

### 480. Otto Bleier: Ueber vier neue Methoden der Gasabmessung.

[6. Abhandlung über gasanalytische Apparate<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 3. November).

#### I. Eine neue Compensationsmethode.

Dieselbe besteht darin, das Volumen zu bestimmen, welches ein mit Wasserdampf gesättigtes, eingeschlossenes Luftquantum einnehmen muss, um denselben Druck zu besitzen, wie das zu untersuchende Gasgemenge, welches denselben Temperaturschwankungen ausgesetzt und ebenfalls mit Feuchtigkeit gesättigt ist; letzteres wird nach der Absorption jedes einzelnen Gasbestandtheils immer wieder auf das Anfangsvolumen zurückgeführt, oder auf ein anderes Volumen, welches zum Anfangsvolumen in einem bekannten Verhältniss steht.

Im Gegensatz zu der Pettersson'schen Compensationsmethode<sup>2)</sup> werden also hier die Volumsänderungen nicht an dem zu untersuchenden Gase selbst, sondern an der zur Compensation dienenden Luft gemessen. Ein Beispiel möge dies näher erläutern:

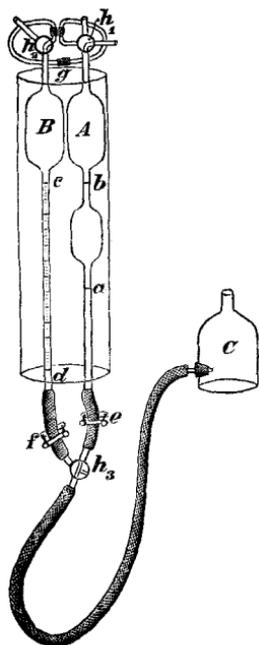


Fig. 1

Fig. 1 ist die schematische Darstellung eines Apparates für Luftanalysen, (Bestimmung von  $\text{CO}_2$  und O), in welchem die Gasmessungen nach diesem neuen Princip erfolgen. *A* und *B* sind zwei Pipetten, die oben durch eine gebogene, nicht allzuenge Capillare mit einander verbunden sind und unten durch ein System von Schläuchen mit Hilfe der Klemmschrauben *e* und *f* und des Dreiweghahnes *h<sub>3</sub>* mit der Druckflasche *C* in Communication gebracht werden können. *A* fasst von *h<sub>2</sub>* bis zur Marke *a* 100 ccm und ist durch eine Einschnürung in zwei Theile getheilt, von denen der untere 20.5 ccm fasst. — *B* fasst bis zur Marke *c* 100 ccm, von da bis *d* 1 ccm (oder auch nur 0.5 ccm) und ist zwischen *c* und *d* mit einer sehr weitgehenden Theilung versehen. Ein Theilstrich bedeutet z. B. 0.01 ccm.

Beide Pipetten sind von einem cylindrischen Wassergefäss umgeben, in welchem mit Hilfe eines Rührers eine gleichmässige Temperatur hergestellt werden kann.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2423; 29, 260, 1761; 30, 697, 1210.

<sup>2)</sup> O. Pettersson: Luftanalyse nach einem neuen Princip, Zeitschr. anal. Chem. 25, 467—478.

Ausführung der Gasmessungen: Zunächst wird *B* bis zur Marke *c* mit atmosphärischer Luft gefüllt, indem man durch  $h_3$  die Communication mit der Druckflasche *C* herstellt, dieselbe in gleiche Höhe mit *c* bringt, dann  $h_3$  schliesst und die feinere Einstellung mit Hilfe der Klemmschraube *f* besorgt. Dann stellt man auf kurze Zeit durch den Hahn  $h_2$  die Verbindung mit der äussern Luft her; wenn derselbe wieder geschlossen ist, befindet sich in *B* Luft vom Druck der äussern Atmosphäre. In gleicher Weise wird *A* bis zur Marke *a* mit der zu untersuchenden Luft gefüllt, und dann durch  $h_1$  und  $h_2$  die Communication der beiden Pipetten untereinander hergestellt, wobei der Flüssigkeitstropfen *g* ungefähr in der Mitte der Capillare seine Ruhelage einnimmt. Nachdem dann die  $\text{CO}_2$  in einer Weise, die uns hier nicht näher interessirt, zur Absorption gebracht ist, wird das Gas in *A* bei geschlossenem Hahn  $h_1$  wieder bis zur Marke *a* ausgedehnt. Oeffnet man nun vorsichtig die beiden Hähne  $h_1$  und  $h_2$ , so tritt im Differentialmanometer eine Verschiebung des Flüssigkeitstropfens nach rechts ein, weil in *A* nach der Absorption der  $\text{CO}_2$  vermindertes Druck herrscht. Um den Flüssigkeitstropfen wieder in seine frühere Ruhelage zurückzubringen, muss die Luft in *B* soweit ausgedehnt werden, dass in beiden Pipetten wieder der gleiche, nun etwas verminderte Druck herrscht. Wenn diese Ausdehnung, die an der Scala zwischen *c* und *d* abgelesen wird, z. B. 0.15 ccm betragen hat, dann beträgt das Volumen der absorbirten Kohlensäure

$$\frac{100 \cdot 0.15}{100 + 0.15} = 0.1498 \text{ pCt.}$$

Nach der Ablesung schliesst man die Hähne  $h_1$  und  $h_2$  und schreitet dann sofort zur Absorption des Sauerstoffs. Wenn man nach derselben das Gas wieder bis zur Marke *a* ausdehnt, so herrscht in *A* bereits ein stark vermindertes Druck; um in *B* denselben Druck zu erzeugen, und die entsprechende Volumsvermehrung ablesen zu können, müsste der graduirte Theil von *B* entweder 21-mal so lang sein als im vorliegenden Fall, oder aber, man müsste auf eine so weitgehende Theilung, welche die Genauigkeit der Compensationsmethode bei Ablesung mit freiem Auge auszunützen ermöglicht, verzichten. Statt dessen kann man sich derart helfen, dass man dieselbe Graduirung zwischen *c* und *d* noch einmal benützt, indem man jetzt das Niveau der Sperrflüssigkeit auf die Marke *b* einstellt, sodass in *A* nahezu wieder Atmosphärendruck herrscht. Jetzt ist nur eine ganz geringe Volumsvermehrung erforderlich, um auch in *B* den gleichen Druck herzustellen.

Wenn dieselbe z. B. 0.53 ccm beträgt, so ist der Sauerstoffgehalt gleich  $20.5 + \frac{0.53 \cdot 79.5}{100 + 0.53} = 20.9191 \text{ Vol. pCt.}$ , von welchem Betrage

noch der gefundene Kohlensäuregehalt abzuziehen wäre. (Die Zahl 79.5 bedeutet das Volumen bis zur Marke *b*.)

Ein Apparat von der oben beschriebenen Anordnung ist natürlicherweise nur für Luftanalysen (resp. für Gase von ungefähr bekannter Zusammensetzung) zu verwenden. Aber auch bei Apparaten, welche zur Analyse von Gasen unbekannter Zusammensetzung dienen, kann man es so einrichten, dass ein und dieselbe Theilung für verschiedene Volumina Verwendung findet. Wenn zum Beispiel der untere Abschnitt von *A* 20 ccm fasst, dann muss in diesem Falle auch die Theilung in *B* soweit reichen, dass sie Messungen bis zu 20 pCt. erlaubt. Die weiteren Messungen müssen dann bei um 20 ccm vermindertem Volumen des Gases in *A* gemacht werden, und zwar reicht die Theilung in *B* das zweite Mal nur für  $20 \times \frac{80}{100} = 16$  pCt. des ursprünglichen Volumens, sodass auf diese Weise alle Volumsvermindernngen von 0–36 pCt. gemessen werden können. Soll dieselbe Theilung dann noch weitere Verwendung finden, dann muss sich 16 ccm über der ersten Einschnürung der Pipette *A* eine zweite befinden, u. s. w.

Als Sperrflüssigkeit kann für Luftanalysen und für Gase, welche nur einen löslichen Bestandtheil enthalten, bei automatischer Gasabmessung<sup>1)</sup> Wasser dienen; sonst Quecksilber.

Temperaturschwankungen verursachen keinen Fehler, wenn dieselben in *A* und *B* gleichmässig stattfinden. — Der schädliche Raum in der Capillare zwischen *g* und *h*<sub>1</sub> wird zum grössten Theil compensirt durch den Raum zwischen *g* und *h*<sub>2</sub>, wenn die beiden Räume nicht sehr verschieden von einander sind.

## II. Eine Modification der Pettersson'schen Compensationsmethode.

a) Der bei der neuen Compensationsmethode angewendete Kunstgriff, um den nur ein geringes Volumen umfassenden graduirten Theil einer Gaspipette zwei oder mehrmals für Ablesungen verwenden zu können, lässt sich ohne weiteres auf die Methode von O. Pettersson übertragen. Wir brauchen nur anzunehmen, dass bei dem Apparat für Luftanalysen (Fig. 1), die zu untersuchende Luft sich in der Pipette *B* bis zum Theilstrich *d* und die zur Compensation dienende Luft in *A* bis zur Marke *b* befindet. Wenn wir weiter annehmen, dass *B* bis zum Theilstrich *d* 100 ccm fasst (statt 101 ccm), so kann die Kohlensäurebestimmung genau nach dem Vorgange von O. Pettersson und A. Palmquist<sup>2)</sup> vorgenommen werden. Nach der Absorption

<sup>1)</sup> Diese Berichte 1895, 2423.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 1887, 2129.

des Sauerstoffs wird dann die Luft in der Pipette *A*, die jetzt als Compensator dient, bis zur Marke *a* ausgedehnt, sodass jetzt der Theilstrich *d* nicht mehr 0, sondern 20.5 pCt. bedeutet. Bei der nun folgenden Ablesung muss der gefundene Werth mit  $\frac{79.5}{100}$  multiplicirt werden. Wenn man dazu 20.5 addirt und den gefundenen Kohlen säuregehalt subtrahirt, so findet man den Sauerstoffgehalt der untersuchten Luft. In ähnlicher Weise lässt sich auch die oben (unter I) beschriebene Anordnung zur Untersuchung von Gasen unbekannter Zusammensetzung auf die Methode von Pettersson übertragen.

Nach dem Gesagten muss es erscheinen, als ob die Methoden I und II vollständig gleichwerthig seien; thatsächlich unterscheidet sich aber doch die letztere zu ihren Ungunsten von der Methode I. Denn während bei der Methode I die Gase nach den einzelnen Absorptionen wieder nahezu auf ihren ursprünglichen Druck zurückgeführt werden, arbeitet man bei der Methode II nach der Absorption der einzelnen Gasbestandtheile unter immer stärker vermindertem Druck. Dies hat, besonders bei der Analyse von Gasen, welche einen grossen Gehalt an absorbirbaren Bestandtheilen haben, folgende Nachtheile: 1) An die Dichtigkeit des Glashähne werden erhöhte Anforderungen gestellt. 2) Die Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit ist unmöglich; denn um den Druck nur um  $\frac{1}{3}$  zu vermindern, wie dies bei der Luftanalyse nach der Absorption des Sauerstoffs nothwendig wird, müsste man ein mit Wasser gefülltes Niveaugefäss um mehr, als 2 m senken, was praktisch unthunlich ist. Aus diesen beiden Gründen ist die I. Methode vorzuziehen.

b) Im Anschluss an die Modification der Pettersson'schen Compensationsmethode soll noch eine Combination derselben mit der Methode I erwähnt werden:

Zu diesem Zwecke müssen beide Pipetten an ihrem untern Ende graduirt sein. Soweit die eine Theilung reicht, werden alle Messungen nach O. Pettersson an dem zu untersuchenden Gase selbst vorgenommen, während das Luftvolumen im Compensator noch constant bleibt. Dann bleibt das Volum des zu untersuchenden Gases constant, während die weitem Messungen nach der Methode I im Compensator vorgenommen werden.

Ebenso gut kann man auch an beiden Pipetten sowohl Graduierungen als auch Einschnürungen anbringen, und dann bei den Messungen zunächst nach II, dann nach I vorgehen.

### III. Gasmessungen durch Bestimmung des Druckes (bei wechselndem Volumen).

Abgesehen von den Compensationsmethoden werden die Gase am exactesten durch Bestimmung des Druckes bei constantem oder bei

sonst bekanntem Volumen gemessen. Ersteren Weg hat bereits W. Hempel<sup>1)</sup> mit seinen Apparaten zur exacten Gasanalyse eingeschlagen. Durch das constante Volumen wird aber die Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit ausgeschlossen, denn da die zu untersuchenden Gase häufig mehr, als 50 pCt. absorbirbare Bestandtheile enthalten, so wäre es in diesem Falle nöthig, ein mit Wasser gefülltes Druckgefäß um mehr, als 5 m zu senken, um das Restgas auf das ursprüngliche Volumen zurückzuführen, was aus praktischen Gründen unmöglich ist. Ein mit Wasser gefülltes Barometerrohr muss sogar über 10 m lang sein. Die Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit ist daher nur bei wechselndem Volumen möglich. Nach diesem Princip der Druckmessungen bei wechselndem Volumen ist der in Fig. 2 abgebildete Apparat construiert.

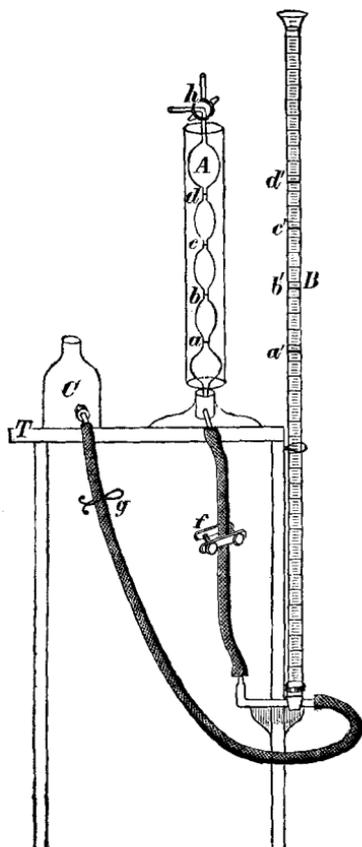


Fig. 2

*T* ist der Arbeitstisch, auf dem die in einen schweren gusseisernen Fuss eingekittete, mit Wassermantel umgebene Gaspipette *A* steht. Dieselbe ist durch einen Schlauch mit dem Manometerrohr *B* verbunden, das an der Seite des Tisches in verticaler Stellung befestigt und mit einer Millimeter-Theilung versehen ist. Beide stehen durch einen zweiten Kautschukschlauch mit der gemeinsamen Druckflasche *C* in Verbindung. Die Pipette selbst endigt oben in einen Zweiweghahn *h* und ist durch eine Anzahl von verengten Stellen in mehrere Abschnitte getheilt, deren Volum zwischen den einzelnen Marken *a*, *b*, *c* und *d* genau ermittelt ist. Die Marken stehen in gleicher Höhe mit den Theilstrichen der Manometeröhre *a'*, *b'*, *c'* und *d'*.

Ausführung der Gasmessungen: Nachdem man das zu untersuchende Gas bis an das untere Ende der Pipette angesaugt und *h* geschlossen hat, comprimirt man es durch Heben der Druckflasche *C* bis zur Marke *a* und schliesst den

<sup>1)</sup> Neue Methoden zur Analyse der Gase (Braunschweig 1880, S. 89—129).

Quetschhahn *g*; die feinere Einstellung erfolgt mit Hilfe der Klemmschraube *f*. Das Gas steht nun unter einem Ueberdruck, der gleich ist der Summe aus dem äussern Barometerstand und der Wassersäule, die in *B* über dem Theilstrich *a'* steht, vermindert um den Feuchtigkeitsgehalt bei der herrschenden Temperatur. Nach Absorption des ersten Gasbestandtheiles erfolgt dann die nächste Messung (nach W. Hempel's Vorgang) bei constantem Volumen, soweit die Theilung der Manometerröhre reicht, das ist für 10 — 12 pCt., wenn die Theilung 60 cm oberhalb *a'* beginnt und bis 60 cm unterhalb *a'* reicht. Wenn aber bei gesenkter Druckflasche das Sperrwasser nicht mehr bis zur Marke *a* sinkt, dann wird dasselbe bei den nächsten Messungen nicht mehr auf *a* sondern auf die Marken *b*, resp. *c* oder *d* durch Compression oder Ausdehnung eingestellt. Die Berechnung erfolgt nach I; nur wird hier an Stelle des Volums der Druck in Rechnung gestellt.

Gegenüber der Methode von W. Hempel bietet das beschriebene Verfahren folgende Vortheile:

1) Infolge der Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit ist die Druckbestimmung hier mit freiem Auge genauer als nach Hempel die Fernrohrablesung. Denn während man nach Hempel<sup>1)</sup> mit dem Fernrohr noch 0.25 mm Quecksilberdruck gleich  $\frac{0.25}{760} = 0.0329$  pCt. abliest, kann man hier mit freiem Auge noch 1 mm Wasserdruck gleich  $\frac{1}{10336} = 0.0097$  pCt. ablesen. Die Fehler der Volumsbestimmung sind sehr klein.

2) Wegen des mitunter stark verminderten Druckes hat W. Hempel an seiner Messkugel keinen Hahn angebracht, wodurch die Handhabung seines Apparates ziemlich complicirt wird; dieser Grund fällt hier weg. Deswegen ist dieses Verfahren auch bei Verwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit empfehlenswerth.

#### IV. Gasmessröhren mit Reserveräumen.

Um auch bei Gasmessungen unter constantem Druck eine ein bestimmtes Volumen umfassende Graduirung auch für andere Volumina anwenden zu können, müssen an dem Messgefässe sogenannte Reserveräume angebracht sein, um welche das Volumen der eigentlichen Messröhre vermehrt, resp. vermindert werden kann.

Die in Figur 3 abgebildete, von einem Wassermantel umgebene Gasbürette besteht aus 2 Schenkeln, von denen der eine, *A*, eine röhrenförmige Gestalt hat und zwischen *a* und *b* mit einer

<sup>1)</sup> Neue Methoden zur Analyse der Gase, S. 108.

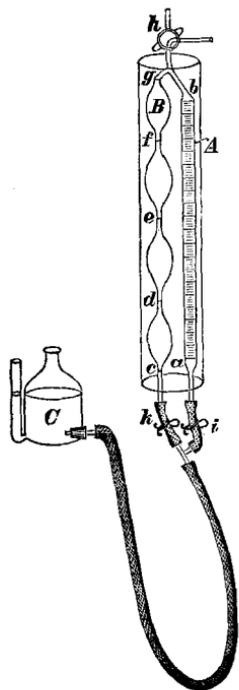


Fig. 5.

20 ccm umfassenden Theilung versehen ist, während der andere zwischen den an verengten Stellen angebrachten Marken *c* und *d*, *d* und *e*, *e* und *f* je 20 ccm, zwischen *f* und *g* 18 ccm fasst. Der Raum oberhalb der Marken *b* und *g* bis zum Hahn *h* fasst 2 ccm. Der Gesamtinhalt der beiden Schenkel von *h* einerseits bis zu den Marken *a* und *c* andererseits beträgt demnach 100 ccm. Die Gasmessungen erfolgen mit Hilfe des Niveaufässes *C* (dessen engerer Schenkel dieselbe Weite hat wie *A*), und zwar für alle Volumina zwischen 80 und 100 ccm derart, dass das Sperrwasser in *B* mit Hilfe des Quetschhahnes *k* bei *c* festgestellt wird; für alle Volumina zwischen 60 und 80 ccm wird die Sperrflüssigkeit in *B* bei der Marke *d* festgestellt, u. s. w. — Kleinere Volumina, als 2 ccm können nicht gemessen werden.

Derartige Gasmessgefäße können bei allen möglichen gasanalytischen Apparaten Verwendung finden, so bei allen Gasbüretten, bei Orsatapparaten u. s. w., auch in Verbindung mit Compensatoren. Sie gestatten genaue Ablesungen bei verhältnissmässig geringer Länge.

Je nach Bedürfniss können leicht entsprechende Modificationen gemacht werden. So z. B. werden Gasmessgefäße, welche nur für Luftanalysen ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O$ ) Verwendung finden, nur einen Reserverraum enthalten, welcher 20.5—20.7 ccm fasst, und der röhrenförmige Bestandtheil braucht nur 1 ccm zu umfassen.

Ueberhaupt sind vorstehend beschriebene Apparate nur als Beispiele für die 4 neuen Methoden der Gasabmessung gewählt, und soweit als nöthig beschrieben. Eine ausführlichere Beschreibung von Apparaten, welche nach diesen Principien construirt sind, soll an anderer Stelle erfolgen.

Wien, im October 1897.