{3}y = V_C \\ x + y = V_W \end{array}$$

woraus sich berechnet:

$$\begin{array}{l} x = 3 V_W - 2 V_C \\ y = 2 (V_C - V_W) \\ z = V - V_W. \end{array}$$

**2. Durch Verbrennung mit Kohlenoxyd in der Drehschmidtschen Kapillare.**

Man hat

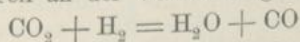
$$\begin{array}{r} \text{N}_2\text{O} \quad \text{NO} \quad \text{N} \\ x + y + z = V \\ \quad \quad \frac{1}{2}y = V_C \text{ (Kontraktion)} \\ x + y = V_K \text{ (Kohlendioxyd)}, \end{array}$$

woraus sich berechnet:

$$\begin{array}{l} x = V_K - 2 V_C \\ y = 2 V_C \\ z = V - V_K. \end{array}$$

**Bestimmung von Stickoxydul, Stickoxyd und Stickstoff neben Kohlendioxyd.**

Die genaue Bestimmung von Stickoxydul neben Kohlendioxyd bietet große Schwierigkeiten. Das Stickoxydul durch Verbrennung mit Wasserstoff (bei Gegenwart von Kohlendioxyd) in der Drehschmidtschen Kapillare zu bestimmen geht nicht an, weil dabei das  $\text{CO}_2$  sich zum Teil an der Verbrennung beteiligt:



und die vorherige Absorption des Kohlendioxyds mit viel Kalilauge ist ebensowenig gestattet, weil das Stickoxydul von der Lauge ganz bedeutend absorbiert wird. Der einzige Weg, den man einschlagen kann, besteht darin, daß man das Kohlendioxyd durch die geringst mögliche Menge ganz konzentrierter Kalilauge absorbiert, wodurch der Fehler, verursacht durch die Absorption des Stickoxyduls



durch die Lauge, auf ein Minimum herabgedrückt wird und den Rest nach Seite 663 weiter untersucht.

Stickstoff; Mol.-Gew. = 28.02.

Dichte = 0.96727 <sup>1)</sup> (Luft = 1). Litergewicht = 1.2505 g.

Molarvolum = 22.41 l.

Kritische Temperatur = -149° C.

Reinen Stickstoff erhält man am besten, indem man eine konzentrierte wässrige Lösung von Kaliumnitrit und Ammoniumchlorid in molekularem Verhältnisse erhitzt und das so entwickelte, stets geringe Spuren von Stickoxyd enthaltende Gas über glühendes Kupfer leitet.

In Wasser ist Stickstoff sehr wenig löslich.

Absorptionskoeffizienten des Stickstoffes für Wasser nach L. Winkler. <sup>2)</sup>

Temperatur	$\beta$	Temperatur	$\beta$
0°	0.02348	30°	0.01340
5°	0.02081	35°	0.01254
10°	0.01857	40°	0.01183
15°	0.01682	45°	0.01129
20°	0.01542	50°	0.01087
25°	0.01432	55°	0.01051

Stickstoff läßt sich auf gewöhnlichem gasanalytischen Wege weder durch Absorption noch durch Verbrennung bestimmen; er wird stets nach Entfernung aller übrigen Gasbestandteile als Gasrest erhalten und somit aus der Differenz von 100 ermittelt.

Bei allen technischen Gasen, welche mittels Luft hergestellt werden, besteht dieser Gasrest aus Stickstoff und geringen Mengen von Edelgasen. Diese können nach Cavendish vom Stickstoff getrennt werden, indem man den Gasrest mit Sauerstoff mischt und starke elektrische Funken durchschlagen läßt. Der Stickstoff verbrennt hiebei vollständig zu Salpetersäure, die durch Kalilauge entfernt wird, während die Edelgase mit Sauerstoff vermengt zurückbleiben. Durch Absorption des Sauerstoffes erhält man schließlich die Edelgase rein. Noch besser läßt sich nach W. Hempel <sup>3)</sup> der Stickstoff von den Edelgasen trennen durch Absorption des ersteren durch ein glühendes Gemisch von 1 g Magnesium, 5 g frisch ausgeglühtem Kalk und 0.25 g Natrium. Die Edelgase werden hiebei nicht absorbiert.

Bei der Explosion von Knallgas, bei Gegenwart von Luft, verbrennt nach Bunsen kein Stickstoff, vorausgesetzt daß nicht mehr

<sup>1)</sup> Mittel aus der Bestimmung von Lord Rayleigh (1897) = 0.96787 und der von Leduc (1898) = 0.96717.

<sup>2)</sup> B. B. 24 (1891), S. 3606.

<sup>3)</sup> W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl. (1900), S. 150.

als 30 Vol. brennbares Gas auf 100 Vol. nicht brennbares Gas vorhanden sind. Bei der Verbrennung von stickstoffhaltigen Gasgemengen mittels der Drehschmidtschen Platinkapillare findet keine Oxydation des Stickstoffes statt.

#### Bestimmung von Gasen durch Titration des absorbierbaren Bestandteiles.

Enthält ein Gasgemenge mehrere Bestandteile, wovon zwei sich durch dasselbe Absorptionsmittel entfernen lassen, der eine Bestandteil aber sich durch Titration ermitteln läßt, so gibt die Volumabnahme nach Behandlung mit dem Absorptionsmittel die Summe der absorbierbaren Bestandteile, die Titration die Menge des einen und die Differenz die Menge des anderen Bestandteiles. Man kann bei Lösung derartiger Aufgaben sehr mannigfaltig verfahren. Es genügt, hier nur einige Beispiele anzuführen.

Chlor = Cl; Mol-Gew. = 70.92.

Dichte = 2.488 <sup>1)</sup> (Luft = 1). Litergewicht = 3.2164 g.

Molarvolum = 22.049 l.

Kritische Temperatur = + 146° C.

#### Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes im elektrolytischen Chlorgase. <sup>2)</sup>

Ich benützte hiezu mit bestem Erfolge den in Fig. 122 abgebildeten Apparat.

Das vollständig trockene Meßgefäß *B*, welches von Hahn bis Hahn ein genau bekanntes Volum, am besten 100 ccm faßt, füllt man durch Einleiten von unten mit dem zu untersuchenden Gas, nachdem dasselbe eine lange Chlorcalciumröhre passiert hat. <sup>3)</sup> Nach ca. 5–10 Minuten ist die Luft sicher vollständig durch das Probegas verdrängt. Man schließt zuerst den unteren Dreiweghahn, hierauf den oberen einfach durchbohrten Hahn und notiert Temperatur und Barometerstand.

Nun verbindet man die untere Spitze der Bürette mit dem Schlauche des Reservoirs *N*, dreht den Hahn so, daß das Reservoir mit der äußeren Luft kommuniziert, spült durch Eingießen von Wasser die untere Spitze der Bürette und des Hahnes gehörig aus und

<sup>1)</sup> Leduc, Compt. rend. 116 (1893), S. 968, fand die Dichte des Chlors = 2.488 und ebenso F. P. Treadwell & W. A. K. Christie, Zeitschr. für anorgan. Ch. 47 (1905), S. 446.

<sup>2)</sup> Nach F. P. Treadwell und W. A. K. Christie, Zeitschr. f. angew. Ch. 1905, S. 1930.

<sup>3)</sup> Es ist unbedingt notwendig, zu diesem Versuche vollkommen trockenes Gas anzuwenden. Ist die Bürette mit Wasser benetzt, so absorbiert letzteres erhebliche Mengen Chlor, welche zwar beim Ablesen des Gasvolums keinen Fehler verursachen, einen sehr erheblichen dagegen bei der Titration.



schließt hierauf den Hahn. Nun bringt man 100 ccm einer Lösung von Kaliumarsenit (bereitet durch Lösen von 4·948 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  in verdünnter Kalilauge und Entfärben der durch Phenolphthalein rot gefärbten Flüssigkeit, durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Verdünnen zum Liter)<sup>1)</sup> in *N* und treibt durch Zusammenpressen des Schlauches mit den Fingern etwa eingesackte Luft durch die Flüssigkeit in *N* hinaus, stellt *N* hoch und öffnet den unteren Hahn, wodurch ein wenig Arsenitlösung in die Bürette hineingepreßt wird.

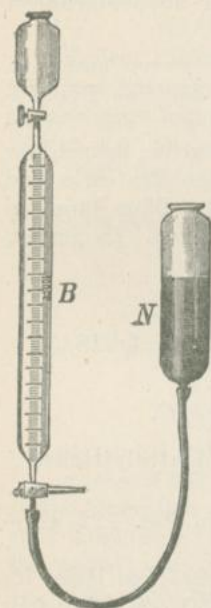


Fig. 122.

Durch Neigen der Bürette bewirkt man, daß deren Wandung von der Arsenitlösung benetzt wird. Das Chlor wird langsam absorbiert, was an dem stetigen Steigen der Flüssigkeit erkannt werden kann. Sobald keine weitere Absorption mehr stattfindet, schließt man den unteren Hahn und läßt durch mehrmaliges Umkehren und wieder Aufrichten der Bürette die übrig gebliebene Gasblase sich durch die ganze Flüssigkeitsschicht hin und her bewegen. Nach 3 bis 4 Minuten kann man sicher sein, daß die Absorption des Chlors beendet ist. Um nun das Kohlendioxyd vollends zu absorbieren, senkt man das Rohr *N*, gießt 10 ccm Kalilauge (1 : 2) in den Trichter, öffnet den oberen Hahn und saugt die Kalilauge sorgfältig in die Bürette hinein, worauf der Hahn geschlossen und der Gasrest durch mehrmaliges Aufrichten und Umkehren der Bürette innig mit der Lauge in Berührung gebracht wird.

Nachdem die Flüssigkeit in der Bürette und in dem Niveaurohre auf gleiche Höhe gebracht worden sind, liest man ab. Der nicht absorbierte Gasrest von dem angewandten Gasvolum abgezogen, gibt das Volum des Chlors + dem Kohlendioxyd an. Zur Bestimmung des Chlors entleert man bei geschlossenem Dreiweghahn den Inhalt des Niveaurohres *N* in einen großen Erlenmeyerkolben. Zum Schlusse dreht man den Dreiweghahn so, wie in der Figur angegeben, damit die in dem Schlauche verbleibende Flüssigkeit abfließen kann. Nun entfernt man den Schlauch von der Bürette und spült diesen sowie *N* mit destilliertem Wasser wiederholt aus, läßt den Inhalt der Bürette in den Kolben fließen und wäscht durch Eingießen von Wasser in den Trichter gehörig aus.

<sup>1)</sup> Es geht nicht an, eine gewöhnliche, mit Natriumbikarbonat hergestellte arsenige Säurelösung zur Absorption des Chlors zu verwenden, weil sich dabei so viel Kohlendioxyd entwickelt, so daß es nicht möglich ist, genügend Lösung in die Bürette zu bringen, um alles Chlor zu absorbieren.

Man versetzt nun den Inhalt des Kolbens mit zwei Tropfen Phenolphthaleïn und hierauf mit Salzsäure bis eben zur Entfärbung, fügt 60 *ccm* Natriumbikarbonatlösung (35 *g* in 1 *l* Wasser gelöst) und Stärkelösung hinzu und titriert den Überschuß der arsenigen Säure mit  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung zurück. Es seien hiezu *t ccm* verbraucht. Hierauf stellt man den Wirkungswert der arsenigen Säure gegen die  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung fest, und zwar unter denselben Bedingungen, wie beim eigentlichen Versuche. Man mißt also 100 *ccm* der Arsenitlösung in einen Erlenmeyerkolben ab, fügt 10 *ccm* Kalilauge (1:2), zwei Tropfen Phenolphthaleïn, dann Salzsäure bis zur Entfärbung und schließlich 60 *ccm* Natriumbikarbonatlösung (35 *g* auf 1000  $H_2O$ ) hinzu. Nun verdünnt man mit Wasser, bis das Volum der Flüssigkeit ebensoviel beträgt wie beim eigentlichen Versuche, und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung. Es seien hiezu *T ccm*  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung verbraucht worden. Die Differenz  $T - t$  mit  $1 \cdot 1024^1$ ) multipliziert gibt die Anzahl Kubikzentimeter Chlorgas von 0° C und 760 *mm* Druck an. Es ist also:

$$V'_0 = (T - t) \cdot 1 \cdot 1024.$$

Da aber das ursprüngliche Gas bei der Temperatur  $t^0$  und unter dem Drucke *B* gemessen wurde, so muß man das gefundene Chlorvolum auch auf diese Temperatur und diesen Druck umrechnen.

Nach Seite 598 ist:

$$V'_0 = \frac{V' \cdot B \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

woraus sich berechnet:

$$V' = \frac{V'_0 \cdot 760 \cdot (273 + t)}{B \cdot 273}$$

War das Volum des angewandten Gases *V*, das Volum des Gasrestes (erhalten durch Behandlung mit Kaliumarsenit und Kalilauge) *R*, so hat man:

<sup>1)</sup> Diese Zahl 1·1024 berechnet sich aus der Dichte des Chlors bei 20° = 2·488 (vgl. F. P. Treadwell und W. A. K. Christie, Zeitschr. f. angew. Ch. 1905, S. 1930, ferner Zeitschr. f. anorg. Ch. 47 [1905], S. 446), denn

$$\frac{70 \cdot 92}{0 \cdot 0012928 \cdot 2 \cdot 488} = 22049 \text{ ccm}$$

folglich nehmen 35·46 *g* Chlor bei 0° und 760 *mm* 11024 *ccm* ein. In der oben zitierten Abhandlung ist für das Molarvolum des Chlors die Zahl 22039·2 *ccm* angegeben, weil für die Dichte der Luft die abgerundete Zahl 0·001293 bei der Berechnung verwendet wurde.

Bei der Analyse von chlorreichen Gasen erhält man unter Zugrundelegung des beobachteten Molarvolums 22·049 *l* für Chlor stets richtige Zahlen; aber auch bei der Analyse von chlorarmen Gasgemischen erhält man nach den in diesem Laboratorium von Dr. N. Busvold (Inaug. Dissert. Zürich 1909) ausgeführten Versuchen so stets richtige Werte.



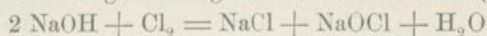
$$\begin{array}{r}
 \text{Cl}_2 + \text{CO}_2 + \text{Rest} = \text{V} \\
 \text{Rest} = \text{R} \\
 \hline
 \text{Cl}_2 + \text{CO}_2 = \text{V} - \text{R} \\
 - \text{Cl}_2 = -\text{V}' \\
 \hline
 \text{CO}_2 = \text{V} - (\text{R} + \text{V}')
 \end{array}$$

und in Prozenten:

$$\begin{array}{l}
 \text{V} : [\text{V} - (\text{R} + \text{V}')] = 100 : x \\
 x = \frac{[\text{V} - (\text{R} + \text{V}')] \cdot 100}{\text{V}} = \% \text{ CO}_2
 \end{array}$$

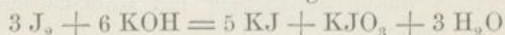
Bemerkung: Früher führte ich diese Analyse in der Weise aus, daß ich Chlor + Kohlendioxyd durch 5%ige Natronlauge absorbierte und dann das Chlor, das in Lösung als Natriumhypochlorit vorhanden sein sollte, mittels arseniger Säure titrierte.

Diese Methode ist nicht ganz genau, da die Absorption des Chlors durch die Lauge nicht glatt nach der Gleichung:



verläuft; es bilden sich vielmehr stets geringe Mengen Chlorat, die der Titration entgehen.<sup>1)</sup> Offerhaus<sup>2)</sup> führt daher die Bestimmung in der Weise aus, daß er das Gas in zwei Büretten auffängt; in der einen bestimmt er Chlor und Kohlendioxyd mittels Kalilauge, in der anderen absorbiert er das Chlor mittels Jodkalium und titriert das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung.

Dies ist eine unnötige Komplikation, die die Anwendung von zwei Büretten und des teuern Jodkaliums erfordert. Zieht man aber doch vor, mit Jodkalium zu arbeiten, was ich nicht empfehle, so kann man die Analyse auch mit einer Bürette ausführen. Man absorbiert zuerst das Chlor mittels 10%iger Jodkaliumlösung, läßt dann Kalilauge (1:2) von oben in die Bürette hinein, wobei das ausgeschiedene Jod nach der Gleichung:



in Jodid und Jodat verwandelt (die Lösung wird fast farblos) und das Kohlendioxyd quantitativ absorbiert wird.

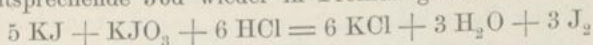
Um nun das Jod zu bestimmen, läßt man den Inhalt der Bü-

<sup>1)</sup> Der hiebei begangene Fehler beträgt fast konstant 0.77% Chlor. Man kann daher recht wohl nach der ursprünglichen Methode arbeiten, wenn es auf weniger genaue Analysen ankommt; man muß nur zu den gefundenen Prozent Chlor 0.7% addieren. Vgl. O. Steiner, l. c., ferner F. P. Treadwell und W. A. K. Christie, l. c.

Würde man aus dem durch Titration gefundenen Gewichte Chlor unter Zugrundelegung des theoretischen Molarvolums berechnen, so würde man einen sehr erheblichen Fehler begehen, trotz Chloratbildung fände man für elektrolytisches Chlorgas ca. 0.9% zu viel Chlor.

<sup>2)</sup> Cl. Winkler, *Industriegase*, II., S. 318, und Offerhaus, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1903, S. 1033; ferner Lunge-Berl, *Chem. techn. Untersuchungsmethoden*, 6. Aufl. I., S. 582, und O. Steiner, *Zeitschr. f. Elektrochemie* 1904, S. 327.

rette zu einer salzsauren Jodkaliumlösung fließen, wobei alles dem Chlor entsprechende Jod wieder in Freiheit gesetzt



und mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung titriert wird.

Die Methode hat aber gegenüber der oben geschilderten Arsenitmethode keine Vorzüge; sie ist aber ebenso genau.

Neuerdings hat Schloetter (Zeitschr. f. angew. Ch. 1904, S. 301) eine andere Methode zur Untersuchung von elektrolytischem Chlorgas angegeben. Er absorbiert das Chlor mittels Hydrazinsulfat, das für je 2 Vol. Chlor 1 Vol. Stickstoff entwickelt, und sodann das Kohlendioxyd durch Natronlauge.

P. Ferchland (Zeitschr. f. Elektrochem. 13, S. 114) bestimmt das Chlor durch Absorption mit Quecksilber, in dem Gasrest das  $\text{CO}_2$  durch Absorption mit Kalilauge.

Letztere Methode liefert nach den Versuchen von Busvold<sup>1)</sup> gute Resultate; sie ist namentlich zu empfehlen zur Analyse des Deacon-Chlorgases. Vergleiche Lunge-Berl, Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., 1910, S. 584.

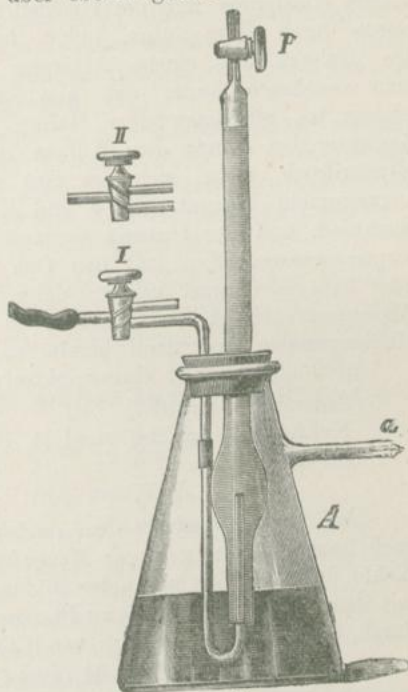


Fig. 123.

Untersuchung des nicht absorbierbaren Gasrestes.

Da nach Absorption von Chlor und Kohlendioxyd der Rest meist zu klein ist, um weitere zuverlässige Versuche damit anzustellen, so geht man von einer größeren Gasprobe aus. Sehr brauchbar fand ich den in Fig. 123 abgebildeten Apparat.<sup>2)</sup> Der dickwandige Filtrierkolben A faßt  $1\frac{1}{2}$  l; er wird mit ca. 500 *ccm* starker Kalilauge beschickt und die Absorptionsröhre mit Hahn H in demselben luftdicht befestigt.

<sup>1)</sup> Inaug. Dissert. Zürich 1909, S. 29; ferner P. Philosophoff, Chem. Ztg. 1907, S. 959.

<sup>2)</sup> Diesen Apparat verwendete ich schon öfters zur Untersuchung von elektrolytischem Chlorgas. Er wurde zum erstenmal in der ersten Auflage dieses Buches 1901 beschrieben. Thiele & Deckert, Zeitschr. f. angew. Ch. 20 (1907), S. 437, haben einen ganz ähnlichen Apparat empfohlen.

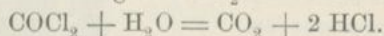


Handhabung: Zunächst füllt man das Absorptionsrohr durch Saugen bei *H*, ganz mit Kalilauge an, worauf *H* geschlossen wird. Dann wird der Patenthahn in Stellung *II* gedreht und durch Saugen an dem linken Ansatzrohre desselben das Einleitungsrohr genau bis zum Hahn gefüllt. Letzteren dreht man in Stellung *I*, verbindet das linke Ansatzrohr mittels eines kurzen Gummischlauches und eines langen Glasrohres mit der Gasquelle und saugt mehrere Liter des Gases durch diese Röhre, indem man das obere rechte Ansatzrohr des Hahnes mit einem Aspirator in Verbindung setzt. Sobald man annehmen kann, daß alle Luft aus der Röhrenleitung vertrieben ist, gibt man dem Hahne die Stellung *II*, verbindet den Aspirator bei *a* mit dem Kolben *A* und erzeugt in diesem etwas Minderdruck, wobei sich das Gas sofort in dem Absorptionsrohre anzusammeln beginnt. Chlor und Kohlendioxyd werden vollständig absorbiert und der Gasrest sammelt sich im oberen Teile des Absorptionsrohres. Man läßt das Gas so lange einströmen, bis man 50–70 *ccm* Gasrest erhält; dann wird Hahn *I* geschlossen, der Aspirator entfernt, der Gasrest in die Hempelsche Gasbürette hintübergezogen und nach bereits angegebenen Methoden analysiert.

60·9 *ccm* Gasrest eines elektrolytischen Chlorgases <sup>1)</sup> gaben:

Sauerstoff = 40·7		O <sub>2</sub> = 66·8%
Kohlenoxyd = 2·6	und in Prozenten:	CO = 4·3%
Stickstoff = 17·9		N <sub>2</sub> = 28·9%
60·9		100·0

An der Kohlenelektrode (Anode) wird nicht nur Chlor, sondern auch Sauerstoff in geringer Menge entwickelt. Letzterer greift die Kohle der Elektrode an, unter Bildung von Kohlenmonoxyd, das sich mit dem Chlor größtenteils zu Phosgengas (COCl<sub>2</sub>) verbindet, welches durch Wasser unter Bildung von CO<sub>2</sub> und HCl verseift wird:



Hiedurch erklärt sich der CO<sub>2</sub>- und CO-Gehalt des elektrolytischen Chlorgases.

**Chlorwasserstoff = HCl; Mol.-Gew. = 36·468.**

Dichte = 1·2686 <sup>2)</sup> (Luft = 1). Litergewicht = 1·6400 *g*.

Molarvolum = 22·24 *l*.

Kritische Temperatur = + 52° C.

Chlorwasserstoff wird aus Gasgemischen durch Absorption mittels titrierter Lauge bestimmt.

<sup>1)</sup> Bestehend aus:

Cl <sub>2</sub> = 99·0
CO <sub>2</sub> = 0·6
Rest = 0·4
100·0

<sup>2)</sup> Ledue (Compt. rend. 125 [1897], S. 571) fand die Dichte des Chlorwasserstoffes = 1·2692 und Busvold (Inaug. Dissert. Zürich 1910) = 1·2680. Obige Zahl ist das Mittel dieser beiden Bestimmungen.

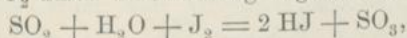
Schwefeldioxyd; Mol.-Gew. = 64·07.

Dichte = 2·2639 <sup>1)</sup> (Luft = 1). Litergewicht = 2·9267 g.  
Molarvolum = 21·89 l.

Kritische Temperatur = + 155° C.

Zur Bestimmung des Schwefeldioxydgehaltes der Kiesofengase saugt man nach F. Reich mittels eines Aspirators so viel des zu untersuchenden Gases durch eine gemessene, durch Stärke blaufärbte Probe  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung, bis die letztere entfärbt ist. Die Menge des durchgesogenen Gases ergibt sich aus dem aus dem Aspirator ausgeflossenen Wasser + dem absorbierten SO<sub>2</sub>.

Es seien beispielsweise 10 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung entfärbt worden, nachdem V ccm Wasser bei einer Temperatur von t° C und B mm Barometerstand aus dem Aspirator ausgeflossen waren. Da sich bei der Absorption des SO<sub>2</sub> durch die Jodlösung folgende Reaktion abspielt:



so berechnet sich die Menge des absorbierten SO<sub>2</sub>, trocken gemessen bei 0° und 760 mm Druck, zu 10·95 ccm, denn 1 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung entspricht 1·0945 ccm SO<sub>2</sub> und 10 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung entsprechen 10·95 ccm SO<sub>2</sub>.

Somit ist das Volum des zur Analyse verwendeten Gases gleich

$$\frac{V \cdot (B - w) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)} + 10\cdot95 \text{ ccm} = V_1$$

woraus sich der Prozentgehalt an SO<sub>2</sub> berechnet zu:

$$V_1 : 10\cdot95 = 100 : x$$

$$x = \frac{1095}{V_1} = \% \text{ SO}_2$$

Weitere Beispiele für Gasanalysen, bei welchen der absorbierte Bestandteil durch Titration ermittelt wird, haben wir bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes von aus Mineralquellen entweichenden Gasen (siehe unten) und bei der Pettenkoferschen Bestimmungsmethode der Kohlensäure in der Luft (vgl. S. 494) kennen gelernt.

Schwefelwasserstoff = H<sub>2</sub>S; Mol.-Gew. 34·086.

Dichte = 1·1895 <sup>2)</sup> (Luft = 1). Litergewicht = 1·5378.

Molarvolum = 22·16 l.

Kritische Temperatur = 100° C.

Bestimmung des Schwefelwasserstoffes in Gasgemischen.

Zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffes in den aus Mineralquellen entströmenden Gasen verfährt man wie folgt: <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Leduc, Compt. rend. 117 (1893), S. 219.

<sup>2)</sup> Leduc, Compt. rend. 125 (1897), S. 571.

<sup>3)</sup> F. P. Treadwell, Chemische Untersuchung der Schwefeltherme von Baden (Kanton. Aargau), Aarau 1897.



Man senkt einen 2—3 l fassenden Glstrichter, der durch das mittels den Steinen *s* beschwerte Brettergerüst *B* getragen wird, in die Quelle, Fig. 124. Nun entfernt man Schlauch *d* von dem Kolben *a*, öffnet Hahn *h* und füllt den Trichter durch Saugen bis dicht unter dem Pfropfen mit Quellwasser an und schließt hierauf *h*. Sobald das im Trichter befindliche Wasser durch aufsteigendes Quellgas verdrängt ist, verbindet man den Kolben *a* einerseits mit Hahnrohr *h*, anderseits mittels eines langen Schlauches direkt mit dem Aspirator *A* und saugt durch Öffnen des Hahnes *H* am Abflußrohre der Saugflasche *A* das Gas in raschem Tempo durch den Kolben *a* und schließt Hahn *h*, sobald das Wasser im Trichter *T* den Pfropfen

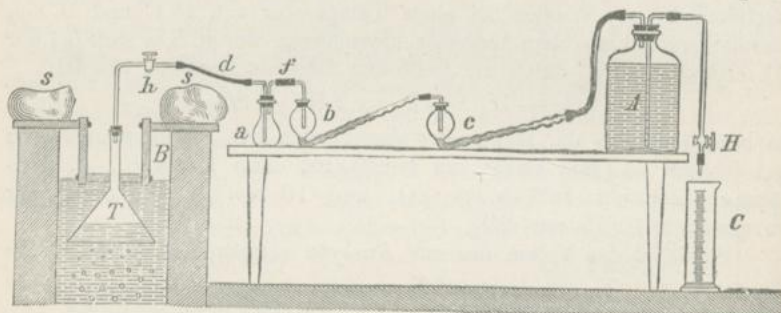


Fig. 124.

erreicht. Man läßt den Trichter sich wieder mit Gas füllen, das man abermals durch *a* saugt. Diese Operation wiederholt man noch zweimal. Dadurch wird die im Trichterhalse, Rohr *h*, Schlauch *d* und Kolben *a* enthaltene Luft völlig durch Quellgas verdrängt. Etwa mitgerissene Wassertropfen bleiben im Kolben *a*. Nun beschickt man die Zehnkugelhöhle *b* mit 10 *ccm*  $\frac{1}{100}$  n. Jodlösung, *c* mit 10 *ccm*  $\frac{1}{100}$  n. Natriumthiosulfatlösung, verbindet *a* rasch mit *b* mittels eines kurzen Gummischlauches *f*, und *c* mit dem Aspirator *A*. Unterdessen hat sich der Trichter *T* wieder mit Gas angefüllt. Jetzt stellt man unter das Abflußrohr der Saugflasche *A* den Meßzylinder *C*, öffnet *H* und hierauf ganz langsam *h* und läßt das Gas blasenweise durch die Absorptionsflüssigkeiten in *b* und *c* streichen, bis die Jodlösung hellgelb, aber nicht entfärbt ist, schließt dann zuerst *H* und nach etwa 2 Minuten *h*. Nun gießt man den Inhalt von *c* in *b*, fügt Stärke hinzu und titriert mit  $\frac{1}{100}$  n. Jodlösung den Überschuß des Thiosulfats (= *n ccm*) zurück<sup>1)</sup> (vgl. S. 535) und liest den Stand des Wassers im Zylinder *C* (*V ccm*) die Temperatur des Zimmers (*t*), und den Barometerstand *B* ab; *w* ist gleich der Wasserdampfension bei Zimmertemperatur *t*.

<sup>1)</sup> Die hierzu verbrauchte Jodlösung ist äquivalent dem absorbierten Schwefelwasserstoffe.

Bei der Berechnung des Schwefelwasserstoffgehaltes des Quellgases ist zu beachten, daß das zur Analyse gelangte Gasvolum gleich ist dem in *C* ausgeflossenen Wasserquantum *V ccm* + dem durch die Jodlösung absorbierten Volum Schwefelwasserstoff; da aber bei Mineralwässern diese Menge gegenüber dem analysierten Gasvolum sehr klein ist, so kann man das hier vernachlässigen. Ferner ist zu beachten, daß das Gas, wie es der Quelle entströmt, eine andere Temperatur besitzt, als bei der Analyse; man muß daher sämtliche Volume auf die Temperatur der Quelle reduzieren. Der Gehalt des Quellgases an Schwefelwasserstoff pro Liter bei Quelltemperatur *t'* und dem mittleren Barometerstand des Ortes *B* berechnet sich zu:

$$308 \cdot 4 \cdot \frac{n \cdot (273 + t)}{v \cdot (B - w)} = \text{ccm H}_2\text{S } \left/ \begin{matrix} 100 \\ 1 \end{matrix} \right.$$

#### Bestimmung des Äthylens nach Haber.

Das Prinzip der Methode ist Seite 622 erläutert worden. Die Bestimmung wird in der Buntaschen Bürette (vgl. Seite 657, Fig. 121) ausgeführt.

Zunächst ermittelt man den Inhalt des untersten Teiles der Bürette vom letzten Teilstriche abwärts bis zum Hahn durch Auswägen mit Wasser, wobei das nachfließende Wasser berücksichtigt werden muß. Hierauf bringt man ca. 90 *ccm* des zu untersuchenden Gases in die Bürette und beobachtet die Temperatur und den Barometerstand. Dann saugt man die Flüssigkeit, genau wie auf Seite 658 beschrieben, bis zum Hahn ab,<sup>2)</sup> gießt etwas Bromwasser in eine kleine Porzellanschale und läßt ca. 10 *ccm* davon in die Bürette emporsteigen, liest das Volum des Bromwassers ab und läßt, um das noch in der Spitze befindliche Bromwasser ebenfalls in die Bürette zu bringen, noch 2–3 *ccm* Wasser einsteigen.

Nun benetzt man die ganze Wandung der Bürette durch Neigen und Drehen der letzteren mit Bromwasser, wobei das Äthylen rasch absorbiert wird. Um den Überschuß des Broms zu ermitteln, läßt man nach zwei bis drei Minuten eine starke Jodkaliumlösung von unten in die Bürette emporsteigen und schüttelt kräftig. Nun entleert man den Büretteninhalt in einen Erlenmeyerkolben, spült die Bürette gehörig mit Wasser nach und titriert das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung. Hierauf bestimmt man den Titer des verwendeten Bromwassers, indem man eine Probe der Lösung in eine Schale gießt und hievon 10 *ccm* abpipettiert, in eine Jodkaliumlösung fließen läßt und das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung titriert.

<sup>1)</sup> In dieser Formel figurirt die Quelltemperatur *t'* nicht, weil das Gas bei der Abmessung sich auf die Zimmertemperatur *t* abkühlt.

<sup>2)</sup> Nach ca. einer Minute sammeln sich oberhalb des Hahnes infolge des Nachlaufens des Wassers einige Tropfen des letzteren an, die man sorgfältig durch Absaugen entfernt.





Der Versuch wird wie folgt ausgeführt: Man bringt, genau wie oben beschrieben, 90 *ccm* des Gases in die Buntebürette, saugt das Wasser bis zum unteren Hahn ab, gießt etwas Kaliumbromatlösung in eine kleine Porzellanschale, läßt ca. 10 *ccm* davon in die Bürette emporsteigen und liest das Volum desselben ab. Hierauf läßt man nach dem Abwischen der unteren Kapillare aus einer zweiten Schale einen Überschuß einer konzentrierten Bromkaliumlösung und hierauf einen Überschuß verdünnte Salzsäure in die Bürette emporsteigen. Nach achtminutenlangem Schütteln ist alles Äthylen bromiert. Man läßt nach dieser Zeit eine 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Jodkaliumlösung in die Bürette einströmen, schüttelt, entleert dann die Bürette in einen Erlenmeyerkolben und titriert das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung. Die Berechnung ist dieselbe wie oben angegeben. Nach dieser Modifikation der Haberschen Methode erhielt mein Assistent M. Bretschger bei der Analyse eines Luftäthylen-gemisches von bekanntem Gehalt folgende Resultate:

	Angewandtes Äthylen	Gefundenes Äthylen
1.	5·20 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	5·23 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
2.	5·20 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	5·16 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
3.	5·20 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	5·15 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
4.	3·90 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3·88 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
5.	3·70 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3·70 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
6.	3·70 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3·68 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

#### Bestimmung von Äthylen neben Acetylen.

Da Acetylen in der Kälte weder durch Brom noch durch Jod angegriffen wird, Äthylen aber sehr leicht, so veranlaßte ich meinen Assistenten M. Bretschger, Versuche in dieser Richtung anzustellen.

In einer Probe des Gases bestimmt man durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure die Summe des Acetylens + Äthylen und in einer zweiten Probe, wie oben angegeben, nach der Bromatbromidmethode das Äthylen. Die Genauigkeit der Methode ergibt sich aus den folgenden von M. Bretschger erhaltenen Resultaten.

Es wurde ein Äthylenluftgemisch von bekanntem Äthylengehalt mit wechselnden Mengen Acetylen versetzt und analysiert:

Angewandt:	Gefunden:	
	Äthylen	Acetylen
4·38 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4·33 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0·61 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
4·17 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4·23 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0·32 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
9·96 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	9·71 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0·35 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
9·83 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	9·84 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0·43 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
7·85 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	7·73 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4·65 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
7·83 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	7·82 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4·60 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
2·69 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2·80 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	19·18 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
2·64 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2·74 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	19·60 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>



### Gasvolumetrische Methoden.

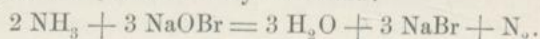
Wird bei einer chemischen Reaktion ein Gas entwickelt, so läßt sich aus dem Volum des letzteren auf das Gewicht des das Gas entwickelnden Körpers schließen.

Beispiele hiezu führten wir bereits bei der Bestimmung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes von Karbonaten (vgl. S. 318, 321, 325), des C-Gehaltes von Stahl und Eisen (vgl. S. 334 und 336) und des  $\text{NO}_3$ -Gehaltes von Nitraten (vgl. S. 375) an.

Wir wollen nun noch einige wichtige Bestimmungen dieser Art hier anführen.

#### Bestimmung des Ammoniakgehaltes von Ammonsalzen.

Diese zuerst von K n o p<sup>1)</sup>, später von P. W a g n e r<sup>2)</sup> modifizierte Methode beruht darauf, daß Ammoniak durch Natriumhypobromit, unter Abgabe von Stickstoff oxydiert wird:



Der Stickstoff wird in einem Meßgefäße (Azotometer) aufgefangen und gemessen.

Berechnet man aus dem Volum des Stickstoffes die Menge des Ammoniaks, so erhält man stets zu niedrige Zahlen, die man früher durch die Annahme zu erklären suchte, daß Stickstoff als solcher von der Bromnatronlauge gelöst und daher zurückgehalten werde. Heute wissen wir, daß das nicht der Fall ist. Es wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht alles Ammoniak nach obiger Gleichung zu Wasser und Stickstoff oxydiert, sondern es bilden sich stets geringe Mengen von Ammoniumhypobromit; daher erhält man zu wenig Stickstoff. Wird aber die Zersetzung bei 100° C ausgeführt, so verläuft die Reaktion nach obiger Gleichung quantitativ. Das Arbeiten bei so hoher Temperatur würde natürlich die Methode außerordentlich komplizieren; daher zieht man vor, bei gewöhnlicher Temperatur zu arbeiten und eine Korrektion anzubringen.

#### Erfordernisse:

1. Eine Chlorammoniumlösung, erhalten durch Lösen von 8.3560 g reinsten sublimierten Salzes zu 500 ccm.

10 ccm dieser Lösung entwickeln bei 0° und 760 mm 35 ccm  $\text{N}_2$ .

2. Bromnatronlauge. 100 g Natriumhydroxyd werden in Wasser gelöst, auf 1250 ccm verdünnt und nach dem Abkühlen durch Einstellen in kaltes Wasser, mit 25 ccm Brom versetzt, kräftig geschüttelt und wiederum abgekühlt.

<sup>1)</sup> Ch. Zentralbl. 1860, S. 243.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. XIII (1874), S. 383, und ebenda XV (1876), S. 250.

Diese Lösung muß in wohl verschlossener Flasche und vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

3. Ein Azotometer. Statt des Wagnerschen Azotometers<sup>1)</sup> kann man Lunge's Universalapparat, Fig. 61 *b*, S. 322, oder irgend einen anderen Meßapparat verwenden.

#### Ausführung der Bestimmung.

In die kleine Wagnersche Zersetzungsflasche, Fig. 61 *a*, S. 322, bringt man 10 *ccm* der Chlorammoniumlösung von bekanntem Gehalt, und in das auf dem Boden der Flasche *H* angeschmolzene, 60 *ccm* fassende Gläschen *L* 40—50 *ccm* der Bromlauge, verbindet die Flasche mit dem ganz mit Quecksilber gefüllten Meßgefäße *A*,<sup>2)</sup> öffnet *b* und senkt das Niveaurohr *B*. Nun neigt man die Wagnersche Flasche *H* so, daß etwas von der Bromlauge zu der Salmiaklösung fließt und schwenkt sachte. Sofort beginnt unter Erwärmung der Flüssigkeit eine lebhaft Stickstoffentwicklung. Sobald diese nachläßt, läßt man mehr von der Bromlösung zufließen etc., bis sich schließlich alle Bromlauge in dem äußeren Raume *H* befindet. Sobald nach einigem Schütteln kein Gas mehr entwickelt wird, stellt man das Zersetzungsgefäß in Wasser von Zimmertemperatur und liest nach zehn Minuten, wie auf S. 323 angegeben, ab. Das so gefundene auf 0° und 760 *mm* reduzierte Volum *V* wird kleiner sein als 35, entspricht aber dem in 10 *ccm* der Chlorammoniumlösung enthaltenen Ammoniak, also 0.053207 *g* NH<sub>3</sub>.

Man führt eine Reihe solcher Bestimmungen aus und nimmt das Mittel.

Hierauf wägt man eine Menge des zu analysierenden Ammonsalzes ab, löst in Wasser und verdünnt so, daß 10 *ccm* der Lösung ca. dieselbe Menge Stickstoff enthalten, wie die Normlösung. Man habe z. B. aus *a g* eines Ammonsalzes *V*<sub>1</sub> *ccm* Stickstoff bei 0° und 760 *mm* gefunden, so ist:

$$V : V_1 = 0.053207 : x$$

$$x = \frac{V_1 \cdot 0.053207}{V}$$

und in Prozenten:

$$\frac{V_1 \cdot 5.3207}{V \cdot a} = \% \text{ NH}_3. \text{ } ^3)$$

<sup>1)</sup> L. c.

<sup>2)</sup> Vorher aber bringt man die Zersetzungsflasche durch Einstellen in Wasser auf Zimmertemperatur, wobei Hahn *b* entfernt wird.

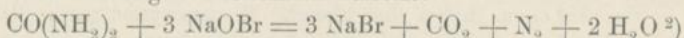
<sup>3)</sup> Lunge (Lunge-Berl, Ch. techn. Untersuchungsmethoden, 6. Aufl. I, S. 155) bedient sich bei dieser Bestimmung nicht der empirischen Salmiaklösung, sondern addiert zu dem gefundenen Ammoniak 2.2%, entsprechend dem Verlust an Stickstoff. *V*<sub>0</sub> · 0.001558 = *g* Ammoniak.



Bemerkung: Die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen stimmen genau mit den nach der Destillationsmethode erhaltenen, vgl. S. 468, überein. Nur bei rhodanhaltigen Verbindungen erhält man nach der gasvolumetrischen Methode zu hohe Zahlen, weil die Rhodanverbindungen durch die Bromlauge unter Entwicklung von Stickstoff und Kohlenoxyd zersetzt werden.<sup>1)</sup>

Es liefert daher die gasvolumetrische Bestimmung des Ammoniaks im „Gaswasser“ unzuverlässige Resultate.

Harnstoff wird durch Bromlauge ebenfalls nach der Gleichung unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt:

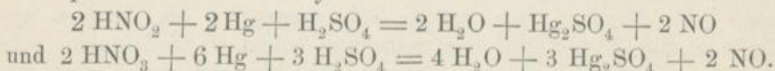


und kann daher in derselben Weise wie Ammonsalze auf gasvolumetrischem Wege bestimmt werden.

Das bei obiger Zersetzung entstehende  $\text{CO}_2$  wird von der Natronlauge zurückgehalten.

#### Bestimmung der salpetrigen- und Salpetersäure.

Prinzip: Schüttelt man die Lösung eines Nitrits oder Nitrats mit Quecksilber und überschüssiger Schwefelsäure, so wird aller Stickstoff quantitativ als Stickoxyd entwickelt:



Das Stickoxyd wird gemessen und aus dessen Volum das Gewicht des Nitrits oder Nitrats berechnet.

Die Ausführung geschieht am besten in Lunges Nitrometer.<sup>3)</sup> Das Nitrometer ist eine Buntische Bürette, bei welcher der untere Hahn fehlt und deren untere Spitze mit einer mit Quecksilber gefüllten Niveauröhre in Verbindung steht. Durch Heben der letzteren füllt man das Nitrometer, das nicht eingeteilt zu sein braucht, ganz mit Quecksilber an und schließt den unter dem Trichter befindlichen Zweiweghahn. Dann bringt man das abgewogene Nitrat, in möglichst wenig Wasser gelöst, in den Trichter, senkt das Niveauröhr, saugt die Nitratlösung durch sorgfältiges Lüften des Hahnes in das Nitrometer hinein und spült hierauf den Trichter viermal durch Aufgießen und Einsaugen von je 2 bis 3 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure. Nun nimmt man das Zersetzungsrohr aus der Klammer, hält mehrmals fast horizontal und richtet plötzlich auf. Dabei mischt

<sup>1)</sup> Donath und Pollak, Zeitschr. f. angew. Ch. 1897, S. 555.

<sup>2)</sup> Diese Reaktion verläuft viel unvollkommener als mit Ammonsalzen; das Defizit an Stickstoff beträgt nach Lunge bei der Bestimmung von Harnstoff in Urin 9%. Multipliziert man daher das auf 0° und 760 *mm* reduzierte Volum Stickstoff mit 2.952, so erhält man die richtige Menge Harnstoff.

<sup>3)</sup> B. B. 1890, S. 440, und Zeitschr. f. angew. Ch. 1890, S. 139. Vergl. ferner: Lunge-Berl., Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 6. Aufl. (1910), I., S. 156.

sich das Quecksilber innig mit der Säure und die Zersetzung beginnt sofort. Das Schütteln wird 1—2 Minuten fortgesetzt, bis keine Volumvermehrung des Gases mehr konstatiert werden kann. Hierauf verbindet man das Zersetzungsgefäß mittels eines kurzen Schlauches mit dem mit Quecksilber gefüllten Gasvolumeter, führt das Stickoxyd in letzteres hinein, liest das Volum nach Reduktion auf 0° und 760 mm unter Anwendung des Kompensationsrohres ab (vgl. S. 322, Fig. 61) und berechnet aus dem gefundenen Volum die Menge des NO<sub>3</sub>.

Es seien *a* g Nitrat zur Analyse verwendet und V<sub>0</sub> ccm NO<sub>3</sub> gefunden worden; es verhält sich daher:

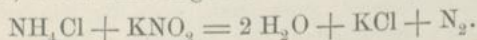
$$\begin{aligned} & \text{(NO}_3\text{)} \\ 22391 \text{ ccm} : 62 \cdot 01 &= V_0 : x \\ x &= \frac{V_0 \cdot 62 \cdot 01}{22391} \text{ g NO}_3 \end{aligned}$$

und in Prozenten:

$$\frac{6201}{22391} \cdot \frac{V_0}{n} = 0 \cdot 27694 \cdot \frac{V_0}{a} = \% \text{ NO}_3$$

Bemerkung: Zur Analyse der „Nitrose“ wüßte ich keine Methode zu nennen, welche so exakte Resultate liefert, wie die soeben beschriebene Lungesche.

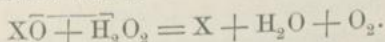
Zur Bestimmung von salpetriger Säure neben Salpetersäure auf gasvolumetrischem Wege kocht man nach P. Gerlinger<sup>1)</sup> die neutrale Lösung beider Salze mit einer konzentrierten Lösung von Ammonchlorid, wobei sich folgende Reaktion abspielt:



Die Hälfte des entwickelten Stickstoffes entspricht daher der salpetrigen Säure. Für die Details der Ausführung dieser Bestimmung verweise ich auf Gerlingers Originalabhandlung.

#### Wasserstoffperoxydmethoden.

Wasserstoffperoxyd wird durch eine Menge von Substanzen oxydiert, unter Abgabe seines ganzen Sauerstoffgehaltes; es gibt also stets doppelt so viel Sauerstoff ab, als zu einer Oxydation verwendet wird:



Da aber Wasserstoffperoxyd sich von selbst beim bloßen Stehen sehr langsam, durch Schütteln schon meßbar und durch Schütteln bei Gegenwart von festen Substanzen (Sand etc.) recht erheblich

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. 1901, S. 1250. Vgl. ferner J. Gaihlöt, Journ. de Pharm. et de Chim. 1900, 6. Ser., Bd. XII, S. 9.



in Wasser und Sauerstoff spaltet, so ist es einleuchtend, daß man bei den folgenden Methoden keinen großen Überschuß an Wasserstoffperoxyd anwenden darf und daß starkes andauerndes Schütteln peinlich vermieden werden muß.

#### Titerstellung von Kaliumpermanganatlösungen.

Nach Lunge führt man diese Bestimmung am besten im Gasvolumeter (S. 322, Fig. 61) aus. Um aber richtige Resultate zu erhalten, ist es unbedingt notwendig, daß kein Überschuß an Wasserstoffperoxyd zugegen ist. Daher ermittelt man stets in einem Vorversuche, durch Titration mit der unbekanntem Permanganatlösung, nach Seite 517 den genauen Wirkungswert des Wasserstoffperoxyds. Dann bringt man eine abgemessene Probe der Permanganatlösung in den äußeren Raum der Wagnerschen Zersetzungsflasche (Fig. 61a, S. 322) und versetzt mit 30 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1 : 5). Hierauf bringt man in das innere Gefäß der Zersetzungsflasche genau die zur Zersetzung des Permanganats erforderliche Menge des Wasserstoffperoxyds und verbindet die Flasche mit dem mit Quecksilber gefüllten Meßgefäße, indem man hiebei Hahn *b* entfernt, den man nach ca. 2—3 Minuten wieder einsetzt und so dreht, wie in der Figur angegeben ist.

Dann mischt man die beiden Flüssigkeiten, indem man, um jede Erwärmung zu vermeiden, den obersten Halsrand des Zersetzungsgefäßes zwischen Daumen und Zeigefinger faßt, um 90° neigt und nur eine Minute lang schüttelt. In dem Maße, wie sich Sauerstoff entwickelt, Sorge man stets für Minderdruck in dem Meßgefäße. Nach Beendigung der Zersetzung bringt man das Gasvolum auf Atmosphärendruck, schließt *b*, reduziert durch Kompression, wie auf Seite 323 beschrieben, auf 0° und 760 *mm* und liest ab.

Die Hälfte dieses Volums entspricht dem vom Permanganat abgegebenen Sauerstoffe. Diese Zahl, mit 0.001429 multipliziert, gibt das Gewicht des von der angewandten Permanganatprobe abgegebenen Sauerstoffes.

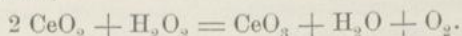
Bemerkung: Die anzuwendende Menge der Permanganatlösung richtet sich selbstverständlich nach der Größe des Meßgefäßes. Faßt dasselbe 150 *ccm*, so wendet man von einer  $\frac{1}{5}$  n. Lösung 15 *ccm*, von einer  $\frac{1}{10}$  n. Lösung 40—50 *ccm* an.

Die zu dieser Bestimmung zu verwendende Wasserstoffperoxydlösung darf nicht zu konzentriert, sie soll ca. 2%ig sein. In ähnlicher Weise, wie sich mittels Wasserstoffperoxyd der aktive Sauerstoffgehalt des Permanganats bestimmen läßt, kann auch der aktive Sauerstoffgehalt des Braunnsteins <sup>1)</sup> ermittelt werden.

<sup>1)</sup> Lungen Taschenbuch, 3. Aufl., S. 191.

Bestimmung des Cergehaltes von löslichen Cerisalzen.

Versetzt man eine lösliche saure Cerisalzlösung mit Wasserstoffperoxyd, so wird das Cerisalz unter Sauerstoffentwicklung zu Cerosalz reduziert:



Die Bestimmung wird genau wie bei der Titerstellung der Permanganatlösung ausgeführt. Multipliziert man die Hälfte des entwickelten Sauerstoffes mit 0·030771, so erhält man die entsprechende Menge  $\text{CeO}_2$ .<sup>1)</sup>

Bemerkung: Vermeidet man bei der Zersetzung einen großen Überschuß an Wasserstoffperoxyd, so erhält man recht brauchbare Resultate.

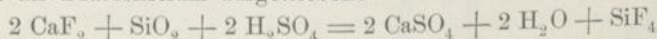
Siliciumfluorid =  $\text{SiF}_4$ . Mol.-Gew. = 104·3.

Dichte = 3·6047<sup>2)</sup> (Luft = 1). Litergewicht = 4·6601 g.

Molarvolum = 22·40 l.

Bestimmung des Fluors als Fluorsilicium nach W. Hempel und O. W. F. Oettel.<sup>3)</sup>

Prinzip: Behandelt man Calciumfluorid und Quarzpulver mit heißer, konzentrierter Schwefelsäure in einem Glasgefäße, so wird alles Fluor als Fluorsilicium ausgetrieben:



das aufgefangen und gemessen wird.

1 ccm  $\text{SiF}_4$  von 0° und 760 mm Druck entspricht: 0·00698 g  $\text{CaF}_2$   
oder: 0·00339 g  $\text{F}_2$ .

Ausführung. Eine gewogene Menge der sehr fein pulverisierten Substanz, welche übrigens keine andere durch Schwefelsäure austreibbare flüchtige Substanz enthalten darf, wird mit 3 g feinpulverisiertem und geglähtem Quarzpulver in den gut ausgetrockneten Zersetzungskolben *K* gebracht. Hierauf wird der Kolben *K* (Fig. 110) durch zweimaliges Senken des Niveaurohres *N* bei offenem Hahne *H*, Schließen des letzteren und Austreiben der Luft ganz wenig evakuiert. Die Bürette *H* steht zu Anfang des Versuches nicht mit der Orsatröhre *O* in Verbindung. Durch Lüften des eingeschlifften Rohres *r* läßt man ca. 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure, die zuvor um jede Spur etwa darin enthaltener organischer Substanz zu zerstören, in einem Porzellantiegel längere Zeit bis faßt zum Sieden erhitzt und im Exsikkator über Phosphorpentoxyd erkalten gelassen wurde, in den Apparat treten und erhitzt bei offenem Hahne *H*, unter häufigem

<sup>1)</sup> Unter Annahme von  $\text{Ce} = 140·25$ .

<sup>2)</sup> W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl., S. 218.

<sup>3)</sup> W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl., S. 342.



Schütteln zum Sieden. Das Quecksilberniveau im Rohre *N* wird während der ganzen Versuchsdauer um ca. 2—4 *ccm* tiefer gehalten als im Meßgefäße *M*.<sup>1)</sup> Anfangs schäumt die Schwefelsäure stark, aber nach kurzem Sieden verschwindet der Schaum gänzlich, ein Zeichen der beendeten Zersetzung. Nun entfernt man die Flamme, läßt die Schwefelsäure erkalten und verdrängt alles im Kolben *K* befindliche Gas durch konzentrierte, vorher ausgekochte Schwefelsäure, die man aus dem Trichter *V* durch Lüften von *r* in den Kolben eintreten läßt. Sobald die Schwefelsäure den Hahn *H* erreicht, wird dieser geschlossen. Nach 10 Minuten bringt man das Gas, durch passende Einstellung des Niveauröhres, auf Atmosphärendruck und notiert sowohl das Volum, als auch die Temperatur am Thermometer *T*.

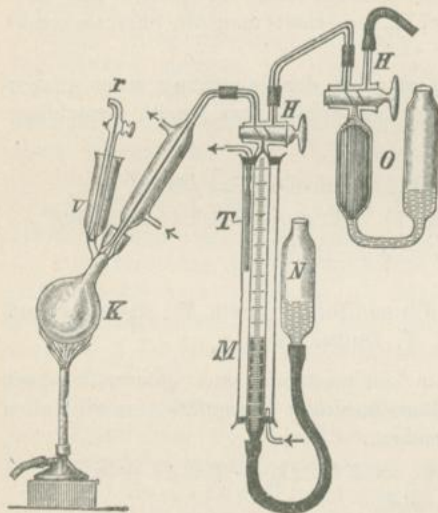


Fig. 125.

Jetzt treibt man das Gas in die Orsatröhre, die mit Kalilauge (1:2) beschickt ist. Das Fluorsilicium wird sofort absorbiert. Den Gasrest führt man in das Meßgefäß zurück und

liest nach  $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen das Volum desselben ab. Die Differenz des Gasvolums vor und nach der Absorption gibt das Volum des Siliciumfluorids.

A. A. Koch,<sup>2)</sup> der diese Methode im hiesigen Laboratorium ausprobierte, fand bei Anwendung von reinem Fluorcalcium folgende Resultate:

Angewandt	Berechnet	Gefunden	Entsprechend
$\text{CaF}_2$	$\text{SiF}_4$	$\text{SiF}_4$	$\%$ $\text{CaF}_2$
1. 0·0146 g	2·09 <i>ccm</i>	2·08 <i>ccm</i>	99·52 $\frac{0}{0}$
2. 0·0159 g	2·28 <i>ccm</i>	2·34 <i>ccm</i>	102·63 $\frac{0}{0}$
3. 0·0442 g	6·34 <i>ccm</i>	6·32 <i>ccm</i>	99·68 $\frac{0}{0}$
4. 0·0723 g	10·38 <i>ccm</i>	10·29 <i>ccm</i>	99·13 $\frac{0}{0}$
5. 0·0947 g	13·59 <i>ccm</i>	13·45 <i>ccm</i>	98·97 $\frac{0}{0}$
			Mittel 99·99 $\frac{0}{0}$ $\text{CaF}_2$

<sup>1)</sup> Um das Meßgefäß vollständig trocken zu erhalten, überschichtet man das Quecksilber mit 2—3 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure.

<sup>2)</sup> Inaug. Dissert. Zürich, 1904, S. 51.

Bemerkung: Um genaue Resultate nach dieser Methode zu erhalten, ist es unbedingt erforderlich, die Zersetzung ungefähr bei Atmosphärendruck vorzunehmen. Arbeitet man unter starkem Minderdrucke, so erhält man durchwegs zu niedrige Zahlen; so fand A. A. Koch, als er die Zersetzung unter sehr starkem Minderdrucke ausführte, folgende Werte:

Angewandt CaF <sub>2</sub>	Berechnet SiF <sub>4</sub>	Gefunden SiF <sub>4</sub>	Entsprechend % CaF <sub>2</sub>
1. 0·1082 g	15·53 ccm	13·31 ccm	85·70%
2. 0·0942 g	13·52 ccm	13·00 ccm	96·15%
3. 0·1017 g	14·59 ccm	12·72 ccm	87·18%

also ganz unbrauchbare Resultate.

Bei diesen Versuchen bildete sich im unteren Teile des Kühlers ein weißes Sublimat, welches, sobald die kalte Schwefelsäure bei der Überführung des Fluorsiliciums aus dem Kolben in die Bürette damit in Berührung kam, reichlich Gasblasen entwickelte. Da aber alles Gas in die Bürette verdrängt wurde, glaubten wir die zu niedrigen Resultate auf die Absorption des Fluorsiliciums durch die Schwefelsäure zurückführen zu können. Diese Annahme erwies sich als irrig, denn ein gemessenes Volum Fluorsilicium veränderte sich sogar nach 24stündigem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure nicht. Der Fehler mußte also durch die Bildung jenes rätselhaften Sublimats, das sich im unteren Teile des Kühlers angesammelt hatte, bedingt sein. Arbeitete man bei Atmosphärendruck wie oben geschildert, so konnte nie die Bildung des weißen Sublimats konstatiert werden.

Diese elegante Methode läßt sich nach Hempel und Scheffler<sup>1)</sup> auch bei Gegenwart von Karbonaten zur Bestimmung des Fluors anwenden. Man absorbiert in diesem Falle das Fluorsilicium durch wenig Wasser und hierauf das Kohlendioxyd durch Kalilauge. Da aber das Wasser außer Fluorsilicium noch geringe Mengen Kohlendioxyd aufnimmt, so schüttelt man den völlig kohlendioxydfreien Gasrest wieder mit dem Wasser, wodurch das aufgenommene Kohlendioxyd wieder an das Gas abgegeben und durch Kalilauge bestimmt wird. Zieht man das so gefundene Volum von dem nach Behandeln des ursprünglichen Gases mit Wasser erhaltenen Gasrest ab, so erhält man die Menge des Fluorsiliciums. Für die näheren Details verweise ich auf die Originalabhandlung Hempels und Schefflers.

Für weitere gasvolumetrische Bestimmungen verweise ich auf Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 6. Aufl. (1910), S. 152.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch. 1897, Bd. 20, S. 1.



### Bestimmung des Dampfgehaltes von Gasgemischen.

Sehr häufig kommt man in die Lage, ein Gemisch von Gasen und Dämpfen in der Art zu analysieren, daß man in irgend einer Weise das Gewicht des Dampfes ermittelt, aus welchem man dessen Volum berechnet. Wir wollen dies an Hand einiger Beispiele erläutern. Die Volumeinheit eines Gasgemisches, bestehend aus  $v$ , Gas und  $v''$ , Dampf, stehe unter dem Drucke  $P$ , dann wird der Anteil  $v$ , den Druck  $v, P$ , der Anteil  $v''$ , den Druck  $v'', P$  des Gesamtdruckes tragen. Es ist daher:

$$P = v, P + v'', P.$$

Die Teildrucke  $v, P$  und  $v'', P$  nennt man die Partialdrucke.

Der Gesamtdruck ist also stets gleich der Summe der Partialdrucke. Ist nun der Partialdruck irgend eines der Bestandteile bekannt, so findet man das Volum durch Division durch den Gesamtdruck. Ist z. B.  $v'', P = w$ , so ist:

$$\frac{v'', P}{P} = \frac{w}{P} = v''.$$

Anwendungen:

1. Reduktion von feuchten Gasvolumen auf den Trockenzustand bei  $0^\circ$  und  $760 \text{ mm}$  Druck.

Es sei bei  $t^\circ$  und  $P \text{ mm}$  Druck ein mit Wasserdampf gesättigtes Volum  $V_t$  beobachtet. Die Volumeinheit bestehe aus  $v$ , Volum trockenem Gas und aus  $v''$ , Volum Wasserdampf. (Das Gas sei mit Wasserdampf gesättigt.) Nun ist die Tension des Wasserdampfes bei  $t^\circ = w$ , ein Wert, den wir der Regnaultschen Tabelle (vgl. S. 692) entnehmen. Dieser Wert  $w$  ist aber nichts anderes als der Partialdruck des Wasserdampfes; folglich ist  $P - w$  der Partialdruck des trockenen Bestandteiles und sein Volum  $v$ , ist nach obigem:

$$v, = \frac{P - w}{P} \text{ gemessen bei } t^\circ \text{ und } P \text{ mm Druck}$$

und auf  $0^\circ$  und  $760 \text{ mm}$  reduziert:

$$v'_0 = \frac{(P - w) P}{P \cdot 760 \cdot (1 + \alpha t)} = v'_0 = \frac{P - w}{760 (1 + \alpha t)}.$$

Ist das ursprüngliche Volum nicht  $= 1$ , sondern  $V_t$ , so ist:

$$V_0 = \frac{P - w}{760 (1 + \alpha t)} \cdot V_t.$$

In ähnlicher Weise berechnet sich das Volum des Wasserdampfes bei 0° und 760 mm Druck zu:

$$V''_0 = \frac{w}{760(1 + \alpha t)} \cdot V_t^1)$$

2. Berechnung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft bei normalem Drucke (760 mm) und der Temperatur t°.

Wie viel Volum Wasserdampf enthalten 100 ccm feuchte Luft bei 0°, 25° und 35°? Nach der Tabelle findet man: w<sub>0</sub> = 4.6 mm; w<sub>25</sub> = 23.5 mm und w<sub>35</sub> = 41.8 mm, daher ist das Volum des Wasserdampfes in der Volumeinheit:

$$\frac{w_0}{760} = \frac{4.6}{760}; \frac{w_{25}}{760} = \frac{23.5}{760}; \frac{w_{35}}{760} = \frac{41.8}{760}$$

und in Prozenten bei 0°:

$$1 : \frac{4.6}{760} = 100 : x$$

$$x = \frac{460}{760} = 0.61\% \text{ Feuchtigkeit}$$

$$\text{bei } 25^\circ = 3.09\% \quad "$$

$$\text{bei } 35^\circ = 5.50\% \quad "$$

Ist das Gas nicht mit Wasserdampf gesättigt, so läßt sich nicht ohne weiteres das Verhältnis des trockenen zum feuchten Gas bestimmen. Ist aber der Feuchtigkeitsgrad bekannt, so kann dies leicht geschehen. Der Feuchtigkeitsgrad gibt an, wieviel von der möglich aufnehmbaren Dampfmenge wirklich vorhanden ist. Beträgt der Feuchtigkeitsgrad 50%, so heißt das: es könnte das Gas bei der herrschenden Temperatur genau noch einmal so viel Dampf vorhanden aufnehmen.

Bezeichnet man den Feuchtigkeitsgrad mit r, so ist das Volum des trockenen Gases bei der betreffenden Temperatur und 760 mm Druck:

$$\frac{V(P - r w)}{760}$$

und das Volum des Dampfes ist:

$$\frac{V \cdot r \cdot w}{760}$$

3. Berechnung des Gewichtes des Wasserdampfes in einem mit diesem gesättigten Luftvolum bei der Temperatur t° und dem Drucke P mm.

<sup>1)</sup> Nach dieser Formel wird angenommen, daß auch der Wasserdampf das Boylesche Gesetz genau befolgt, was nicht streng der Fall ist. Für Abweichungen vgl. Clausius, Mechan. Wärmetheorie, Bd. I. (1876), S. 153.



1 *ccm* Wasserdampf wiegt bei 0° und 760 *mm* 0·000801 *g*.  
 1 *ccm* Wasserdampf von *t*° und *P mm* Druck nimmt bei 0°  
 und 760 *mm* Druck ein Volum ein von:

$$v_0 = \frac{1 \cdot P}{760 (1 + \alpha t)}$$

und wiegt:

$$\frac{P}{760 \cdot (1 + \alpha t)} \cdot 0\cdot000801 \text{ g.}$$

Ist nun *w* = der Dampftension bei *t*° und dem Drucke *P*, so ist das Volum des Wasserdampfes in dem Volum *V<sub>t</sub>* unter diesen Bedingungen:

$$\frac{w \cdot V_t}{P}$$

und das Gewicht des Wasserdampfes beträgt:

$$g = \frac{P}{760 (1 + \alpha t)} \cdot 0\cdot000801 \cdot \frac{w \cdot V_t}{P} = \frac{0\cdot000801 \cdot w \cdot V_t}{760 (1 + \alpha t)}$$

Kennt man das Gewicht des Wasserdampfes *g*, so berechnet sich das Volum der feuchten Luft *V<sub>t</sub>* zu:

$$V_t = \frac{g \cdot 760 (1 + \alpha t)}{0\cdot000801 \cdot w} \cdot 1)$$

Ist das Gas mit Wasserdampf nicht gesättigt, aber der Feuchtigkeitsgrad (*r*) bekannt, so ergibt die folgende Formel das Gewicht des *V<sub>t</sub>* Volum Gas enthaltenen Wasserdampfes:

$$g = \frac{0\cdot000801 \cdot r \cdot w \cdot V_t}{760 \cdot (1 + \alpha t)} \text{ Gramm.}$$

Kennt man das Gewicht des in einem gegebenen Gasvolum enthaltenen Dampfes, so berechnet sich aus obiger Gleichung der Feuchtigkeitsgrad (*r*) zu:

$$r = \frac{g \cdot 760 (1 + \alpha t)}{0\cdot000801 \cdot w \cdot V_t}$$

4. Berechnung des Gewichtes von 1 *l* kohlendioxid- und wasserdampfhaltiger Luft bei 0° und 760 *mm* Druck.

1 *ccm* reine, trockene Luft wiegt bei 0° und 760 *mm* Druck 0·0012928 *g*.

1 *ccm* Wasserdampf wiegt bei 0° und 760 *mm* 0·000801 *g*.

1 *ccm* Wasserdampf ist daher 0·62 mal schwerer als 1 *ccm* Luft.

1 *ccm* CO<sub>2</sub> wiegt bei 0° und 760 *mm* Druck 0·001977 *g*.

1) Ganz ähnlich berechnet man das Volum eines mit irgend einem Dampf gesättigten Gases, wenn das Gewicht des Dampfes und dessen Dichte bekannt sind.

Luft enthält durchschnittlich 0.03%  $\text{CO}_2$ .

1 l trockene,  $\text{CO}_2$ -haltige Luft besteht daher aus:

$$\text{Luft} = 999.7 \text{ ccm} \quad 999.7 \cdot 0.0012928 = 1.29241 \text{ g}$$

und wiegt:

$$\text{CO}_2 = \frac{0.3 \text{ ccm}}{1000.0 \text{ ccm}} \quad 0.3 \cdot 0.001977 = 0.00059 \text{ g}$$

$$\frac{0.00059 \text{ g}}{1.29300 \text{ g}} = a$$

Das Volum der trockenen Luft und des Wasserdampfes bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck ist:

$$\frac{760 - w}{760} + \frac{w}{760}$$

und wiegt:

$$\frac{760 - w}{760} \cdot a + \frac{w}{760} \cdot 0.62 \cdot a = a \left( 1 - \frac{w \cdot 0.38}{760} \right)$$

d. h. 1 l feuchte Luft wiegt bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck

$$g = 1.293 \left( 1 - \frac{w \cdot 0.38}{760} \right) g.$$

5. Berechnung des Gewichtes 1 l feuchter kohlendioxydhaltiger Luft von  $t^\circ$  und P mm Druck.

Ist die Wassertension =  $w_t$ , so ist das Volum des feuchten Gases

$$\frac{w_t}{P} + \frac{P - w_t}{P} = 1 \text{ bei } t^\circ \text{ und } P \text{ mm Druck}$$

und bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck:

$$\frac{w_t}{760 (1 + \alpha t)} + \frac{P - w_t}{760 (1 + \alpha t)}$$

und wird nach 4 wiegen:

$$g = \frac{P - w}{760 (1 + \alpha t)} \cdot a + \frac{w}{760 (1 + \alpha t)} \cdot a \cdot 0.62 = \frac{a (P - 0.38 \cdot w)}{760 (1 + \alpha t)}$$

oder:

$$g = \frac{0.46445 \cdot (P - 0.38 \cdot w)}{273 + t} = \text{Gewicht 1 l feuchter Luft von } t^\circ$$

und P mm Druck.

V l feuchte Luft würden daher wiegen:

$$g' = \frac{0.46445 (P - 0.38 \cdot w)}{273 + t} \cdot V.$$



Spez. Gewichte der starken Säuren bei  $\frac{15^{\circ}}{14^{\circ}}$  im luftl. Raume  
nach G. Lunge, Isler, Naef und Marchlewsky. <sup>1)</sup>

Spez. Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. R.)	Gewichtsprozent			Spez. Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. R.)	Gewichtsprozent		
	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1·000	0·16	0·10	0·09	1·175	34·42	28·62	24·12
1·005	1·15	1·00	0·95	1·180	35·39	29·37	24·76
1·010	2·14	1·90	1·57	1·185	36·31	30·12	25·40
1·015	3·12	2·80	2·30	1·190	37·23	30·87	26·04
1·020	4·13	3·70	3·03	1·195	38·16	31·60	26·68
1·025	5·15	4·60	3·76	1·200	39·11	32·34	27·32
1·030	6·15	5·50	4·49	1·205		33·07	27·95
1·035	7·15	6·38	5·23	1·210		33·80	28·58
1·040	8·16	7·26	5·96	1·215		34·53	29·21
1·045	9·16	8·13	6·67	1·220		35·26	29·84
1·050	10·17	8·99	7·37	1·225		36·01	30·48
1·055	11·18	9·84	8·07	1·230		36·76	31·11
1·060	12·19	10·67	8·77	1·235		37·51	31·70
1·065	13·19	11·50	9·47	1·240		38·27	32·28
1·070	14·17	12·32	10·19	1·245		39·03	32·86
1·075	15·16	13·14	10·90	1·250		39·80	33·43
1·080	16·15	13·94	11·60	1·255		40·56	34·00
1·085	17·13	14·73	12·30	1·260		41·32	34·57
1·090	18·11	15·52	12·99	1·265		42·08	35·14
1·095	19·06	16·31	13·67	1·270		42·85	35·71
1·100	20·01	17·10	14·35	1·275		43·62	36·29
1·105	20·97	17·88	15·03	1·280		44·39	36·87
1·110	21·92	18·66	15·71	1·285		45·16	37·45
1·115	22·86	19·44	16·36	1·290		45·93	38·03
1·120	23·82	20·22	17·01	1·295		46·70	38·61
1·125	24·78	20·99	17·66	1·300		47·47	39·19
1·130	25·75	21·76	18·31	1·305		48·24	39·77
1·135	26·70	22·53	18·96	1·310		49·05	40·35
1·140	27·66	23·30	19·61	1·315		49·88	40·93
1·145	28·61	24·07	20·26	1·320		50·69	41·50
1·150	29·57	24·83	20·91	1·325		51·51	42·08
1·155	30·55	25·59	21·55	1·330		52·34	42·66
1·160	31·52	26·35	22·19	1·335		53·17	43·20
1·165	32·49	27·11	22·83	1·340		54·04	43·74
1·170	33·46	27·87	23·47	1·345		54·90	44·28

<sup>1)</sup> Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 6. Aufl. (1910), Bd. I. Tabelle 61, 39, 49.

Spez. Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. R.)	Gewichtsprozent		Spez. Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. R.)	Gew.- Proz. $H_2SO_4$	Spez. Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. R.)	Gew.- Proz. $H_2SO_4$
	$HNO_3$	$H_2SO_4$				
1.350	55.76	44.82	1.540	63.43	1.730	79.80
1.355	56.63	45.35	1.545	63.85	1.735	80.24
1.360	57.54	45.88	1.550	64.26	1.740	80.68
1.365	58.45	46.41	1.555	64.67	1.745	81.12
1.370	59.36	46.94	1.560	65.20	1.750	81.56
1.375	60.27	47.47	1.565	65.65	1.755	82.00
1.380	61.24	48.00	1.570	66.09	1.760	82.44
1.385	62.21	48.53	1.575	66.53	1.765	83.01
1.390	63.20	49.06	1.580	66.95	1.770	83.51
1.395	64.22	49.59	1.585	67.40	1.775	84.02
1.400	65.27	50.11	1.590	67.83	1.780	84.50
1.405	66.37	50.63	1.595	68.26	1.785	85.10
1.410	67.47	51.15	1.600	68.70	1.790	85.70
1.415	68.60	51.66	1.605	69.13	1.795	86.30
1.420	69.77	52.15	1.610	69.56	1.800	86.92
1.425	70.95	52.63	1.615	70.00	1.805	87.60
1.430	72.14	53.11	1.620	70.42	1.810	88.30
1.435	73.35	53.59	1.625	70.85	1.815	89.16
1.440	74.64	54.07	1.630	71.27	1.820	90.05
1.445	75.94	54.55	1.635	71.70	1.825	91.00
1.450	77.24	55.03	1.640	72.12	1.830	92.10
1.455	78.56	55.50	1.645	72.55	1.835	93.56
1.460	79.94	55.97	1.650	72.96	1.840	95.60
1.465	81.38	56.43	1.655	73.40	1.8405	95.95
1.470	82.86	56.90	1.660	73.81	1.8410	96.38
1.475	84.41	57.37	1.665	74.24	1.8415	97.35
1.480	86.01	57.83	1.670	74.66	1.8410	98.20
1.485	87.66	58.28	1.675	75.08	1.8405	98.52
1.490	89.56	58.74	1.680	75.50	1.8400	98.72
1.495	91.56	59.22	1.685	75.94	1.8395	98.77
1.500	94.04	59.70	1.690	76.38	1.8390	99.12
1.505	96.34	60.18	1.695	76.76	1.8385	99.31
1.510	98.05	60.65	1.700	77.17		
1.515	99.02	61.12	1.705	77.60		
1.520	99.62	61.59	1.710	78.04		
1.525		62.06	1.715	78.48		
1.530		62.53	1.720	78.92		
1.535		63.00	1.725	79.36		



Spezifische Gewichte von Kalium- und Natriumhydroxydlösungen  
bei 15° C.

Spez. Gew.	Proz. KOH	Proz. NaOH	Spez. Gew.	Proz. KOH	Proz. NaOH
1·007	0·9	0·59	1·252	27·0	22·50
1·014	1·7	1·20	1·263	28·2	23·50
1·022	2·6	1·65	1·274	28·9	24·48
1·029	3·5	2·50	1·285	29·8	25·50
1·037	4·5	3·22	1·297	30·7	26·58
1·045	5·6	3·79	1·308	31·8	27·65
1·052	6·4	4·50	1·320	32·7	28·83
1·060	7·4	5·20	1·332	33·7	30·00
1·067	8·2	5·86	1·345	34·9	31·20
1·075	9·2	6·58	1·357	35·9	32·50
1·083	10·1	7·30	1·370	36·9	33·73
1·091	10·9	8·07	1·383	37·8	35·00
1·100	12·0	8·78	1·397	38·9	36·36
1·108	12·9	9·50	1·410	39·9	37·65
1·116	13·8	10·30	1·424	40·9	39·06
1·125	14·8	11·06	1·438	42·1	40·47
1·134	15·7	11·90	1·453	43·4	42·02
1·142	16·5	12·69	1·468	44·6	43·58
1·152	17·6	13·50	1·483	45·8	45·16
1·162	18·6	14·35	1·498	47·1	46·73
1·171	19·5	15·15	1·514	48·3	48·41
1·180	20·5	16·00	1·530	49·4	50·10
1·190	21·4	16·91	1·546	50·6	—
1·200	22·4	17·81	1·563	51·9	—
1·210	23·3	18·71	1·580	53·2	—
1·220	24·2	19·65	1·597	54·5	—
1·231	25·1	20·69	1·615	55·9	—
1·241	26·1	21·55	1·634	57·5	—

Spezifische Gewichte von Ammoniaklösungen bei 15° C nach  
Lunge und Wiernik.<sup>1)</sup>

Spez. Gew.	Proz. NH <sub>3</sub>	Spez. Gew.	Proz. NH <sub>3</sub>
1.000	0.00	0.940	15.63
0.998	0.45	0.938	16.22
0.996	0.91	0.936	16.82
0.994	1.37	0.934	17.42
0.992	1.84	0.932	18.03
0.990	2.31	0.930	18.64
0.988	2.80	0.928	19.25
0.986	3.30	0.926	19.87
0.984	3.80	0.924	20.49
0.982	4.30	0.922	21.12
0.980	4.80	0.920	21.75
0.978	5.30	0.918	22.39
0.976	5.80	0.916	23.03
0.974	6.30	0.914	23.68
0.972	6.80	0.912	24.33
0.970	7.31	0.910	24.99
0.968	7.82	0.908	25.65
0.966	8.33	0.906	26.31
0.964	8.84	0.904	26.98
0.962	9.35	0.902	27.65
0.960	9.91	0.900	28.33
0.958	10.47	0.898	29.01
0.956	11.03	0.896	29.69
0.954	11.60	0.894	30.37
0.952	12.17	0.892	31.05
0.950	12.74	0.890	31.75
0.948	13.31	0.888	32.50
0.946	13.88	0.886	33.25
0.944	14.46	0.884	34.10
0.942	15.04	0.882	34.95

<sup>1)</sup> Lunge-Berl, Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 6. Aufl. (1910),  
S. 531.



Tension des Wasserdampfes nach Regnault.

° C	Tension mm	° C	Tension mm	° C	Tension mm
— 2.0	3.955	+ 2.0	5.302	+ 6.0	6.998
1.9	3.985	2.1	5.340	6.1	7.047
1.8	4.016	2.2	5.378	6.2	7.095
1.7	4.047	2.3	5.416	6.3	7.144
1.6	4.078	2.4	5.454	6.4	7.193
1.5	4.109	2.5	5.491	6.5	7.242
1.4	4.140	2.6	5.530	6.6	7.292
1.3	4.171	2.7	5.569	6.7	7.342
1.2	4.203	2.8	5.608	6.8	7.392
1.1	4.235	2.9	5.647	6.9	7.442
1.0	4.267	3.0	5.687	7.0	7.492
0.9	4.299	3.1	5.727	7.1	7.544
0.8	4.331	3.2	5.767	7.2	7.595
0.7	4.364	3.3	5.807	7.3	7.647
0.6	4.397	3.4	5.848	7.4	7.699
0.5	4.430	3.5	5.889	7.5	7.751
0.4	4.463	3.6	5.930	7.6	7.804
0.3	4.497	3.7	5.972	7.7	7.857
0.2	4.531	3.8	6.014	7.8	7.910
0.1	4.565	3.9	6.055	7.9	7.964
0.0	4.600	4.0	6.097	8.0	8.017
+ 0.1	4.633	4.1	6.140	8.1	8.072
0.2	4.667	4.2	6.183	8.2	8.126
0.3	4.700	4.3	6.226	8.3	8.181
0.4	4.733	4.4	6.270	8.4	8.236
0.5	4.767	4.5	6.313	8.5	8.291
0.6	4.801	4.6	6.357	8.6	8.347
0.7	4.836	4.7	6.401	8.7	8.404
0.8	4.871	4.8	6.445	8.8	8.461
0.9	4.905	4.9	6.490	8.9	8.517
1.0	4.940	5.0	6.534	9.0	8.574
1.1	4.975	5.1	6.580	9.1	8.632
1.2	5.011	5.2	6.625	9.2	8.690
1.3	5.047	5.3	6.671	9.3	8.748
1.4	5.082	5.4	6.717	9.4	8.807
1.5	5.118	5.5	6.763	9.5	8.865
1.6	5.155	5.6	6.810	9.6	8.925
1.7	5.191	5.7	6.857	9.7	8.985
1.8	5.228	5.8	6.904	9.8	9.045
1.9	5.265	5.9	6.951	9.9	9.105

° C	Tension mm	° C	Tension mm	° C	Tension mm
+10·0	9·165	+14·0	11·908	+18·0	15·357
10·1	9·227	14·1	11·986	18·1	15·454
10·2	9·288	14·2	12·064	18·2	15·552
10·3	9·350	14·3	12·142	18·3	15·650
10·4	9·412	14·4	12·220	18·4	15·747
10·5	9·474	14·5	12·298	18·5	15·845
10·6	9·537	14·6	12·378	18·6	15·945
10·7	9·601	14·7	12·458	18·7	16·045
10·8	9·665	14·8	12·538	18·8	16·145
10·9	9·728	14·9	12·619	18·9	16·246
11·0	9·792	15·0	12·699	19·0	16·346
11·1	9·857	15·1	12·781	19·1	16·449
11·2	9·923	15·2	12·864	19·2	16·552
11·3	9·989	15·3	12·947	19·3	16·655
11·4	10·054	15·4	13·029	19·4	16·758
11·5	10·120	15·5	13·112	19·5	16·861
11·6	10·187	15·6	13·197	19·6	16·967
11·7	10·255	15·7	13·281	19·7	17·073
11·8	10·322	15·8	13·366	19·8	17·179
11·9	10·389	15·9	13·451	19·9	17·285
12·0	10·457	16·0	13·536	20·0	17·391
12·1	10·526	16·1	13·623	20·1	17·500
12·2	10·596	16·2	13·710	20·2	17·608
12·3	10·665	16·3	13·797	20·3	17·717
12·4	10·734	16·4	13·885	20·4	17·826
12·5	10·804	16·5	13·972	20·5	17·935
12·6	10·875	16·6	14·062	20·6	18·047
12·7	10·947	16·7	14·151	20·7	18·159
12·8	11·019	16·8	14·241	20·8	18·271
12·9	11·090	16·9	14·331	20·9	18·383
13·0	11·162	17·0	14·421	21·0	18·495
13·1	11·235	17·1	14·513	21·1	18·610
13·2	11·309	17·2	14·605	21·2	18·724
13·3	11·383	17·3	14·697	21·3	18·839
13·4	11·456	17·4	14·790	21·4	18·954
13·5	11·530	17·5	14·882	21·5	19·069
13·6	11·605	17·6	14·977	21·6	19·187
13·7	11·681	17·7	15·072	21·7	19·305
13·8	11·757	17·8	15·167	21·8	19·423
13·9	11·832	17·9	15·262	21·9	19·541



° C	Tension mm	° C	Tension mm	° C	Tension mm
+22.0	19.659	+26.0	24.988	+30.0	31.548
22.1	19.780	26.1	25.138	30.1	31.729
22.2	19.901	26.2	25.288	30.2	31.911
22.3	20.022	26.3	25.438	30.3	32.094
22.4	20.143	26.4	25.588	30.4	32.278
22.5	20.265	26.5	25.738	30.5	32.463
22.6	20.389	26.6	25.891	30.6	32.650
22.7	20.514	26.7	26.045	30.7	32.837
22.8	20.639	26.8	26.198	30.8	33.026
22.9	20.763	26.9	26.351	30.9	33.215
23.0	20.888	27.0	26.505	31.0	33.405
23.1	21.016	27.1	26.663	31.1	33.596
23.2	21.144	27.2	26.820	31.2	33.787
23.3	21.272	27.3	26.978	31.3	33.980
23.4	21.400	27.4	27.136	31.4	34.174
23.5	21.528	27.5	27.294	31.5	34.368
23.6	21.659	27.6	27.455	31.6	34.564
23.7	21.790	27.7	27.617	31.7	34.761
23.8	21.921	27.8	27.778	31.8	34.959
23.9	22.053	27.9	27.939	31.9	35.159
24.0	22.184	28.0	28.101	32.0	35.359
24.1	22.319	28.1	28.267	32.1	35.559
24.2	22.453	28.2	28.433	32.2	35.760
24.3	22.588	28.3	28.599	32.3	35.962
24.4	22.723	28.4	28.765	32.4	36.165
24.5	22.858	28.5	28.931	32.5	36.370
24.6	22.996	28.6	29.101	32.6	36.576
24.7	23.135	28.7	29.271	32.7	36.783
24.8	23.273	28.8	29.441	32.8	36.991
24.9	23.411	28.9	29.612	32.9	37.200
25.0	23.550	29.0	29.782	33.0	37.410
25.1	23.692	29.1	29.956	33.1	37.621
25.2	23.834	29.2	30.131	33.2	37.832
25.3	23.976	29.3	30.305	33.3	38.045
25.4	24.119	29.4	30.479	33.4	38.258
25.5	24.261	29.5	30.654	33.5	38.473
25.6	24.406	29.6	30.833	33.6	38.689
25.7	24.552	29.7	31.011	33.7	38.906
25.8	24.697	29.8	31.190	33.8	39.124
25.9	24.842	29.9	31.369	33.9	39.344

° C	Tension mm	° C	Tension mm	° C	Tension mm
+34.0	39.565	+34.4	40.455	+34.8	41.364
34.1	39.786	34.5	40.680	34.9	41.595
34.2	40.007	34.6	40.907	35.0	41.827
34.3	40.230	34.7	41.135		

Verbrennungswärme von je 1 Liter Gas, gemessen bei 0° und  
760 mm Barometerstand.

Gas	Liter- gewicht	bezogen auf	
		gasförm. H <sub>2</sub> O	flüssiges H <sub>2</sub> O
Kohlenoxyd . . .	1.25016	3034 cal.	3034 cal.
Wasserstoff . . .	0.09004	2595 "	3077 "
Methan . . . . .	0.71488	8505 "	9469 "
Äthylen . . . . .	1.25899	14018 "	14989 "
Propylen . . . . .	1.93660	21226 "	22720 "
Benzolgas . . . . .	3.48428	33750 " ?	35198 " ?
Acetylen . . . . .	1.18080	13582 "	14073 "
Generatorgas . . .	—	ca. 900 "	ca. 1000 "
Wassergas . . . . .	—	ca. 3386 "	ca. 3700 "
Dowsongas . . . . .	—	ca. 1400 "	—
Leuchtgas . . . . .	—	ca. 5000 "	ca. 5500 "

Die Werte in obiger Tabelle wurden unter Zugrundelegung der Thomsenschen Zahlen<sup>1)</sup> und der beobachteten Dichten berechnet; nur bei Benzol wurde die theoretische Dichte benützt.

<sup>1)</sup> Julius Thomsen, „Thermochem. Untersuchungen“ (1882), Bd. II, S. 56, 85, 107, und Bd. IV, S. 254.

