

Kurzer Leitfaden der
Technischen Gasanalyse

Von

R. Zsigmondy und G. Jander

Mit 17 Figuren



Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

1920

ISBN 978-3-663-03122-2

ISBN 978-3-663-04311-9 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-663-04311-9

Alle Rechte vorbehalten.

Copyright, 1920, by Friedr. Vieweg & Sohn,
Braunschweig, Germany.

Vorwort.

Gelegentlich der im Institut für anorganische Chemie abgehaltenen Kurse der Gasanalyse machte sich das Bedürfnis geltend, den Studenten eine Anleitung an die Hand zu geben, in welcher die wichtigsten Methoden der technischen Gasanalyse genügend ausführlich beschrieben sind, in der aber gleichzeitig in nachdrücklicher Weise auf die Fehlerquellen und ihren Einfluß auf die Ergebnisse hingewiesen wird. Die vorliegende kleine Anleitung soll diesem Bedürfnisse entgegenkommen.

In Anbetracht der recht unnötigen Umwege, die vielfach noch bei gasvolumetrischen Rechnungen gemacht werden, ist im allgemeinen Teil auf diesen Gegenstand kurz eingegangen. Eine historische Einleitung wird vielleicht das Interesse an der Gasanalyse erhöhen.

Der Stoff ist so bemessen, daß sämtliche hier berücksichtigten Methoden in etwa 14 Tagen erlernt sein können.

Göttingen, im Juni 1920.

Die Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
I. Allgemeines über technische Gasanalyse	3
II. Allgemeines über Messungen und Fehlerquellen	4
A. Die Durchschnittsprobe	4
B. Die Reduktion auf 0° und 760 mm Quecksilberdruck	5
C. Der Einfluß der Feuchtigkeit	6
D. Der Einfluß der Temperatur und des Druckes	7
E. Der Einfluß der Absorption durch die Sperrflüssigkeit	9
F. Gasvolumetrische Rechnungen	10
III. Spezieller Teil	14
A. Gasanalyse	14
1. Gasanalyse durch direkte Volumenbestimmung	14
a) Die Methode von Hempel	14
α . Beschreibung der Hempelschen Gasbürette und Absorptionspipette. Einführung in den Gebrauch dieser Apparatur	14
β . Das Überführen eines abgemessenen Gasvolumens aus der Hempelschen Bürette in die Absorptions- pipette	21
γ . Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in der atmo- sphärischen Luft	26
δ . Analyse eines Gemisches von Luft und Kohlen- dioxyd	28
ϵ . Analyse von Rauchgas	30
ζ . Die Bestimmungsmethoden des Wasserstoffs	31
$\alpha\alpha$. Durch Explosion	31
$\beta\beta$. Durch Verbrennung in der Kapillare	34
$\gamma\gamma$. Durch Absorption	37
η . Die Bestimmung des Methans	42
ϑ . Die Analyse des Leuchtgases	43
b) Die Winklersche Gasbürette	47
c) Die Bürette von Bunte	49
2. Titrimetrische Methoden der Gasanalyse	52
a) Der Apparat von Pettenkofer-Hesse	52
b) Schwefeldioxydbestimmung nach Reich	55
B. Gasvolumetrie	57
a) Methode der Überführung durch Kohlendioxyd	57
b) Lunges Nitrometer	60
c) Lunges Gasvolumeter	63

Einleitung.

Historisches. Lange Zeit blieben die Gase der chemischen Forschung ganz unzugänglich; man hatte nur wenige Unterscheidungsmerkmale für die verschiedenen Luftarten und konnte sie nicht handhaben. Vielfach hielt man sie für etwas Halbgeistiges, nur teilweise Körperliches und jedenfalls für ganz verschieden von festen und flüssigen Körpern. Bis gegen Ende des 18. Jahrhunderts glaubten viele Forscher, die Luft sei ein Element, die verschiedenen Gase aber seien verunreinigte Luft. Erst von Black, Scheele, Priestley und Cavendish sind eingehende Untersuchungen über Gase ausgeführt worden, die zu einem dauernden Umsturz der Anschauungen über die Natur der gasförmigen Stoffe führten. Black charakterisierte (1755) das Kohlendioxyd so eingehend qualitativ und quantitativ, daß kein Zweifel mehr bestehen konnte, daß es sich hier um einen von der atmosphärischen Luft verschiedenen Stoff handle; Priestley führte (1772 bis 1779) eine Reihe glänzender Versuche mehr qualitativer Art mit verschiedenen Gasen aus und lehrte die Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit zur Handhabung von wasserlöslichen Gasen; er entdeckte den Sauerstoff unabhängig von Scheele. Dieser wiederum isolierte die Bestandteile der Luft und lehrte, sie aus Sauerstoff und Stickstoff herzustellen durch Mischen derselben in den durch primitive Analyse gefundenen Verhältnissen¹⁾.

Die erste exakte Analyse der Luft rührt von Cavendish her, dem auch die Synthese der Salpetersäure aus Luft und die Entdeckung des Argons gelang (1784 bis 1785).

Humboldt und Gay-Lussac bestimmten 1805 das für die Verbrennungsanalyse wichtige Volumverhältnis, in welchem Wasserstoff und Sauerstoff sich verbinden, und bald darauf konnte Gay-Lussac sein bekanntes Volumgesetz aufstellen, nach dem die Elemente im Gaszustande sich nach einfachen Volumverhältnissen verbinden. In der Folgezeit wurden Gasanalysen in der Regel in dem schon von Cavendish verwendeten Eudiometer ausgeführt, einer weiten, oben geschlossenen, geteilten und kalibrierten Glasröhre, die für Explosions-

¹⁾ Die Untersuchung wurde 1772 bis 1775 ausgeführt, aber erst 1777 veröffentlicht.

analysen mit eingeschmolzenen Platindrähten versehen ist. Bis zur höchsten Vollendung wurde diese Methode von Robert Bunsen ausgebildet, von dem auch das berühmte Lehrbuch „Gasometrische Methoden“ herrührt¹⁾. Wer sich eingehender mit exakter Gasanalyse befassen will, wird auf dieses Werk zurückgreifen, in dem nicht nur die Methoden der Analyse, des Auffangens und Abmessens der Gase, sondern auch die wichtigsten Gesetze der Absorption und die Methoden der Dichtebestimmung eingehend behandelt sind. Bunsen untersuchte die Gase stets im Eudiometer über Quecksilber, verwarf wegen der durch Absorption bedingten Fehler die Verwendung jeder anderen Flüssigkeit zum Absperrn der Gase, beschränkte die Menge der flüssigen Absorptionsmittel auf ein Minimum und zog die Bestimmung von Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenwasserstoff durch Explosion jeder anderen Methode vor. Er untersuchte eingehend alle Fehlerquellen und lehrte, sie zu vermeiden.

Eine weitere Ausbildung unter Anwendung der modernen Hilfsmittel hat die Gasanalyse durch Rayleigh und Ramsay und deren Mitarbeiter erhalten. Bei der Isolierung von Argon und Helium, Neon, Xenon und Krypton wird unter Anwendung der Quecksilberluftpumpe gearbeitet; die Gase werden aus flüssiger Luft mit flüssigem Wasserstoff verdichtet und der fraktionierten Destillation unterworfen; die adsorbierenden Eigenschaften der Kokosnußkohle werden zur Trennung der Edelgase angewendet.

Eine weitere Vervollkommnung derartiger Methoden zur Untersuchung gasförmiger Verbindungen rührt von Stock²⁾ her.

Alle diese Methoden erfordern wie die meisten Präzisionsarbeiten einen beträchtlichen Zeitaufwand und große Mittel; sie lohnen sich nur dort, wo erhebliche wissenschaftliche Fortschritte den Aufwand an Zeit und Hilfsmitteln rechtfertigen.

Andererseits hat sich in der Industrie und auch im praktischen Leben das Bedürfnis ergeben, bei geringstem Zeitverlust über die Zusammensetzung bekannter Gasgemische Auskunft zu erhalten. Man will den Kohlen säuregehalt eines Schulzimmers feststellen, über die Verbrennungsprodukte einer Kesselfeuerung, die Zusammensetzung von Leuchtgas, Generator- und Wassergas orientiert sein, und das mit einfachsten Mitteln und ohne großen Zeitaufwand. Man verlangt weniger große Genauigkeit, als ein rasches Ergebnis.

Chemiker und Technologen waren daher bemüht, die Gasanalyse zu vereinfachen und zu beschleunigen. Besondere Verdienste um die Ausarbeitung neuer Methoden erwarben sich Clemens Winkler, W. Hempel, Scheibler, Orsat, Ferdinand Fischer, Drehschmidt u. a., und wir verfügen gegenwärtig über eine Anzahl Arbeits

¹⁾ Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1857; 2. Auflage 1877 ferner Bunsen, Gesammelte Abhandlungen, Bd. 2.

²⁾ Ber. 47, 154 (1914); 50, 989 (1917); 51, 983 (1918).

methoden, die es ermöglichen, in kurzer Zeit mit einfachsten Mitteln eine ausreichende Genauigkeit der Gasanalyse zu erzielen, trotzdem in der Regel das von Bunsen verworfene Wasser als Sperrflüssigkeit verwendet wird. Wo es aber erforderlich ist, kann man mit Hilfe der von Hempel ausgebildeten Methoden über Quecksilber arbeiten und einen recht hohen Grad von Genauigkeit erzielen.

Es kann nicht die Aufgabe dieser kleinen Anleitung sein, alle die gebräuchlichen Apparate und Arbeitsweisen zu beschreiben; diesbezüglich muß auf die ausführlichen Lehrbücher von Clemens Winkler und Hempel verwiesen werden; das Ziel dieses Leitfadens ist vielmehr, einige Methoden, die fast überall mit Vorteil verwendet werden können, zu beschreiben.

I. Allgemeines über technische Gasanalyse.

Die Ergebnisse der Gasanalyse werden in der Regel ausgedrückt in Volumprozenten. Die Bestimmung eines Gasvolumens kann erfolgen:

1. durch direkte Messung;
2. indirekt
 - a) durch Titrieren,
 - b) durch Wägung.
1. Durch direkte Messung:
 - a) z. B. in Hempels Apparaten (s. Abschnitt III, A 1a);
 - b) in Apparaten, bei denen ähnlich wie bei Hempels Apparat Absorptionspipetten verwendet werden, die aber zwecks rascher Ausführung der Analyse auf gemeinsamem Stativ angebracht und durch Röhren und Hähne mit der Bürette verbunden sind (Orsats und F. Fischers Apparat, Deutz' Apparat);
 - c) in Buntes und Clemens Winklers Bürette.
2. Die indirekten Methoden werden unter III, A 2 besprochen.

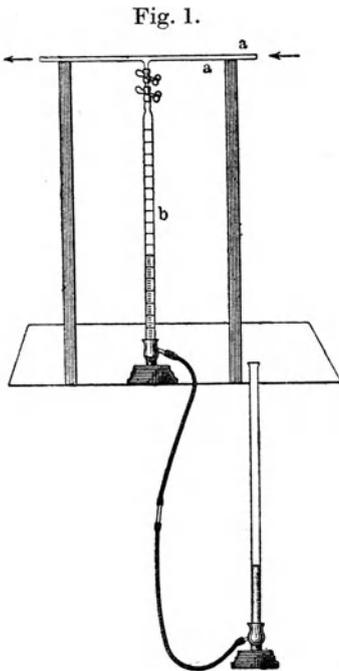
Die unter 1. angeführten Methoden gelangen immer dann zur Anwendung, wenn es sich um Messen von Gasbestandteilen handelt, deren Menge noch so groß ist, daß sie mit genügender Genauigkeit in der Bürette abgelesen werden kann. Der unter 2. erwähnten Methoden (Titration und Wägung) bedient man sich dann, wenn es sich um Ermittlung eines in geringer Menge vorkommenden Bestandteils eines Gasgemisches handelt (Kohlendioxyd und Wasser in der Luft, Schwefelwasserstoff im Leuchtgas usw.); häufig auch bei den Industriegasen, falls die Ermittlung bestimmter Bestandteile sich durch Titrieren leicht ausführen läßt (Schwefeldioxyd in Röstgasen u. dgl.).

Den gasanalytischen Methoden nahestehend sind die gasvolumetrischen Methoden, bei denen es sich nicht um Analyse eines Gases, sondern um Ermittlung eines Bestandteils fester oder flüssiger Substanzen handelt, der bei einer Reaktion gasförmig entweicht und in diesem Zustande gemessen wird. Lungen Nitrometer und Gasvolumeter sowie Hempels Gasbürette mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit sind als Apparate zu derartigen Messungen sehr geeignet.

II. Allgemeines über Messungen und Fehlerquellen.

A. Durchschnittsprobe.

Bei jeder quantitativen Bestimmung ist folgendes zu beachten: Die sorgfältigste Messung kann zu ganz falschen Werten führen, wenn sich ein unbemerkt gebliebener Fehler eingeschlichen hat. Nur der



beherrscht eine Methode, der sich aller Fehlerquellen derselben bewußt ist. Bei jeder Analyse eines in größerer Menge vorliegenden Materials muß man eine richtige Durchschnittsprobe zur Analyse entnehmen. Bei Gasen ist das Entnehmen der Durchschnittsprobe nicht immer ganz leicht; eine Anleitung dafür findet sich z. B. in Clemens Winkler, Lehrbuch der technischen Gasanalyse¹⁾. Verhältnismäßig einfach ist die erwähnte Aufgabe bei Gasgemischen, die durch Essen abziehen. Handelt es sich z. B. um Untersuchung eines Rauchgases, so wird die Probe durch ein in die Esse eingemauertes Rohr entnommen, das mit einem T-Rohr in Verbindung gebracht wird (Fig. 1).

Während das Gas durch *a* mittels eines Aspirators eingesaugt wird, läßt man langsam das Wasser aus der vorher damit gefüllten Bürette *b* ausfließen und erhält auf diese Weise Gas aus verschiedenen durch den Schornstein streichenden Luftschichten. Je langsamer die Bürette gefüllt wird, um so besser ist die Wirkung. Durch Wiederholung dieser Operation und der darauf folgenden Analyse kann man sich davon

¹⁾ Freiberg 1885.

überzeugen, ob in der Zwischenzeit eine wesentliche Änderung in der durchschnittlichen Zusammensetzung des Gases eingetreten ist.

Über die Entnahme und Aufbewahrung von Proben aus Quellwässern, Fumarolen, Hochöfen vgl. auch Bunsen, Gesammelte Abhandlungen, Bd. II, S. 338—352.

B. Reduktion der Gasvolumina auf Normaldruck und -temperatur.

Bei der exakten Gasanalyse wird, schon wegen der unvermeidlichen Druck- und Temperaturschwankungen, jedes gemessene Gasvolumen auf Normaldruck¹⁾ und Normaltemperatur (0° C) reduziert.

In der technischen Gasanalyse wird, falls man mehr Wert auf die Schnelligkeit der Analyse als auf die Genauigkeit der Resultate legt, diese Reduktion meist unterlassen, auf die dadurch bedingten Fehler wird weiter unten einzugehen sein. Immerhin kommen viele Fälle vor, wo auch bei der technischen Gasanalyse eine Reduktion erforderlich wird.

Nach dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz ist

$$pv = p_0v_0(1 + \alpha t),$$

worin p und v Druck und Volumen des Gases bei beliebigen Versuchsbedingungen, t die zugehörige Temperatur in °C, p_0 und v_0 Druck und Volumen bei 0° bedeuten und der Ausdehnungskoeffizient $\alpha = \frac{1}{273,1}$ = 0,00366 ist.

Daraus ergibt sich

$$v_0 = v \frac{p}{p_0(1 + \alpha t)}.$$

Um daraus die für die praktische Anwendung erforderliche Formel zu erhalten, setzt man für p den Barometerstand B (in Millimeter Quecksilber) und für p_0 : 760 mm, und erhält

$$V_0 = V \frac{B}{760(1 + \alpha t)} \dots \dots \dots (1)$$

oder für feuchte Gase

$$V_0 = V \cdot \frac{B - f}{760(1 + \alpha t)} \dots \dots \dots (2)$$

worin f die nach dem Gesetz der Partialdrucke vom Barometerstande abzuziehende Tension des Wasserdampfes in Millimeter Quecksilber bei der betreffenden Temperatur bedeutet²⁾.

Eine Tensionstabelle befindet sich im Anhang.

¹⁾ In der Regel 760 mm Barometerstand. Bunsen reduzierte aber stets auf 1000 mm Quecksilbersäule (vgl. Anm. 1, S. 6).

²⁾ Durch Multiplikation von Zähler und Nenner mit 273,1 erhält man die gleichfalls gebräuchliche Form:

$$v_0 = v \cdot \frac{(B - f) 273,1}{760 T};$$

darin bedeutet T (= 273,1 + t) die absolute Temperatur.

C. Einfluß der Feuchtigkeit.

Daß die Tension dem äußeren Druck entgegenwirkt und daher vom Barometerstand subtrahiert werden muß, davon kann man sich leicht durch einen Versuch überzeugen. In einer trockenen, oben zugeschmolzenen Barometerröhre erzeugt man ein barometrisches Vakuum über Quecksilber und läßt in dieses einen Tropfen Wasser eintreten; die Quecksilbersäule wird sofort um den der Tension des Wasserdampfes bei der herrschenden Temperatur entsprechenden Betrag sinken. Verwendet man bei einem zweiten Versuch Benzol oder Äther, so sinkt die Quecksilbersäule bedeutend stärker, entsprechend der höheren Tension der betreffenden Flüssigkeiten.

Die obige Formel ist nur dann anwendbar, wenn man das eingeschlossene Gas unter Atmosphärendruck abmißt, was bei den modernen Methoden der Gasanalyse fast immer geschieht. Arbeitet man mit dem Eudiometer, so muß von B bzw. von $B - f$ noch die Höhe der Quecksilbersäule in Millimetern subtrahiert werden¹⁾.

Bei der technischen Gasanalyse sind einige Vereinfachungen üblich:

Man arbeitet meist mit einem Niveauröhr (s. Teil III, Abschn. A 1 a) und bringt das Gas durch Gleichstellung der Flüssigkeitsoberflächen auf Atmosphärendruck. Statt mit Quecksilber arbeitet man in der Regel mit Wasser als Sperrflüssigkeit, schließt von vornherein 100 ccm Gas in die Bürette ein und liest nach erfolgter Absorption direkt die Prozente des absorbierten Gases ab.

Es fragt sich zunächst, ob ein solches Verfahren zulässig ist, da offenbar noch neben den Gasbestandteilen Wasserdampf in der Bürette vorhanden ist, der ja naturgemäß auch einen gewissen Raum einnimmt, also einen Bestandteil des Gasgemisches ausmacht. Von dem Vorhandensein des Wasserdampfes nimmt aber die technische Gasanalyse gar keine Notiz. Die Versuchsergebnisse werden einfach so angegeben, als ob man ein trockenes Gas untersucht hätte. Man findet z. B. in 100 ccm Knallgas 33,3 ccm Sauerstoff und 66,7 ccm Wasserstoff, obgleich vielleicht 2 Proz. Wasserdampf in dem Gemisch enthalten waren, man also statt der 100 ccm Knallgas (bei derselben Temperatur und gleichem Druck) nur 98 ccm dieses Gases in der Bürette hatte.

Daß man trotz der Gegenwart des Wasserdampfes bei konstantem Druck und konstanter Temperatur die prozentische Zusammensetzung des trockenen Gases erhalten kann, ergibt sich aus folgen der Betrachtung unter Anwendung der Reduktionsformel:

$$V_0 = V \cdot \frac{B - f}{760(1 + at)}$$

¹⁾ Bunsen berücksichtigt außerdem noch die Meniskusfehler und reduziert stets auf einen Druck von 1 m Quecksilber (statt auf 760 mm), wodurch seine Rechnung etwas vereinfacht wird (Bunsen, Ges. Abh., Bd. 2, S. 366. Leipzig, Wilh. Engelmann, 1904).

Ändern sich Druck und Temperatur nicht während der Analyse, dann sind B , f und t konstant, und man erhält also für das reduzierte Volumen

$$V_0 = k \cdot V \quad \text{oder} \quad V = \frac{1}{k} V_0.$$

Daraus ergibt sich, daß das auf trockenem Zustand und Normalbedingungen reduzierte Volumen dem abgelesenen des feuchten Gases proportional ist. (Das gleiche gilt für jedes abgelesene Volumen.)

Angenommen, es wäre $k = 0,9$, und wir hätten ein Gasgemisch, das in trockenem Zustande aus gleichen Teilen Sauerstoff und Stickstoff besteht; messen wir 100 ccm desselben in feuchtem Zustande und führen die Analyse (über Wasser als Sperrflüssigkeit) durch, so ergeben sich bei vollständiger Absorption des Sauerstoffs die in folgender Tabelle enthaltenen Werte.

	$V^1)$	$V_0^2)$	$K_{(\text{ber.})}^3)$
Angewandt	100 ccm	90 ccm	100 ccm
N_2 gefunden	50 „	45 „	50 „
O_2	50 „	—	50 „

Obleich das feuchte Gas 2 bis 3 Proz. Wasserdampf enthält, verläuft die Analyse gerade so, wie wenn man vollkommen trockene Gase analysieren würde. Es wird eben bei jeder Absorption eine dem verschwundenen Gasvolumen proportionale Dampfmenge mitkondensiert⁴⁾. Durch Betrachtung der Formel (1) ergibt sich, daß die Anwesenheit von Wasserdampf gerade so wirkt, als ob man das trockene Gas unter einem um f erniedrigten Barometerstand analysiert hätte.

Dies alles gilt aber nur für den Fall, daß die Temperatur und damit auch die Tension des Wasserdampfes während des Versuches unverändert bleibt. Tritt eine Änderung ein, so werden die Resultate fehlerhaft; über solche Fehlerquellen wird in Abschnitt D berichtet.

D. Einfluß der Temperatur und des Druckes.

Die Fehlerquellen durch Schwankungen des Barometerstandes kommen in erster Linie bei der exakten Gasanalyse, die sich über längere Zeiträume erstreckt, in Betracht. Bei der technischen Gasanalyse

¹⁾ Feuchtes Gas.

²⁾ Reduziert auf 0° und 760 mm.

³⁾ Der aus V_0 berechnete Prozentgehalt des trockenem, reduzierten Gases.

⁴⁾ Bei den meisten Absorptionsmitteln noch mehr; das fehlende Wasser wird aber nachher in der Bürette wieder aufgenommen, so daß eine automatische Regulierung des Dampfgehaltes auf den dem Partialdruck des Wassers bei der betreffenden Temperatur entsprechenden Betrag erfolgt.

werden die Resultate meist so schnell gewonnen, daß Druckschwankungen kaum eine Rolle spielen.

Viel störender ist der Einfluß der Temperaturänderungen; man begegnet ihm am besten durch Wahl eines Arbeitszimmers, das möglichst geringen Temperaturschwankungen ausgesetzt ist, ferner durch Vorsichtsmaßregeln bei der Handhabung der Apparate¹⁾. Wenn es nicht möglich ist, die erste Bedingung einzuhalten, wird man oft in die Lage kommen, die Ergebnisse der Analyse durch Reduktion der abgelesenen Gasvolumina auf Normalvolumen und -druck, oder allgemeiner auf vergleichbare Bedingungen zu korrigieren.

Aus Formel (2) ergibt sich

$$V = V_0 \frac{760}{B - f} (1 + \alpha t) \dots \dots \dots (3)$$

eine Formel, die gleichfalls in der Gasanalyse oft verwendet wird, z. B. zur Einstellung der Reduktionsröhren, die eine mechanische Reduktion eines Gasvolumens auf 0° und 760 mm Barometerstand ermöglichen (s. Abschnitt III, B c).

Durch Anwendung dieser Formel kann man sich leicht von den Volumänderungen, welche durch Temperaturerhöhung oder -erniedrigung hervorgebracht werden, überzeugen, oder einfacher noch aus der weiter unten gegebenen Formel (Abschnitt F).

Ein trockenes Gas, das bei 0° C 100 ccm einnimmt, hat z. B. bei 10° C ein Volumen 103,66 und bei 20° C ein Volumen 107,33 ccm.

Noch bedeutender ist der Einfluß der Temperatur auf das mit Wasser in Berührung stehende Gas; wie in Abschnitt F gezeigt werden wird, beträgt die Volumzunahme eines Gases bei Gegenwart von Wasser beim Erwärmen von 10 auf 20° C 4,69 Proz. seines Eigenvolumens.

Aus den gegebenen Beispielen kann man entnehmen, daß der Temperatureinfluß recht beträchtlich ist, und daß man Temperaturschwankungen tunlichst vermeiden soll.

Als beachtenswerte Fehlerquellen, die nach Möglichkeit vermieden werden müssen, seien angeführt: Ungleichmäßige Erwärmung durch Sonnenstrahlen und dunkle Wärmestrahlen (z. B. in der Nähe eines Ofens); Fehler durch Erwärmen beim Berühren der Apparate mit der Hand usw. Man vermeide auch die Anwendung von Absorptionsmitteln und Sperrwasser, die noch nicht die Temperatur des Raumes angenommen haben.

Um den Einfluß der Temperaturschwankungen der Außenluft möglichst zu vermeiden, schließen mehrere Autoren die Gasbüretten oder überhaupt die Meßgefäße in einen mit Wasser gefüllten Glaszylinder ein²⁾.

¹⁾ Man vermeide, die Bürette zu berühren und sich zu lange in der Nähe des Apparates aufzuhalten.

²⁾ Vgl. z. B. W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl., S. 49; in diesem Apparat wird mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit gearbeitet.

Andere Fehlerquellen.

Über die Fehlerquellen beim Überführen der Gase, Verluste durch Entweichen von Gas aus undichten Schläuchen und Hähnen wird im speziellen Teil Ausführlicheres mitgeteilt werden. Im allgemeinen kann man sagen, daß diese Fehler nicht merklich sind, falls man gut schließende Hähne und gute Schläuche verwendet. Man soll aber stets die Schlauchleitung so kurz als möglich nehmen und womöglich Glas an Glas setzen oder die Glasröhren so tief in den Schlauch stecken, daß nur der notwendige Raum für den Quetschhahn freigelassen wird¹⁾.

E. Absorption im Sperrwasser und in den Pipetten.

Prinzipielle Bedenken gegen die Anwendung von Wasser und anderen Flüssigkeiten zum Absperren der Gase sind, wie erwähnt, schon von Bunsen geäußert worden.

Die Absorption im Sperrwasser ändert die Zusammensetzung des zu analysierenden Gases und kommt um so mehr in Betracht, je leichter löslich die Gasbestandteile sind. Bei der technischen Gasanalyse wird diese Fehlerquelle meist beseitigt durch Sättigen des Sperrwassers mit dem betreffenden Gasgemisch. Diese Methode führt fast immer zu technisch brauchbaren Näherungswerten. Auch soll man die Absorptionsflüssigkeiten zunächst mit den zu untersuchenden Gasgemischen sättigen. In der Praxis wird diese Sättigung in der Regel durch den Gebrauch erreicht, indem man die für ein bestimmtes Gasgemisch (z. B. Leuchtgas) erforderlichen Gaspipetten (s. Teil III) stets zur Untersuchung desselben Gasgemisches verwendet. Wird eine Analyse zweibis dreimal mit derselben Pipette wiederholt, so ist die Flüssigkeit mit dem Gasgemisch gesättigt. (Näheres s. Hempel, 4. Aufl., S. 95.)

Hat man ein Gemisch von Gasen, das sehr reich ist an einem leicht löslichen Bestandteil, so kann man auch ohne Anwendung von Quecksilber die Abmessung des Gases durch Anwendung der von Hempel abgeänderten Clemens Winklerschen Bürette (III, A 1b) vornehmen. Nach Absorption des leicht löslichen Bestandteils wird die Analyse unter Anwendung derselben Bürette über Wasser durchgeführt.

Sind mehrere leicht lösliche Bestandteile in größerer Menge vorhanden, so wird die direkte Gasanalyse unsicher; man zieht es dann vor, sämtliche leicht löslichen Bestandteile zu absorbieren und die einzelnen durch Titration oder Gewichtsanalyse zu bestimmen.

Wie schon mehrfach erwähnt, wird mit den hier beschriebenen Methoden der Gasanalyse bei Beachten der Fehlerquellen ein für die meisten Anforderungen vollkommen ausreichender Grad von Genauigkeit erzielt. Für die exakte Gasanalyse, deren Ausführung aber meist

¹⁾ Die Schläuche selbst sollen 5 bis 6 cm lang sein.

nur zur Beantwortung bestimmter wissenschaftlicher Fragen erforderlich ist, wird als Sperrflüssigkeit Quecksilber verwandt. Auch hier empfehlen sich die modernen Methoden, weil sie viel schneller zu einem Ergebnis führen als die älteren eudiometrischen.

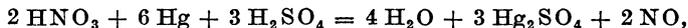
An der Ausarbeitung dieser Methoden haben sich Pettersson, Droyere, insbesondere Hempel beteiligt.

Hempel unterscheidet zwischen Apparaten mit und ohne Gummiverbindungen¹⁾. Die ersten sind im Prinzip so eingerichtet, wie die hier in Teil III beschriebenen, nur sind Gasbüretten und Pipetten für die Füllung mit Quecksilber abgeändert, die Meßbürette ist mit einem Korrektionsrohr versehen, und beides befindet sich in einem größeren Wasserbade. Die Füllung der Pipetten besteht hauptsächlich aus Quecksilber, und es wird nur so viel Absorptionsmittel hinzugefügt, als unbedingt erforderlich ist, um das zu absorbierende Gas vollkommen aufzunehmen. Die unter E angeführten Fehler werden dadurch weitgehendst beseitigt.

Eine noch größere Sicherheit gegen Temperaturänderungen und Verluste von Gas gewährleisten die Apparate zur exakten Gasanalyse ohne Gummiverbindungen²⁾, auf die hier verwiesen sein möge, da sie besondere, von den hier beschriebenen abweichende Einrichtungen erforderlich machen.

F. Gasvolumetrische Berechnungen.

Bei gasanalytischen Rechnungen werden vielfach recht umständliche Umwege eingeschlagen, die sich leicht vermeiden lassen, wenn man von der allgemeinen Gasgleichung ausgeht oder von der Tatsache, daß der Raum, den 1 Mol³⁾ eines idealen Gases einnimmt, 22,4 Liter⁴⁾ beträgt, ein Millimol⁵⁾ also 22,4 ccm. Man kann unter Zugrundelegung dieses Wertes nach erfolgter Reduktion auf 0° C und 760 mm mit Hilfe einer einfachen Proportion nicht nur das Gewicht des gemessenen Gases, sondern auch die demselben äquivalente Menge irgend eines damit in Reaktion tretenden Stoffes oder die Menge des reinen Stoffes, aus dem das Gas sich entwickelt hat, berechnen. Dazu ist nur die Kenntnis der Reaktionsgleichung erforderlich. Wird z. B. bei Anwendung von Lunges Nitrometer aus *a* mg Kaliumsalpeter *n* ccm reduziertes Stickoxyd entwickelt, so wissen wir aus der Reaktionsgleichung



¹⁾ Hempel, Gasanalytische Methoden, 4. Aufl., S. 43 bis 72 (1913).

²⁾ Hempel, Ebenda, S. 55 (1913).

³⁾ 1 Mol oder Grammolekül ist das Molekulargewicht in Gramm ausgedrückt.

⁴⁾ Diese Zahl kann mit großer Annäherung auch für die meisten Gase der Praxis verwandt werden.

⁵⁾ $\frac{1}{1000}$ Mol oder das Molekulargewicht in Milligramm ausgedrückt.

daß einem Mol NO auch ein Mol KNO₃ oder HNO₃ oder NO₂ entspricht. 1 Mol = 22,4 Liter oder 1 ccm = $\frac{1}{22,4}$ Millimol; n ccm entsprechen daher $\frac{n}{22,4}$ Millimol NO, oder ebensoviel Millimol HNO₃ oder KNO₃. Will man daher wissen, wieviel KNO₃ in a mg des abgewogenen Salpeters enthalten ist, so braucht man nur $\frac{n}{22,4}$ mit dem Molekulargewicht M des Kaliumnitrats zu multiplizieren, um das Resultat in Milligramm zu erhalten.

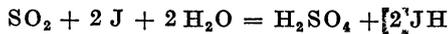
Der Prozentgehalt p ergibt sich dann aus

$$p = \frac{nM \cdot 100}{22,4 \cdot a}.$$

Ebenso läßt sich das Gewicht des aus a g gewinnbaren Stickstoffoxyds oder anderer Stickstoffverbindungen berechnen; man braucht in die Formel $\frac{n}{22,4} \cdot M$ für M nur die entsprechenden Molekulargewichte einzusetzen.

Das zahlenmäßige Endergebnis findet man am schnellsten mit dem Rechenschieber, dessen Genauigkeit ($\frac{1}{2}$ bis 1 Prom.) für die meisten Zwecke vollkommen ausreicht.

Bei der Titration von Gasen werden die Normallösungen gewöhnlich so eingestellt, daß 1 ccm derselben einem Kubikzentimeter des auf den Normalzustand reduzierten Gases entspricht. Es fragt sich, wieviel Jod man auf ein Liter zu lösen hat, um eine „gasnormale“⁽¹⁾ Jodlösung zu erhalten, die zur Bestimmung von SO₂ etwa verwendet werden soll. Nach der Gleichung

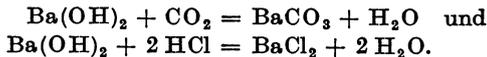


entsprechen 22,4 Liter SO₂ gerade 2 J, also $2 \times 126,92$ g Jod. 1 Liter SO₂ entspricht 1 Liter gasnormale Jodlösung, und diese enthält daher

$$\frac{2 \times 126,92}{22,4} = 11,33 \text{ g Jod}^2).$$

Ausgehend von der allgemeinen Gasgleichung und unter Einführung der Gaskonstanten und der absoluten Temperatur kann man die Rechnungen auch in folgender Weise ausführen.

¹⁾ Es ist zu beachten, daß „gasnormale“ Lösungen nicht für alle Gase „normal“ sind. So entspricht 1 Liter Barytlösung 1 Liter Kohlendioxyd, falls sie auf dieses eingestellt ist, aber 2 Liter HCl nach den Gleichungen



²⁾ Dieser Wert reicht, obgleich er nicht ganz genau ist, für Zwecke der technischen Gasanalyse vollkommen aus.

Nach dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz ist

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t); T = t + 273,1 \quad (T = \text{absol. Temperatur}); \alpha = \frac{1}{273,1}.$$

Durch Einsetzen dieser Werte erhält man:

$$pv = p_0 v_0 \cdot \frac{T}{273,1},$$

setzt man $p_0 = 1$ Atm., so erhält man $pv = \frac{v_0}{273,1} T$. v_0 ist das Volumen des Gases bei 0° und 760 mm. 1 Mol eines idealen Gases nimmt unter diesen Bedingungen 22,412 Liter ein. Handelt es sich allgemein um g g eines Gases vom Molekulargewicht M , also um $\frac{g}{M}$ Mol, so nehmen diese bei 0° und 760 mm $22,412 \frac{g}{M}$ Liter ein. Also $v_0 = 22,412 \frac{g}{M}$ mithin

$$p \cdot v = \frac{g}{M} \frac{22,412}{273,1} \cdot T = \frac{g}{M} 0,082068 \cdot T.$$

Den Faktor 0,082068 nennt man Gaskonstante und bezeichnet ihn mit R . Sein Wert richtet sich nach den Einheiten, in denen man mißt; am bequemsten für die vorliegenden Zwecke ist es, mit Kubikzentimeter Gas und Millimeter Druck zu rechnen, dann wird $R = \frac{p_0 v_0}{273,1}$

$$= \frac{760 \cdot 22412}{273,1} = 62370. \quad \text{Wir erhalten also}$$

$$p \cdot v = \frac{g}{M} 62370 \cdot T \quad (\log 62370 = 4,79498).$$

Mit Hilfe dieser allgemeinen Formel lassen sich alle vorkommenden Rechnungen schnell und bequem durchführen.

Beispiele:

1. Reduktion eines Gasvolumens auf bestimmten Druck und bestimmte Temperatur, z. B. auf 760 mm und 0° .

Es ergibt sich aus obiger Formel ohne weiteres, daß $\frac{pv}{p_0 v_0} = \frac{T}{T_0}$; daraus folgt für das auf Normalbedingungen reduzierte Volumen $v_0 = \frac{v \cdot p}{T} \left(\frac{T_0}{p_0} \right)$, wo $\frac{T_0}{p_0} = \frac{273,1}{760}$ also eine Konstante ist $\left(\frac{T_0}{p_0} = 0,35932; \log \frac{T_0}{p_0} = 0,5555 - 1 \right)$. Handelt es sich um ein feuchtes Gas, so ist von p noch die Tension der Sperrflüssigkeit abzuziehen (beides in Millimeter Quecksilber ausgedrückt).

2. Einfluß der Temperatur auf das Volumen eines Gases bei gleichbleibendem Druck ($p_1 = p_2$) (s. S. 8).

Es ist $\frac{v_2}{v_1} = \frac{T_2}{T_1}$; $v_2 = v_1 \frac{T_2}{T_1}$; die Volumzunahme:

$$v_2 - v_1 = v_1 \frac{T_2}{T_1} - v_1 = v_1 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right)$$

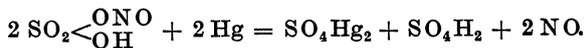
ist $t_1 = 10^0$ und $t_2 = 20^0$, so wird die Volumzunahme = 0,0353.v, also 3,53 Proz. Bei feuchten Gasen wird die Zunahme noch bedeutender. Bei 760 mm und Wasserdampf wird $p_1 = 750,9$, $p_2 = 742,6$. Da

$\frac{p_2 \cdot v_2}{p_1 \cdot v_1} = \frac{T_2}{T_1}$, so ist $v_2 = \frac{T_2}{T_1} \frac{p_1 \cdot v_1}{p_2}$; die Zunahme also

$$v_2 - v_1 = v_1 \left(\frac{T_2}{T_1} \frac{p_1}{p_2} - 1 \right) = v_1 \cdot 0,0469,$$

also 4,69 Proz.

3. Gehaltsbestimmungen der Nitrose mit Lunges Nitrometer. Aus 3,264 g Nitrose wurden erhalten 70,25 ccm NO bei 18,1⁰ und 753 mm. Unter der Voraussetzung, daß das gesamte entwickelte NO in der Nitrose als Nitrosylschwefelsäure vorhanden war, läßt sich der Prozentgehalt der Nitrose an Nitrosylschwefelsäure berechnen entsprechend der Gleichung:



Danach entsprechen 2 Mol NO auch 2 Mol $\text{SO}_4\text{H} \cdot \text{NO}$.

Nach der Gleichung $p \cdot v = \frac{g}{M} \cdot 62370 \cdot T$ wird

$$g = \frac{p \cdot v \cdot M}{62370 \cdot T} = \frac{753 \cdot 70,25 \cdot 127,08}{62370 \cdot 291,2},$$

durch Multiplikation mit dem Prozentfaktor $\frac{100}{3,264}$ erhält man den Prozentgehalt

$$\frac{753 \cdot 70,25 \cdot 127,08 \cdot 100}{62370 \cdot 291,2 \cdot 3,264} = 11,34 \text{ Proz. Nitrosylschwefelsäure.}$$

Es sei nochmals hervorgehoben, daß alle diese vereinfachten Rechnungen nicht zu absolut richtigen Werten führen, da sie für ideale Gase gelten, die Gase aber mehr oder weniger vom Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz abweichen, und zwar um so mehr, je näher die Versuchsbedingungen dem kritischen Gebiete liegen. So beträgt z. B. das theoretisch konstante Molvolumen bei 0⁰ in Wirklichkeit für

H ₂	CO	O ₂	CO ₂	C ₂ H ₂	HCl	SO ₂ ¹⁾
22,4452	22,3983	22,3970	22,2635	22,2227	22,216	21,8890

Auch die Ausdehnungskoeffizienten weichen für die verschiedenen Gase etwas voneinander ab. Für die Zwecke der technischen Gasanalyse kann man jedoch die erwähnte Formel unbedenklich anwenden, da die Analysenfehler die Fehler dieser Art der Rechnung meist beträchtlich überschreiten.

¹⁾ D. Berthelot, Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 625 (1904).

III. Spezieller Teil.

A. Gasanalyse.

1. Gasanalyse durch direkte Volumenbestimmung.

a) Die gasanalytischen Methoden von Hempel¹⁾.

a. Beschreibung der Hempelschen Gasbürette und Absorptionspipette. Einführung in den Gebrauch dieser Apparatur.

Die gasanalytischen Methoden von Hempel sind im Gegensatz zu älteren, z. B. von Bunsen und Bunte ausgearbeiteten Verfahren dadurch charakterisiert, daß bei ihnen die Abmessung der Gase und die Absorption der einzelnen Bestandteile desselben in getrennten Apparaten vorgenommen werden: in der Gasbürette und in den verschiedenartig gestalteten Absorptionspipetten.

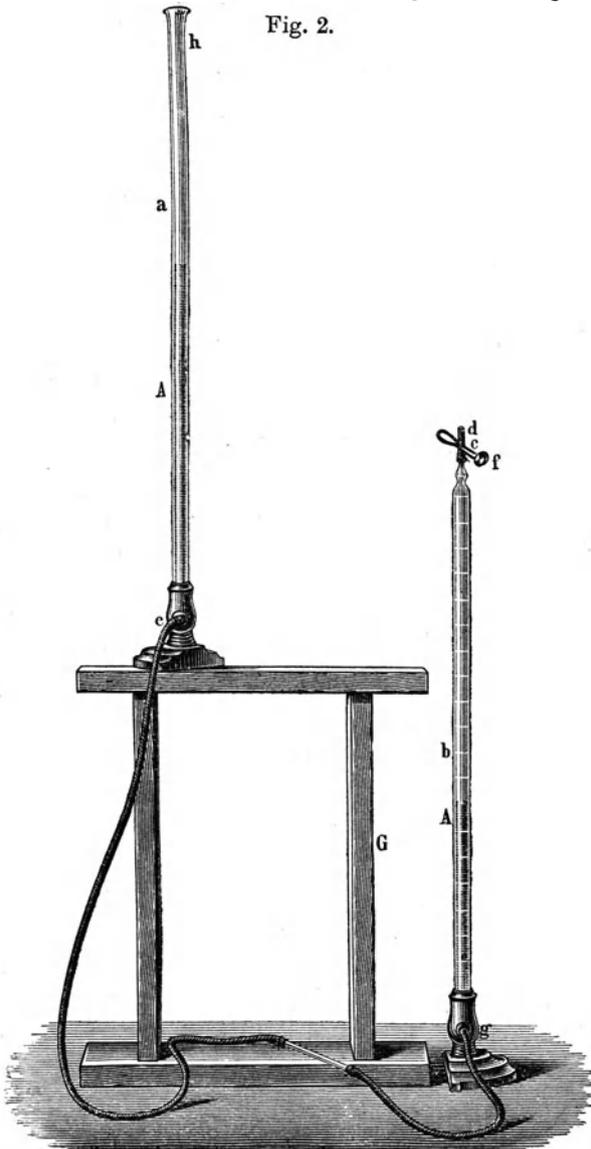
Die Hempelsche Gasbürette (Fig. 2) dient zum Abmessen der Gase. Sie besteht, wie die Skizze andeutet, aus zwei längeren, zylinderförmigen Glasröhren, die an ihren unteren Enden verjüngt und seitlich abgebogen sind. Beide Röhren stecken in Holzfüßen, die mit Eisen- oder Bleieinlagen beschwert sind, und zwar derartig, daß die beiden Verjüngungen durch entsprechend angebrachte Schlitze herausragen. Mittels eines Kühlerschlauches sind hier die Rohre miteinander verbunden. Das eine Rohr *b* ist graduiert, es ist das Gasmeßrohr. Die Teilung soll an dem oberen Ende des etwa 3 cm langen, kapillaren Ansatzstückes, zu welchem das Gasmeßrohr ausgezogen ist, mit Null beginnen und etwas oberhalb der Stelle, an der das Meßrohr in den Holzfuß eingelassen ist, mit der Marke 100 enden. An dem kapillaren Ansatzstück wird mit Hilfe einer Ligatur (feuchter Bindfaden oder Draht) ein Kapillarschlauch *d* von 5 bis 6 cm Länge befestigt, der durch einen Quetschhahn *f* gasdicht verschlossen werden kann. Das zweite Rohr *a*, das gewöhnlich um ein Geringes länger und weiter ist als das Meßrohr, ist nicht graduiert und dient als Druck- bzw. Niveauröhr.

Diese einfache Apparatur wird nun folgendermaßen gehandhabt. Man füllt zunächst das Niveauröhr *a* mit Wasser und drückt es bei geöffnetem Quetschhahn *f* durch Heben in das Gasmeßrohr *b* hinüber, so lange, bis das Wasser eben aus dem Kapillarschlauch *d* herauszufließen beginnt. Man verschließt ihn mittels des Quetschhahnes, und zwar kurz oberhalb der Glaskapillare. Beim Füllen des Gasmeßrohres muß man Sorge tragen, daß auch aus dem Verbindungsschlauch alle Luft-

¹⁾ Man vgl. hierzu W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl. Braunschweig 1900.

blasen verdrängt sind. In dem Schlauch darf sich nur Wasser befinden, anderenfalls können beim späteren Aufsteigen der eingeschlossenen

Fig. 2.



Luftblasen in das Gasmeßrohr beträchtliche Fehler veranlaßt werden. Nunmehr prüft man zunächst die Apparatur auf Dichtigkeit, indem

man das Niveaurohr *a* tief, das Gasmeßrohr *b* aber hoch, z. B. auf ein Holzbänkchen stellt. Selbst nach langer Wartezeit darf in das oberste Ende der Meßröhre keine Luft eingesaugt sein. Ist dies etwa doch der Fall, dann muß der Kapillarschlauch *d*, die Art seiner Befestigung an der Meßröhrenkapillare genau geprüft und Schäden und Undichtigkeiten gegebenenfalls beseitigt werden, bis die Apparatur sich als gasdicht erweist.

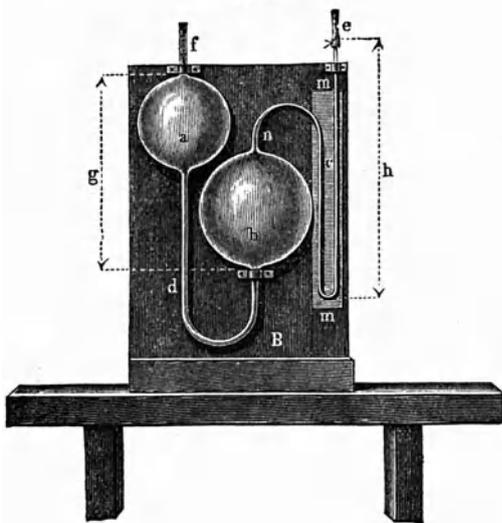
Will man mit der so vorbereiteten Bürette ein bestimmtes Gasvolumen abmessen, z. B. 100 ccm, dann verbindet man den Kapillarschlauch *d*, nachdem zuvor das Meßrohr vollständig mit Sperrflüssigkeit gefüllt ist, mit der Gasquelle und läßt durch Lüften des Quetschhahnes bei gesenktem Niveaurohr etwas mehr als 100 ccm einströmen, also etwa 103 bis 104 ccm, und schließt dann mittels des Quetschhahnes gasdicht ab. Die Genauereinstellung auf 100 ccm geschieht nun nach Hempel in der Weise, daß man durch geeignetes Heben des Niveaurohres das eingeschlossene Gas auf etwas weniger als 100 ccm, z. B. auf 98 ccm komprimiert und dann den Verbindungsschlauch dicht neben der seitlich abgebogenen unteren Verjüngung der Meßröhre *b* mit Daumen und Zeigefinger der linken Hand abquetscht. Stellt man jetzt das Niveaurohr beiseite und hebt mit der anderen Hand das Gasmeßrohr am Fuße fassend so lange in die Höhe, bis sich der Flüssigkeitsmeniskus in ihm in Augenhöhe befindet, so kann durch schwaches Nachlassen des Druckes am Verbindungsschlauch das eingeschlossene Gasvolumen bequem genau bis zur Marke 100 ausgedehnt werden. Es ist bei dieser Genauereinstellung zur Vermeidung von Ablesefehlern besonders darauf zu achten, daß sich Auge und Meniskus in gleicher Höhe befinden und daß die Meßröhre senkrecht zur Tischplatte bzw. zum Fußboden gehalten wird. Zeigt der untere Teil des Meniskus 100 ccm an, dann quetscht man den Verbindungsschlauch wieder ab. Jetzt befinden sich in der Bürette 100 ccm Gas, aber unter einem im Vergleich zur äußeren Atmosphäre etwas erhöhtem Drucke. Durch ein bis zwei Sekunden langes Öffnen des Quetschhahnes *f* wird der Überdruck ausgeglichen. Zur Kontrolle, ob auch wirklich genau 100 ccm Gas bei Atmosphärendruck abgemessen wurden, senkt man das Niveaurohr so weit, daß sein Flüssigkeitsmeniskus mit dem des Meßrohres in gleicher Höhe sich befindet, der untere Teil des Meniskus muß den Teilstrich 100 tangieren¹⁾.

Ein in der eben beschriebenen Weise abgemessenes Gasgemisch, das analysiert werden soll, wird zum Zwecke der Absorption eines seiner Bestandteile aus der Gasbürette in eine geeignete Hempelsche Absorptionspipette übergeführt. Je nach der Beschaffenheit des zur Anwendung gelangenden Absorptionsmittels haben diese Pipetten ver-

¹⁾ Man hat natürlich beim Einfüllen der 100 ccm Gas in die Hempelsche Bürette die auf S. 24 bis 26 besprochenen Fehlermöglichkeiten zu beachten und zu vermeiden.

schiedene Formen, die durch die folgenden Skizzen wiedergegeben sind. Das ihnen zugrunde liegende Prinzip ist das gleiche. Es sei an Fig. 3 erläutert. Zwei Glaskugeln *a* und *b*, welche je etwa 150 ccm Fassungsvermögen haben, kommunizieren durch eine Glasröhre *d* miteinander in der Weise, wie die untenstehende Skizze andeutet. In der Kugel *b* erfolgt die Absorption eines der Bestandteile des in sie hinübergeführten Gasgemisches. Kugel *a* dient als Aufnahmereservoir für das flüssige Absorptionsmittel, wenn beim Überführen das Gas dieses aus dem zunächst vollständig damit angefüllten Absorptionsgefäß teilweise verdrängt. Um eine zweckmäßige Überführung zu ermöglichen und um das in *b* eingeschlossene Gasgemisch vor der Kommunikation mit der äußeren Luft zu bewahren, ist an das Absorptionsgefäß, wie die Fig. 3 veranschaulicht,

Fig. 3.



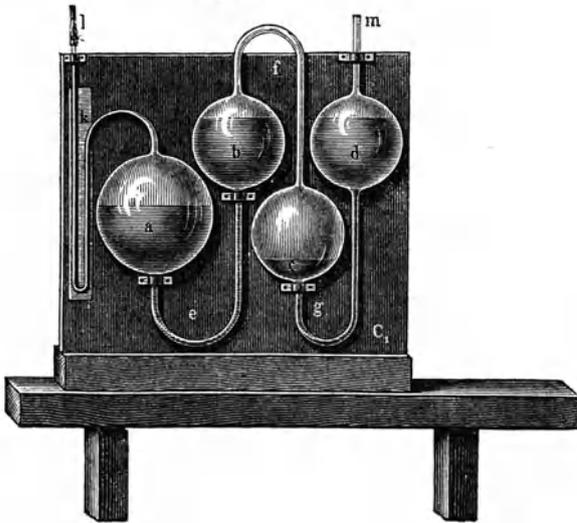
eine sehr starkwandige, S-förmig gebogene Glaskapillare *c* angeschmolzen. Der innere Durchmesser dieses Kapillarröhrchens beträgt 0,5 bis höchstens 1 mm. Um eine bequemere Handhabung zu erzielen, ist die Apparatur auf einem mit geeigneten Ausschnitten versehenen Holzbrett *B* aufmontiert, welches mit seinem unteren Ende in einen schweren Holzfuß eingelassen ist, oder an einem hölzernen bzw. eisernen Stativ angebracht. Häufig befindet sich auf dem Brett *B* des

Holzstativs hinter der Kapillare *c* noch eine weiße Porzellanplatte *m*. Hierdurch wird ein besseres Erkennen eines Flüssigkeitsfadens in der Glaskapillare ermöglicht. Über das Stativ hinaus ragt um einige Zentimeter das Kapillarrohr *c* und das etwas weitere Ansatzrohr *f* der zweiten Kugel *a*. Über das Ende des Kapillarröhrchens wird ein Stück engen, starkwandigen Kapillarschlauches geschoben, das gegebenenfalls durch einen Quetschhahn verschlossen werden kann. Jedoch ist der Verschluß durch einen Quetschhahn nicht unbedingt notwendig, wenn nämlich, wie auch Hempel es vorschreibt, die Pipette so konstruiert ist, daß *h*, die maximale Höhe der Sperrflüssigkeit in der Ansatzkapillare *c*, größer ist als *g*, die maximale Höhe der Absorptionsflüssigkeit. Ist diese Bedingung erfüllt, dann kann jedes aus der Gasbürette in die Ab-

sorptionspipette vollständig (d. h. bis gerade das Sperrwasser aus der Bürette *c* angefüllt hat und nach *b* überzutreten beginnt) hinübergeführte Gas zwischen den beiden Flüssigkeitssäulen *h* und *g* verbleiben, ohne daß ein Entweichen durch *c* befürchtet zu werden braucht¹⁾.

Die soeben beschriebene, durch Fig. 3 dargestellte Absorptionspipette findet Verwendung, wenn flüssige Absorptionsmittel gebraucht werden können, die durch das ungehinderte Hinzutreten der atmosphärischen Luft durch *f* nach *a* hinein sich nicht wesentlich abschwächen oder zersetzen. Das ist der Fall z. B. bei Kalilauge als Absorptionsmittel für Kohlendioxyd. Das Füllen dieser Art von Pipetten ist ohne weiteres leicht ausführbar. Man gießt die betreffende Absorptionsflüssigkeit mit Hilfe eines Trichters durch das Ansatzrohr *f* nach *a*

Fig. 4.



hinein und drückt sie nach *b* herüber, bis sie in *c* hochsteigt und bis an den Kapillarschlauch *e* (aber nicht mehr in diesen hinein!) gelangt ist. Auch *a* muß noch eine kleine Menge des Absorptionsmittels enthalten.

Liegen flüssige Absorptionsmittel vor, z. B. alkalische Pyrogallol-lösung, das Absorptionsmittel für Sauerstoff, welche durch die atmosphärische Luft verändert und verbraucht werden, so muß zu *a* der Zutritt der Luft verhindert werden. In dem Falle benutzt man Pipetten,

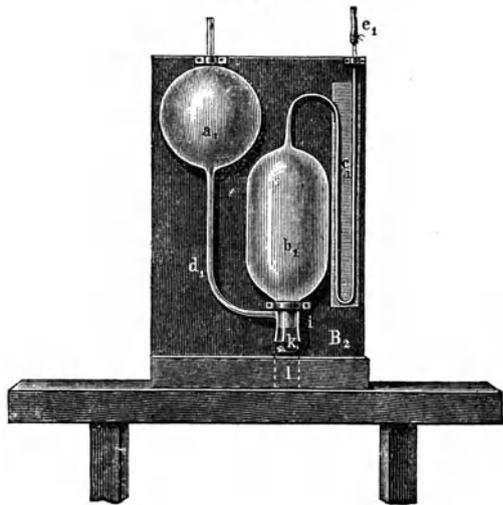
¹⁾ Für das Verbleiben des zwischen den beiden Flüssigkeitssäulen eingeschlossenen Gases ist nicht allein das Verhältnis der beiden Höhen *g* und *h* maßgebend, sondern auch der innere Durchmesser der Ansatzkapillare *c*. Vgl. auch die Anmerkung auf S. 23.

deren Gestalt durch Fig. 4 wiedergegeben ist. Hierbei ist *a* das Absorptionsgefäß und *b* die Reservoirkugel für die Absorptionsflüssigkeit. *b* kommuniziert nun nicht mit der äußeren Luft, sondern steht mit einem zweiten Kugelsystem *cd* in Verbindung. Die beiden Kugeln *c* und *d* werden, wie die Skizze erkennen läßt, mit Wasser oder auch mit dem in *a* und *b* befindlichen Absorptionsmittel etwa zur Hälfte angefüllt und bilden einen hydraulischen Verschuß vor *b*. Die Füllung dieser Vierkugelpipette geschieht entweder in der Weise, daß man an dem Verlängerungsansatz *m* der Kugel *d* saugt und gleichzeitig durch ein bei *l* aufgesetztes Trichterchen das Absorptionsmittel nachströmen läßt, bis *a* und zu einem kleinen Teil auch *b* damit angefüllt sind, und nunmehr durch Eingießen von Wasser durch *m* nach *d* den Wasserverschuß herstellt, oder auch in der Weise, daß man zunächst in *cd* den hydraulischen Verschuß herstellt und dann mittels einer etwa 1 m langen, engeren Glasröhre, welche durch *l* mit *k* verbunden werden kann und auf die ein Trichter aufgesetzt ist, das Absorptionsmittel nach *a* und *b* drückt.

Werden zur Absorption der zu untersuchenden Gase feste Reagenzien benötigt, z. B. Phosphorstangen in Wasser als Absorptionsmittel für Sauerstoff, oder aber will man, um bei Verwendung von flüssigen Absorptionsmitteln die absorbierende Oberfläche zu ver-

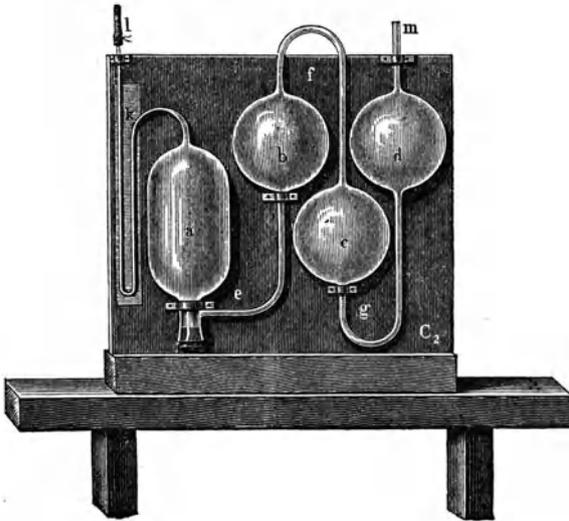
größern, spiralförmig aufgewickelte Drahtnetze in das Absorptionsgefäß hineinbringen, so benutzt man Pipetten der Form, die durch Fig. 5 dargestellt ist. Dem Absorptionsgefäß *b*₁ ist hier zylindrische Gestalt gegeben. Das Zylindergefäß verengt sich unten zu einem Ansatz *i* von Reagenzglasweite, welcher mit der Reservoirkugel *a*₁ kommuniziert und unten durch einen Gummi- oder Korkstopfen verschlossen werden kann. Die Beschickung dieser Pipette geschieht in der Weise, daß man sie umdreht und den zylinderförmigen Raum durch das untere weite Ansatzrohr mit dem festen Reagens anfüllt, z. B. bei den eben erwähnten Phosphorstangen solche geeigneter Länge auswählt und möglichst gleichmäßig alle einander und der Längsachse des Zylindergefäßes parallel hineinstellt. Bei der Füllung mit gelben Phosphorstangen muß natürlich *b*₁

Fig. 5.



zuvor mit Wasser angefüllt werden, denn Phosphor entzündet sich leicht an der Luft! Man verschließt dann mittels eines Gummistopfens, stellt die Pipette wieder auf den Tisch und gießt nötigenfalls von a_1 aus noch Sperrwasser nach. Diese Art Pipetten läßt sich selbstverständlich auch verwenden für flüssige Absorptionsmittel, vorausgesetzt, daß durch sie nicht der Gummi- oder Korkverschluß des Zylindergefäßes angegriffen und zersetzt wird. Wie schon angedeutet, werden in diesem Falle zur Erzielung einer größeren absorbierenden Oberfläche in den Zylinderraum spiralförmig aufgewickelte Drahtnetze aus Eisen- oder Kupferdraht eingeschoben, auf denen beim Eintreten des Gases durch c_1 und Zurücktreten des Absorptionsmittels nach a_1 Flüssigkeit in beträchtlicher Menge haften bleibt, wodurch die wirksame Oberfläche vergrößert wird.

Fig. 6.

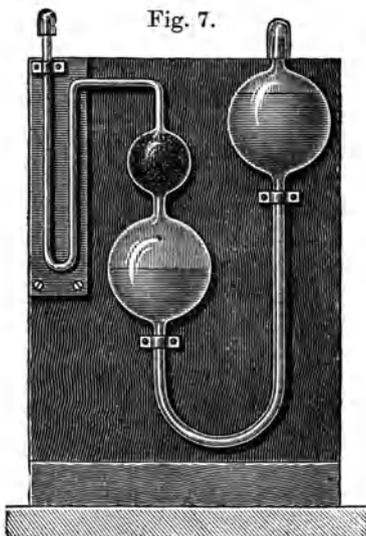


Auch die Absorptionspipetten mit Zylindergefäß sind als Vierkugelpipetten im Gebrauch (Fig. 6) dann, wenn Absorptionsmittel vorliegen, die durch die atmosphärische Luft verändert werden. Solche Pipetten werden z. B. für ammoniakalische Kupferchlorürlösung als Absorptionsmittel für Kohlenoxyd verwendet. Zum Zwecke der dauernden Erhaltung der Lösung in der Cuprostufe ist hierbei in den Zylinderraum eine Spirale aus Kupferdrahtnetz eingeführt; der hydraulische Verschluß in cd verhindert den Zutritt von Luft nach b , schaltet also die Oxydation aus.

Der Zweikugelpipette wird bei bestimmten flüssigen Absorptionsmitteln, namentlich bei Verwendung von rauchender Schwefel-

säure, eine etwas abgeänderte Form gegeben, die durch Fig. 7 veranschaulicht ist. Der Absorptionsraum besteht hierbei aus zwei miteinander eng zusammenhängenden Kugeln. Die obere und kleinere ist mit Glasperlen oder Glasscherben angefüllt, auf denen die zähflüssige rauchende Schwefelsäure reichlich haften bleibt und über die das Gasgemisch bei Eintreten in den Absorptionsraum hinwegstreicht. Infolge der vergrößerten Absorptionsoberfläche wird die Analyse beschleunigt.

Alle Pipetten, die im vorhergehenden beschrieben sind, werden, wenn sie nicht gebraucht werden, einerseits durch einen Quetschhahn, andererseits durch einen kleinen Korkstopfen verschlossen gehalten.



β. Das Überführen eines abgemessenen Gasvolumens aus der Hempelschen Bürette in die Absorptionspipette.

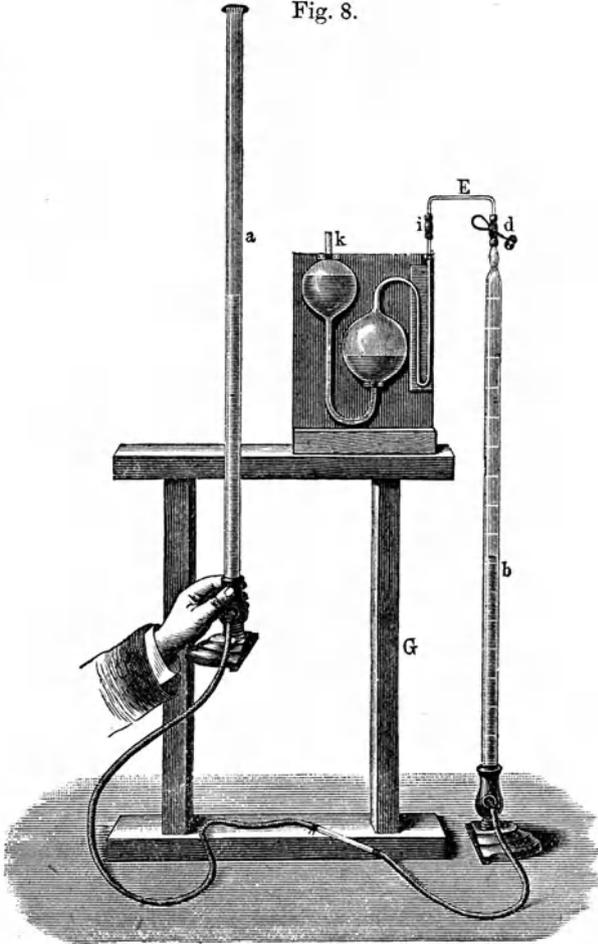
Bei Gasanalysen mit der Hempelschen Apparatur wird ein in der Bürette abgemessenes Gasgemisch in eine der im vorhergehenden Abschnitt ausführlicher beschriebenen Absorptionspipetten übergeführt und dort unter gelindem Umschwenken mit der Absorptionsflüssigkeit in innige Berührung gebracht. Darauf wird das Gas in die Meßbürette zurückgebracht und durch Ablesen des noch vorhandenen Gasrestes der absorbierbare Bestandteil ermittelt. Diese Operationen werden nun praktisch in folgender Weise ausgeführt: Nachdem das zu analysierende Gas in die Bürette eingeführt und sein Volumen abgelesen ist, füllt man den oberen Teil des an der Meßröhre *b* (vgl. Fig. 8) befindlichen Kapillarschlauches mit Hilfe einer pipettenartig ausgezogenen Glasröhre¹⁾ vollständig mit Wasser an. Nunmehr schiebt man in den Kapillarschlauch das eine Ende einer kapillaren Überführungsbrücke *E*, wobei sich diese ganz mit Wasser füllt, so daß aus dem zweiten Ende einige Wassertropfen hervortreten. Die Glasbrücke ist einfach eine zweimal rechtwinklig gebogene Glaskapillare, welche denselben Gesamtdurchmesser hat wie das kapillare Ansatzrohr der Absorptionspipette

¹⁾ Die ausgezogene Spitze muß etwa 3 bis 4 cm lang und so eng sein, daß man sie ohne Schwierigkeiten bis zu der Stelle einführen kann, wo der Kapillarschlauch durch den Quetschhahn verschlossen ist.

oder wie der obere Kapillaransatz des Gasmeßrohres *b*, und deren innerer Durchmesser 0,5 bis höchstens 1 mm betragen darf.

Das zweite Ende der Überführungsbrücke wird in Verbindung gebracht mit dem Kapillarschlauch *i* der Absorptionspipette. Diese selbst ist für die Überführung folgendermaßen vorzubereiten. Durch

Fig. 8.



vorsichtiges Hineinblasen bei *k* treibt man etwa im Absorptionsgefäß vorhandene Luft oder andere Gasreste durch die S-förmige Kapillare hinaus und drückt die Absorptionsflüssigkeit in die Kapillare hinein und in ihr hoch, bis sie eben beim Kapillarschlauch nicht mehr sichtbar ist; dann drückt man mit dem Daumen und Zeigefinger der einen Hand den Kapillarschlauch zu, stellt, wie die Zeichnung andeutet, die Ab-

sorptionspipette auf ein Holzbänkchen geeigneter Höhe und schiebt das zweite Ende der Überführungsbrücke in den Kapillarschlauch hinein¹⁾. Man muß natürlich besonders darauf achten, daß alle Verbindungsschläuche in tadellosem Zustande sind, und sie eventuell mit Ligaturen befestigen. Beim Hochdrücken der Absorptionsflüssigkeit in der Glaskapillare der Pipette vermeide man aber nach Möglichkeit, daß das Reagens in den kapillaren Verbindungsschlauch gelangt; liegen nämlich stark alkalische Absorptionsmittel vor, so wird dadurch der Schlauch schlüpfzig. Es kann dann später leicht vorkommen, daß die eingeschobene Glasbrücke wieder herausspringt, wodurch, wenn sich das während einer Analyse ereignet, diese verdorben wird. Handelt es sich hingegen um stark saure Absorptionsflüssigkeiten, z. B. um rauchende Schwefelsäure, so wird der Kapillarschlauch bei Berührung mit ihr natürlich zerfressen. Ist alles gut zusammengestellt und verbunden, dann öffnet man den Quetschhahn bei *d* und legt ihn einseitig unterhalb des Kapillarschlauches fest an dem mit Gummi nicht überzogenen kapillaren Ansatzstück der Meßbürette. Befestigt man den Quetschhahn nämlich noch am unteren Teil des Verbindungsschlauches, so können bei härteren Gummisorten durch den Druck des Quetschhahnes feine Kanäle entstehen, durch welche bei der Überführung Luft eintreten oder Gas austreten kann. Nunmehr drückt man durch Heben des Niveaurohres *a* das abgemessene Gas aus *b* durch die Brücke *E* und die S-förmige Kapillare in das Absorptionsgefäß so lange, bis das Sperrwasser aus *b* die Brücke und Kapillare vollständig anfüllt und eben in das Absorptionsgefäß eintreten will. Hierauf quetscht man bei *d* ab und löst die Verbindung zwischen *E* und der Absorptionspipette. Ist diese richtig konstruiert, so hält sich, wovon schon im vorigen Kapitel gesprochen wurde, das Gas im Absorptionsgefäß eingeschlossen zwischen den beiden Flüssigkeitsabschlüssen in der Kapillare und in der Reservoirkugel, ohne daß das Gas den Flüssigkeitsfaden in der Kapillare verdrängt und durch *i* entweicht. Bei nicht ganz vorschriftsmäßiger Konstruktion der Pipette kann man sich jedoch so helfen, daß man vor der Überführung auch bei *i* einen Quetschhahn einschaltet und nach erfolgter Überführung damit bei *i* verschließt, bevor man die Glasbrücke von der Absorptionspipette loslöst. Das eingeschlossene Gas bringt man durch kreisendes Umschwenken der Absorptionspipette in innige Berührung mit dem Reagens, man vermeide jedoch schaubildendes Schütteln. Der Schaum, der namentlich bei alkalisch reagierenden Absorptionsflüssigkeiten sich lange hält, ist beim späteren Zurückführen der letzten Anteile des Gasrestes aus dem

¹⁾ Bei richtiger Konstruktion der Pipette ist die kapillare Ansatzröhre eng genug, so daß man ohne Verwendung eines Quetschhahnes an dieser Stelle arbeiten kann, da durch die Kapillarität das Absorptionsmittel bis in den Schlauchansatz hinaufgezogen wird. Man vergleiche auch die Ausführungen und die Anmerkung von S. 18.

Absorptionsgefäß in die Meßbürette sehr lästig, da er nur langsam durch die Glaskapillare und Überführungsbrücke hinübergedrückt werden kann und eine nicht unbeträchtliche Menge der Absorptionsflüssigkeit mit sich führt, welche die Meßbürette und das Sperrwasser verunreinigt. Nachdem man einige Minuten — je nach der Beschaffenheit des zu absorbierenden Gasbestandteils — umgeschwenkt hat, stellt man in derselben Weise, wie das soeben beschrieben wurde, wieder die Verbindung mit der Bürette her und leitet das Gas nach *b* zurück, bis die Absorptionslösung den zweiten rechten Winkel der Überführungsbrücke soeben überschritten hat. Darauf quetscht man ab, läßt abrinnen, den Temperatenausgleich sich vollziehen und ermittelt durch Gleichhaltung der Niveaus im Meßrohr und Niveauröhr die Kontraktion. Zur Kontrolle, ob auch der ganze absorbierbare Bestandteil des Gasgemisches durch das Reagens in der Pipette entfernt wurde, wiederholt man die gleiche Operation noch ein zweites, gegebenenfalls ein drittes Mal. Beim Zurückführen des Gases aus der Pipette in die Meßbürette vermeide man, wie schon angedeutet wurde, die Lösung aus der Absorptionspipette in den zur Meßröhre gehörenden Kapillarschlauch gelangen zu lassen, und zwar aus demselben Grunde, aus welchem man beim Vorbereiten der Absorptionspipette das Reagens nicht bis in den Kapillarschlauch der S-förmigen Kapillare hinaufdrückt. Der hierdurch eintretende minimale Gasverlust ist natürlich, wie eine einfache Überlegung über den Rauminhalt der Kapillaren zeigt, ohne Belang.

Als Vorübung zu den später auszuführenden Gasanalysen und zur Erlernung der Handhabung messe man sich in der Hempelschen Bürette ein bestimmtes Luftvolumen, z. B. 100 oder 50 ccm, ab und leite sie in eine mit Wasser beschickte Absorptionspipette. Danach bringe man das Gas aus der Pipette wieder in die Bürette zurück. Bei genauer Beachtung aller im vorhergehenden beschriebenen Handgriffe erhält man das anfänglich abgemessene Luftvolumen wieder.

Das Ergebnis dieser Vorübung sowie aller Gasanalysen überhaupt wird natürlich nur zufriedenstellend ausfallen, wenn nicht nur die Handgriffe genau beachtet, sondern auch alle anderen Fehlerquellen sorgfältig ausgeschaltet worden sind. Da auf die durch Temperatur- und Druckschwankungen, sowie durch andere Möglichkeiten hervorgerufenen Fehler bereits ausführlicher hingewiesen wurde (man vergleiche Abschnitt C, D und E des allgemeinen Teils), so sollen sie hier nur noch einmal kurz besprochen und an einigen Beispielen erläutert werden.

Derjenige Fehler, welcher in der gesamten Gasanalyse die größten Ungenauigkeiten bedingt und bei Abmessungen von Gasen die bedeutendsten Differenzen verursacht, ist eine während der analytischen Operation etwa eintretende Temperaturschwankung. Die Größe dieses Fehlers läßt sich leicht aus dem, was hierüber in den erwähnten früheren Abschnitten gesagt wurde, berechnen. So wird z. B. ein 100 ccm betragendes, trockenes Gasvolumen bei einer Erwärmung um $2\frac{3}{4}^{\circ}$ auf

101 ccm ausgedehnt. Die Ausdehnung beträgt also 1 Proz., und so groß ist auch der Fehler im Analysenresultat bei Nichtbeachtung dieser Temperaturschwankung. Bei Temperaturänderungen von 2 bis 3°, die bei länger dauernden Gasanalysen, z. B. bei der Durchführung der Analyse des Leuchtgases, sehr wohl einmal eintreten können, ist der Fehler aber im allgemeinen noch größer als 1 Proz., da man nur in den seltensten Fällen mit getrockneten Gasen arbeitet, sondern über Wasser als Sperrflüssigkeit. Die von der Temperatur abhängige Tension der Sperrflüssigkeit bewirkt in der gleichen Richtung hin Abweichungen.

Schwankungen des äußeren Atmosphärendruckes werden gewöhnlich nicht so plötzlich auftreten und so erheblich sein wie Temperaturänderungen. Sie veranlassen aber in gleicher Weise Ausdehnungen bzw. Kontraktionen eingeschlossener Gasvolumina und müssen daher berücksichtigt werden (man vergleiche Abschnitt C und D des allgemeinen Teiles).

Es ist also erforderlich, bei jeder Gasablesung Temperatur- und Barometerstand zu notieren, bei welchen das Gas gemessen wurde. Diese beiden Größen sind für Gasablesungen genau so wichtig, wie z. B. bei Löslichkeitsbestimmungen die Angabe der Temperatur, bei welcher die Löslichkeit irgend eines Stoffes beobachtet wurde. Falls während der Analyse erhebliche Druck- und Temperaturänderungen eintreten sollten, dann müssen alle Werte — und zwar natürlich die in die Meßbürette zurückgeführten Volumina, nicht etwa die Differenzen — durch Reduktion auf 0° und 760 mm Quecksilberdruck einander vergleichbar gemacht werden. Die Reduktion erfolgt (vgl. Abschnitt B, D und F des allgemeinen Teiles) nach der allgemeinen Gasgleichung (S. 10ff.).

Infolge der relativ bedeutenden Fehler, die bei Nichtbeachtung von Erwärmungen oder Abkühlungen abzumessender Gase sich einstellen können, hüte man sich, das Gasmeßrohr jemals mit der Hand zu berühren. Man fasse das Meßgefäß stets nur an dem Holzfuß an. Man vermeide auch, den Körper unnötig nahe an das Meßrohr heranzubringen. Infolge Leitung und Wärmestrahlung kann das Gas ausgedehnt werden. Desgleichen geben Sperrflüssigkeiten und Absorptionslösungen, welche nicht die gleiche Temperatur haben, die im Analysenraum herrscht, Veranlassungen zu Fehlern. Sperrwasser und Absorptionsflüssigkeiten sollen erst verwendet werden, wenn sie durch längeres Stehen die Temperatur des Untersuchungsraumes angenommen haben.

Auf die durch Absorptionen im Sperrwasser und in den Lösungen der Pipetten bedingten Fehler wurde im allgemeinen Teil näher eingegangen. Es sei deswegen auf diesen Abschnitt (E) verwiesen.

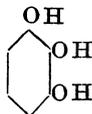
Des weiteren können während der Analyse beim Abmessen der zu untersuchenden Gase bzw. der nach erfolgter Absorption verbleibenden Gasreste dadurch Fehler entstehen, daß man nach dem Hineinbringen der Gase in die Hempelsche Bürette vor der Ablesung nicht so lange

Zeit wartet, bis das an den Wandungen des Meßrohres anhaftende Sperrwasser abgelaufen ist und sich unten gesammelt hat. Der hierdurch bedingte maximale Fehler erreicht zwar nicht die Größe desjenigen, welcher durch Nichtbeachtung der Temperaturkonstanz hervorgerufen werden kann, darf aber gleichwohl nicht unberücksichtigt bleiben. Die Größe dieses Fehlers veranschaulicht man sich durch folgenden einfachen Versuch: Das Meßrohr der Hempelschen Bürette fülle man durch Heben des Niveaurohrs bis zum Kapillarschlauch mit Wasser, darauf wird bei geöffnetem Quetschhahn schnell eine größere Menge Luft, vielleicht 90 ccm, eingesaugt. Nunmehr verschließe man und lese sofort unter Gleichstellung der Menisken im Meß- und Niveaurohr ab und findet, wie eben angenommen wurde, z. B. 90 ccm. Nach einer Wartezeit von einer halben Minute lese man wieder ab. Man wird jetzt den Sperrwassermeniskus etwa auf 89,9 ccm finden, nach einer weiteren Minute auf 89,8 ccm und nach insgesamt drei Minuten auf 89,7 ccm. Eine darüber hinausgehende Wartezeit ändert an diesem Resultat nichts Wesentliches mehr. Es ist also erforderlich, auch abgesehen von der für den Temperatúrausgleich notwendigen Wartezeit, vor dem Ablesen von Gasen in der Hempelschen Bürette einige Minuten verstreichen zu lassen, damit das an den Bürettenwandungen adhärierende Sperrwasser zusammenlaufen und sich unten sammeln kann. Mit Vorteil verwendet man hierbei eine kleine passende Sanduhr.

γ. Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der atmosphärischen Luft.

Man messe in der Hempelschen Bürette ein bestimmtes Volumen an Luft, am besten 100 ccm, ab und bringe sie unter Beachtung aller in den beiden vorhergehenden Kapiteln gegebenen Einzelheiten in eine mit alkalischer Pyrogalllösung gefüllte Vierkugelpipette (Fig. 4). Unter kreisendem Umschwenken bewirke man die Absorption des Sauerstoffs. Nach 3 bis 5 Minuten langem Umschwenken ist die Absorption beendet. Nunmehr wird der Gasrest in die Hempelsche Meßbürette zurückgeführt und durch Ablesen die Kontraktion festgestellt. Zur Kontrolle bringe man den Gasrest nochmals in die Pipette und überzeuge sich, ob er sich nicht weiter verringert hat. Die Differenz der ersten und letzten Ablesung gibt die in dem angewendeten Luftvolumen vorhandene Menge Sauerstoff an. Betrug die ursprünglich abgemessene Luftmenge 100 ccm, so gibt uns diese Differenz gleich die Volumprocente an Sauerstoff an.

Pyrogallussäure ist vizinales Trioxybenzol, ein weißer, kristallinischer, sehr leichter Stoff, der sich in Wasser reichlich auflösen läßt. Die rein wässrige Lösung jedoch vermag kaum Sauerstoff aufzunehmen und sich zu oxydieren, wohl aber die stark alkalische. Bei Luftabschluß und in völlig luftfreier Kalilauge aufgelöstes Pyrogallol gibt eine farblose Lösung, durch Sauerstoffaufnahme aber wird diese zunächst braun-



blau, dann braun. Die Absorption des Sauerstoffs soll, wie Hempel des näheren gezeigt hat, nicht bei tieferen Temperaturen als 15° vorgenommen werden; unterhalb 10° ist das pyrogallussaure Kalium nur wenig wirksam. Zum Gebrauch stellt man sich eine 33proz. Lösung von Pyrogallussäure in Wasser und eine 60proz. Kalilauge her. Beide Lösungen bewahrt man getrennt auf und mischt sie erst unmittelbar vor dem Einfüllen in die Absorptionspipette, und zwar in dem Verhältnis, daß 5 g Pyrogallol auf 120 g Ätzkali kommen. Wie Hempel nachgewiesen hat, ist es nicht ratsam, für die Herstellung der Kalilauge alkoholisch gereinigtes Kaliumhydroxyd zu verwenden, da solche Adsorptionslösungen zu fehlerhaften Resultaten Veranlassung geben können.

Ferner läßt sich der Sauerstoff in sehr schöner, eleganter und sauberer Weise mittels Phosphor aus einem Gasgemisch entfernen. Phosphorstangen von 3 bis 4 mm Durchmesser werden, wie angegeben wurde, in die Absorptionspipette für feste und flüssige Absorptionsmittel (Fig. 5) hineingebracht; das ganze zylinderförmige Absorptionsgefäß muß mit ihnen angefüllt sein.

Um mit dieser Phosphorpipette aus einem Gasgemisch den Sauerstoff herauszunehmen, also im vorliegenden Falle in der atmosphärischen Luft den Sauerstoffgehalt zu bestimmen, führt man das Gas in gewöhnlicher Weise in die Absorptionspipette herüber, wobei es das Wasser aus dem Absorptionsgefäß in die Reservoirkugel a_1 herüberdrückt und mit dem feuchten Phosphor in Berührung kommt. Es bilden sich weiße Nebel als Zeichen für die einsetzende Oxydation des Phosphors zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure. Bei richtiger Temperatur ist die Absorption, welche durch Schütteln oder Umschwenken nicht beschleunigt zu werden braucht, nach 3 bis 5 Minuten beendet. Man führt nunmehr den Gasrest in die Meßbürette zurück, liest die Volumkontraktion ab und berechnet daraus die Volumprocente an Sauerstoff. Man tut gut, sich durch Wiederholung der Operation von der vollständigen Absorption des Sauerstoffs zu überzeugen.

Die Oxydationsprodukte des Phosphors sind alle leicht in Wasser löslich, und die Oberfläche der Phosphorstangen regeneriert sich daher immer wieder von selbst bei der Berührung mit Sperrwasser.

Diese Methode, welche sich durch große Einfachheit und besonders auch dadurch auszeichnet, daß mit einer einmaligen Füllung relativ sehr große Mengen von Sauerstoff absorbiert werden können, bedarf jedoch der Berücksichtigung einiger Punkte, bei deren Nichtbeachtung Fehler auftreten oder gar die ganze Pipette Schaden leidet.

1. Bei Nichtgebrauch ist die Phosphorpipette mit einer lichtundurchlässigen Hülle von schwarzem Papier zu umgeben; denn bei längerer Einwirkung des Lichtes wandelt sich der reaktionsfähige gelbe Phosphor in den weit weniger oxydablen roten Phosphor um.

2. Geringe Mengen von Ozon, Äthylen und anderen schweren Kohlenwasserstoffen, sowie ätherische Öle, Alkohol und Spuren von

Ammoniak verhindern die Oxydation des gelben Phosphors und damit die Absorption des Sauerstoffs. Diese Gase dürfen also in dem zu untersuchenden Gemisch nicht vorhanden sein, sondern müssen vorher entfernt werden.

3. Mit reinem Sauerstoff reagiert bei Zimmertemperatur und unter atmosphärischem Druck Phosphor ebenfalls nicht. Erst wenn der Partialdruck des Sauerstoffs auf 75 Proz. des anfänglichen Druckes herabgesunken ist, setzt die Reaktion zunächst schwach, dann aber plötzlich mit äußerster Heftigkeit ein. Der Phosphor verbrennt teilweise, der an der Reaktion nicht beteiligte schmilzt zusammen; zuweilen platzt das Absorptionsgefäß. Erst wenn der Sauerstoffgehalt eines Gasgemisches 50 und weniger Volumprozent beträgt, verläuft die Reaktion ruhig und gefahrlos. Sauerstoffreichere Gasgemische müssen also demnach entweder mit der Pyrogallolpipette bestimmt werden oder aber, wenn man die Phosphorpipette anzuwenden wünscht, in entsprechender Weise mit Luft verdünnt werden. Knallgasgemische selbst bei großer Verdünnung mit Luft dürfen keinesfalls anwesend sein.

4. Die Temperatur endlich ist nicht ohne Einfluß auf den Verlauf der Absorption durch die Phosphorstangen. Bei 18 bis 20° C ist er normal, bei 14° hingegen sind schon 20 und noch mehr Minuten notwendig, um aus 100 ccm Luft den gesamten Sauerstoff herauszunehmen. Bei 10° genügt hierzu noch nicht einmal eine halbe Stunde.

Des weiteren läßt sich der Sauerstoffgehalt eines Gasgemisches mit Chromchlorür oder einer Lösung von Kupferoxydulammoniak bestimmen. Über diese beiden und noch andere Methoden lese man in den „Gasanalytische Methoden“ von W. Hempel und dem Lehrbuch der technischen Gasanalyse von Cl. Winkler¹⁾ nach.

δ. Analyse eines Gemisches von Kohlendioxyd und Luft.

Gasgemische, welche Kohlendioxyd, Sauerstoff und Stickstoff enthalten, werden in der Weise analysiert, daß man zunächst das in der Hempelschen Bürette abgemessene Gas in eine mit 30proz. Kalilauge gefüllte Pipette (Zweikugelpipette, Fig. 3) überführt, in dieser unter 2 bis 3 Minuten langem Umschwenken die Absorption der Kohlensäure bewerkstelligt, dann den Gasrest in die Meßbürette zurückbringt, die Volumverminderung feststellt und in dem Rest den Sauerstoff nach einer der in dem vorigen Abschnitt beschriebenen Methoden bestimmt.

Bei der Analyse dieses Gasgemisches tritt zum erstenmal ein Bestandteil auf, dessen Löslichkeit im Sperrwasser der Bürette im Gegensatz zu den beiden anderen bisher besprochenen Gasen — Sauer-

¹⁾ Franzen empfiehlt als Absorptionsmittel für Sauerstoff Natriumhydrosulfit. Man vgl. hierzu H. Franzen, Gasanalytische Übungen, S. 26. Leipzig 1907.

stoff und Stickstoff — auch für die Fehlergrenzen der technischen Gasanalyse zu bedeutend ist, um vernachlässigt werden zu können. Die Löslichkeit des Kohlendioxyds in Wasser ist abhängig von der Temperatur, und zwar wird diese Abhängigkeit durch eine von Bunsen aufgestellte, bei Atmosphärendruck gültige Formel wiedergegeben: $1,7967 - 0,07761 t + 0,001642 t^2$. Das heißt 1 ccm Wasser löst bei 0° C rund 1,8 ccm, bei 15° C ungefähr 1 ccm und bei 20° C etwa 0,9 ccm Kohlendioxydgas auf. Würde man also ein an Kohlendioxyd reiches Gasgemisch in die Hempelsche Meßbürette hineinbringen, so würden sich schon während des Abrinnenlassens und der zum Temperaturausgleich nötigen Wartezeit vor der Ablesung des Gasvolumens nicht unbeträchtliche Mengen von Kohlendioxyd in dem Sperrwasser der Bürette auflösen. Die Analyse würde demgemäß viel geringere Volumprocente an Kohlendioxyd ergeben, als tatsächlich vorhanden sind. Um in dieser Richtung liegende Fehlerquellen auszuschneiden, ist es notwendig, Sperrwasser zu verwenden, welches in dem Maße mit Kohlendioxyd gesättigt ist, daß die Konzentration des CO₂ in der Lösung dem Partialdruck im Gasgemisch entspricht. Dies erreicht man am einfachsten dadurch, daß man zu wiederholten Malen das Sperrwasser mit dem zu untersuchenden Gasgemisch durchschüttelt. Es stellt sich dann das gewünschte Gleichgewicht zwischen dem Partialdruck des in der Sperrflüssigkeit löslichen Bestandteils — in diesem Falle CO₂ — im Gasgemisch und seiner Konzentration im Sperrwasser ein. Mit einer in der eben beschriebenen Weise behandelten Sperrflüssigkeit vermeidet man die Fehler der genannten Art. Man darf dann allerdings nicht unterlassen, das Sperrwasser der Bürette zu wechseln und durch temperiertes reines Wasser zu ersetzen, wenn sich das Gasgemisch zur Entfernung des im Sperrwasser löslichen Bestandteils in der Absorptionspipette befindet; denn nunmehr würde beim Zurückbringen des Gasrestes in die Meßbürette die Sperrflüssigkeit an das von CO₂ befreite Gas ihrerseits wieder Kohlendioxyd abgeben und die Ablesung beeinflussen.

Fehlerhaft wäre es auch, das Sperrwasser nicht mit dem zu analysierenden Gasgemisch selbst zu schütteln, sondern etwa nur allein mit dem in Wasser löslichen Bestandteil — hier also Kohlendioxyd — zu sättigen. In diesem Falle würde von dem mit CO₂ vollständig gesättigten Sperrwasser Kohlendioxyd an das darüber befindliche Gasgemenge abgegeben werden, und zwar um so mehr, je ärmer dieses an Kohlensäure ist.

Voraussetzung für diese Vorbehandlung mit Sperrwasser ist allerdings, daß größere Mengen des zu untersuchenden Gases vorhanden sind. Ist das aber nicht der Fall, oder will man, um schneller zum Ziele zu gelangen, sich diese Operation ersparen, so kann man auch, ohne Gefahr zu laufen, die Fehlergrenzen der technischen Gasanalyse zu überschreiten, folgendermaßen verfahren: Man füllt zunächst in das

Meßrohr der Hempelschen Bürette 20 bis 30 ccm Luft ein, läßt ab-rinnen und liest dann das Volumen an Luft genau ab. Erst danach bringt man das kohlendioxydhaltige Gasgemisch aus dem Vorratsgefäß (Gasometer) in die Meßbürette hinein, und zwar eine beliebige, nicht zu kleine Menge. Ist man beim Einfüllen vorsichtig, so läßt sich das zu analysierende Gas gut über die abgemessene Luft schichten, ohne daß es sofort mit der Sperrflüssigkeit, die jetzt aus destilliertem Wasser besteht, in Berührung kommt. Man kann abrinnen, den Temperaturausgleich sich vollziehen lassen und dann das Gesamtvolumen ablesen, ohne daß inzwischen die Diffusion durch die darunter befindliche Luftschicht so weit vorgeschritten wäre, um erhebliche Verluste durch Aufnahme von CO_2 im Sperrwasser zu bedingen. Man drückt nunmehr das Gas in bekannter Weise in die Kalilaugepipette hinüber und bestimmt den Kohlensäuregehalt, danach nimmt man den Sauerstoff mit alkalischer Pyrogalllösung oder mit der Phosphorpipette heraus, bringt den Sauerstoffgehalt der absichtlich hinzugesetzten Luft in Abzug und hat nun alle Daten für die Berechnung der Volumprocente an Kohlendioxyd, Sauerstoff und Stickstoff.

ε. Analyse von Rauchgas.

Kohlendioxyd, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff.

Gasgemische, welche, wie das Rauchgas, Kohlendioxyd, Sauerstoff, Kohlenmonoxyd und Stickstoff enthalten, werden in der Weise analysiert, daß man zunächst über Sperrwasser, das mit dem betreffenden Rauchgas gesättigt ist, eine bestimmte Menge, am besten 100 ccm, abmißt. Man kann auch hierbei über destilliertem Wasser als Sperrflüssigkeit arbeiten, muß dann aber in der im vorigen Abschnitt zuletzt beschriebenen Weise verfahren. Aus dem Rauchgas entfernt man als ersten Bestandteil das Kohlendioxyd mit der Kalilaugepipette und bestimmt, nachdem man bei Verwendung von Sperrwasser, das mit Rauchgas gesättigt war, dieses zuvor durch destilliertes Wasser ersetzt hat, durch Zurückführen des Gasrestes in die Meßbürette seine Menge. Dann wird der Sauerstoff mit alkalischer Pyrogalllösung oder mit der Phosphorpipette herausgenommen und endlich das Kohlenmonoxyd mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. Der zuletzt verbleibende Rest ist „Stickstoff“¹⁾.

Die Absorption der Gase muß in der genannten Reihenfolge vorgenommen werden. Der Sauerstoff ist also vor der Absorption des Kohlenmonoxyds zu entfernen. Würde man umgekehrt verfahren, so würden durch die Cuprolösung nicht unbeträchtliche Mengen von Sauerstoff aufgenommen werden, und ein Teil des Cuprosalzes würde

¹⁾ Stickstoff im Sinne der technischen Gasanalyse; richtiger ist: ein Gemenge, bestehend aus Stickstoff und den Edelgasen, vor allen Dingen Argon.

sich zu Cuprisalz oxydieren. Man würde also bei dieser Reihenfolge der Analyse scheinbar mehr Kohlenmonoxyd im Rauchgas feststellen, als tatsächlich vorhanden ist. Bei der Absorption von Kohlenmonoxyd durch ammoniakalische Kupferchlorürlösungen bildet sich eine labile Anlagerungsverbindung zwischen Kupferchlorür und Kohlenoxyd, die nur locker ist. Schon beim Kochen oder kräftigen Schütteln mit indifferenten Gasen oder auch im Vakuum kann das Kohlenoxyd wieder abgegeben werden, namentlich dann, wenn zuvor viel CO aufgenommen wurde. Bei häufig gebrauchten Kohlenoxydpipetten kann daher der Fall eintreten, daß die Absorptionslösung aus einem an Kohlenoxyd armen Gasgemisch nicht nur nicht mehr das Kohlenoxyd herausnimmt, sondern sogar beim Schütteln Kohlenoxyd abgibt. Man verwendet aus diesem Grunde zweckmäßig hintereinander zwei Pipetten mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. Die erste nimmt nur den Hauptteil des Kohlenoxyds auf, und eine zweite mit frisch bereiteter Beschickung die letzten Reste dieses Gases.

Bei der Absorption von Kohlenoxyd muß, worauf schon hingewiesen wurde, Sauerstoff zuvor entfernt sein; desgleichen dürfen auch Acetylen und Äthylen nicht vorhanden sein. Acetylen reagiert unter Bildung des bekannten braunroten Acetylenkupfers mit der Absorptionslösung, und auch Äthylen wird in reichlichem Maße von dem Reagens aufgenommen.

Es sei noch erwähnt, daß die Ammoniaklösung der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung, vorausgesetzt, daß sie vorschriftsmäßig bereitet wurde, nicht groß genug ist, um im weiteren Verlauf der Gasanalyse merkbare Fehler zu bedingen.

Zur Füllung der Kohlenoxydpipetten benutzt man eine Lösung, die folgendermaßen bereitet wird: Man schüttelt 200 g des käuflichen Cuprochlorids unter Luftabschluß — in einer verstöpselten Flasche — mit einer Lösung von 250 g Chlorammonium in 750 g Wasser und fügt auf je drei Volumina dieser Flüssigkeit ein Volumen Ammoniak vom spez. Gew. 0,91 hinzu. Man reinigt die Lösung durch Filtration und bewahrt sie am besten in einer luftdicht verschließbaren Flasche auf, welche am Boden mit Kupferspänen angefüllt ist. Diese Lösung bringt man am vorteilhaftesten in eine Vierkugelpipette für feste und flüssige Reagenzien (Fig. 6). In den zylindrischen Absorptionsraum stellt man ein spiralförmig aufgerolltes Kupferdrahtnetz, wodurch etwa oxydiertes Kupfer jedesmal wieder zur Cuprostufe reduziert wird.

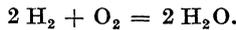
§. Die Bestimmungsmethoden des Wasserstoffs.

aa. Durch Explosion.

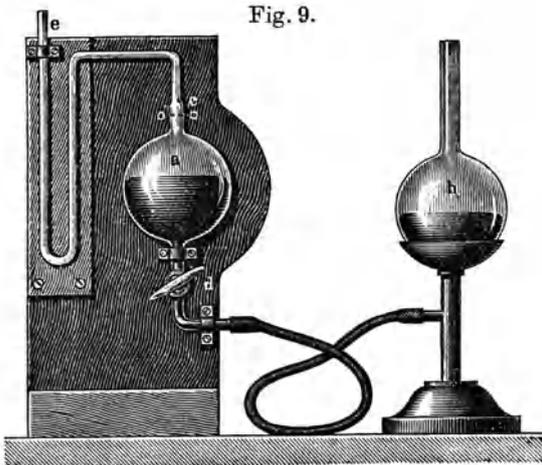
Wasserstoff tritt sehr häufig als Bestandteil technischer Gase auf. Es sei nur erinnert an das Leuchtgas, Wassergas, Ballongas, an den Wasserstoff in Bomben für Knallgasgebläse usw. Der Analytiker sieht

sich demgemäß oft vor die Aufgabe gestellt, in einem der genannten technischen Gasgemische den Prozentgehalt an reinem Wasserstoff festzustellen. In früheren Zeiten wurde der Wasserstoff fast ausnahmslos durch Explosion oder Verbrennung bestimmt, neuerdings jedoch sind für ihn auch absorptimetrische Verfahren ausgearbeitet worden. Zunächst seien die älteren Methoden besprochen.

Die Grundlage für die Bestimmung durch Explosion und durch Verbrennung bildet die bekannte Reaktion, nach welcher sich 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff zu Wasser vereinigen.



Man mischt also den Wasserstoff oder das Wasserstoff enthaltende Gasgemisch, das außer Wasserstoff keine anderen brennbaren Gase enthalten darf, mit einer nach der Gleichung hinreichenden, aber be-



kannten Menge Luft in der Hempelschen Meßbürette, bringt entweder in einer geeigneten Explosionspipette oder in einer Verbrennungskapillare mit vorgeschalteter Wasserpipette das Gemisch zur Reaktion, führt den verbleibenden Gasrest in die Meßbürette zurück und stellt die Kontraktion fest. Aus ihr berechnet man den Wasserstoff gemäß der genannten Gleichung. Zwei Drittel der Gesamtkontraktion ist das Volumen des Wasserstoffs.

Die Explosionspipette, in welcher das aus Wasserstoff und einer bekannten Menge Sauerstoff bestehende Gasgemenge zur Reaktion gebracht wird, ist obenstehend abgebildet (Fig. 9). Sie besteht aus einer dickwandigen Kugel *a*, welche durch einen mit einem Schlichfhahn *d* versehenen Glasansatz mit der Niveaueugel *b* in Verbindung steht. Die Kommunikation dieser beiden Kugelgefäße ist nicht starr wie bei den Absorptionspipetten (vgl. Fig. 3 bis 7), sondern durch einen stark-

wandigen Gummischlauch, der umspinnen ist, vermittelt. Am oberen Ende trägt die Kugel eine mehrfach gebogene Ansatzkapillare, welche jedoch an der Ansatzstelle *c* ein wenig erweitert ist. Hier sind mit einem Abstand von etwa 2 mm einander gegenüber zwei Platindrähte eingeschmolzen, die außen zu Ösen zusammengebogen sind. Das zweite Ende der Kapillare wird durch einen mit Quetschhahn versehenen Gummischlauch verschlossen. Da man als Sperrflüssigkeit in der Explosionspipette meist Quecksilber anwendet, muß sowohl der Fuß für die Niveaueugel *b* als auch das Stativ für die Explosionskugel besonders stabil sein. Auch auf die Befestigung der Kugel *a* auf dem Holzstativ ist zu achten.

Die Ausführung einer Bestimmung mit der Explosionspipette gestaltet sich nun folgendermaßen: Man führt zunächst in die mit Sperrflüssigkeit bis zur Kapillare gefüllte Meßbürette das auf den Wasserstoffgehalt hin zu untersuchende Gas ein und gibt so viel Luft nach, daß ihr Sauerstoffgehalt ausreichen würde, die gesamte eingeführte Gasmenge unter der Annahme, daß reiner Wasserstoff vorliegt, zu verbrennen. Man notiere das Volumen des zu analysierenden Gases und das Gesamtvolumen. Nunmehr bringe man mittels einer Überführungsbrücke das Meßrohr in der früher beschriebenen Weise, jedoch ohne Wasser in den Kapillarschlauch der Bürette einzufüllen¹⁾, in Verbindung mit der Explosionspipette, bei welcher zuvor durch Heben der Niveaueugel *b* das Sperrquecksilber bis an den Kapillarschlauch heraufgedrückt und durch Schließen des Hahnes bei *d* in dieser Lage gehalten wird, stelle die Niveaueugel so, daß das Quecksilberniveau in ihr tiefer steht als in der Explosionskugel, öffne *d* und die Quetschhähne und leite das Knallgasgemisch nach *a* herüber, bis das Sperrwasser der Bürette soeben bei *c* erscheint. Jetzt quetscht man bei *e* ab und stellt bei geöffnetem Schliffhahn *d* die Niveaueugel so ein, daß die Quecksilberoberfläche in ihr mit der von *a* ungefähr die gleiche Höhe hat oder um ein geringes tiefer steht. Bei zu großem Unterdruck in *a* kann nämlich die durch den elektrischen Funken eingeleitete Explosion gegebenenfalls nur unvollständig verlaufen, bei zu großem Überdruck in *a* dagegen so heftig einsetzen, daß die Pipette zertrümmert werden kann. Dann verbindet man die beiden Platinösen mit den Enden der Sekundärspule eines größeren Induktionsapparates und läßt durch Schließen des Stromes in der Primärspule bei *c* einige Funken überspringen und die Explosion sich unter Feuererscheinung vollziehen. Nach erfolgter Abkühlung wird der verbleibende Gasrest in die Meßbürette zurückgeführt, wobei man das Quecksilber nur bis zum obersten Ende der Pipettenkapillare heraufdrückt, nicht aber in die Überführungsbrücke eintreten läßt, und die Kontraktion ermittelt, aus der sich der Wasserstoff in angegebener Weise berechnet.

¹⁾ Das Luftvolumen der Brückenskapillare bedingt im Analysengange keinen Fehler. Beim Zurückführen ist das gleiche Volumen durch Restgas erfüllt.

Bei der Bestimmung des Wasserstoffs in der Explosionspipette nach diesem Verfahren sind nun einige Umstände zu berücksichtigen, deren Nichtbeachtung zu Fehlern Veranlassung geben kann. Einmal muß darauf geachtet werden, daß das wasserstoffhaltige Gas andere verbrennbare Bestandteile, wie z. B. Kohlenoxyd, schwere Kohlenwasserstoffe, Methan usw. neben dem Wasserstoff nicht enthält. Kohlenoxyd und schwere Kohlenwasserstoffe müssen zuvor mit geeigneten Absorptionsmitteln entfernt werden. Bei Anwesenheit von Methan verfährt man nach einer etwas modifizierten Methode oder man bestimmt den Wasserstoff absorptiometrisch, wie später noch gezeigt werden wird. Ferner darf in dem Gasgemisch, welches in der Pipette zur Explosion gebracht werden soll, die Konzentration an Wasserstoff nicht zu gering sein. Bei Gegenwart zu vieler indifferenten Gase würde nämlich die durch den elektrischen Funken eingeleitete Reaktion infolge zu großer Wärmeabgabe nur unvollständig verlaufen und der Wasserstoff nicht quantitativ verbrennen. Die Resultate würden also zu niedrig ausfallen. Des weiteren soll man aber auch vermeiden, Gasgemische zur Explosion zu bringen, in denen sich Wasserstoff und Sauerstoff gerade in dem von der Reaktionsgleichung geforderten Mengenverhältnis befinden, ohne daß gleichzeitig eine hinreichende Menge eines indifferenten Gases (Stickstoff) anwesend wäre. Die Explosion würde dann meist mit solcher Heftigkeit erfolgen, daß die Pipette zertrümmert würde; zum mindesten aber kommt es leicht vor, daß durch den großen Überdruck in der Explosionskugel im Augenblick der Reaktion der mit dem Quetschhahn verschlossene kapillare Gummischlauch von der Pipette abspringt, wodurch natürlich die Bestimmung verdorben wird. Aus diesem Grunde mischt man am besten nicht mit reinem Sauerstoff, sondern mit Luft. Und endlich können bei der Bestimmung des Wasserstoffs durch Explosion dadurch erhebliche Fehler entstehen, daß neben der Wasserbildung auch die Bildung von Oxyden des Stickstoffs eintritt. Dies geschieht dann in einem Maße, welches die Fehlergrenzen der technischen Gasanalyse überschreitet, wenn das Verhältnis des Stickstoffs zu dem verbrannten Knallgas kleiner ist als 5 : 3. Aus diesem Grunde mischt man ein Wasserstoff enthaltendes, aber stickstofffreies Gasgemisch nicht mit Sauerstoff aus Bomben oder Gasometern — dieser enthält häufig einige Prozente Stickstoff —, wenn man es zur Explosion bringen will, sondern entweder mit einer hinreichenden Menge Luft oder mit chemisch reinem Sauerstoff im Überschuß.

ββ. Durch Verbrennung in der Kapillare.

Bei der Bestimmung des Wasserstoffs durch Verbrennung mißt man das wasserstoffhaltige Gas in der Hempelschen Bürette ab und mischt es mit einer hinreichenden Menge Luft oder Sauerstoff. Dieses Gasgemisch wird durch eine aus einem kapillaren Platinrohr bestehende

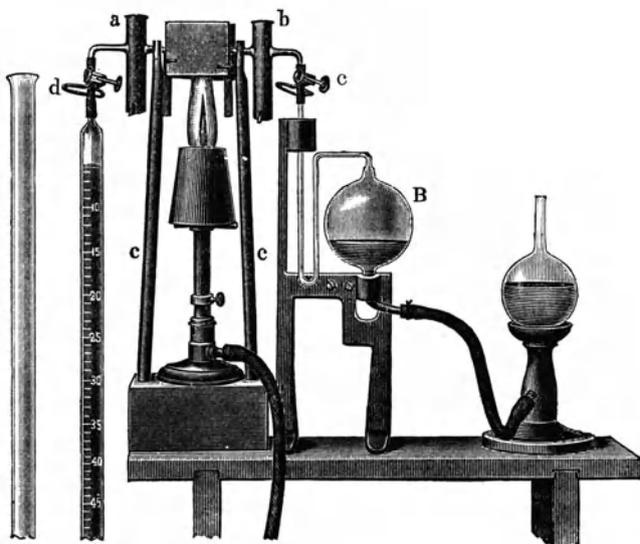
Überführungsbrücke in eine mit Wasser oder Quecksilber beschickte Hempelsche Pipette mehrfach langsam hinübergeleitet und wieder zurückgeführt, während gleichzeitig die Platinkapillare durch einen Bunsenbrenner erhitzt wird. In der erhitzten Kapillare verbrennt der Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser. Nach beendeter Reaktion und völliger Abkühlung bringt man den Gasrest in die Meßbürette zurück, stellt die Gesamtkontraktion fest und berechnet daraus den Wasserstoff.

Die für die Verbrennung von Drehschmidt angegebene und von Cl. Winkler verbesserte Platinkapillare besteht der Hauptsache nach aus einem etwa 10 cm langen, engen Platinrohr, dessen äußerer Durchmesser 2 mm und dessen innerer 0,7 mm beträgt. Beiderseitig ist es in etwa 3 mm weite, rechtwinklig gebogene Kupferrohre eingeschoben und mit ihnen fest verlötet. An den Lötstellen sind um die Metallkapillare weitere zylinderförmige Mäntel aus Kupferblech befestigt, die mit Wasser angefüllt werden können. Hierdurch soll vermieden werden, daß bei der Erhitzung der mittleren Platinkapillare sich die Hitze auf die knieförmigen Kupferrohre überträgt und die kapillaren Verbindungsschläuche nach der Meßbürette und der Absorptionspipette hin verdirbt. Das Innere der Platinkapillare ist der ganzen Länge nach mit dünnen Platindrähten ausgefüllt. Desgleichen werden in die rechtwinklig gebogenen Kupferrohre dünne Kupferdrähte eingeschoben. Dadurch wird verhütet, daß sich bei der Verbrennung Explosionswellen aus der erhitzten Platinkapillare nach dem in der Meßbürette und Pipette befindlichen, noch unverbrannten Gasgemenge fortsetzen. Außerdem wird damit der Rauminhalt der gesamten Metallkapillare verringert.

Das Arbeiten mit dieser Verbrennungskapillare gestaltet sich folgendermaßen: Man mißt das wasserstoffhaltige Gas, welches auch hier keine anderen verbrennbaren Bestandteile enthalten darf, in der Hempelschen Bürette ab und mischt es mit einer zur Verbrennung hinreichenden und bekannten Menge Luft oder einem Überschuß von Sauerstoff. Dann verbindet man bei geschlossenem Quetschhahn *d*, wie umstehende Skizze erkennen läßt (Fig. 10), das Schlauchstück mit der Metallkapillare, deren zweites Ende an eine mit destilliertem Wasser bis zum gleichfalls geschlossenen Quetschhahn *c* gefüllte Zweikugelpipette (vgl. Fig. 3) angeschlossen wird. In der Fig. 10 ist eine mit Quecksilber gefüllte Explosionspipette verwendet, das ist aber in diesem Falle nicht unbedingt nötig. Die Metallkapillare, deren Kühlgefäße *a* und *b* mit kaltem Wasser angefüllt werden müssen — man vergesse das niemals! —, spannt man entweder in die Klammer eines Stativs ein oder legt sie auf einen mit zwei gabelförmigen Eisenträgern versehenen Holzfuß. Nunmehr öffnet man die Quetschhähne *c* und *d*, mischt zunächst durch mehrmaliges Hin- und Herleiten das Gasgemenge gut durch und führt es dann wieder bis auf einen minimalen Rest in die Hempelsche Bürette zurück, achte aber darauf, daß kein Wasser aus der Pipette in die Metallkapillare gelangt. Jetzt stellt man einen

Bunsenbrenner, der vorteilhaft mit einem Schnittbrenneraufsatz versehen ist, unter den mittleren Teil der Metallkapillare und erhitzt mit vollständig entleuchteter Flamme. Niemals aber verwende man eine leuchtende oder rußende Flamme oder einen Brenner, der nicht genügend Luftzufuhr hat, man verdirbt sonst die Platinkapillare! Sobald die Metallkapillare ins Glühen geraten ist, drückt man durch vorsichtiges Heben des Niveaurohres ganz langsam und allmählich das Gas aus der Meßbürette durch die erhitzte Platinkapillare in die Wasserpipette herüber. An der erhitzten Stelle verbrennt in dem Maße, wie das Gas zugeführt wird, Wasserstoff und Sauerstoff ohne größere Explosionen zu Wasser. Man bringt das Gas in die Wasserpipette herüber, bis das

Fig. 10.



Sperrwasser in der Meßbürette gerade die nach der Ansatzkapillare führende Verengung erreicht hat, dann senkt man das Niveaurohr wieder und führt das Gas zurück. Die Manipulation wiederholt man vier- bis fünfmal, dann ist man sicher, daß aller Wasserstoff verbrannt ist. Nunmehr entfernt man den Bunsenbrenner, läßt vollständig abkühlen, leitet den Gasrest danach in die Meßbürette und quetscht bei *d* ab, wenn das Sperrwasser der Wasserpipette gerade den Quetschhahn *c* erreicht hat. Der ursprünglich mit Luft gefüllte Hohlraum der Metallkapillare ist auch jetzt wieder mit Gas angefüllt und bedingt also keine Fehler. Man liest die Gesamtkontraktion ab und berechnet daraus den Wasserstoff.

Die Bestimmungsmethode des Wasserstoffs durch Verbrennung in der Platinkapillare ist von einer allgemeineren Anwendbarkeit als die

durch Explosion, da ihr Gelingen nicht so eingeschränkt ist. Andere brennbare Bestandteile müssen natürlich auch bei diesem Verfahren entweder vorher entfernt werden oder Berücksichtigung finden. Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff, die gerade dem Knallgasgemisch entsprechen, müssen mit indifferenten Gasen verdünnt werden. Salpetersäurebildung aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasser tritt bei der Temperatur der erhitzten Platinkapillare nicht ein.

Zur Übung entnehme man einem Kippischen Gasentwicklungsapparat 20 bis 25 ccm Wasserstoff, fülle in der Hempelschen Bürette bis ungefähr zur Marke 100 mit Luft auf und bestimme in diesem Gasgemenge den Wasserstoff sowohl durch Explosion als auch durch Verbrennung in der Platinkapillare. Über weitere Bestimmungsmethoden des Wasserstoffs durch Verbrennung unterrichte man sich in dem Lehrbuch der technischen Gasanalyse von Cl. Winkler und in den gasanalytischen Methoden von W. Hempel. Von der Verbrennungsmethode in der Palladiumasbestkapillare nach Cl. Winkler wird später noch gesprochen werden.

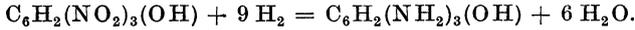
γγ. Durch Absorption.

Die Bestimmungsmethoden des Wasserstoffs auf absorptiometrischem Wege sind erst neueren Datums, die eine ist von Paal¹⁾, eine zweite von K. A. Hofmann²⁾ ausgearbeitet. Das Paalsche Verfahren beruht auf der allgemein bekannten Tatsache, daß die Metalle der Platingruppe in feinverteilterm Zustande Wasserstoff aufzunehmen vermögen. In besonders hohem Maße kommt diese Eigenschaft dem Palladium zu. Das Hydrosol des mit protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid hergestellten Palladiums vermag je nach dem Grad der Verteilung 1000 bis 3000 Volumina (bezogen auf das Volumen des gelösten Palladiums) an Wasserstoffgas zu absorbieren. In einem genügend konzentrierten wässrigen Palladiumsol läge demnach ein für Wasserstoff geeignetes, flüssiges Absorptionsmittel vor, jedoch würde eine solche Absorptionslösung schnell verbraucht sein. Das gebildete Palladiumwasserstoffsol müßte durch Behandeln mit Sauerstoff wieder zu Palladium und Wasser reoxydiert werden, um es von neuem für Wasserstoff aufnahmefähig zu machen. Setzt man aber dem Palladiumsol von vornherein lösliche, leicht reduzierbare Substanzen hinzu, benutzt man also das Palladium als Wasserstoffüberträger, so können, je nach der in dem flüssigen Palladiumsol vorhandenen Menge reduzierbarer Substanz, große Quantitäten Wasserstoff aufgenommen werden. Zur Reduktion eignen sich nun besonders die Nitrogruppen enthaltenden Benzolderivate, und unter ihnen vor allen Dingen die Pikrinsäure,

¹⁾ Paal und Hartmann, Ber. d. D. Chem. Ges. 43, 243 (1910); vgl. auch O. Brunck, Chemiker-Zeitung 1910, S. 1313 und 1331.

²⁾ K. A. Hofmann, Ber. d. D. Chem. Ges. 48, 1585 (1915); 49, 1651 (1916).

welche drei Nitrogruppen enthält. Die Pikrinsäure geht bei der katalytischen Wasserstoffreduktion in Triamidophenol über:



1 Mol. Pikrinsäure vermag demnach 9 Mol. Wasserstoff aufzunehmen, d. h. etwa 230 g Pikrinsäure absorbieren unter Normalbedingungen (0° und 760 mm) 201600 ccm, oder 1 g Pikrinsäure verbraucht etwa 900 ccm Wasserstoff zur Reduktion. Das ist ein relativ hoher Wirkungsgrad. Wegen der geringen Löslichkeit der Pikrinsäure in Wasser verwendet man nun nicht die Säure selbst, sondern das leichter lösliche Natriumsalz derselben.

Zur Herstellung der Absorptionsflüssigkeit bereitet man sich nach der Paalschen Vorschrift ein mit protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid versetztes Palladiumhydrosol, welches, bezogen auf metallisches Palladium, 1 bis 2proz. ist. Von dieser kolloiden Lösung benötigt man zur Füllung der Pipette etwa 125 ccm; darin werden 2½ g Natriumpikrat gelöst. Im Handel ist ebenfalls ein für die Beschickung der Pipetten fertig vorbereitetes Palladiumpräparat erhältlich und kann von der Firma Kalle & Co., Biebrich a. Rh., bezogen werden.

Die Arbeitsweise mit dieser Wasserstoffpipette ist die gleiche, wie sie z. B. bei der Bestimmung von Sauerstoff durch alkalische Pyrogalllösung oder von Kohlendioxyd durch Kalilauge besprochen wurde, nur geht die Absorption von Wasserstoff nicht so schnell vonstatten, sie beansprucht etwa 15 bis 30 Minuten, je nach der Menge des im Gasgemisch vorhandenen Wasserstoffs. Es ist hierbei besonders darauf zu achten, daß man nur gelinde und ohne starkes Schütteln bei der Absorption die Pipette kreisend umschwenkt, denn das infolge der Gegenwart von protalbinsaurem Natrium alkalische Palladiumhydrosol neigt sehr zur Schaumbildung. Der Schaum aber zergeht erst nach sehr langer Wartezeit und ist bei dem Zurückführen des Gasrestes aus der Absorptionspipette in die Meßbürette äußerst hinderlich, ganz abgesehen davon, daß man, um den gesamten Gasrest zurückzubringen, den Schaum mit in die Meßbürette leiten müßte, dadurch Verluste an Palladium hat und außerdem das Meßrohr und die Kapillarschläuche verunreinigt. Ferner ist es vorteilhaft, wenn sehr hochprozentige Wasserstoffgemische — 90 und mehr Prozente an H₂ — vorliegen, vor der Überführung in die Absorptionspipette mit einer kleinen, gemessenen Menge eines indifferenten Gases, z. B. Stickstoff, zu verdünnen. Bei fortschreitender Absorption des Wasserstoffs durch das Palladiumhydrosol steigt dieses natürlich von dem Reservoirgefäß in die Absorptionskugel zurück; dabei verkleinert sich dauernd die wirksame Oberfläche und wird schließlich so klein, daß eine weitere Aufnahme nur langsam erfolgt.

Für fehlerfreie Bestimmungen des Wasserstoffs nach dieser absorptiometrischen Methode ist noch die Kenntnis der gegenseitigen

Einwirkung von Bestandteilen wasserstoffhaltiger Gasgemische aufeinander bei Gegenwart von kolloidem Palladium als Wasserstoffüberträger und Natriumpikrat als oxydierender Substanz notwendig. Aus Gemischen von Stickstoff mit Wasserstoff wird dieser quantitativ absorbiert und der Stickstoff bleibt zurück. In Gemengen von Sauerstoff und Wasserstoff wird dieser durch den Sauerstoff zu Wasser oxydiert. Das Natriumpikrat als oxydierender Körper tritt erst in Reaktion, wenn aller gasförmiger Sauerstoff verbraucht ist. Aus solchen Gasgemischen muß daher vor der Bestimmung des Wasserstoffs in der Palladiumpikratpipette der Sauerstoff entfernt werden. Wasserstoff und Kohlenoxyd wirken bei Gegenwart von kolloidem Palladium nicht aufeinander ein. Es läßt sich demnach aus kohlenoxydhaltigen Gasgemischen der Wasserstoff mittels der Palladiumpipette entfernen. Jedoch ist es vorteilhafter, zunächst das Kohlenoxyd in bekannter Weise durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung hinwegzunehmen und danach erst den Wasserstoff zu absorbieren, denn es ist verschiedentlich eine schwache, antikatalytische Wirkung des Kohlenoxyds beobachtet worden. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe werden bei Anwesenheit von fein verteiltem bzw. kolloidem Palladium durch Wasserstoff hydriert. Sie müssen deswegen aus wasserstoffhaltigen Gasgemischen vor der Absorption des Wasserstoffs entfernt werden. Dies geschieht entweder mit rauchender Schwefelsäure oder durch Bromwasser — über diese beiden Bestimmungsmethoden wird später (vgl. S. 44) noch berichtet werden. Bromwasser ist in diesem Falle besser geeignet, da hierdurch nebenbei auch alle etwa vorhandenen, gasförmigen Verbindungen des Schwefels, Phosphors und Arsens, welche antikatalytisch wirken, oxydiert und somit unschädlich gemacht werden. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe aber — Methan und Äthan — treten in keiner Weise bei der Absorption des Wasserstoffs durch das Palladiumhydrosol in Reaktion. Sie bleiben ebenso wie Stickstoff völlig unverändert zurück. Auf diese einfache Weise kann also Wasserstoff vom Methan und Stickstoff auf absorptiometrischem Wege getrennt werden. Davon macht man bei der Analyse des Leuchtgasrestes Gebrauch.

Um sich in das Arbeiten mit der Wasserstoffpipette einzuüben, messe man in der Hempelschen Pipette aus dem Kippschen Apparat durch reines Zink entwickelten Wasserstoff — etwa 20 bis 30 ccm — ab, mische mit ungefähr 50 ccm Luft und bestimme zunächst durch Absorption den Sauerstoff und danach durch Überführen in die Palladiumpikratpipette den Wasserstoff. Hierbei unterlasse man es niemals, durch Wiederholung der Operation sich davon zu überzeugen, daß auch aller Wasserstoff entfernt ist.

Die zweite der in Betracht kommenden Methoden zur absorptiometrischen Bestimmung des Wasserstoffs in Gasgemengen beruht auf der Beobachtung K. A. Hofmanns, daß Alkalichlorate, welche in schwach saurer Lösung nur ausnahmsweise oxydierend wirken, wirksam

werden, wenn man ihrer Lösung spurenweise Osmiumtetroxyd hinzusetzt. Mit Osmiumtetroxyd aktivierte neutrale Chloratlösungen geben ihren Sauerstoff glatt und vielfach auch sehr rasch an oxydierbare Substanzen ab, ohne daß dabei die sonst übliche Bildung von niederen Oxyden des Chlors eintritt. Zur Oxydation des gasförmigen, molekularen Wasserstoffs jedoch genügt es aber nicht, nur das Oxydationspotential des Chlorats durch den Zusatz von Osmiumtetroxyd zu erhöhen, sondern man muß den Wasserstoff in die reaktionsfähige Form bringen, und das geschieht durch die gleichzeitige Anwesenheit von fein verteiltem Palladium und Platin. Kolloides Palladium kann man nicht verwenden, da dieses durch die aktivierte Chloratlösung oxydiert wird. Auch das pulverige Palladium wird noch teilweise oxydiert, jedoch durch den Wasserstoff, welcher durch das gleichzeitig anwesende Platin in die reaktionsfähige Form übergeführt ist, jedesmal wieder schnell regeneriert. Fein verteiltes Platin aber für sich allein wirkt zu langsam.

Die praktische Ausführung der Hofmannschen Pipette ist nun folgende: Man bestreicht Röhren aus Ton oder besser solche aus rauhem Porzellan mittels eines Pinsels mit einer 5proz. Platinchloridlösung, trocknet vorsichtig und erhitzt sie dann zunächst schwach, später stärker, wobei sie sich mit einem grauschwarz glänzenden, dünnen, festhaftenden Überzug von metallischem Platin überziehen. Danach bestreicht man die platinieren Röhren in derselben Weise mit einer Palladiumchlorürlösung, trocknet sie abermals und erwärmt sie jedoch diesmal so schwach, daß sich eben nur metallisches Palladium in feinsten Verteilung auf dem Platin abscheidet. Dann füllt man mit diesen palladierten und platinieren Porzellanröhren das zylindrische Gefäß einer Hempelschen Zweikugelpipette (Fig. 5) für feste und flüssige Reagenzien vollständig aus und achte dabei besonders darauf, daß die mittleren Porzellanröhren bis zu der oberen Ansatzkapillare des Zylindergefäßes heraufreichen. Sollten die Porzellanröhren zu kurz sein, so kann man, um in aufrechter Lage der Pipette ein Heruntergleiten zu vermeiden, den unteren Teil mit Glasrohrstückchen ausfüllen. Nunmehr bringt man in die Pipette eine genügende Menge einer Auflösung von 35 g Natriumchlorat, 5 g Natriumbicarbonat und 0,02 g Osmiumtetroxyd in 250 ccm Wasser. Man arbeitet in bicarbonathaltiger Lösung, weil durch Versuche empirisch festgestellt worden ist, daß die Reaktion am besten in ganz schwach alkalischer, weniger gut in neutraler oder schwach saurer Lösung erfolgt. Die so vorbereitete Pipette vermag große Quantitäten von Wasserstoff zu absorbieren, ohne an Wirksamkeit beträchtlich nachzulassen. 35 g NaClO_3 reichen aus, um 22 Liter Wasserstoff zu oxydieren. Der Wirkungsgrad ist also noch bedeutend größer, als der der zuvor besprochenen Palladiumpikratpipette. In kürzester Zeit, und zwar in 5 bis 30 Minuten, je nach der Menge des vorhandenen Wasserstoffs, läßt sich aus wasserstoffhaltigen Gasgemischen der Wasserstoff quantitativ entfernen. Nach längerem Nichtgebrauch zeigt sich häufig

zunächst eine etwas verminderte Wirksamkeit, die darauf zurückzuführen ist, daß während der Ruhezeit durch die aktivierte Chloratlösung das fein verteilte Palladium sich mit einer schon am Aussehen erkennbaren, bräunlichen Oxydschicht überzogen hat. Die Hemmung jedoch läßt sich leicht und bequem beseitigen durch Einführung von reinem Wasserstoff in die Pipette. Zunächst wird hierbei durch das von der Chloratlösung nicht angegriffene Platin ein Teil des Wasserstoffs reaktionsfähig gemacht, dieser reduziert das oberflächlich oxydierte Palladium, und nach wenigen Minuten setzt wieder die alte Wirksamkeit der Chloratpipette ein.

Gegenüber Gasgemischen, welche außer Wasserstoff noch andere Gase enthalten, verhält sich die aktivierte Chloratlösung in ähnlicher Weise, wie schon bei der Paalschen Palladiumpipette besprochen wurde. Stickstoff und gesättigte Kohlenwasserstoffe sind in keiner Weise irgendwie störend, Sauerstoff und schwere Kohlenwasserstoffe müssen entfernt werden, da Sauerstoff bei Gegenwart von Palladium mit Wasserstoff unter Wasserbildung reagiert, die schweren Kohlenwasserstoffe aber hydriert werden. Einige Komplikationen verursacht die Anwesenheit von Kohlenoxyd. Schon relativ geringe Mengen bewirken eine erhebliche Verzögerung in der Wasserstoffabsorption. Das Kohlenoxyd muß daher vor der Wasserstoffabsorption vollständig entfernt werden. Die quantitative Entfernung aber der letzten Reste von Kohlenoxyd aus einem Gasgemisch ist mit Schwierigkeit und Umständenlichkeiten verbunden — man lese darüber in der Literatur nach — und es existieren dafür allerlei Vorschläge. Als hinreichend hat sich folgendes Verfahren erwiesen: Man entfernt in üblicher Weise zunächst mit einer häufiger gebrauchten, darauf mit einer wenig verwendeten Kupferchlorürpipette aus dem Gasgemisch das Kohlenoxyd und wiederholt dann die Absorption noch ein drittes Mal mit einer Pipette, die frisch bereitete, ammoniakalische Kupferchlorürlösung enthält, und die immer nur für das Herausnehmen der letzten Reste von Kohlenoxyd gebraucht wird. Die nunmehr folgende Absorption des Wasserstoffs in der Chloratpipette kann zwar mitunter immer noch etwas gehemmt verlaufen — sie dauert gegebenenfalls 30 bis 40 Minuten —, geht aber trotzdem mit genügender Geschwindigkeit vor sich, um die Arbeitsweise nach dieser Methode zu rechtfertigen. Die durch Kohlenoxyd hervorgerufenen Verzögerungen der Wasserstoffabsorption in der Chloratpipette sind aber keineswegs dauernd. Das CO wird darin oxydiert zu CO_2 und die Pipette regeneriert sich nach kurzer Zeit von selbst. Sie hat dann ihre alte Wirksamkeit wieder.

Zur Übung messe man in der Hempelschen Bürette eine bekannte Menge aus reinem Zink dargestellten Wasserstoff — 20 bis 30 ccm — ab, mische mit etwa 40 bis 50 ccm Luft, entferne den Sauerstoff und führe den Wasserstoff und Stickstoff enthaltenden Gasrest in die Chloratpipette hinüber. Nunmehr kann man entweder ruhig

stehen lassen oder durch langsames Umdrehen der in geneigter Lage gehaltenen Pipette die Absorption beschleunigen. Nach 10 Minuten führe man in die Meßbürette zurück und wiederhole die Operation, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird.

η. Die Bestimmung des Methans.

Der Gehalt eines Gasgemisches an Sumpfgas wird immer durch Verbrennung ermittelt, und zwar entweder in der Explosionspipette oder mit Hilfe der Platinkapillare. Nach der Reaktionsgleichung $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ erfordert 1 Vol. Methan 2 Vol. Sauerstoff zur Verbrennung und es entsteht 1 Vol. Kohlendioxyd. Arbeitet man über Quecksilber als Sperrflüssigkeit, so ist nach beendeter Verbrennung $\frac{1}{2}$ der beobachteten Kontraktion für das Methan in Rechnung zu setzen. Dies Resultat kann man durch Überführen des noch vorhandenen Gasrestes in die Kalilaugepipette und Absorption des gebildeten Kohlendioxyds kontrollieren. Das Volumen der Kohlensäure ist gleich dem Volumen des ursprünglich in dem Gasgemisch vorhandenen Methans und gleich $\frac{1}{3}$ der Gesamtkontraktion. Arbeitet man aber bei der Verbrennung in der Explosionspipette oder in der Platinkapillare über Wasser als Sperrflüssigkeit, so kann man nicht nach dem Zurückführen in die Meßbürette das Methan durch Absorption der gebildeten Kohlensäure bestimmen, da das Sperrwasser dann einen Teil des Kohlendioxyds aufnimmt. Man würde in diesem Falle zu niedrige Werte für das Methan erhalten. Man absorbiert vielmehr nach beendeter Verbrennung sofort die Kohlensäure und berechnet das Methan zu $\frac{1}{3}$ der beobachteten Gesamtkontraktion. Bei der Verbrennung in der Explosionspipette ist auch hier wie beim Wasserstoff darauf zu achten, daß kein Stickstoff mitverbrennt. Nach Bunsen sollen 30 bis 40 Teile des Sumpfgas-Sauerstoffgemisches mit 100 Teilen nicht brennbarer Gase gemischt sein.

Zur Übung entnehme man dem Methangasometer etwa 8 cem Sumpfgas, setze mindestens 80 cem Luft hinzu und bestimme in diesem Gasgemisch das Methan einmal durch Explosion und ein zweites Mal durch Verbrennung in der Drehschmidtschen Platinkapillare. Die Arbeitsweise hierbei ergibt sich nach dem Vorhergesagten von selbst.

Sumpfgas tritt bei technisch wichtigen Gasen nur höchst selten allein als brennbarer Bestandteil auf; in den meisten Fällen wird es neben mehr oder weniger großen Mengen von Wasserstoff und Kohlenoxyd zu bestimmen sein. Es ist deswegen eine der am häufigsten vorkommenden Aufgaben der Gasanalyse, Methan von diesen Gasen zu trennen. Aus Gasgemengen, die Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan und eventuell auch noch Stickstoff enthalten, entfernt man das Kohlenoxyd in der früher eingehend besprochenen Weise mittels ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. Den Wasserstoff nimmt man darauf aus dem Gasrest am vorteilhaftesten, so wie es im vorhergehenden Kapitel beschrieben wurde, entweder mit der Palladiumpikratpipette oder mit

der Chloratpipette heraus. In dem nun noch verbleibenden Rest ist nur noch Methan neben Stickstoff zu bestimmen; das geschieht durch Verbrennung.

Es soll jedoch hier noch auf eine Methode der fraktionierten Verbrennung hingewiesen werden, die vor der Auffindung der für Wasserstoff geeigneten Absorptionsmittel von großer Bedeutung war und auch heute noch angewandt wird. Das Verfahren stammt von Cl. Winkler und beruht darauf, daß in Gemengen von Wasserstoff und Methan, die mit Luft gemischt sind, beim Überleiten über fein verteiltes und schwach erhitztes Palladium der Wasserstoff zu Wasser verbrennt, das Methan aber nicht in Reaktion tritt. Das Mischen muß in diesem Falle mit Luft und nicht mit reinem Sauerstoff erfolgen, weil anderenfalls auch das Methan angegriffen wird. Die Verbrennung selbst geschieht in einer gewöhnlichen gläsernen Überführungsbrücke, in deren mittleren Teil sich ein Asbestfaden, welcher mit fein verteiltem Palladium imprägniert ist, locker eingeschoben befindet. Dem Durchgang des Gasstromes darf natürlich keineswegs ein großes Hindernis durch den Asbestfaden bereitet werden. Diese Palladiumasbestkapillare schaltet man in trockenem Zustande zwischen das Meßrohr der Hempelschen Bürette und eine mit Wasser gefüllte Zweikugelpipette (Fig. 3). Man erhitzt sie ganz gelinde mit einem kleinen Gasbrenner oder auch mit einer Spirituslampe, der in einiger Entfernung unter der Überführungsbrücke angebracht ist. Die Kapillare darf durch die kleine Flamme nicht berührt werden, sie soll nicht erweichen noch gar ins Glühen kommen. Die Temperatur muß unter 200° gehalten werden, weil sonst bereits nicht unerhebliche Mengen an Methan mit verbrennen. Nach mehrmaligem Hin- und Herleiten führt man vollständig in die Meßbürette zurück, stellt die Volumenkontraktion fest, überzeugt sich davon, daß bei Wiederholung der Operation keine neue Volumenabnahme des Gasrestes erfolgt und berechnet den Wasserstoff. Im Gasrest bestimmt man dann nach einer der beschriebenen Methoden das Sumpfgas.

Zur Übung nehme man gleiche Volumina H_2 und CH_4 , und zwar etwa je 6 ccm Sumpfgas, und fülle dieses Gasgemisch ungefähr auf 100 ccm in der Hempelschen Bürette mit Luft auf. Hierin bestimme man nach der Winklerschen Methode der fraktionierten Verbrennung den Wasserstoff und danach mittels der Platinkapillare das Methan.

ø. Die Analyse des Leuchtgases.

Als Beispiel für die Analysen von komplizierter zusammengesetzten, technisch wichtigen Gasen, sei hier die Analyse des Leuchtgases besprochen. Das Leuchtgas enthält folgende Bestandteile: Kohlendioxyd, schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, Kohlenmonoxyd, Wasserstoff, Methan und Stickstoff. Die Analyse wird in der Weise begonnen, daß man zunächst in der Hempelschen Bürette über Sperrwasser, das mit Leuchtgas gesättigt ist, eine bestimmte Menge genau abmißt, und

zwar nimmt man am besten 100 ccm, dann gestaltet sich später die Berechnung der Volumprocente am einfachsten. Da die Leuchtgasanalyse längere Zeit in Anspruch nimmt und sich währenddessen der Barometerstand und die Temperatur ändern können, so ist es nötig, bei jeder der folgenden Gasablesungen diese Größen zu notieren. Für die Schlußberechnung der Volumprocente ist die Kenntnis gegebenenfalls eingetretener Schwankungen unbedingt erforderlich. Des weiteren muß berücksichtigt werden, daß sich einige leichter lösliche Bestandteile, die eigentlich erst im weiteren Verlauf der Analyse absorbiert werden sollen, zum Teil schon früher in den Absorptionsflüssigkeiten anderer Pipetten auflösen. Auf diese Fehlerquelle wurde schon im allgemeinen Teil, Abschnitt E, hingewiesen, und dort wurde auch besprochen, wie sich der Fehler ausschalten läßt.

1. Nachdem man das Leuchtgas genau abgemessen hat, führt man es in die Kalilaugepipette herüber und läßt dort das Kohlendioxyd absorbieren. Nach dem Zurückführen in die Meßbürette findet man die Volumprocente an Kohlendioxyd aus der Differenz des ursprünglichen Volumens und des noch vorhandenen Gasrestes, vorausgesetzt, daß man 100 ccm Leuchtgas angewendet hatte.

2. Als zweiten Bestandteil entfernt man die schweren Kohlenwasserstoffe mittels rauchender Schwefelsäure oder Bromwasser. Die rauchende Schwefelsäure wird in eine abgeänderte Zweikugelpipette gefüllt, die schon früher besprochen wurde (vgl. Fig. 7). Beim Überführen des Leuchtgases in die Pipette bleibt beim Zurückweichen der rauchenden Schwefelsäure von dieser so viel an den Glasperlen der oberen Ansatzkugel hängen, daß schon durch ein einmaliges Hin- und Zurückleiten aus dem über die Glasperlen hinstreichenden Gasgemisch die schweren Kohlenwasserstoffe vollständig entfernt werden. Wenn sich das Gas in der Pipette für rauchende Schwefelsäure befindet, ersetzt man die mit Leuchtgas gesättigte Sperrflüssigkeit in der Bürette durch reines Wasser von der Temperatur des Analysenraumes, denn nunmehr sind aus dem Leuchtgase die beiden im Sperrwasser verhältnismäßig leicht löslichen Bestandteile entfernt. Nach dem Zurückführen des Gasrestes aus der Pipette in die Meßbürette liest man nicht sofort die Kontraktion ab, sondern leitet erst zur Entfernung der von der rauchenden Schwefelsäure stammenden Dämpfe das Gas in eine Kalilaugepipette, schüttelt durch und führt zurück. Beim Arbeiten mit der mit rauchender Schwefelsäure gefüllten Pipette muß man darauf achten, daß sowohl kein Wasser aus der Bürette in die rauchende Schwefelsäure gelangt, als auch daß keine rauchende Schwefelsäure mit den kapillaren Verbindungsschläuchen in Berührung kommt. Man überführt deswegen in diesem Falle mit einer trockenen Glasbrücke, die man in den ebenfalls sorgfältig getrockneten Kapillarschlauch der Meßbürette einschiebt. Die Schwefelsäure in der Pipette drückt man vor der beginnenden Überführung in der S-förmigen Kapillare nur so weit hoch, daß der Meniskus gerade

eben noch unter dem kapillaren Verbindungsschlauch sichtbar bleibt. Beim Zurückführen in die Meßbürette bringt man dann die rauchende Schwefelsäure natürlich nur wieder bis an dieselbe Stelle. Der minimale Fehler, der dadurch entsteht, daß zuerst die Glasbrücke mit Luft gefüllt ist, dann aber mit dem Leuchtgasrest, liegt weit unterhalb der Grenze der anderen unvermeidlichen Versuchsfehler.

Außer durch rauchende Schwefelsäure können die schweren Kohlenwasserstoffe auch durch Brom absorbiert werden. Als Brompipette benutzt man eine Hөmpelsche Vierkugelpipette (Fig. 4), deren Absorptionsgefäß man zunächst mit der nötigen Menge Wasser beschickt. Danach saugt man durch die Ansatzkapillare einige Kubikzentimeter Brom in die Absorptionskugel nach und stellt durch Schütteln eine gesättigte Bromwasserlösung her. Die beiden anderen Kugeln, die den hydraulischen Verschuß bilden, werden mit Wasser gefüllt, dem etwas Kalilauge hinzugesetzt ist. Die Absorption mit der Brompipette geht etwas langsamer vor sich, als mittels rauchender Schwefelsäure. Man muß etwa 10 bis 15 Minuten kräftig durchschütteln. Vor dem Feststellen der Kontraktion müssen auch hierbei die Bromdämpfe durch Kalilauge beseitigt werden. Zur Kontrolle, ob auch alle schweren Kohlenwasserstoffe entfernt wurden, wiederholt man die Absorption noch einmal. Trotz der etwas länger dauernden Arbeitsweise hat das Brom aber gegenüber der rauchenden Schwefelsäure den Vorzug, daß dadurch auch die Spuren von schwefel-, arsen- und phosphorhaltigen Gasbestandteilen, die etwa im Leuchtgas vorhanden sind und bei der späteren Absorption des Wasserstoffs durch die Palladiumpikratpipette oder die Hofmannsche Chloratpipette vergiftend wirken können, oxydiert und unschädlich gemacht werden.

3. Nach den schweren Kohlenwasserstoffen wird der Sauerstoff mit der Pyrogallopipette oder mittels Phosphor entfernt.

4. Als vierten Bestandteil bestimmt man das Kohlenmonoxyd, so wie es früher beschrieben wurde. Will man darauf den Wasserstoff mit der Chloratpipette absorbieren, so vergesse man nicht, auch die letzten Anteile des Kohlenoxyds mit einer dritten Kupferchlorürpipette, die ganz frisch bereitete Lösung enthält, herauszunehmen.

5. Als Gasrest hinterbleiben nunmehr ungefähr noch 80 ccm eines Gemisches von Wasserstoff, Methan und Stickstoff. Hieraus entfernt man zunächst entweder mit der Paalschen Palladiumpikratpipette oder mit der Hofmannschen Chloratpipette den Wasserstoff unter genauer Beachtung alles dessen, was über diese Bestimmungsmethode in den früheren Abschnitten gesagt wurde. Von dem aus Methan und Stickstoff bestehenden Gasrest mißt man ungefähr die Hälfte (10 bis 15 ccm) ab, mischt, wenn viel Methan zugegen ist, mit etwas Sauerstoff (etwa 20 ccm) und verdünnt mit Luft auf 100 ccm oder bei einem geringeren Gehalt an Methan nur mit Luft und verbrennt in der Platinkapillare. Methan verbrennt zu CO_2 , das man durch Kalilauge ab-

sorbieren läßt. Nunmehr sind alle Bestandteile des Leuchtgases bestimmt. Der Gehalt an Stickstoff ergibt sich aus der Differenz des ursprünglich verwendeten Leuchtgasvolumens und der Summe aller anderen, direkt bestimmten Bestandteile.

Hier sei noch ein anderes Verfahren zur Analyse des Leuchtgasrestes angegeben, daß früher allgemein üblich war und auch heute noch mitunter angewendet wird. Nach der Absorption von Kohlendioxyd, schweren Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Kohlenmonoxyd bringt man von dem etwa 80 ccm betragenden, aus Wasserstoff, Methan und Stickstoff bestehenden Rest 10 bis 15 ccm in eine Explosionspipette und führt aus einer Hempelschen Bürette genau 100 ccm Luft mit einem Gehalt von 20,9 ccm Sauerstoff nach, mischt die Gase in der Explosionspipette gut durch und läßt den elektrischen Funken durchschlagen. Der Wasserstoff verbrennt zu Wasser, das Methan zu Wasser und Kohlendioxyd. Das nächstliegende wäre nun, danach den noch vorhandenen Gasrest in die Bürette zurückzubringen, die eingetretene Kontraktion abzulesen und das Kohlendioxyd mittels Kalilauge zu absorbieren. Die Menge des CO_2 würde gleich der Menge des vorher vorhandenen Methans sein. Der Gehalt an Wasserstoff ließe sich dann leicht rechnerisch ermitteln. Dieses Verfahren gilt jedoch als nicht genau und zuverlässig, weil das Sperrwasser der Bürette nach dem Zurückführen und während der Wartezeit vor dem Ablesen nicht unerhebliche Mengen von Kohlendioxyd absorbiert¹⁾. Die Werte für Methan würden also zu niedrig, die für Wasserstoff aber zu hoch ausfallen. Man arbeitet deswegen lieber²⁾ mit einer indirekten Bestimmungsmethode für Wasserstoff und Methan, indem man nach der Explosion den verbleibenden Gasrest sofort ohne vorher die Kontraktion abzulesen, in eine Kalilaugepipette überführt, dort das gebildete CO_2 wegnimmt und dann erst die Gesamtkontraktion ermittelt. Sie sei V_k genannt. Nunmehr stellt man die Menge des bei der Explosion nicht verbrannten Sauerstoffs fest und berechnet aus ihr und der Menge des ursprünglich hinzugesetzten Sauerstoffs das verbrauchte Quantum. Diese Differenz möge mit V_0 bezeichnet werden. Nennt man nun das Volumen des Wasserstoffs = x und das des Methans y , so folgt aus den Reaktionsgleichungen, daß

$$V_k = \frac{3}{2}x + 3y \quad \text{und} \quad V_0 = \frac{1}{2}x + 2y \text{ ist.}$$

Hieraus berechnet man x und y .

Diese Methode der Bestimmung des Wasserstoffs und Methans im Leuchtgasrest ist, wie fast alle indirekten Analysen, mit relativ sehr großen Fehlern behaftet. Die etwa gemachten Fehler vermehren sich

¹⁾ Dieser Fehler läßt sich jedoch beseitigen, wenn man als Sperrflüssigkeit Quecksilber verwendet.

²⁾ Vgl. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 6. Aufl., Bd. 2, S. 677.

aber noch um das Fünf- bis Achtfache, da man ja von dem Gesamtrest des Leuchtgases nur den fünften bis achten Teil genommen hat. Den durch Umrechnung auf den gesamten Gasrest sich entsprechend vergrößernden Fehler etwa dadurch umgehen zu wollen, daß man eine größere Menge, vielleicht die Hälfte des Restes, an Stelle von Luft mit reinem Sauerstoff mischt und zur Explosion bringt, ist nicht angängig. Worauf schon früher hingewiesen wurde, ist dann einmal die Gefahr zu heftiger Verbrennung zu groß und ferner verbrennen nicht unbeträchtliche Mengen von Stickstoff, der ja im Leuchtgasrest enthalten ist, zu Stickstoffdioxyd.

Die früher behandelte Methode der fraktionierten Verbrennung kann natürlich auch angewendet werden, besser aber ist es wegen der bei weiten geringeren Fehlermöglichkeiten keiner der Explosions- oder Verbrennungsmethoden sich zur Bestimmung des Wasserstoffs und Methans im Leuchtgasrest zu bedienen, sondern den Wasserstoff absorptiometrisch zu bestimmen.

b) Die Winklersche Gasbürette.

Die von Hempel abgeänderte Winklersche Gasbürette ermöglicht das Arbeiten mit gewöhnlichem Wasser als Sperrflüssigkeit, auch wenn in dem zu untersuchenden Gasgemisch Bestandteile enthalten sind, die in Wasser löslich sind. Sie ähnelt durchaus der Hempelschen Bürette und besteht (vgl. Fig. 11) aus einem Niveauröhr *a* und einem mit zwei Schlichfhähnen (*c* und *d*) versehenen Meßrohr *b*. Oberhalb des Glashahnes *d* setzt sich das Meßrohr fort in ein $1\frac{1}{2}$ bis 2 cm langes, starkwandiges Kapillarrohr, das etwa $\frac{1}{2}$ mm lichte Weite hat. Der untere Hahn *c*, ein Dreiweghahn, ist so eingerichtet, daß entweder der obere oder der untere Teil der Meßröhre nach außen hin Verbindung hat oder auch die beiden Teile der Meßröhre untereinander. Der Raum zwischen den beiden Glashähnen faßt annähernd 100 ccm. und ist in 100 untereinander genau gleiche Teile, und diese wiederum in Fünftel geteilt.

Die Arbeitsweise mit dieser Bürette ist nun folgende: Man säubert die Bürette sorgfältig, zuletzt mit destilliertem Wasser und achtet besonders darauf, daß beim Ablaufen des Wassers an den Wandungen der Bürette keine Tropfen haften bleiben. Dann saugt man die Bürette absolut trocken, indem man den Dreiweghahn *c* mit dem Innern kommunizieren läßt und das Schwanzstück bei *c* mit einer Wasserstrahlpumpe verbindet. Bei *e* läßt man während des Saugens Luft eintreten. Wenn die Bürette völlig trocken ist, verbindet man *e* oder *c*¹⁾ mit der Gasquelle und leitet nunmehr längere Zeit das zu untersuchende Gas.

1) Bei spezifisch schwereren Gasen verbindet man vorteilhafterweise *c* mit der Gasquelle.

gemisch hindurch. Dann schließt man die Hähne. Sollte das zu untersuchende Gas unter Überdruck gestanden haben, also auch in *b* sich

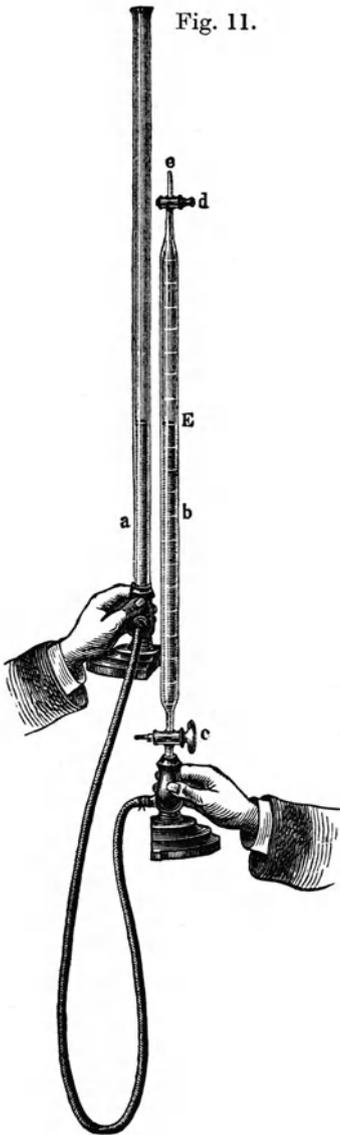


Fig. 11.

unter Überdruck befinden, so gleicht man ihn, nach dem die Verbindung mit der Gasquelle unterbrochen wurde, durch kurzes Öffnen und gleich darauf erfolgendes Schließen des Glashahnes *d* aus. Das Gas in der Bürette befindet sich unter Atmosphärendruck. Jetzt stellt man den Dreiweghahn so, daß das Niveauröhr mit der äußeren Luft kommuniziert und füllt mit Sperrwasser, desgleichen den Gummischlauch. Man achte darauf, daß in dem langen Verbindungsschlauch keine Luftblasen eingeschlossen bleiben. Läßt man nunmehr Meßrohr mit Niveauröhr kommunizieren und drückt man durch Heben von *a* Sperrwasser in die Bürette, so werden die in Wasser leicht löslichen Bestandteile absorbiert. Die Absorption wird beschleunigt, indem man das Meßrohr neigt und schüttelt. Nach vollendeter Absorption stellt man unter Gleichhaltung der Niveaus im Druck- und Meßrohr die Kontraktion fest und hat dann sofort die Volumprocente des leicht löslichen Bestandteils im Gasmisch.

Auf diese Weise lassen sich eine Reihe technisch wichtiger Gase untersuchen: Ammoniak, Salzsäure, Schwefeldioxyd, Kohlensäure usw. Die Kohlensäure wird entweder in der Bürette selbst mit verdünnter Kalilauge absorbiert, oder besser in eine Kalipipette hinübergeleitet und dort absorbiert. Durch Zurückführen des Gasrestes in die Winklersche Bürette ermittelt man die Volumprocente. Sollte das zu untersuchende Gas nebeneinander zwei

sehr stark in Wasser lösliche Bestandteile enthalten, so ermittelt man die Summe dieser beiden Gase durch Absorption und stellt die Menge

eines der beiden durch Titration oder auf einem anderen Wege fest (SO_2 neben HCl).

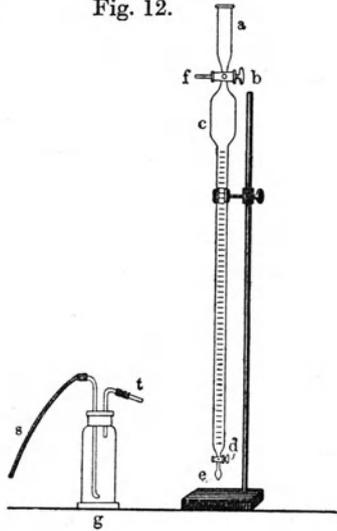
Zur Übung im Gebrauch der Winklerschen Bürette fülle man diese mit CO_2 aus dem Kippschen Apparat und absorbiere mit verdünnter Kalilauge.

c) Die Bürette von Bunte.

Die Arbeitsweise mit der soeben besprochenen Winklerschen Bürette unterscheidet sich von der, welche bei den Hempelschen Methoden üblich ist, dadurch, daß bei diesen das Abmessen des Gasgemisches und die Absorption seiner Bestandteile getrennt vorgenommen wird: in dem Meßrohr und den Pipetten, bei jener aber in ein und demselben Apparat geschehen kann. Das gleiche Prinzip liegt der Buntischen Bürette zugrunde, welche zu den einfachsten gasanalytischen Apparaten gehört, trotzdem aber mancherlei Verwendungsmöglichkeiten hat. Man kann in ihr Gasgemische analysieren, welche Kohlendioxyd, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff enthalten, also z. B. die atmosphärische Luft, Kalkofen-, Generator- und Hochöfengase. Das Umgehen mit der Buntischen Bürette erfordert allerdings einige Übung und Sicherheit.

Wie die nebenstehende Fig. 12 erkennen läßt, besteht die Buntische Bürette aus einem Meßrohr, das oben zu einem zylinderförmigen Gefäß *c* erweitert ist. Unten läuft sie in eine Kapillare *e* aus, die durch einen Schliffhahn *d* verschlossen werden kann. Der obere Teil der zylindrischen Erweiterung *c* geht gleichfalls in ein Kapillarrohr über, das einen Trichteraufsatz *a* trägt. In der Mitte der Kapillare befindet sich ein Dreiweghahn *b*, dessen Bohrungen so eingerichtet sind, daß entweder der Trichteraufsatz *a* oder das Innere der Bürette durch das Ansatzstück *f* des Schliffhahns mit der äußeren Atmosphäre kommunizieren kann, oder auch daß das Innere der Bürette mit dem Trichteraufsatz *a* in Verbindung steht. Bei geeigneter Stellung können auch alle Verbindungen verschlossen sein. Unmittelbar unter dem Dreiweghahn *b* beginnt bzw. endet die Teilung der Bürette mit der Marke 100. Die zylinderförmige Erweiterung ist bei den meisten Büretten des Handels nicht eingeteilt; die Graduierung setzt vielmehr erst dort ein, wo das engere Stück der

Fig. 12.



Meßröhre in die Erweiterung übergeht Hier liegt die Marke 50. Der Nullstrich befindet sich etwa 10 bis 15 cm oberhalb des Schliffhahns *d*. Die Teilung jedoch endet nicht bei dieser Nullmarke, sondern ist noch über sie hinaus nach *d* zu um etwa 10 ccm fortgesetzt. Auch der zylindrische Trichteraufsatz *a* trägt eine Markierung etwa 5 cm oberhalb des Dreiweghahns. Die ganze Bürette kann mittels einer geeigneten Klammer an einem hohen Stativ befestigt werden. Zu dieser Bürette gehören ferner eine Niveauflasche — eine mit einem Tubus versehene Glasflasche von etwa einem Viertel Liter Inhalt —, die durch einen ungefähr 1 m langen Kühlerschlauch mit dem unteren kapillaren Ende *e* der Bürette verbunden werden kann, und eine Waschflasche *g*, welche als Druck- und Saugvorrichtung dient, und über deren beide Glasröhren kürzere Enden Kühlerschlauch — *s* und *t* — geschoben sind.

Die Art und Weise, in der mit dieser Bürette gearbeitet wird, sei an Hand eines praktischen Beispiels erläutert, an der Analyse der atmosphärischen Luft. Die Bürette wird zunächst durch Überschieben des Kühlerschlauches über *e* mit der mit Wasser gefüllten Niveauflasche verbunden. Indem der Dreiweghahn *b* so gestellt wird, daß das Innere der Bürette durch *f* mit der äußeren Luft kommuniziert, drückt man durch Heben der Niveauflasche so lange Wasser — das Wasser muß natürlich die Temperatur des Analysenraumes haben — in die Bürette, bis diese ganz angefüllt ist und bei *f* Wassertropfen austreten. Nunmehr schließt man *d* und löst die Verbindung mit dem Niveaufaß. Hierauf verbindet man *f* mit der Gasquelle, im vorliegenden Falle also einfach mit der atmosphärischen Luft, und läßt durch Öffnen des Schliffhahns *d* das Sperrwasser der Bürette in ein darunter gestelltes Becherglas fließen. Dabei tritt durch *f* Gas in die Bürette ein. Man saugt etwas mehr als 100 ccm, etwa 104 bis 105 ccm ein, also bis zur Marke 4 oder 5 unter dem Nullstrich, schließt darauf den Hahn *d* und gibt dem Dreiweghahn *b* eine solche Stellung, daß alle Verbindungen oben geschlossen sind. Der Trichteraufsatz *a* wird schließlich bis zur Marke mit temperiertem Wasser gefüllt. Jetzt handelt es sich darum, das eingeschlossene Gas auf genau 100 ccm einzustellen, und dazu verbindet man *e* mit dem Schlauchstück *s* der Waschflasche *g*, die zuvor mit Wasser beschickt ist. Bevor man jedoch die Verbindung von *s* und *e* herstellt, drückt man durch Einblasen in *t* das Wasser der Waschflasche bis nach *s* hinauf. Die Kapillare *e* muß mit *s* so verbunden sein, daß nicht die kleinste Luftblase eingeschlossen ist. Ist nun *s* gut über *e* geschoben, so öffnet man den Hahn *d* und drückt gleichzeitig durch Einblasen in das Schlauchstück *t* Wasser aus der Waschflasche in die Bürette, bis das Gas auf etwa 97 oder 96 ccm komprimiert ist; dann schließt man den Hahn *d*. Jetzt wird die Waschflasche *g* entfernt, und durch Öffnen des Schliffhahns *d* läßt man so viel Wasser vorsichtig und langsam austropfen, bis der Meniskus 100 ccm anzeigt. Man stellt jedoch nicht genau auf den Nullstrich ein, sondern 0,2 ccm darunter.

Der Grund hierfür geht aus dem folgenden sofort hervor. In der Bürette sind nun 100,2 ccm Luft eingeschlossen, jedoch stehen sie unter einem höheren Druck als die äußere Atmosphäre. Um den Ausgleich herzustellen, läßt man kurze Zeit durch passende Stellung des Dreiweghahns *b* das Innere der Bürette *c* mit dem Trichteraufsatz kommunizieren. Dabei perlt Luft aus *c* durch *a* hinaus, gleichzeitig kann man bemerken, daß eine geringe Menge Wasser aus dem Trichteraufsatz an den Wänden der Kapillare entlang in das Innere der Bürette gelangt. Nach wenigen Augenblicken schließt man *b* wieder, so daß nach keiner Richtung hin Kommunikation besteht. Wenn sich die geringe, in die Bürette gelangte Wassermenge unten gesammelt hat, fällt der Meniskus meistens mit der Nullmarke zusammen. Nunmehr befinden sich in der Bürette 100 ccm Gas bzw. Luft unter dem Druck der Atmosphäre, vermehrt um den Druck der Wassersäule in *a*. Unter denselben Bedingungen, unter denen jetzt das Gas abgemessen wurde, mißt man auch später wieder nach vollzogener Absorption eines Bestandteils den verbleibenden Gasrest.

Nunmehr handelt es sich darum, das Absorptionsmittel — für Sauerstoff also pyrogallussaures Kali — in die Bürette hineinzubringen. Zu diesem Zwecke muß man zunächst das Wasser aus der Bürette entfernen, und das geschieht dadurch, daß man die Waschflasche wiederum in der vorher beschriebenen Weise mit *e* verbindet, diesmal aber durch Saugen an *t* in *g* einen Unterdruck erzeugt und dann durch Öffnen von *d* vorsichtig das Wasser aus der Bürette in die Waschflasche gelangen läßt. Man saugt ab, bis der Meniskus kurz oberhalb von *d* steht. Keineswegs aber darf Gas aus der Bürette in die Waschflasche gelangen. Jetzt schließt man *d*, löst die Verbindung mit der Waschflasche und taucht *e* in ein Porzellanschälchen, das frisch bereitete Pyrogalllösung (vgl. S. 27) enthält. Durch Öffnen des Schlifffahns *d* läßt man so viel davon in die Bürette steigen, als aufgesaugt wird, dann schließt man *d* wieder. Nun öffnet man die Klammer, nimmt die Bürette am Trichteraufsatz fassend heraus und schüttelt einige Minuten gut durch. Bei dieser Manipulation hüte man sich aber, die Bürette selbst zur Vermeidung von Erwärmungen mit der Hand zu berühren. Man fasse vielmehr mit der einen Hand an der unteren Kapillare *e* an, indem man gleichzeitig den Hahn *d* durch Auflegen des Daumens an dem Herauspringen hindert, mit der anderen Hand am oberen Trichteraufsatz. Auch hier achte man darauf, daß der Dreiweghahn nicht herausfällt oder sich verschiebt. Hat man 2 bis 3 Minuten auf diese Weise durchgeschüttelt, so klemmt man die Bürette wieder fest und läßt von neuem Pyrogalllösung aufsaugen, was in reichlichem Maße geschieht, da durch die bereits zum größten Teil schon erfolgte Absorption des Sauerstoffs in der Bürette ein erheblicher Unterdruck herrscht. Man wiederholt das Schütteln und prüft nach einiger Zeit, ob noch etwas Pyrogalllösung aufgesaugt wird. Ist die Absorption des Sauerstoffs beendet, so muß man das Absorptionsmittel entfernen und die Anfangs-

bedingungen wieder herstellen. Man saugt das Absorptionsmittel, so wie es vorhin beschrieben wurde, mit Hilfe der Waschflasche *g* bis auf einen kleinen Rest ab, dreht den Dreiweghahn so, daß *a* mit *c* kommuniziert und läßt vorsichtig Wasser in die Bürette gelangen. Dieses spült die Wandungen beim Herunterlaufen von selbst ab. Man verwendet natürlich auch hier nur Wasser, das Zimmertemperatur angenommen hat, und achte darauf, daß *a* gut mit Wasser gefüllt ist, anderenfalls könnte es vorkommen, daß Luft in die Bürette gelangt. Zum Ausspülen der Bürette genügen übrigens wenige Kubikzentimeter Wasser, sind diese eingelaufen, so schließt man den Dreiweghahn und saugt das Spülwasser wiederum ab. Diese Operation wiederholt man noch ein- bis zweimal, bis die braune Pyrogalllösung gut entfernt ist. Darauf läßt man Wasser von unten eintreten und stellt den äußeren Atmosphärendruck, vermehrt um den Druck der Wassersäule in *a*, in der vorher beschriebenen Weise wieder her. Nachdem man hat abrinnen lassen und gegebenenfalls das Wasser, welches in der Kapillare unterhalb des Dreiweghahns hängen geblieben ist, durch leichtes Klopfen oder Stoßen ebenfalls nach unten gebracht hat, liest man die Volumprocente des absorbierten Bestandteils direkt ab.

Auch zusammengesetzte Analysen lassen sich recht gut mit der Buntaschen Bürette durchführen, so z. B. die Bestimmung von Kohlendioxyd und Sauerstoff im Atemgas. Hierbei würde zuerst CO_2 mit Kalilauge und danach Sauerstoff mit Pyrogalllösung entfernt werden. Liegen Gasgemische vor, welche in Wasser lösliche Bestandteile enthalten und sind diese in größeren Mengen vorhanden (z. B. CO_2), so muß man natürlich als Sperrflüssigkeit Wasser verwenden, das mit dem Gasgemisch bis zur Sättigung geschüttelt ist.

2. Titrimetrische Methoden der Gasanalyse.

Titrimationsverfahren werden hauptsächlich dann bei gasanalytischen Untersuchungen verwendet, wenn es sich darum handelt, entweder Bestandteile eines Gasgemisches zu bestimmen, die in sehr kleinen Mengen vorhanden sind, oder den Prozentgehalt sehr leicht absorbierbarer Gase zu ermitteln. Ein Beispiel für den ersten Fall ist die Bestimmung des Kohlendioxyds in der atmosphärischen Luft, ein Beispiel für die zuletzt genannte Art die von Schwefeldioxyd in Röstgasen.

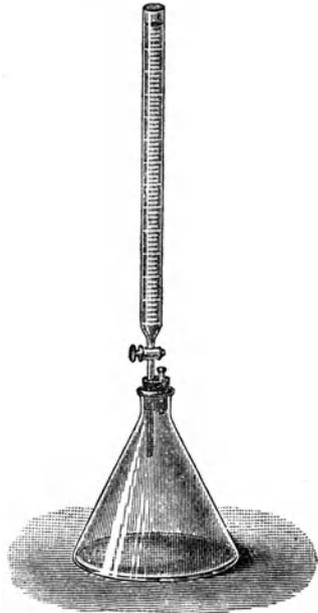
a) Der Apparat von Pettenkofer-Hesse.

Der Apparat von Pettenkofer-Hesse dient zur Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes der Luft, in Atemgasen usw. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß in einem verschlossenen Erlenneyersehen Kolben von bekanntem Inhalt die zu untersuchende Luft mit einer bekannten Menge titrierter Barytlauge so lange geschüttelt wird, bis die

gesamte Kohlensäure absorbiert ist, und daß dann der Überschuß an Barytlaug mit Oxalsäure zurücktitriert wird. Aus der verbrauchten Menge Barytlaug kann man dann rechnerisch die Volumprocente an Kohlendioxyd in dem eingeschlossenen Gase ermitteln.

Die praktische Ausführung gestaltet sich folgendermaßen: Zunächst bestimmt man den Inhalt des zu verwendenden Erlenmeyerkolbens¹⁾, indem man in den Hals einen doppelt durchbohrten, gut schließenden Gummistopfen einschiebt, die unterste Stelle, bis zu welcher er in dem Kolbenhals herunterreicht, durch Anritzen oder durch Aufkleben eines schmalen Papierstreifens markiert, den Gummistopfen wieder herausnimmt und jetzt den Inhalt des Kolbens bis zur Marke entweder durch Austarieren mit Wasser auf einer Tafelwage oder mit Hilfe eines Meßzylinders bestimmt. Nunmehr füllt man den Kolben mit destilliertem Wasser, das längere Zeit im Untersuchungszimmer gestanden hat, und gießt das Wasser in demjenigen Raum, dessen Kohlendioxydgehalt ermittelt werden soll, in einen anderen Behälter aus, wobei sich der Kolben mit Luft füllt²⁾. Darauf setzt man den Gummistopfen auf und schiebt ihn bis zur Marke hinein. Die beiden Bohrungen sind mit kurzen passenden Glasstäben verschlossen, die oben, um ein bequemes Einführen und Herausnehmen zu ermöglichen, zu Knöpfen plattgedrückt sind. Zur Einführung der Barytlaug nimmt man eines der Glasstäbchen heraus, tropft zunächst durch die Bohrung einige Tropfen Phenolphthalein in den Kolben und bringt das untere, gerade und lang ausgezogene Ende der mit Barytlaug gefüllten Bürette, wie die Fig. 13 erkennen läßt, durch den Stopfen in den

Fig. 13.



¹⁾ Will man, woran bei dieser Besprechung hauptsächlich gedacht wurde, den Kohlensäuregehalt in der atmosphärischen Luft bestimmen, und arbeitet man mit $\frac{1}{1}$ gasnormalen Lösungen, so verwendet man am besten einen etwa 3 Liter fassenden Erlenmeyerkolben. Bei Benutzung von $\frac{1}{10}$ gasnormalen Lösungen empfiehlt es sich, entsprechend kleinere Kolben zu gebrauchen.

²⁾ Man kann die Apparatur auch mit Hilfe einer Saug- und Druckpumpe füllen, ein Verfahren, das bei der Untersuchung von Mauer-, Grund- und Gräberluft angewendet wird (vgl. Cl. Winkler, Lehrbuch der technischen Gasanalyse, 2. Aufl., S. 108).

Kolben. Nunmehr läßt man 8 bis 20 ccm (je nach dem zu erwartenden Gehalt des Gases an CO_2) Barytlauge in den Kolben fließen und lüftet danach kurze Zeit das zweite Glasstäbchen, damit sich der durch das Hineinbringen der Lauge im Kolben entstandene Überdruck ausgleichen kann. Jetzt entfernt man die Bürette und verschließt mit dem Glasstopfen. Durch 20 bis 25 Minuten langes Schütteln bewirkt man die Absorption des Kohlendioxyds. Hierbei vermeide man unnötiges Erwärmen durch Berühren des Kolbens mit den Händen. Das Phenolphthalein darf sich bis zur beendeten Absorption nicht etwa entfärben, sondern muß rot bleiben, anderenfalls wurde zu wenig Barytlauge in den Kolben hineingebracht. Ist die Absorption beendet, dann nimmt man wieder den einen der beiden Glasverschlüsse aus dem Gummistopfen heraus, führt an seiner Stelle eine mit Oxalsäure gefüllte Bürette ein und titriert nun den Überschuß der Barytlauge durch tropfenweise erfolgreiches Hinzugeben der Oxalsäure und unter Umschwenken zurück. Den Endpunkt der Titration erkennt man an der völligen Entfärbung des Phenolphthaleins.

Bei der Bestimmung von Gasbestandteilen auf titrimetrischem Wege verwendet man, wodurch die spätere Berechnung bedeutend vereinfacht wird, vorteilhafterweise nicht die sonst üblichen einfach- oder zehntelnormalen, sondern sogenannte gasnormale Lösungen (s. Abschnitt F). Darunter versteht man eine Lösung, welche so bereitet wurde, daß 1 ccm von ihr gerade 1 ccm des absorbierbaren Gases unter Normalbedingungen — 760 mm Quecksilberdruck und 0°C — aufzunehmen vermag. Da nun das Grammolekül eines jeden Gases unter 760 mm Druck und bei 0°C einen Raum von 22,4 Liter einnimmt, so sind auch bei einer gasnormalen Lösung in 22,4 Litern $\frac{1}{2}$, 1 oder 2 usw. Moleküle — je nach der zugrundeliegenden Reaktionsgleichung — des Absorptionsmittels aufzulösen. Nach der Reaktionsgleichung $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ entspricht nun ein Molekül Kohlendioxyd einem Molekül Bariumhydroxyd, eine gasnormale Barytlauge enthält demnach das Grammolekül von Bariumhydroxyd = 171,4 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bzw. 315,5 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ zu 22,4 Liter aufgelöst oder im Liter 7,652 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bzw. 14,09 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Da sich nun Barytlaugen von bestimmtem Titer nur schwer herstellen lassen, so bereitet man eine ungefähr gasnormale Bariumhydroxydlösung, macht dafür aber die zur Gegentitration verwendete Oxalsäure genau gasnormal. Nach der Gleichung $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{Ba}(\text{OOC})_2 + \text{H}_2\text{O}$ entspricht einem Molekül Bariumhydroxyd ein Molekül Oxalsäure; eine gasnormale Oxalsäure enthält demnach das Grammolekül $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 126,06\text{ g}$ in 22,4 Liter oder 5,628 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Liter. Von dieser Oxalsäure ist demnach 1 ccm einem Kubikzentimeter Kohlendioxyd unter Normalbedingungen äquivalent.

Für die Berechnung des Kohlendioxydgehalts in der untersuchten Luftprobe müssen nun folgende Größen bekannt sein.

1. Der Umrechnungsfaktor f der ungefähr gasnormalen Barytlauge nach der Oxalsäure (die Gasnormalität der Barytlauge).
2. Die Anzahl Kubikzentimeter der hinzugesetzten Barytlauge a .
3. Die Anzahl Kubikzentimeter der zum Zurücktitrieren verbrauchten Oxalsäure b .
4. Der Barometerstand B und die Temperatur t des Untersuchungsraumes.
5. Der Inhalt (V) des Kolbens bis zur Marke.

Dann ergibt sich der Prozentgehalt an Kohlendioxyd x nach folgender Formel

$$\frac{a \cdot f - b}{(V - a)_{\text{red.}}} = \frac{x}{100} \quad \text{oder} \quad x = \frac{100 \cdot (a \cdot f - b)}{(V - a)_{\text{red.}}} \text{ Proz.}$$

Man muß natürlich von dem Kolbeninhalt V so viel Kubikzentimeter in Abzug bringen, als man Barytlauge hinzugesetzt hat, denn diese Luftmenge (a) ist beim kurzen Öffnen des zweiten Glasverschlusses entwichen. Und ferner ist es notwendig, das Volumen ($V - a$) auf Normalbedingungen zu reduzieren und erst das reduzierte Volumen zu den ermittelten Kubikzentimetern an Kohlendioxyd ($a \cdot f - b$) in Beziehung treten zu lassen, da auch das Kohlendioxyd infolge der Absorption durch eine gasnormale Lösung automatisch auf Normalbedingungen reduziert wurde.

Nach derselben Methode läßt sich auch der Kohlendioxydgehalt in Atemgasen feststellen. Nur verwendet man hierbei entsprechend der bedeutend größeren Kohlensäuremenge kleinere Erlenmeyerkolben, z. B. solche von etwa 200 ccm Inhalt.

b) Schwefeldioxydbestimmung nach Reich.

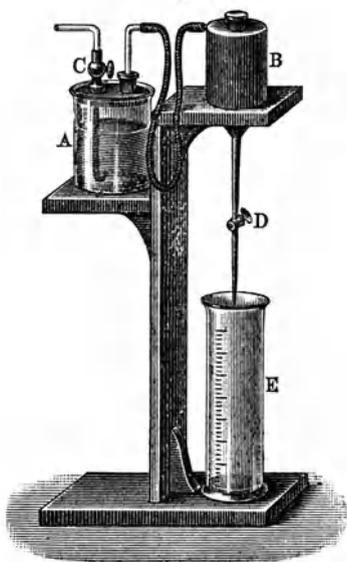
Eine häufig gebrauchte Bestimmung bei der Schwefelsäurefabrikation ist die Prüfung der aus den Röstöfen abziehenden Gase auf ihren Gehalt an Schwefeldioxyd. Für diesen Zweck hat Reich einen einfachen Apparat konstruiert, der in Fig. 14 abgebildet ist. Das Prinzip der Einrichtung ist folgendes: Mit Hilfe eines Aspirators B läßt man durch eine Wulffsche Flasche A , die eine bekannte Menge titrierter und mit Stärkelösung versetzter Jodlösung enthält, so lange das zu untersuchende Röstgas hindurchsaugen, bis die Stärkelösung gerade von Blau nach Farblos umschlägt. Die während des Hindurchsaugens ausfließende Menge Wasser mißt man in einem Meßzylinder. Sie entspricht der durch die Wulffsche Flasche A hindurchgestrichenen Röstgasmenge, vermindert um das von der Jodlösung absorbierte Quantum an Schwefeldioxyd.

Die Wulffsche Flasche, die man für die Schwefeldioxydbestimmung verwendet, ist mit zwei Hälsen ausgestattet. Durch die eine Öffnung führt mittels eines Gummistopfens luftdicht in den Hals einsetzbar ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr bis beinahe auf den Boden der

Flasche, das unten zu einer feinen, ein wenig umgebogenen Spitze ausgezogen ist. Das Glasrohr hat entweder in der Mitte einen Hahnverschluß *C* oder aber auch am freien Ende einen durch einen Quetschhahn verschließbaren Gummischlauch. In die zweite Öffnung der Wulffschen Flasche wird gleichfalls ein Kautschukstopfen eingesetzt, durch dessen Bohrung ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr nur bis in den obersten Teil der Flasche hineinragt. Das zweite Ende dieser Glasröhre ist durch ein gutes Schlauchstück mit der Saugöffnung des Aspirators verbunden.

Als Aspirator wird ein Gefäß benutzt, dessen Einrichtung aus Fig. 14 ersichtlich ist. Mit Vorteil setzt man in die oberste, in der Figur

Fig. 14.



verschlossen gezeichnete Öffnung des Aspirators einen gummi durchbohrten, gut schließenden Gummistopfen ein, durch dessen Bohrung ein doppelt U-förmig gebogenes, beiderseits offenes, nicht zu enges Glasrohr führt, das unmittelbar unterhalb des Gummistopfens endet. Dieses Glasrohr dient zur Feststellung des Unterdruckes in der Apparatur während des Versuches und wird zum Teil mit Quecksilber gefüllt. Durch entsprechendes Befestigen eines Streifens von Millimeterpapier kann man bequem die Kuppendifferenz in diesem einfachen Manometer ermitteln.

Als Sammelgefäß für das ausfließende Wasser benutzt man einen Meßzylinder *E* geeigneter Größe.

Zur praktischen Durchführung des Versuches füllt man zunächst in die Wulffsche Flasche eine ab-

gemessene Menge einer Jodlösung bekannten Gehaltes, verdünnt mit Wasser so weit, daß die Flasche etwa halb voll Flüssigkeit ist und setzt etwas Stärkelösung hinzu. Man verwendet auch hier am besten eine gasnormale Jodlösung (vgl. Abschnitt F). Hat man die Jodlösung in die Wulffsche Flasche gebracht, so setzt man die Apparatur in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise zusammen und prüft sie zunächst auf Gasdichtigkeit. Bei geschlossenem Hahn *C* läßt man durch Öffnen von *D* Wasser aus dem Aspirator fließen. Ist alles gasdicht, so wird bei einem bestimmten Unterdruck in der Apparatur das Wasser auszufließen aufhören, anderenfalls müssen alle Verschlüsse und Verbindungen genauestens nachgeprüft werden. Nunmehr schließt man *D* und gleicht durch Öffnen von *C* den Unterdruck

zum Teil wieder aus, verbindet mit der Röstgasquelle und läßt durch schwaches Aufdrehen des Hahnes *D* tropfenweise Wasser ausfließen. In dem Augenblick, in welchem aus dem engen Rohre die erste Gasblase in der Wulffschen Flasche hochperlt, setzt man den Meßzylinder *E* unter das Ausflußrohr des Aspirators. Man schwenkt während des Durchstreichens des Röstgases durch die Jodlösung die Wulffsche Flasche gut um, schließt den Hahn *D*, ehe die Jodlösung ganz entfärbt ist¹⁾, und liest am Manometer des Aspirators den Unterdruck ab. Nuncmehr sind alle zur Berechnung der Volumprocente an Schwefeldioxyd in dem untersuchten Röstgas erforderlichen Daten bekannt. Der Procentgehalt *x* ergibt sich aus der Formel

$$\frac{a \cdot f}{(V_r + a \cdot f)} = \frac{x}{100}, \quad x = \frac{100 \cdot a \cdot f}{(V_r + a \cdot f)}$$

Hierin bedeutet:

1. *V_r*, das unter Berücksichtigung der Temperatur des Barometerstandes und des am Manometer abgelesenen Unterdruckes auf 0° und 760 mm Quecksilberdruck reduzierte, aus dem Volumen des ausgeflossenen Wassers berechnete Gasvolumen.

2. *a* die in die Wulffsche Flasche hineingebrachten Kubikzentimeter der Jodlösung.

3. *f* den Umrechnungsfaktor nach der gasnormalen Lösung²⁾.

Die Formel ist im übrigen nach dem, was im vorigen Abschnitt im Anschluß an die Berechnung der Volumprocente an CO₂ auseinandergesetzt wurde, leicht verständlich.

B. Die gasvolumetrischen Methoden.

Das Gemeinsame aller gasvolumetrischen Methoden besteht darin, daß man das bei irgend einer Reaktion entstehende Gas in einer geeigneten Apparatur auffängt, die entwickelte Menge mißt und aus dieser und der zugrunde liegenden Reaktionsgleichung die Menge eines der beteiligten Stoffe bestimmt.

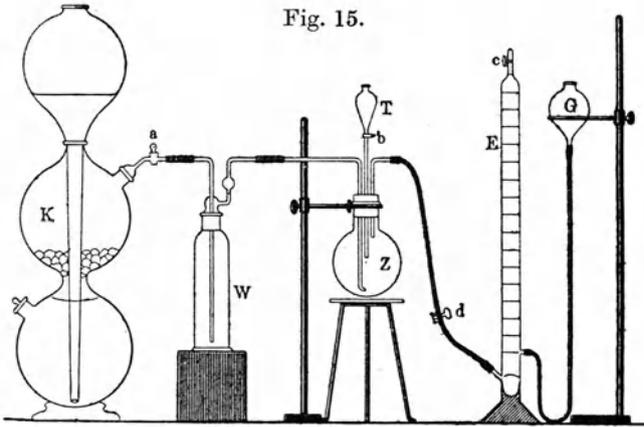
a) Methode der Überführung durch Kohlendioxyd.

Im folgenden soll zunächst eine Apparatur besprochen werden, welche einer von Kubel-Tiemann für die Bestimmung der Salpetersäure angegebenen ähnelt, und die hauptsächlich bei der Analyse von Nitraten Verwendung findet, jedoch auch in vielen anderen Fällen von Nutzen ist, so z. B. bei der für die organische Chemie wichtigen Wertigkeitsbestimmung des Zinkstaubes. In umstehender Fig. 15 ist sie

¹⁾ Die noch nachperlenden Gasblasen bewirken vollständige Entfärbung der Jodlösung.

²⁾ Verwendet man eine gasnormale Lösung, so ist *f* = 1.

abgebildet. Im wesentlichen besteht die Methode darin, daß in einen Zersetzungskolben *Z* die zu untersuchende Substanz hineingebracht, darauf die Apparatur durch Hindurchleiten von Kohlendioxyd völlig luftfrei gemacht und nunmehr aus dem Tropftrichter *T* die Zersetzungsflüssigkeit hinzugelassen wird. Das bei der Reaktion entstehende Gas wird durch die Kohlensäure aus dem Zersetzungskolben in ein mit Kalilauge gefülltes Eudiometer *E* hinübergeführt und in ihm gemessen.



Die Arbeitsweise sei an Hand eines praktischen Beispiels erläutert. Es soll der Stickstoff- bzw. NO_3 -Gehalt in einem Nitrat, z. B. dem Kaliumnitrat, bestimmt werden. Man benutzt hierbei die reduzierende Wirkung einer chlorwasserstoffsauren Lösung von Ferrosalz. Nitrate werden unter Entwicklung von gasförmigem Stickoxyd zersetzt, und zwar verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung:



Zur Ausführung der Bestimmung wägt man von dem Kaliumnitrat eine geeignete, aber nicht zu große Menge (etwa 0,10 bis 0,15 g) in den trockenen, ungefähr 75 bis 100 cem fassenden Zersetzungskolben *Z* hinein, schichtet feinkristallinisches Ferrosulfat, und zwar mindestens das Zehnfache der Gewichtsmenge des angewendeten Nitrats darüber und setzt den gut schließenden Gummistopfen in den Hals des Kölbchens. Der Gummistopfen hat, wie die Fig. 15 erkennen läßt, drei Bohrungen. Durch die eine führt ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr bis beinahe auf den Boden des Zersetzungsgefäßes. Unten ist dieses Zuleitungsrohr zu einer mit nicht zu enger Öffnung versehenen, seitlich abgelenkten Spitze ausgezogen. Durch die zweite Bohrung führt das durch einen Glashahn *b* verschließbare Ansatzrohr des Tropftrichters *T* in das Innere des Kolbens. Durch die dritte Bohrung endlich reicht ein ebenfalls rechtwinkliges Gasableitungsrohr bis unmittelbar unter den

Gummistopfen. Man verbindet jetzt das Zuleitungsrohr mit einem Kohlensäureapparat, schaltet jedoch vorteilhafterweise eine kleine Waschflasche *W* dazwischen. Das Ableitungsrohr wird mit dem unteren, schwach nach oben abgebogenen Ansatzrohr des Eudiometers *E* verbunden. Der Verbindungsschlauch muß durch einen Quetschhahn *d* verschlossen werden können. Das Eudiometer ist mit 30proz. Kalilauge gefüllt. Nunmehr muß die Apparatur luftfrei gemacht werden, und zwar geschieht dies (man vgl. die Fig. 15) dadurch, daß man bei geöffnetem Schliffhahn *c* die Niveaokugel *G* des Eudiometers so tief stellt, daß die Kalilauge im Meßrohr selbst nur bis kurz oberhalb des nach *G* hinführenden Ansatzrohres hinaufreicht. Dann wird durch Öffnen von *d* und schwaches Aufdrehen des Schliffhahns *a* ein langsamer Strom von Kohlendioxyd hindurchgeleitet; *b* ist währenddessen geschlossen zu halten. Hat man etwa 20 Minuten lang Kohlensäure hindurchgeleitet, so prüft man, ob die Apparatur luftfrei ist. Man quetscht mit *d* ab und hebt die Niveaokugel *G*, bis das Meßrohr des Eudiometers ganz mit Kalilauge gefüllt ist. Dann verschließt man bei *c* und stellt die Glasbirne *G* wieder wie zuvor tief. Jetzt öffnet man den Quetschhahn bei *d* völlig und reguliert mittels *a* den Kohlendioxydstrom so, daß in der Sekunde ein bis zwei Gasblasen im Eudiometerrohr aufsteigen. Diese müssen von der Kalilauge vollständig absorbiert werden. Im oberen Teil des Eudiometers darf sich keine meßbare Gasmenge, höchstens ein minimaler Schaumkranz sammeln. War die Apparatur noch nicht luftfrei, so muß bei zuvor wiederum entleertem Meßrohr das Hindurchleiten von Kohlendioxyd noch einige Zeit fortgesetzt werden, bis sie sich als luftfrei erweist. Ist dies der Fall, so kann die Zersetzung des Nitrats vorgenommen werden. Man füllt den Tropftrichter *T* mit 30proz. Salzsäure und entfernt zunächst die im Ansatzrohr des Tropftrichters noch eingeschlossene Luft, indem man mittels *d* abquetscht und *a* ganz öffnet. Dreht man nun *b* vorsichtig auf, so treibt der Überdruck in der Apparatur die Luft in der Ansatzröhre durch die Salzsäure im Tropftrichter hinaus und ersetzt sie durch Kohlendioxyd. Zur Einführung der Säure in den Zersetzungskolben schließt man den Hahn *a* und öffnet *d*, im Meßrohr steigen Kohlensäureblasen auf und gleichzeitig fließt die Säure in das Kölbchen. Dieses wird etwa zu einem Drittel mit Säure angefüllt, dann dreht man *b* ab und läßt durch Regulieren von *a* einen langsamen Kohlensäurestrom fortgesetzt durch die Apparatur streichen. Das Kölbchen *Z* wird auf ein Asbestdrahtnetz gestellt und mit einer kleinen Flamme zunächst gelinde angewärmt. Das Erhitzen steigert man langsam und allmählich bis zum ganz schwachen Sieden. Das Stickoxyd entweicht und wird durch die Kohlensäure ins Eudiometermeßrohr übergetrieben. Die Reaktion ist beendet, wenn im Meßrohr keine wesentliche Vermehrung des Stickoxydvolumens mehr zu beobachten ist, was nach etwa 30 Minuten der Fall sein dürfte. Man quetscht dann mittels *d* ab, entfernt den Brenner und löst die Ver-

bindung zwischen dem Ableitungsrohr des Kölbchens und dem zum Eudiometer führenden Schlauch. Nunmehr läßt man das Stickoxyd im Eudiometer unter Überdruck bei hochgestellter Niveaubirne G — zur vollständigen Absorption der mitgerissenen Kohlensäure — und, um den Temperatúrausgleich herzustellen, etwa zwei Stunden stehen, dann liest man das entwickelte Gasvolumen unter Gleichstellung der Flüssigkeitsoberflächen im Meßrohr und in der Niveaुकugel ab und notiert Druck und Temperatur. Das Gasvolumen muß zur Berechnung des Prozentgehaltes an Stickstoff bzw. an NO_3 im angewandten Nitrat reduziert werden:

$$v_0 = 0,3593 \frac{v \cdot (B - f)}{T}$$

(vgl. Abschnitt F des allgemeinen Teiles). Es entsprechen nun 22412 cem einem Grammoll NO (30,01 g) = einem Grammoll NO_3 (62,01 g), so daß sich z. B. der Prozentgehalt an NO_3 nach folgendem Ansatz berechnet:

$$\frac{62,01 \cdot v_0 \cdot 100}{22412 \cdot S} = x \text{ Proz.},$$

worin S die angewendete Menge Substanz bedeutet (oder man rechnet nach Abschnitt F, S. 10ff.).

Zum fehlerfreien Gelingen der Bestimmung ist es natürlich notwendig, den Kippschen Apparat mit völlig luftfreiem Carbonat zu beschicken. Den gut zerkleinerten Marmor kocht man längere Zeit mit Wasser aus und füllt ihn erst dann ein.

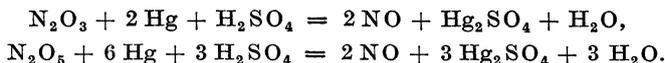
Nach derselben Methode läßt sich auch die schon erwähnte Wertigkeitsbestimmung des Zinkstaubes durchführen. Man wägt in den Kolben die zu untersuchende Probe hinein, zersetzt mit Salzsäure und fängt den entwickelten Wasserstoff im Meßrohr auf. Da nur das metallische Zink mit Säuren Wasserstoff entwickelt, so kann man aus der gebildeten Menge Wasserstoff den Gehalt an Zink in der vorliegenden Probe berechnen.

b) Lunges Nitrometer¹⁾.

Lunges Nitrometer wird hauptsächlich benutzt zur Bestimmung des Gehaltes an gelösten Stickstoffoxyden in der Nitrose, der bei der Schwefelsäureherstellung nach dem Bleikammerverfahren aus dem Gay-Lussac-Turm ausfließenden, Stickstoffoxyde enthaltenden Schwefelsäure. Mit dem Apparat lassen sich aber auch ebensogut leicht lösliche Nitrate und Nitrocellulosen u. a. untersuchen. Die Methode beruht darauf, daß man die höheren Oxyde des Stickstoffs bei Gegenwart von Quecksilber und konzentrierter Schwefelsäure unter Luftabschluß durch längeres Schütteln reduziert und das gebildete Stickstoffoxyd

¹⁾ Vgl. hierzu Lunge und Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. 1, S. 156. Berlin 1910.

im Zersetzungsgefäß selbst mißt. Die Reduktionen verlaufen nach folgenden beiden Gleichungen:



Die Einrichtung der Apparatur ist aus Fig. 16 ersichtlich. Sie besteht aus einem starkwandigen Meß- und Zersetzungsrohr *M* und einem Niveaurohr *N*. Beide sind untereinander durch einen dickwandigen Gummischlauch *S* verbunden, der mit Ligaturen am Meß- und Niveaurohr befestigt ist. Da man als Sperrflüssigkeit Quecksilber verwendet, ist auf eine besonders gute Dichtung der Verbindungsstellen zu achten. Das 50 bzw. 100 ccm fassende Meßrohr ist in $\frac{1}{10}$ oder $\frac{2}{10}$ ccm geteilt.

Die Nullmarke der Teilung liegt unmittelbar unter dem oberen Schliffhahn *H*. Der Schliffhahn *H* trägt eine doppelte, schräg gerichtete Bohrung, welche so eingerichtet ist, daß das Innere des Meßrohrs einerseits mit dem Trichteraufsatz *T*, andererseits durch das halbkreisförmig gebogene Rohr *R* mit der äußeren Umgebung kommunizieren kann, oder daß überhaupt sämtliche Verbindungen unterbrochen sind. Als Schmiermittel für den Schliffhahn dient nicht Fett, sondern konzentrierte Schwefelsäure. Beim Einfüllen des Sperrquecksilbers dürfen an den Wandungen der Meßröhre und in dem Verbindungs-

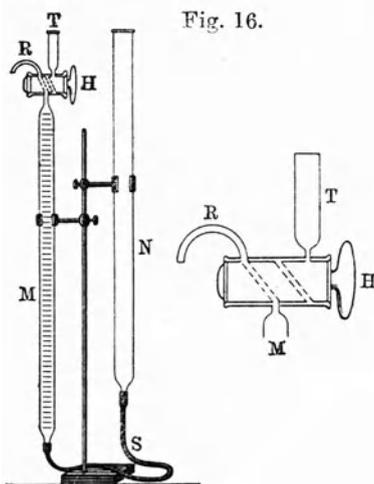


Fig. 16.

schlauch *S* keine Luftblasen haften bleiben, diese sind gegebenenfalls durch Klopfen oder durch Heben und Senken des Quecksilbers zu entfernen. Die praktische Durchführung der Bestimmung gestaltet sich folgendermaßen: Man stellt den Schliffhahn *H* so, daß das Innere des Meßrohrs durch *R* mit der Außenluft kommuniziert und füllt dann durch Heben des Niveaurohrs das Meßrohr vollständig mit Quecksilber an, bis es durch *R* in ein darunter gehaltenes Bechergläschen auszutropfen beginnt. Dann verschließt man den Schliffhahn und spannt in dem Stativ das Niveaurohr so ein, daß die Quecksilberoberfläche in ihm etwa 6 bis 8 cm unterhalb der Höhe des Schliffhahns *H* steht. Nunmehr läßt man, je nach dem Gehalt der zu untersuchenden Nitrose an Stickstoffoxyden, 1 bis 3 ccm aus einer Normalpipette in den Trichteraufsatz *T* fließen. Da die Nitrose eine zähe Flüssigkeit ist, muß man etwas länger als gewöhnlich abtropfen lassen. Dann öffnet man vorsichtig den Schliffhahn, läßt die Säure in das Innere des Meßrohres einfließen, und zwar

bis auf einen ganz kleinen Rest, den man auf dem Boden des Trichteraufsatzes beläßt, und verschließt wieder. Nunmehr spült man die Wandungen des Trichteraufsatzes mit 1 ccm 80proz. Schwefelsäure ab, läßt diese sich gut im unteren Teil des Trichteraufsatzes sammeln und sie danach auch wieder bis auf einen minimalen Rest in das Innere des Meßrohres treten. Das Nachspülen mit je 1 ccm der 80proz. Schwefelsäure wiederholt man noch zweimal, dann befindet sich die Gesamtmenge der zu untersuchenden Nitroseprobe quantitativ im Meßrohr. Man hüte sich besonders davor, während des Hineinbringens der Säure Luft in das Meßrohr mit eintreten zu lassen. Jetzt kann man die Zersetzung der Nitrose vornehmen. Zu diesem Zwecke nimmt man das Meßrohr aus der Stativklammer, indem man es mit der einen Hand am untersten Teil des Trichteraufsatzes anfaßt und gleichzeitig mit dem Daumen auf den Griff des Schließhahnes schwach aufdrückt und mit der anderen Hand in unmittelbarer Nähe des Verbindungsschlauches *S*, und neigt das Rohr in beinahe horizontale Lage. Die konzentrierte Säure darf jedoch keineswegs dabei bis an oder etwa gar in den Schlauch gelangen. Nähert sie sich dem unteren Ende des Meßrohres, dann stellt man es schnell senkrecht. Durch mehrfaches Wiederholen der Operation wird die Nitrose gut mit Quecksilber durchgeschüttelt und reduziert. Wenn keine Vermehrung des NO-Volumens mehr erfolgt — man kontrolliert von Zeit zu Zeit unter Gleichhaltung der Quecksilberoberflächen —, dann ist die Zersetzung beendet. Man spannt nun das Meßrohr wieder in der Stativklammer fest, stellt die Quecksilbermenisken im Meß- und Niveauröhr auf gleiche Höhe und überläßt sowohl zum Temperatenausgleich als auch zum vollständigen Absetzen der Mercurosulphatsuspension die Apparatur etwa 30 Minuten der Ruhe. Danach kann man die Genaueinstellung vornehmen. Bei Gleichstellung der Quecksilberniveaus würde man das entwickelte Stickstoffoxyd im Meßrohr ablesen unter dem Druck der äußeren Atmosphäre, vermindert um den Druck der Schwefelsäuresäule. Dieser muß demnach vor der Ablesung durch eine entsprechende Höherstellung der Quecksilberkuppe im Niveauröhr kompensiert werden. Man zählt deshalb die Anzahl der Teilstriche, welche auf die Schwefelsäuresäule kommen, dividiert die Zahl durch 6,5 und stellt um den Betrag dieses Quotienten die Quecksilberkuppe im Niveauröhr höher als die im Meßrohr. Die Zahl 6,5 ergibt sich aus dem Verhältnis der spezifischen Gewichte des Quecksilbers und der Schwefelsäure. Zur Prüfung, ob sich das eingeschlossene Stickstoffoxyd auch genau unter Atmosphärendruck befindet, dreht man den Schließhahn *H* vorsichtig so, daß Kommunikation des Meßrohres mit dem Trichteraufsatz *T* eben gerade gebildet wird. Ist im Innern des Meßrohres Atmosphärendruck, so darf der von dem letzten Nachspülen her im Trichter noch verbliebene Schwefelsäuretropfen weder eingesaugt noch nach oben gedrückt werden. Anderenfalls muß man durch entsprechende Einstellung des Niveauröhres

den Über- bzw. Unterdruck ausgleichen. Bei der eben genannten Prüfung muß man sehr vorsichtig verfahren, damit nichts von dem eingeschlossenen Gase entweicht. Herrscht auch im Innern Atmosphärendruck, dann liest man das Gasvolumen ab, reduziert auf 0° und 760 mm Druck und berechnet den Grammagehalt an Stickstoffoxyden in 100 ccm der Nitrose oder rechnet nach Abschnitt F, S. 10.

Nach beendetem Versuch schlämmt man das weiße Mercurosulfat in der Säure auf, drückt die Flüssigkeit durch *R* hindurch in ein darunter gehaltenes Bechergläschen und reinigt das Meßrohr durch mehrmaliges Nachspülen mit konzentrierter Schwefelsäure.

Will man mit diesem Apparat Nitate untersuchen, so wägt man aus einem engen Wägeröhrchen eine geeignete Menge (etwa 0,15 bis 0,2 g) der fein pulverisierten Substanz in den Trichteraufsatz hinein, löst bzw. schlämmt in $\frac{1}{2}$ ccm Wasser auf, saugt ein, wie vorher beschrieben wurde, spült noch mit $\frac{1}{2}$ ccm Wasser nach und dann mit 10 bis 12 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Im übrigen verfährt man genau so, wie bereits angegeben wurde.

c) Lungen Gasvolumeter ¹⁾.

Statt ein bei irgendwelchen Versuchsbedingungen entwickeltes und gemessenes Gasvolumen rechnerisch auf Normalbedingungen zu reduzieren, kann man die Reduktion auch mechanisch vornehmen. Man verfährt in diesem Falle häufig so, daß man ein für allemal ein Normalvolumen, d. h. diejenige Menge eines Gases, welche, auf Normalbedingungen bezogen, beispielsweise 100 ccm einnimmt, in ein mit der Apparatur verbundenes zweites Meßrohr, dem Reduktionsrohr, einschließt. Bei jeder Bestimmung braucht man dann nur das abgelesene Gasvolumen in demselben Verhältnis zu verkleinern, wie das Normalvolumen im Reduktionsrohr.

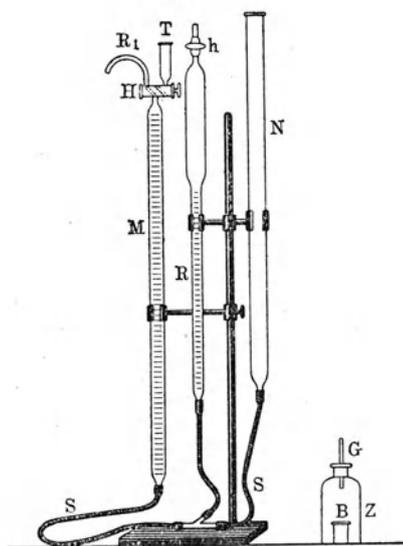
Nach diesem Prinzip ist Lungen Gasvolumeter konstruiert. Hier werden in das mit dem Niveau- und dem Meßrohr in Verbindung stehende Reduktionsrohr 100 ccm Gas von 0° und 760 mm Quecksilberdruck = $\frac{1}{224}$ Mol eingeschlossen. Stellt man nun, nachdem man bei einer gasvolumetrischen Bestimmung das entwickelte Gas unter den gerade herrschenden Bedingungen der äußeren Atmosphäre im Meßrohr aufgefangen und abgesperrt hat, die drei Röhren so zueinander ein, daß die Quecksilberkuppen im Meß- und im Reduktionsrohr gleich hoch stehen, und daß außerdem die Quecksilberkuppe im Reduktionsrohr mit der Marke 100 zusammenfällt, so ist, wie das Gas im Reduktionsrohr, so auch das Analysengas im Meßrohr mechanisch auf 0° und 760 mm Druck reduziert.

Die Einrichtung von Lungen Gasvolumeter ist aus Fig. 17 ersichtlich. Wie auch bei dem vorher behandelten Nitrometer steht ein

¹⁾ Vgl. Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. 1, S. 166. Berlin 1910.

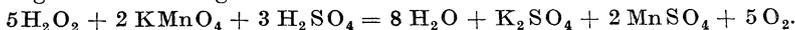
Meßrohr *M* in Verbindung mit einem Niveaurohr *N*; außerdem aber kommuniziert mit diesen beiden Röhren noch das Reduktionsrohr *R* in der Weise, daß der Verbindungsschlauch *S* zwischen *M* und *N* in der Mitte geteilt und an dieser Stelle ein Dreiwegrohr eingeschaltet ist, dessen drittes Ende mit dem unteren Teil des Reduktionsrohres *R* verbunden ist. Dieses ist, wie die Fig. 17 erkennen läßt, ein im oberen Teil zylinderförmig oder bei manchen Apparaten auch kugelförmig erweitertes Meßrohr, welches oben durch einen mit einfacher Bohrung versehenen Schliffhahn *h* verschlossen werden kann. Der zylinderförmige Raum faßt vom Schliffhahn *h* an gemessen bis zum Beginn der Teilung im verengerten unteren Rohr, genau 100 cm. Die Teilung in der engeren Verlängerung ist bis 140 bzw. 150 cm fortgesetzt. Das Meßrohr ist für sich gesondert mit einer kräftigen Stativklammer am Eisenstativ befestigt, Reduktionsrohr und Niveaurohr mit einer gemeinsamen Doppelklammer, so daß sowohl jedes Rohr für sich, als auch Reduktions- und Niveaurohr zusammen verstellt werden können. Das Einfüllen des Sperrquecksilbers erfolgt wie beim Nitrometer. Die Hahnschmierung kann mit gutem Fett vorgenommen werden. Die Entwicklung des Gases bei der zu analysierenden Substanz ge-

Fig. 17.



schieht meist nicht im Meßrohr selbst, sondern in einem besonderen, etwa 100 ccm fassenden Zersetzungsfäßchen *Z*, auf dessen Boden ein kleines Bechergläschen *B* mit ungefähr 20 ccm Inhalt fest angeblasen ist. In den Hals des Zersetzungsfäßchens *Z* paßt ein gut schließender Gummistopfen, durch dessen Bohrung eine kurze Glasröhre *G* hindurchgeht von der Weite des Ansatzrohres *R*₁. *G* kann mit *R*₁ durch einen starkwandigen Gummischlauch verbunden werden.

Die praktische Durchführung einer gasvolumetrischen Bestimmung mit dieser Apparatur sei an Hand eines Beispiels erläutert, und zwar an der Analyse des Wasserstoffsperoxyds. Die Grundlage für die Bestimmung bildet die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch eine mit Schwefelsäure angesäuerte Kaliumpermanganatlösung nach folgender Gleichung:



Jedoch muß vor Beginn der eigentlichen Analyse die Einstellung des Reduktionsrohres erfolgen, die ein für allemal vorgenommen wird, vorausgesetzt, daß man immer mit derselben Art von Gasen, entweder nur feuchten oder nur trockenen, zu arbeiten hat. Da in den nachfolgenden Bestimmungen nur feuchte Gase entwickelt und gemessen werden, so bereitet man das Reduktionsrohr dementsprechend vor. Man bringt in die zuvor sorgfältigst gereinigte, zylinderförmige Erweiterung des Reduktionsrohres *R* einen Tropfen Wasser. Man vermeide, zuviel Wasser einzuführen, das sich dann auf der Quecksilberkuppe ansammeln würde. Nun berechnet man unter Berücksichtigung der herrschenden Temperatur- und Druckbedingungen dasjenige Luftvolumen, welches, reduziert auf 0° und 760 mm Quecksilberdruck, gerade einen Raum von 100 ccm einnehmen würde nach der Formel

$$v = v_0 \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{760}{B - f}$$

und setzt für v_0 den Wert 100 ein. Die für v errechnete Zahl von Kubikzentimetern mißt man in dem Reduktionsrohr genau ab, indem man bei geöffneten Schliiffhähnen *H* und *h* die Niveauröhre so lange verstellt, bis die Quecksilberkuppe in *R* v ccm anzeigt. Die Apparatur überläßt man nun einige Zeit — vielleicht eine halbe Stunde — zum völligen Temperatúrausgleich sich selbst, prüft noch einmal nach, ob sich in der Zwischenzeit Temperatur und Druck des Arbeitsraumes nicht verändert haben und schließt durch *h*, wenn alles unverändert geblieben ist, das abgemessene Luftvolumen ein. Nunmehr ist das Gasvolumeter gebrauchsfertig¹⁾.

Man verfährt nun in der Weise weiter, daß man das zu untersuchende Wasserstoffsperoxyd des Handels in geeigneter Weise verdünnt und von dieser Verdünnung 5 oder 10 ccm in das kleine Bechergläschen *B* des Zersetzungsfläschchens *Z* hineinpipettiert. Auf den Boden des Zersetzungsfläschchens außerhalb des Bechergläschens gibt man vorsichtig einige Kriställchen von Kaliumpermanganat und einige Kubikzentimeter 10 bis 20proz. Schwefelsäure, hüte sich aber, durch unvorsichtiges Handhaben beim Einfüllen etwas von der einen Flüssigkeit mit der anderen in Berührung zu bringen. Nunmehr verschließt man das Zersetzungsgefäß mit dem Gummistopfen gasdicht und verbindet *G* mit *R*₁ durch ein Stück starkwandigen Gummischlauches. Die Meßröhre muß zuvor natürlich durch Heben des Niveauröhres bis an den Schliiffhahn *H* heran mit Quecksilber gefüllt sein, und zwar läßt man Niveau- und Meßrohr so zueinander fixiert, daß bei geöffnetem Hahn *H* die Quecksilberkuppe gerade eben in die Hahnbohrung hineinzufragen beginnt. Durch das Überschieben des Gummischlauches über

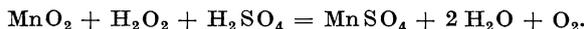
¹⁾ Würde man mit trockenen Gasen zu arbeiten haben, so hätte man nicht Wasser, sondern einige Körnchen Phosphorperoxyd in das zuvor getrocknete Reduktionsrohr einzuführen.

R_1 und das Anfassen des Anhängeläschchens sind bei der in ihm eingeschlossenen Luft Druck- und Temperaturerhöhungen eingetreten, die vor dem Beginn der Zersetzung ausgeglichen werden müssen. Dies geschieht in der Weise, daß man das hängende Zersetzungsgefäß in ein mit Wasser von Zimmertemperatur gefülltes größeres Becherglas taucht (das Becherglas stellt man dabei auf ein Stativ geeigneter Höhe) und etwa 10 Minuten darin läßt. Nun zieht man einen Augenblick den konischen Schliffhahn H ein wenig heraus und bewirkt dadurch den Ausgleich eines im Innern des Anhängeläschchens etwa noch vorhandenen Über- oder Unterdruckes. Nach einer weiteren Wartezeit von einigen Minuten prüft man noch einmal, ob völliger Temperatur- und Druckausgleich sich eingestellt hat, indem man H so stellt, daß Kommunikation von M nach Z hin vorhanden ist. Die Quecksilberkuppe in M darf weder Neigung zeigen, in der Hahnbohrung aufzusteigen, noch heruntergedrückt zu werden, vorausgesetzt natürlich, daß inzwischen N nicht verstellt wurde. Zeigt sich Übereinstimmung mit den äußeren Bedingungen, so entfernt man das Becherglas mit dem Wasser und stellt das Niveaurohr etwas tiefer. Bei der nun folgenden Gasentwicklung richtet man es durch passendes Verschieben von Meß- und Niveaurohr so ein, daß die Quecksilberkuppe im Niveaurohr immer um 1 bis 2 cm tiefer steht als die in M . Die Zersetzung bewirkt man dadurch, daß man die beiden bisher getrennten Reaktionsflüssigkeiten durch Schütteln mischt. Nach 2 bis 3 Minuten ist die Zersetzung beendet. Man erkennt das Ende der Reaktion daran, daß in der Flüssigkeit im Zersetzungsfläschchen keine Gasblasen mehr aufsteigen. Nunmehr wird das Anhängeläschchen, welches durch das Berühren mit der Hand und auch durch die Reaktion sich etwas erwärmt hat, wiederum durch Einhängen in das mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllte Becherglas abgekühlt und gleichzeitig die Quecksilberkuppe im Niveaurohr annähernd mit der im Meßrohr auf gleiche Höhe gebracht. Nach etwa 20 Minuten langem Stehen ist der Temperatúrausgleich vollzogen. Das Niveaurohr N wird jetzt so eingestellt, daß die Quecksilberkuppe in ihm mit der im Meßrohr M genau die gleiche Höhe hat. Durch Visieren nach einer weiter entfernten, horizontal verlaufenden Linie (Mauerkante, Fensterleiste usw.) kann man sich die Einstellung wesentlich erleichtern. Jetzt befindet sich das in Z und M befindliche Gas unter dem Druck der äußeren Atmosphäre, der Teil in M entspricht dem in Z entwickelten Sauerstoff. Der Schliffhahn H wird nunmehr verschlossen, und dann werden durch Verschieben der drei Röhren zueinander die Quecksilberoberflächen so eingestellt, daß die Kuppen in M und R gleich hoch stehen und gleichzeitig die Kuppe in R mit der Marke 100 zusammenfällt. In M liest man schließlich das reduzierte Gas ab. Die Berechnung der Analyse geschieht unter Berücksichtigung des Reaktionsschemas:



Für die Kontrollbestimmungen läßt man die einmal eingestellte Niveaudifferenz zwischen *R* und *N* bestehen und verschiebt immer beide Röhren zusammen durch die gemeinsame Klammer. Dadurch vereinfacht sich die EndEinstellung beträchtlich.

Das Gasvolumeter ist einer sehr weitgehenden Anwendbarkeit fähig; so lassen sich mit ihm z. B. Gehaltsbestimmungen des Braunsteins, des Chlorkalks und Stickstoffbestimmungen in Ammonsalzen und einigen organischen Verbindungen durchführen. Der Gehalt des Braunsteins an verfügbarem Sauerstoff beruht auf folgender Reaktionsgleichung:



Die praktische Durchführung ist nach dem, was vorher auseinander-gesetzt wurde, einfach. Man wägt den Braunstein in den äußeren Raum des Zersetzungsfäschchens *Z* und übergießt ihn mit Schwefelsäure; in das Bechergläschen wird Wasserstoffsperoxyd gefüllt, und zwar in einem nur geringen Überschuß.

Die Chlorkalkbestimmung beruht ebenfalls auf seiner Zersetzung durch Wasserstoffsperoxyd: $\text{CaOCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2.$

Tension des Wasserdampfes.

° C	Tension mm	° C	Tension mm	° C	Tension mm
— 2	3,955	+ 11	9,792	+ 24	22,184
1	4,267	12	10,457	25	23,550
0	4,600	13	11,162	26	24,988
+ 1	4,940	14	11,908	27	26,505
2	5,302	15	12,699	28	28,101
3	5,687	16	13,536	29	29,782
4	6,097	17	14,421	30	31,548
5	6,534	18	15,357	31	33,405
6	6,998	19	16,346	32	35,359
7	7,492	20	17,391	33	37,410
8	8,017	21	18,495	34	39,565
9	8,574	22	19,659	35	41,827
10	9,165	23	20,888		

- Fahion, Dr. W., Neuere Gerbemethoden und Gerbethorien.** V, 144 S. 8°. 1915. *№* 4,—.
- Fajans, Prof. Dr. K., Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen.** 2. durchges. und ergänzte Auflage. Mit 9 Abbildungen und 10 Tabellen. VIII, 115 S. gr. 8°. 1920. *№* 4,—.
- Fresenius, C. Remigius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse.** 17. Auflage. In Gemeinschaft mit H. Fresenius und E. Hintz gänzlich neu bearbeitet von Th. Wilhelm Fresenius, unter Mitwirkung von H. Weber, L. Grünhut, R. Fresenius u. L. Fresenius. Mit 56 Abbildungen und einer farbigen Tafel. XX, 868 S. gr. 8°. 1919. *№* 33,60, geb. *№* 38,60.
- Girsewald, Dr. C. Freiherr von, Anorganische Peroxyde und Persalze.** 98 S. 8°. 1914. *№* 2,40.
- Haussermann, Prof. Dr. C., Die Nitrocellulosen, ihre Bildungsweisen, Eigenschaften und Zusammensetzung.** 34 S. gr. 8°. 1914. *№* 1,60.
- van 't Hoff, Prof. Dr. J. H., Die chemischen Grundlehren nach Menge, Maß und Zeit.** Mit 12 Abbildungen und einem Vorwort von Ernst Cohen. X, 91 S. gr. 8°. 1912. *№* 4,—, geb. *№* 5,—.
- — **Die Lagerung der Atome im Raume.** 3. umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 24 Abbildungen. XV, 147 S. gr. 8°. 1908. *№* 4,50.
- Jahrbuch der Chemie.** Herausgegeben von Richard Meyer, Braunschweig. gr. 8°. XXVIII. Jahrgang (1918). VII, 267 S. gr. 8°. 1920. *№* 36,—, geb. in Halbleinwand *№* 42,—, geb. halbfranzartig *№* 44,—.
- Literatur-Register der Organischen Chemie,** geordnet nach M. M. Richters Formelsystem. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, redigiert von R. Stelzner.
- Band I. Die Literatur der Jahre 1910 und 1911. Anschließend an die 3. Auflage von Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. XXXIX, 1286 S. Lex.-8°. 1913. *№* 84,—.
- Band II. Die Literatur der Jahre 1912 und 1913. XL, 1672 S. Lex.-8°. 1918/19. *№* 124,—.
- Marchlewski, Prof. Dr. L., Die Chemie der Chlorophylle und ihre Beziehung zur Chemie des Blutfarbstoffs.** Mit 6 Abbildungen und 7 Tafeln. X, 187 S. gr. 8°. 1909. *№* 10,—.
- Ostwald, Prof. Dr. W., Die Schule der Chemie.** Erste Einführung in die Chemie für jedermann. 4. Auflage. Mit 74 Abbildungen. XII, 450 S. gr. 8°. 1919. Geb. *№* 6,80.
- Sommerfeld, Prof. Dr. A., Atombau und Spektrallinien.** 2. Auflage erscheint im Oktober 1920.
- Vageler, Dr. P., Die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs in Natur und Technik.** Mit 16 Abbildungen im Text und auf 5 Tafeln. VIII, 132 S. 8°. 1908. *№* 4,50, geb. *№* 5,20.
- Walden, Prof. Dr. P., Optische Umkehrerscheinungen (Waldensche Umkehrung).** Mit 6 Abb. V, 214 S. gr. 8°. 1919. *№* 10,—, geb. *№* 12,—.
- Weinberg, Prof. Dr. A. v., Kinetische Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen.** VIII, 107 S. gr. 8°. Mit 25 Abbildungen im Text. 1914. *№* 3,—, geb. *№* 4,—.