

580. A. Wohl: Gasometrische Bestimmungen in Gaskolben. II.
Bestimmung eines Gasbestandtheiles durch Druckmessung.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 9. October 1902; vorgetr. i. d. Sitzung vom Verf.)

Nach der Zustandsgleichung $p \cdot v = R \cdot T$ kann die Menge eines Gases, so lange die Temperatur constant bleibt, ebenso gut aus dem Volumen bei bekanntem Druck wie aus dem Druck bei bekanntem Volumen bestimmt werden. Auf letztere Möglichkeit hat Hempel¹⁾ ein Verfahren der exacten Gasuntersuchung gegründet mittels Messkugeln, die in eine pneumatische Wanne mit Quecksilberfüllung eingetaucht werden. Auf demselben Grundsatz der Druckmessung bei constantem Volumen beruht auch ein von Bodländer²⁾ angegebener Apparat für gasvolumetrische Analysen, den der Autor als Gasbaroskop bezeichnet hat.

Von beiden und ähnlichen Vorschlägen ist das hier beschriebene Verfahren dadurch unterschieden, dass bei demselben der Druck des Gases nicht an einer Quecksilbersäule gemessen wird, die unmittelbar mit dem zu untersuchenden Gasraum in Berührung ist. Vielmehr steht das Gas durch eine Sperrflüssigkeit, die eine constante Druckdifferenz bedingt, im Gleichgewicht mit einem zweiten, luftgefüllten Gasraum, dessen Druck an einem damit communicirenden Manometer gemessen und durch Verbindung mit einer Wasserstrahlpumpe³⁾ vermindert werden kann.

1. Ausführung der Druckmessung.

Ein Gaskolben *A*, Fig. 1, mit Glashahn⁴⁾ *B* wird mittels eines einfach durchbohrten Gummistopfens in umgekehrter Stellung auf einen Saugstutzen *C* aufgesteckt; dieser Saugstutzen ist durch Druckschlauch mit einem Zwischengefäß *D* und dieses einerseits mit dem Manometer, andererseits mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Wenn dann in die Leitung von der Pumpe zum Zwischengefäß *D* ein Glashahn⁵⁾ *E*

¹⁾ Gasanalytische Methoden 1900, S. 65.

²⁾ Diese Berichte 27, 2263 [1894].

³⁾ Für die gewöhnlichen gasanalytischen Bestimmungen durch Absorption genügt eine Saughöhe bis 40 cm Quecksilber, da stets mehr als 50 pCt. nicht absorbirbare Bestandtheile vorhanden sind; auch für alle anderen Fälle reicht eine Saughöhe bis etwa 67 cm aus; statt einer Wasserstrahlpumpe kann natürlich jede andere Saugvorrichtung entsprechender Stärke dienen, z. B. in Zuckerfabriken eine kleine Leitung zur Vacuumpumpe.

⁴⁾ Derselbe sei als Kolbenhahn bezeichnet.

⁵⁾ Derselbe sei als Lufthahn bezeichnet.

eingeschaltet ist, so lassen sich durch Schliessen desselben jeder Zeit Gaskolben, Saugstutzen, Zwischengefäss und Manometer gemeinsam von der Pumpe absperrn. Geschieht dies, wenn die Flüssigkeit im Gaskolben gerade am oberen Rand der Hahnbohrung steht, so giebt der Stand des Quecksilbers im Manometer auch exact den Druck im Gaskolben an, wenn man die an Letzterem im Hahn und Hahnansatz hängende Flüssigkeitssäule von bekannter Länge berücksichtigt.

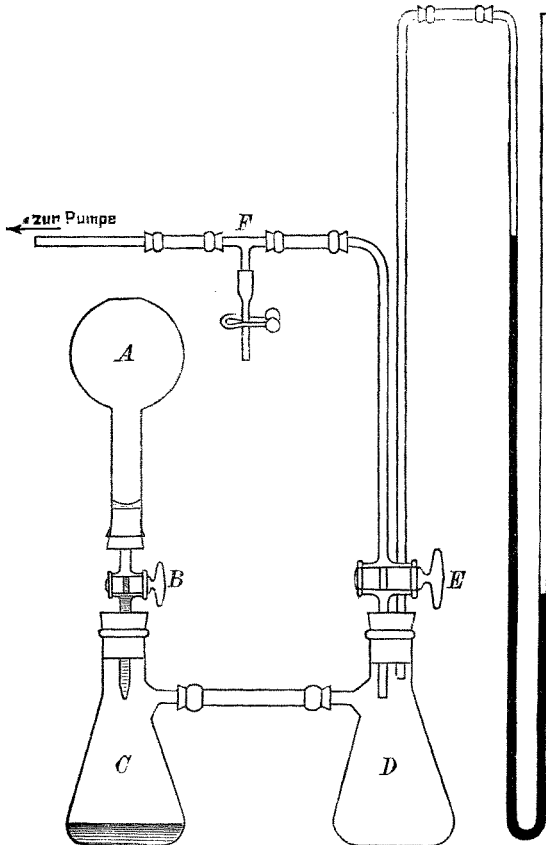


Fig. 1.

Freilich dürfte es schwierig sein, in der gewöhnlichen Art durch Reguliren der Wasserstrahlpumpe und der Hahnstellung bei *E* es jedes Mal so zu treffen, dass beim Schliessen des Lufthahnes die abgeseugte Flüssigkeit gerade genau an der Bohrung des Kolbenhahnes steht und stehen bleibt. Ausserordentlich bequem und sicher aber ist dies erreichbar auf folgende Weise

An dem Kükens des Lufthahns *E* werden, und zwar an entgegengesetzten Seiten der Bohrung und in entgegengesetzter Richtung, zwei capillare Striche von ca. 2 mm Länge mit der Feile eingeritzt (Fig. 2). Es ist dann,

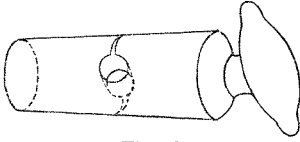


Fig. 2.

nachdem der Hahn, z. B. durch Drehen nach unten, eben geschlossen ist, noch eine aus zwei ganz kurzen Capillaren gebildete Verbindung von der Pumpe einerseits nach dem Zwischengefäss, Gaskolben und Manometer andererseits vorhanden. Wird der Hahn weiter nach unten gedreht, so werden die Capillaren, die das Gas durchströmen muss, verlängert, deren Widerstand somit vermehrt und gleichzeitig der Einstömungsraum in jede Capillare immer mehr, zuletzt bis auf 0 verkürzt. Es lässt sich so die Verbindung zwischen Pumpe und Zwischengefäss etc. und damit auch die Stärke des angesaugten Gasstroms ganz allmählich bis auf 0 vermindern. Ein derart eingerichteter Hahn besitzt noch genügende Dichtungsfläche, um ganz sicher zu schliessen, gestattet aber, die Saugwirkung ziemlich unabhängig vom Gang der Pumpe vollständig zu reguliren, sodass man die Flüssigkeit aus dem Gaskolben anfangs in rasch fließendem Strahle und zum Schluss behufs bequemer Einstellung in ganz langsam fallenden Tropfen herauslassen kann¹⁾.

Wie vorstehend beschrieben, kann man aus einem Gaskolben Flüssigkeit scharf bis zur Marke absaugen und den dazu erforderlichen Minderdruck an einem mit der Apparatur verbundenen Manometer messen; aber es ist dabei nothwendig, dass zu Beginn im Gaskolben neben der Flüssigkeit Gas von dem äusseren oder etwas stärkerem Druck vorhanden ist. Befindet sich nämlich das Gas schon von vornherein unter Minderdruck, wie das nach jeder Absorption

¹⁾ Ich habe diese Einrichtung seit Jahren für alle möglichen Hähne verwendet und gefunden, dass es die Regulirung der Wirkung ungemein erleichtert, ohne dass die Sicherheit des Schliessens jemals darunter gelitten hätte. Für die Anbringung der Feilstriche sind natürlich zwei Möglichkeiten gegeben. Es empfiehlt sich sehr, regelmässig nur von einer dieser Möglichkeiten Gebrauch zu machen und alle Hähne auf gleiche Art zu behandeln, z. B., wie es die Figur zeigt, so, dass, wenn der Griff des Kükens rechts ist, der Feilstrich durch Drehung des Hahnes nach oben einspielt. Die entgegengesetzte Anordnung ist natürlich an sich ebenso gut; wichtig ist es nur, dass die Anordnung gleichmässig erfolgt, sodass man nach wenigen Wiederholungen gewöhnt ist, alle Hähne immer in gleicher Weise, also z. B. durch Drehung nach oben allmählich zu öffnen und durch Drehung nach unten zu schliessen; aus diesem Grunde empfiehlt es sich auch, den Hahn mit Feilstrichen *E* möglichst so anzubringen, dass bei geöffnetem Hahn die Bohrung vertical steht und der Griff des Kükens sich rechts befindet, wie in Fig. 1.

der Fall ist, so würde, sobald der Kolbenhahn geöffnet wird, Luft aufsteigen und damit die Bestimmung unbrauchbar werden. Wird dagegen vor Oeffnung des Kolbenhahns ein grösserer Minderdruck im Saugstutzen erzeugt, so ist es wiederum nicht möglich, diesen Minderdruck von vornherein auch nur annähernd so zu bemessen, dass die Flüssigkeit gerade bis zur Hahnbohrung oder weniger abläuft und nicht etwa darüber hinausgesaugt wird, eventuell mit einem Theil des im Gaskolben befindlichen Gases dazu

Man kann zwar diese Schwierigkeit umgehen, indem man nach jeder Absorption Sperrflüssigkeit in den Kolben treten lässt, bis sich das Gas nicht mehr unter Minderdruck befindet. Daraus erwächst aber die Nothwendigkeit, die Absorptionsmittel jedesmal vor Eintritt der Sperrflüssigkeit herauszuwaschen, und die Methode würde denselben Bedenken bezw. Absorptionsfehlern durch Waschwasser und Sperrflüssigkeit unterliegen, wie die Arbeit mit der Gasbürette ohne Absorptionspipetten¹⁾.

Folgende einfache Einrichtung ermöglicht die sichere Einstellung auch für Gase unter beliebigem Minderdruck, ohne dass überhaupt andere Sperrflüssigkeiten angewendet werden als die minimal erforderlichen Absorptionslösungen, wie sie ja auch beim Arbeiten über Quecksilber nothwendig sind.

Zwischen der Wasserstrahlpumpe und dem Lufthahn *E* (Fig. 1) ist ein T-Rohr *F* eingeschaltet, dessen freies Ende durch einen Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen wird. Der Hahn am Gaskolben *B* erhält ferner dieselbe Einrichtung, wie sie oben für den Hahn *E* beschrieben wurde, nämlich zwei Feilstriche an der Bohrung des Kükens, die nach entgegengesetzter Richtung laufen. Wird jetzt ein Minderdruck im Saugstutzen erzeugt und der Kolbenhahn capillar geöffnet, so erfolgt, falls der Minderdruck im Kolben noch der stärkere ist, nicht ein rasches Einsaugen von Luft, sondern ein ganz langsames Aufsteigen der Flüssigkeitssäule im Hahnansatz; der Hahn ist dann sofort zu schliessen und der Minderdruck im Saugstutzen zu verstärken. Dies wird ein oder mehrere Male wiederholt, bis die Flüssigkeit im Hahnansatz nicht mehr aufsteigt, sondern zu sinken beginnt; dann ist also der Minderdruck im Saugstutzen ein wenig stärker geworden als im Gaskolben (gewöhnlich um einige Centimeter). Der Punkt lässt sich auf diese Art mit voller Sicherheit treffen, auch wenn der erforderliche Manometerstand von vornherein nicht einmal annähernd bekannt ist. Gewöhnlich aber kennt man den zu erwartenden Manometerstand ungefähr, und dann kann man natürlich auch gleich ohne Weiteres bis nahe an diesen Punkt evacuiren.

¹⁾ Vergl. Hempel, Gasanalytische Methoden S. 59.

Ist der Minderdruck im Saugstutzen grösser als im Gaskolben, und bleibt nun der Kolbenhahn *capillar* geöffnet, so tritt die Flüssigkeit aus dem Kolben Tropfen für Tropfen heraus; die Tropfgeschwindigkeit kann durch Stellung des Kolbenhahns beliebig regulirt werden. Wenn man nun den Quetschhahn bei *F* öffnet und die Wasserstrahlpumpe abstellt, so ist der Hahn *E*, der das Zwischengefäss abschliesst, auf der anderen Seite in Verbindung mit der Luft. Oeffnet man denselben jetzt wiederum *capillar*, so tritt langsam Luft in das Zwischengefäss, den Saugstutzen etc. ein, und der Minderdruck darin nimmt allmählich ab. Dementsprechend vermindert sich aber auch die Tropfgeschwindigkeit, mit der die Flüssigkeit aus dem Gaskolben austritt, und dies ist ein bequemer und ganz sicherer Indicator für die Druckverhältnisse über und unter der Flüssigkeitssäule. Sobald die Tropfen nur noch zögernd sich entwickeln¹⁾, ist man sicher, dass der Minderdruck im Saugstutzen nur noch ganz wenig grösser ist als im Gaskolben. Der Hahn am Zwischengefäss *E* wird nun geschlossen und der am Gaskolben *B* langsam vollständig geöffnet; es treten hierdurch bis zur Herstellung des Gleichgewichtes einige Tropfen Flüssigkeit rasch aus, und dann bleibt die Flüssigkeitssäule unveränderlich stehen.

Es gelingt so ohne Schwierigkeiten, bei einem Flüssigkeitsgehalt von etwa 2 ccm und beliebigem Minderdruck im Gaskolben das Gleichgewicht mit dem Gasraum im Saugstutzen herzustellen, sodass noch Flüssigkeit über der Hahnbohrung stehen bleibt.

Nachdem dieses Gleichgewicht eingestellt ist, wird der Rest der Flüssigkeit aus dem Gaskolben genau bis zum oberen Rande der Hahnbohrung abgesaugt, wobei der Kolbenhahn ganz geöffnet bleibt. Natürlich darf man nicht vergessen, den Quetschhahn bei *F* zu schliessen und die Wasserstrahlpumpe voll anzustellen, bevor der Lufthahn *E* *capillar* geöffnet wird.

Was hier in ausführlichen Worten beschrieben werden musste, ist, wenn die Handhabung durch einige blinde Versuche eingeübt wurde, in kaum mehr als einer Minute bequem auszuführen.

¹⁾ Die Erkennung dieses Punktes ist dasjenige, was für die Ausführung der oben beschriebenen Methode ein wenig eingeübt werden muss. Man darf nämlich nicht so lange Luft einströmen lassen, bis die Tropfenbildung vollständig aufgehört hat, denn dann kann es eintreten, dass bei weiterem Oeffnen des Kolbenhahns die Flüssigkeit nicht abläuft, sondern hochsteigt. In einem solchen Falle ist der Fehler zu verbessern, indem man den Kolbenhahn schliesst und erst wieder öffnet, nachdem man den Minderdruck im Saugstutzen um einige Millimeter verstärkt hat. Das lässt sich, während die Wasserstrahlpumpe saugt, am Manometer verfolgen und durch Stellung des Lufthahns *E* bequem reguliren; bei einiger Uebung ist aber diese Correctur kaum jemals nothwendig.

2. Handhabung des Gaskolbens.

Sowohl wegen der Widerstandsfähigkeit gegen den äusseren Druck, als auch in Rücksicht auf das gleichmässige Abfließen der Flüssigkeit¹⁾ soll der Gaskolben ein Rundkolben sein oder, wenn Stehkolben als bequemer vorgezogen werden, aus einem nicht zu dünnwandigen Rundkolben durch Eindrücken eines kleinen, geraden, nicht nach innen gewölbten Bodens hergestellt werden. Der mittels Gummistopfen²⁾ eingeführte Hahnansatz sei 4—6 mm weit und etwa 2 cm länger als der Stopfen, damit das Abfließen der Flüssigkeit genügend lange sichtbar ist; die Bohrung des Hahns sei 2—3 mm weit, das Ablaufrohr 4—5 mm und an der Spitze um etwa 1 mm enger. Die Länge der Flüssigkeitssäule im Hahnansatz, die für die Berechnung zu berücksichtigen ist, stellt man, um den Einfluss der Capillarität auszuschliessen, derart fest, dass man den Hahn, die Spitze nach unten, mit Wasser füllt, und dasselbe frei abfließen lässt, wobei die Spitze durch Capillaranziehung gefüllt bleibt; die Entfernung von der oberen Kante dieser kleinen Wassersäule bis zur Oberkante der Hahnbohrung wird gemessen; jeder Centimeter entspricht $\frac{3}{4}$ mm Quecksilberhöhe. Es empfiehlt sich, diese Entfernung bei allen Hähnen gleichmässig zu machen, etwa 6 cm entsprechend 4.5 mm Quecksilber.

Zur Einführung in den Saugstutzen wird der Gaskolben am Hahnkörper mit Daumen und Zeigefinger gefasst und zwar von der dem Griff des Hahnes entgegengesetzten Seite³⁾; mit der anderen Hand wird dann der Saugstutzen sammt vorher eingedrücktem Gummistopfen⁴⁾ unter Hin- und Herdrehen auf den angefeuchteten Hahnansatz heraufgeschoben und ebenso auch wieder heruntergezogen⁵⁾.

Beim Absaugen der Flüssigkeit aus dem Gaskolben bleibt an der oberen Fläche des Gummistopfens ein Meniscus stehen, dessen

¹⁾ Das gleichmässige Abfließen setzt natürlich auch vollständige Reinheit der Glasflächen voraus; die Reinigung erfolgt zweckmässig durch kurzes Schütteln mit einem Gemenge von Alkohol und Kalilauge und Nachspülen mit Alkohol, Aether und Wasser.

²⁾ Der Hahnansatz kann auch an den Gaskolben direct angeschmolzen sein oder durch einen eingeschliffenen Glasstopfen eingesetzt werden; über die besondere Verwendung beider Formen wird später berichtet werden.

³⁾ Auf diese Art wird jede Gelegenheit zu einer Verschiebung des Kükens vermieden; es ist deshalb auch kaum nothwendig, den Hahn in bekannter Art durch eine Gummischnur dagegen zu sichern.

⁴⁾ Ist der Gummistopfen durch Berührung mit den alkalischen Absorptionsmitteln schlüpfrig geworden, so genügt es, denselben aussen und in der Bohrung mit einer verdünnten Säure zu befeuchten, um wieder sicheren Schluss zu erzielen.

⁵⁾ Das Belassen des Gummistopfens auf dem Hahnansatz würde auch beim Aufsaugen der Absorptionsmittel stören.

Inhalt (0.1—0.4 ccm, je nach der Weite des Kolbenhalses) für denselben Gaskolben immer derselbe bleiben muss, damit das Gasvolumen, für welches der Druck bestimmt wird, constant ist. Ferner ist auch auf die erforderliche Zeit für das Zusammenlaufen der Flüssigkeit¹⁾ Rücksicht zu nehmen. Man erhält nach beiden Richtungen gleichmässige Ergebnisse, wenn man, bevor der letzte Flüssigkeitstropfen abgelaufen ist, den Kolbenhahn schliesst, bei Wasser eine, bei Kalilauge etc. drei Minuten stehen lässt, Saugstutzen sammt aufsteckendem Gaskolben einige Male leicht auf den Tisch aufklopft, dann den Kolbenhahn öffnet und bis zur Hahnbohrung absaugt. In derselben Weise wird vor dem Einfüllen des zu untersuchenden Gases der Gaskolben mit Wasser benetzt und dieses dann wieder abgesaugt, um so von vornherein soviel Flüssigkeit darin zu belassen, als nachher auch beim Absaugen des Absorptionsmittels zurückbleibt.

Das Füllen mit Gas von Luftdruck und Lufttemperatur erfolgt, wie in der vorstehenden Abhandlung beschrieben wurde, durch eine Metallcapillare, die neben dem Gummistopfen in den Gaskolben gesteckt oder mittels T-Stück und durchbohrter Gummikappe durch Hahnansatz und Hahnbohrung hindurch eingeführt wird. Steht das Gas nicht in genügender Menge zur Verfügung, um die Luft sicher zu verdrängen, so wird der Gaskolben mit Wasser gefüllt, dieses bei aufrechter Stellung des Kolbens mit Gas gesättigt und dann nach Umkehrung des Kolbens verdrängt²⁾.

Bevor man die Analyse bzw. eine Reihe von Analysen ausführt, überzeugt man sich, dass die Apparatur genügend dicht hält. Es ist zwar unschwer erreichbar, aber keineswegs nothwendig, dass die Gasdichtigkeit vollkommen, also gegen hohes Vacuum dauernd haltbar, sei; es genügt, dass bei etwa 65 cm Minderdruck innerhalb einiger Minuten keine Aenderung des Manometerstandes sichtbar ist³⁾. Der Hahn am Gaskolben selbst aber muss vollkommen dicht sein; wenn also der

¹⁾ Gegenüber der Gasbürette bietet der Gaskolben den Vortheil, dass der Weg der zusammenlaufenden Flüssigkeit kürzer und stets derselbe ist; es ist deshalb hier auch ohne Weiteres zulässig, den Druck direct über der Absorptionsflüssigkeit zu messen, wenn deren Tensionsdifferenz gegen Wasser berücksichtigt wird.

²⁾ Ein anderer, in allen Fällen anwendbarer Weg wird in der demnächst folgenden Abhandlung beschrieben.

³⁾ Die Ursache etwaiger Undichtigkeiten ist fast immer da zu suchen, wo die Verbindung zwischen Glasrohr und Druckschlauch keine dauernde ist, also am Saugstutzen. Es empfiehlt sich deshalb, das Ansatzrohr des Letzteren nicht zu kurz und nicht stark keilförmig zu wählen; ferner aber den Druckschlauch durch ein Glasrohr mit einem kurzen Stück gleichen Schlauches zu verbinden, damit nur dieses der Abnutzung unterworfenen Stück nach Bedarf erneuert zu werden braucht.

Gaskolben nach einer Druckbestimmung über Wasser mit wasser-gefülltem Hahnansatz geschlossen aufbewahrt bleibt, so muss am nächsten Tage nach Einsaugen einer kleinen Menge luftfreien Wassers und Wiederabsaugen desselben bei gleicher Temperatur die gleiche Manometeranzeige erhalten werden¹⁾.

3. Ausführung der Absorption.

Da die Füllung des Gaskolbens zur Vereinfachung der Berechnung im Allgemeinen so erfolgt, dass Gleichgewicht zum äusseren Druck besteht, so kann das erste Absorptionsmittel nur durch Ueberdruck eingeführt werden. Dazu genügt es, dass man dasselbe bei aufrechter Stellung des Gaskolbens in den Hahnansatz bringt²⁾. Wird der Kolbenhahn capillar geöffnet, so tritt Flüssigkeit durch den Ueberdruck ein und diese Menge genügt, die Absorption einzuleiten, insbesondere wenn man den Kolben etwas bewegt. Der Hahnansatz wird dann mit Wasser gefüllt und nach Umkehrung des Gaskolbens der Rest des Absorptionsmittels aus einem Spitzglase³⁾ aufgesaugt. Durch die unter 1 beschriebene Einrichtung des Kolbenhahns, zwei capillare Feilstriche am Kücken, gelingt es ohne Mühe, die Flüssigkeit ganz allmählich bis zum letzten Tropfen aus dem Spitzglase zu entnehmen und ebenso nach Aufrechtstellung des Kolbens auch aus dem Hahnansatz bis scharf an die Bohrung in den Gaskolben zu ziehen.

Die Absorption der Kohlensäure erfolgt, wie bekannt, fast augenblicklich, unabhängig von der Lufttemperatur; erforderlich pro 40 ccm

¹⁾ Dieser Anforderung haben alle bisher geprüften Hähne entsprochen, die ohne besondere Wahl für Gaskolben verwendet wurden, wenn sie mit Vaseline eingefettet waren. Dagegen kommt es vor, insbesondere wenn die capillaren Feilstriche zu lang sind, dass zwischen Kolbeninhalt und Flüssigkeit im Hahnansatz eine geringe Undichtigkeit auftritt, sodass im Laufe von 24 Stunden ein Theil der Flüssigkeitssäule eingesaugt wird. In solchen Grenzen ist eine Undichtigkeit in dieser Richtung ohne Belang.

²⁾ Dazu dienen sogenannte Tropfröhrchen (Tropfenzähler) mit Gummikappe, bei denen die Spitze etwas länger ausgezogen oder durch eine Messingcapillare ersetzt ist. Der Gaskolben wird dabei am besten mittels eines Reagensglashalters gehalten, falls einige Tropfen Reagens überlaufen.

³⁾ Als Spitzgläser sind unten geschlossene Trichter verwendbar. Da dieselben beim Zuschmelzen leicht springen, Kork und Siegellack als Bodenverschluss von Alkali allmählich zerstört, kleine Gummistopfen schlüpfrig werden und hochsteigen, so wurde als Verschluss ein kurzes Stück dünnwandiger Gummischlauch, mit Kalilauge befeuchtet, hineingesteckt, durch dasselbe ein passendes, oben verdicktes Glasstäbchen von der Länge des Trichterrohres geführt und festgedrückt; zur sicheren Befestigung kann das Glasstäbchen auch noch am unteren Ende in das Trichterrohr eingesiegelt werden.

CO_2 im Gas 1 ccm 33-procentiger Kalilauge; die Aufnahme des Sauerstoffs durch pyrogallussaures Kalium ist bei Temperaturen unter 15° wesentlich träger als bei Temperaturen darüber; findet die Sauerstoffbestimmung als erste Absorption statt, so ist ausserdem auf die Reihenfolge der Zugabe der beiden getrennt aufzubewahrenden Absorptionsflüssigkeiten (20-procentige Pyrogallollösung und 33-procentige Kalilauge) zu achten; von ersterem sind 2, von letzterem 3 ccm pro 100 ccm Gas zu nehmen. Zuerst wird zweckmässig der Hahnansatz etwa zur Hälfte mit Pyrogallollösung, dann bis oben mit Kalilauge gefüllt. Nachdem diese sich schnell mischende Flüssigkeit in den Gaskolben eingetreten ist, wird der Hahnansatz zum zweiten Mal nur mit Kalilauge gefüllt, der Kolben umgekehrt und nun zunächst der Rest der Pyrogallollösung, dann der Rest der Kalilauge eingezogen. So wird von Anfang an eine schnell fortschreitende Absorption bewirkt und die Mischung beider Flüssigkeiten ausserhalb des Gaskolbens vermieden. Zuletzt füllt man, wenn direct über der Absorptionsflüssigkeit abgelesen werden soll, sowohl bei Kohlensäure- wie bei Sauerstoff-Bestimmungen noch den Hahnansatz mit Wasser und lässt dasselbe ebenfalls in den Kolben eintreten. Da die Wasserhaut im Gaskolben und der Inhalt des Hahnansatzes zusammen ca. 1 ccm betragen, so ist dann die angewandte 33-procentige Kalilauge (entsprechend ca. 42 Vol.-pCt.) auf die Hälfte (ca. 20 Vol.-pCt.) verdünnt.

Statt über 20-procentiger Kalilauge abzulesen, kann man auch das Absorptionsmittel mittels des Gummischlauches am T-Stück *F* (Figur 1) direct in die Pumpe hinein absaugen, den Hahnansatz mittels einer Spritzflasche¹⁾ ausspülen, ca. 2 ccm Wasser einziehen, bei *F* absaugen, noch einmal nach Ausspülen des Hahnansatzes 2 ccm Wasser einziehen und über dieser Flüssigkeit (ca. 1-proc. Kalilauge) von ver-schwindender Tensionsdifferenz die Druckbestimmung ausführen.

Bei Sauerstoffbestimmungen ist ferner zu beachten, dass das gebrauchte Reagens beim Absaugen im Saugstutzen wieder mit Sauerstoff in Berührung kommt und durch Absorption desselben eine Druck-

¹⁾ Als Spitze dient auch hier am bequemsten ein Stückchen mittels Gummistopfen befestigter Metallcapillare; damit die alkalische Flüssigkeit nicht auf die Spritzflasche gelangen kann, wird an das Glasrohr ein kurzes Glasstäbchen angeschmolzen und ein Scheibchen Druckschlauch dahinter geschoben (Figur 3); die ausgespritzte Flüssigkeit läuft dann nur am Glasstäbchen herunter.

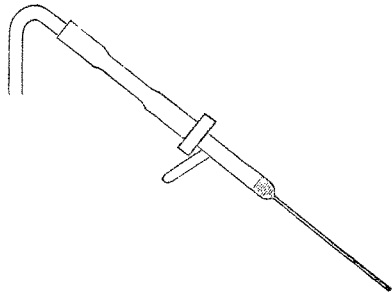


Fig. 3.

verminderung bedingt, die auch nach dem Schliessen des Lufthahns fortschreitet, während das Manometer sonst nach Abschluss von der Wasserstrahlpumpe unveränderlich stehen bleiben müsste. Der störende Umstand wird dadurch beseitigt, dass man den Saugstutzen zuvor etwa halb mit Wasser füllt und zur Bindung des Alkalis einen Ueberschuss an verdünnter Salzsäure (2 ccm pro 1 ccm 33-procentiger Kalilauge) zugiebt.

Die Einstellung auf Lufttemperatur nach der Absorption erfolgt, wie bei der Gasanalyse durch Flüssigkeitsmessung (vergl. die erste Abhandlung) mittels Hin- und Herbewegen in einer Schüssel mit Wasser von Lufttemperatur und ist hier in etwa einer Minute erreicht, da die Flüssigkeitsmenge im Gaskolben gering ist. Dann wird der Hahnansatz mit Wasser gefüllt, der Gaskolben, wie beschrieben, auf den Saugstutzen gesteckt und die Druckbestimmung ausgeführt. Wieder-

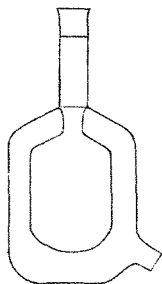


Fig. 4.

holte Versuche haben gezeigt, dass die Verdunstung der am Gaskolben aussen hängenden Wasserhaut ohne erkennbaren thermischen Einfluss ist. Aus diesem Grunde erscheint diese einfache Art der Einstellung für Bestimmungen bei Lufttemperatur zulässig, wenn genügend darauf geachtet wird, den Gaskolben nach dem Herausnehmen aus dem Wasser nur noch am Hahn zu berühren, und wenn die Ausführung der Druckmessung in einem Raum von gleichmässiger, ziemlich constanter Temperatur erfolgt. Ist diese Bedingung nicht erreichbar, so sind für einigermaassen genaue Bestimmungen Gaskolben mit Wassermantel (Figur 4) zu verwenden; der Wassermantel wird nach Einfüllen des Wassers von Lufttemperatur durch einen Stopfen geschlossen.

4. Berechnung.

Da das im Kolben befindliche Gas bei allen Bestimmungen auf dasselbe Volumen und die gleiche Temperatur gebracht wird, so wird seine Menge allein gemessen durch den Druck. Beim Einfüllen bis zum Gleichgewicht mit dem äusseren Druck ist dies der Barometerstand B . Das Gas befindet sich dabei im Zustande der Sättigung mit Wasserdampf; um die darin vorhandene Menge trocknen Gases festzustellen, muss man die Temperatur und die ihr entsprechende Wassertension f ¹⁾ kennen. Die angewandte Gasmenge ist dann gegeben durch $(B - f)$. Die Menge eines durch Absorption

¹⁾ Bei 20° Lufttemperatur ist $f = 17.4$ mm Quecksilber; für jeden Grad darunter 1 mm weniger, für jeden Grad darüber 1.2 mm mehr. Das gilt mit genügender Annäherung von 15—25°.

entfernten Gasbestandtheils wird gemessen durch den Minderdruck im Gaskolben nach der Absorption. Der Minderdruck setzt sich zusammen aus den beiden — gleichsam am Gase hängenden — Flüssigkeitssäulen, nämlich der am Manometer abgelesenen Quecksilberhöhe p und der constanten Flüssigkeitssäule im Hahnansatz, $h = 4.5$ mm. Der Procentgehalt des absorbirten Bestandtheils, auf trocknes Gas berechnet, ist also $\frac{p+h}{B-f} \cdot 100$. Wie man sieht, tritt das Volumen des Gaskolbens in der Formel für die procentische Zusammensetzung eines Gasgemenges garnicht auf und braucht deshalb auch nicht bekannt zu sein.

Erfolgt die Druckmessung direct über dem Absorptionsmittel, so sind noch zwei Einflüsse zu berücksichtigen, die sich zum Theil in ihrer Wirkung aufheben. Die abgesaugte Flüssigkeit hat ein höheres specifisches Gewicht s als Wasser. Die Grösse h in obiger Formel muss also im Verhältniss $s:1$ vergrössert, d. h. durch $h \cdot s$ ersetzt werden. Andererseits hat das Absorptionsmittel eine geringere Tension als Wasser. Die Tensionsdifferenz sei d , dann sind im Zähler d mm abzuziehen, d. h. insgesamt die Grösse h durch den corrigirten Werth $h' = h \cdot s - d$ zu ersetzen.

Die Ablesungen des Minderdrucks erfolgen nun entweder von vornherein über einem alkalischen Absorptionsmittel oder, wenn ein saures Absorptionsmittel verwendet wurde, nach Beseitigung der Säuredämpfe durch Alkalilösung.

Wenn man nun — wie zuvor auch geschehen ist — die Arbeitsvorschriften so einrichtet, dass die Messung schliesslich immer über einer Kalihydratlösung gleicher Concentration (ca. 20 Vol.-pCt.) erfolgt, so hat für die erste Absorption die corrigirte Grösse h' für die gleiche Temperatur einen immer gleichen Werth und hebt sich für die folgenden Absorptionen einfach fort. Der Procentgehalt ist also für den ersten absorbirten Gasbestandtheil $\frac{p_1 + h'}{B - f} \cdot 100$. Für den zweiten

Bestandtheil wäre die Formel $\frac{p_2 - p_1}{B - f} \cdot 100$ u. s. f.

Der Werth von h' ist jedoch etwas von der Temperatur abhängig, weil die Tensionsdifferenz zwischen Wasser und 20-procentiger Kalilauge sich mit der Temperatur ändert. Die folgende Tabelle¹⁾ giebt die Werthe für Temperaturen von 12—25°.

¹⁾ Bei 20° ist für die oben angenommene Flüssigkeitssäule von 6 cm entsprechend $h = 4.5$ mm und bei Kalilauge von 9.8 Vol.-pCt. ($s = 1.074$) $h(s-1) = 0.33$ mm und die Tensionsdifferenz $d = 1$ mm (Wüllner, Pogg. Ann. 160, 564), also $h(s-1) - d = 0.67$ mm; bei Kalilauge von 20 Vol.-pCt., $s = 1.16$, $h(s-1) = 0.7$ mm, $d = 2.1$ mm, $h(s-1) - d = 1.40$ mm. Also bis etwa 20 Vol.-pCt. beträgt der Correcturwerth von h bei 20° für jedes Procent

Temp.: 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25°
 $h' = 4.1 \ 4.0 \ 3.9 \ 3.7 \ 3.6 \ 3.5 \ 3.4 \ 3.3 \ 3.1 \ 3.0 \ 2.9 \ 2.7 \ 2.6 \ 2.4 \text{ mm}$

Man kann natürlich auch, wie oben angegeben, die alkalische Lösung durch zweimal je 2 ccm Wasser verdünnen und dann die Tensionsdifferenz, die unterhalb 0.1 mm liegt, vernachlässigen, also mit $h = 4.5 \text{ mm}$ rechnen. 1 mm Quecksilberhöhe entspricht 0.14 pCt.

Ist ein Barometer zur Bestimmung von $(B - f)$ nicht zur Hand, so kann der Gaskolben mit Hilfe des Manometers auch als ziemlich genaues Barometer dienen. Dazu muss ein Gaskolben von bekanntem Inhalt benutzt werden, z. B. ein Kolben zu 100 ccm¹⁾. Wird derselbe mit luftfreiem²⁾ Wasser bis zur Volumenmarke gefüllt, dann davon mit einer feuchten Pipette z. B. 20 ccm herausgenommen, die verbleibende Flüssigkeit am Saugstutzen bis zur Hahnbohrung abgesaugt und der Minderdruck p_0 abgelesen, ϵ_0 ist der Barometerstand, abzüglich der Wassertension, also der in der Formel verlangte Werth

$$B - f = (p_0 + 4.5) \frac{10^3}{80}$$

Kalilauge 0.07 mm; für 20-procentige Lauge also $h' = 4.5 - 1.4 = 3.1 \text{ mm}$. Bis zu etwa 10 Vol.-pCt. ändert der Ersatz der Kalilauge durch die äquivalente Menge Chlorkalium die Correctur fast garnicht. Für Temperaturen unter 20° vermehrt sich der Werth bei 20-procentiger Kalilauge pro 1° um 0.12 mm, für Temperaturen über 20° vermindert sich der Werth pro 1° um 0.14 mm. Danach ist obige Tabelle berechnet.

¹⁾ Ein nicht markirter Kolben passenden Inhalts wird mit Wasser benetzt und dieses am Saugstutzen unter Aufklopfen wieder abgesaugt; dann wird der Kolben umgekehrt, nach Abnahme von Hahn und Gummistopfen sammt dem darin verbliebenen Wasser tarirt und 100 g Wasser von Mitteltemperatur eingewogen. Der untere Rand des Meniskus wird durch zwei gegenüberliegende Striche bezeichnet (Volumenmarke) und der Kolben ca. 1½ cm darüber abgeschnitten. Man füllt den Kolben dann wieder bis zur Volumenmarke mit Wasser und drückt Gummistopfen nebst Hahn ein, bis die Flüssigkeit gerade an die Hahnbohrung tritt. Die Stelle, an der dann der untere Rand des Gummistopfens steht, wird durch eine kreisförmige Marke bezeichnet (Stopfenmarke) die natürlich nur für den zugehörigen Hahn gültig ist.

²⁾ Man erhält Wasser am einfachsten genügend luftfrei, wenn man eine Standflasche oder einen Rundkolben halb damit füllt, mit der Wasserstrahlpumpe verbindet und, sobald das erreichbare Vacuum hergestellt ist (am Zischen der Pumpe erkennbar), einige Male kräftig durchschüttelt; wird Umschütteln nachher vermieden, so hält sich das Wasser mehrere Stunden brauchbar. Auf gleiche Art können für ganz genaue Bestimmungen die Reagentien vorher entlüftet werden.

³⁾ Ist der Gaskolben zu $\frac{a-1}{a}$ (z. B. $\frac{4}{5}$) seines Volumens mit Wasser gefüllt, so ist das Luftvolumen $\frac{1}{a}$ ($\frac{1}{5}$), der Anfangsdruck ist $B - f$, die

Beleganalysen:

1. Sauerstoffbestimmung in der Luft (einschliesslich des Kohlensäuregehaltes von ca. 0.03 pCt.)

a) über dem Absorptionsmittel			b) über Wasser		
p + h'	B - f	Procente	p + h	B - f	Procente
158.4	755	20.98	155.7	743.1	20.95
158.2	756.8	20.90	155	743.3	20.85
158.5	755.1	20.99	157.4	755.1	20.84
158.35	755.1	20.97	156.4	746	20.94
154.5	737.1	20.96			
156.2	745.8	20.94			

c) Bestimmung über dem Absorptionsmittel nach Einsaugen von Wasser bis zum Gleichgewicht: Bei der in der vorigen Abhandlung (S. 3492) beschriebenen Beleganalyse 2c wurde nach Feststellung des Gewichtes des Gaskolbens der Wiederdruck beim Absaugen der Flüssigkeit (Tensionsdifferenz gegen Wasser 0.7 mm) gemessen.

Gef. p + h' = 154.6, B - f = 736.5. Procentgehalt 20.99.

2. Bestimmung des auf trockne Luft reducirten Barometerstandes B - f:

mittels Gaskolben und Manometer	am Barometer
749.7	750.2
755.1	755.8
738.0	737.9
742.1	742.7

Die Anwendung des vorstehend beschriebenen Verfahrens zur vollständigen Gasanalyse ist Gegenstand einer demnächst folgenden Abhandlung; weiterhin soll über die Benutzung des Gaskolbens als Volumeter, sowie für Tensionsbestimmungen und gasvolumetrische Analysen berichtet werden.

Menge der trocknen Luft also $\frac{B-f}{a}$. Nach dem Absaugen des Wassers hat die Luft das Volumen 1, der Druck ist (B - f) - (p + h), die Luftmenge also $1 \cdot [(B - f) - (p + h)]$. Da die Menge unverändert geblieben ist, so ist $\frac{(B-f)}{a} = (B - f) - (p + h)$, daraus folgt $(B - f) = (p + h) \cdot \frac{a}{a - 1}$.