

69. A. Wohl: Ueber die Berechnung der Verbrennungs-
analysen von Gasen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 28. Januar 1904.)

Für die quantitative Analyse eines Gemenges brennbarer Gase wird nach dem Vorgange R. Bunsen's das Verfahren angewendet, das Gasgemisch mit überschüssiger Luft oder überschüssigem Sauerstoff zu verbrennen, wobei n messbare Veränderungen, z. B. Contraction, Sauerstoffverbrauch etc., n Bestimmungsstücke liefern, aus denen sich unter Heranziehung der angewendeten Gasmenge ($n+1$) Bestandtheile rechnungsmässig ableiten lassen. Wird das gleiche Verfahren auf ein reines brennbares Gas bekannter Zusammensetzung angewendet, so liefern n messbare Veränderungen ebensoviel von einander unabhängige experimentelle Werthe, an deren Uebereinstimmung die Richtigkeit der experimentellen Methode wie der Berechnung geprüft wird. Die grundlegenden Gleichungen dieser Rechnung, die sich aus dem Gay-Lussac'schen Volumgesetz bezw. der Avogadro'schen Regel ergeben, sind in Bunsen's »Gasometrischen Methoden« S. 65 ff. entwickelt worden und in alle Abhandlungen und Lehrbücher unverändert übergegangen; es scheint im Hinblick auf die Autorität des Urhebers auch niemals ein Zweifel darüber entstanden zu sein, ob die Voraussetzungen der Rechnung für die Grenzen der Genauigkeit, die mit den heutigen apparativen Mitteln erreichbar sind, in allen Fällen zutreffen oder nicht.

Die von Bunsen mitgetheilten Bestimmungen an reinen Gasen geben über diese Frage keinen Aufschluss. Die Fehlergrenze, die er als zulässig annimmt, ist ziemlich hoch, ungemein viel höher jedenfalls, als es der sehr verbreiteten Meinung von der besonderen Genauigkeit dieser Analysen entspricht. Die Sachlage tritt besonders deutlich hervor, wenn man die angeführten Zahlen auf 100 pCt. angewendetes Gas umrechnet.

S. 58	Methoxyd C_2H_6O gef. $C_{2,05}H_{6,26}O_{9,68}$ (Mittel aus 2 Best.)	Abweichung	$\frac{1.3}{0.56}$	pCt. C
S. 134	8.64 ccm enthält scheinbar 0.14 ccm Acetylen = 1.6 pCt.	»	1.6	» H
S. 213	angewendet zur Bestimmung 20.01 ccm Methan			
	gefunden aus der Kohlensäure 20.32 » = 101.6 pCt.	»	1.6	»
	» » » Contraction 20.59 » = 103 » »	»	3.0	»
S. 214	angewendet zur Bestimmung 22.32 » Methan			
	gefunden aus der Kohlensäure 22.25 » = 99.70 » »	»	0.30	»
	» » » Contraction 22.11 » = 99.06 » »	»	0.94	»

S. 303	angewendet zur Bestimmung	32.0	ccm Methan			
	gefunden aus der Kohlensäure	32.3	» = 101	pCt. Abweichg.	1.0	pCt.
	» » dem Sauerstoffverbrauch	32.95	» = 103	» »	3.0	»
S. 216	angewendet zur Bestimmung	14.0	» Aethan			
	gefunden aus der Kohlensäure	13.66	» = 97.5	» »	2.5	»
	» » » Contraction	13.42	» = 95.9	» »	4.1	»
S. 218	angewendet zur Bestimmung	8.64	» Acthylene			
	gefunden aus der Kohlensäure	8.65	» = 100.17	» »	0.17	»
	» » » Contraction	8.61	» = 99.7	» »	0.3	»

Für reines Kohlenoxyd sind Bestimmungen nach der Verbrennungsmethode von Bunsen nicht angeführt. Spätere Autoren haben sich bei der Prüfung neuer apparativer Methoden, soweit nicht überhaupt Gasgemenge verwendet wurden, im allgemeinen damit begnügt, reinen Wasserstoff zu verbrennen, wobei der Grad der Uebereinstimmung der Zahlen für Contraction und Sauerstoffverbrauch untereinander und mit der angewendeten Gasmenge die gewünschte Controlle lieferte. Für reine, kohlenstoffhaltige Gase, bei denen als weitere Controlle noch die Zahl für die entstandene Kohlensäuremenge hinzu kommt, liegen exacte Untersuchungen dieser Art nicht vor. Nur Dennis und Hopkins¹⁾ haben 1898 Versuche über die Verbrennung von reinem Kohlenoxyd mit überschüssigem Sauerstoff mitgeteilt, bei denen aber der Sauerstoffverbrauch nicht berücksichtigt worden ist; auf die Beweiskraft dieser Arbeit wird weiter unten noch eingegangen werden.

In der nächstfolgenden Abhandlung ist ein Verfahren beschrieben worden, mittels Druckmessungen in Gaskolben rasch und genau vollständige gasometrische Bestimmungen mit Einschluss der Verbrennungsanalyse auszuführen. Zur Prüfung der Methode für den letztgenannten Zweck diente zunächst auch die Verbrennung von reinem Wasserstoff. Dabei ergaben sich sehr gut stimmende Werthe, und es wurde festgestellt, dass die Verbrennung beim Durchsaugen durch die Platincapillare in weniger als einer Minute vollständig war. Um das Verfahren dann an kohlenstoffhaltigen Gasen zu prüfen, wurden die Versuche mit reinem Kohlenoxyd weitergeführt. Hierbei zeigte sich aber, dass auch nach Beseitigung aller erkennbaren Fehlerquellen, aus der Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser, der Absorption an feuchten Glaswänden etc., immer noch bei ein- und derselben Analyse erheblich untereinander abweichende Zahlen erhalten wurden, im Mittel etwa für 100 pCt. angewandtes Kohlenoxyd aus dem verbrauchten Sauerstoff 99.8 pCt., aus der gebildeten Kohlensäure 99.1 pCt. und aus der Contraction 101.0 pCt. Das bedeutete also, dass der Sauer-

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 19, 179.

stoffverbrauch innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen richtig gefunden wurde, dass die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäuremenge zu klein und die Contraction zu gross war. Dabei erwies die Feststellung des Enddruckes, dass das Gas durch Alkali und Pyrogallol ganz absorbirt wurde, die Verbrennung also vollständig verlaufen war. Der unerwartete Befund hat sich als Folge der Ungenauigkeit der üblichen Art der Berechnung aufgeklärt.

In der folgenden Tabelle, entnommen aus Nernst, Theor. Chem., II. Aufl. S. 44, sind die Molekularvolumina einiger Gase zusammengestellt unter Hinzufügung des Mol.-Vol. der Kohlensäure, berechnet nach den neuesten Angaben von Rayleigh¹⁾; in der letzten Spalte sind ausserdem zur besseren Uebersicht die Mol.-Vol. bezogen auf Sauerstoff als Einheit angeführt.

	M	$D_{H_2O = 1}$	$\frac{M}{D}$	Mol.-Vol. O = 1
H ₂	2.016	0.00008988	22.43	1.0017
O ₂	32.00	0.0014291	22.39	1.0000
CO	28.003	0.0012507	22.39	1.0000
CH ₄	16.035	0.0071464	22.44	1.0020
CO ₂	44.003	0.001977	22.26	0.99393

Man sieht, dass für gasometrische Beziehungen zwischen Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Methan die Avogadro'sche Regel als allenfalls genau gelten darf, da die Abweichungen 0.2 pCt. nicht übersteigen, dass die gleiche Voraussetzung aber für die bei allen Verbrennungen kohlenstoffhaltiger Gase entstehende Kohlensäure zu erheblichen Fehlern führen muss, da hier die Differenz der Molekularvolumina bezogen auf Kohlenoxyd 0.6 pCt., bezogen auf Methan 0.8 pCt. beträgt.

Ausser der Hauptcontraction bei der Verbrennung, welche die Avogadro'sche Regel fordert, tritt also bei Verbrennung von Kohlenoxyd noch eine weitere Contraction um 0.6 pCt. des vorhandenen Kohlensäurevolumens auf; wenn man demnach aus der gefundenen Contraction, wie üblich, auf Kohlenoxyd schliesst, so fällt dieser Werth um $2 \times 0.6 = 1.2$ pCt. zu hoch aus, weil die Contraction die Hälfte des gesuchten Gases ausmacht. Ebenso ist es für die richtige Berechnung von Kohlenoxyd aus dem absorptiometrisch bestimmten Kohlensäurevolumen nöthig, nicht die direct gefundene Zahl in Rechnung zu stellen, sondern einen um 0.6 pCt. erhöhten Werth.

Dennis und Hopkins hatten, indem sie, wie üblich, der Rechnung die Avogadro'sche Regel zu Grunde legten, für die Procente

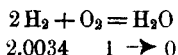
¹⁾ Proc. Roy. Soc. 62, 204 (Chem. Centralblatt 1898 I, 431),

$1.52909 \times 0.001293 = 0.001977.$

CO aus der Contraction und die Procente CO aus der Kohlensäure sehr naheliegende Werthe gefunden; die Differenzen betragen (l. c. S. 187) 0.1, 0.1, 0.3, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.3 pCt. Da es keinem Zweifel unterliegt, dass bei der von Dennis und Hopkins angewendeten Berechnung richtig ausgeführten Analyse eine Differenz von etwa 1.8 pCt. zwischen beiden Werthen ergeben müssen, so bleibt nur der Schluss, dass die mitgetheilten Analysen nicht richtig sind; die Erklärung dafür dürfte wohl in der Angabe auf S. 185 zu suchen sein, dass »weder für die geringen Temperaturschwankungen noch für eine etwaige Aenderung des Barometerstandes während des Versuches Correcturen angebracht« sind.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich die eigentlich ganz selbstverständliche, allgemeine Forderung, dass, so weit Gase in Betracht kommen, die der Avogadro'schen Regel nicht streng gehorchen, Volumengleichungen nur unter Berücksichtigung des experimentell gefundenen, wirklichen Molekularvolumens aufgestellt werden dürfen. Das wäre also, wenn man mit K die Contraction, mit CO₂ die gebildete Kohlensäure, mit O den verbrauchten Sauerstoff bezeichnet, im vorliegenden Falle für:

1. Wasserstoff.



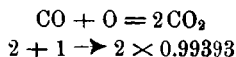
$$\text{H} = \frac{2.0034}{3.0034} \text{K} = 0.6670 \text{ statt } \frac{2}{3} \text{K},$$

Diff. 0.0003 K, rot. 0 pCt.

$$\text{H} = \frac{2.0034}{1} \text{O} = 2.0034 \text{ statt } 2 \text{O},$$

Diff. 0.0034 O, rot. +0.2 pCt.

2. Kohlenoxyd.



$$\text{CO} = \frac{2}{1.01214} \text{K} = 1.9760 \text{ statt } 2 \text{K},$$

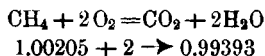
Diff. -0.025 K, rot. -1.2 pCt.

$$\text{CO} = \frac{2}{1.98786} \text{CO}_2 = 1.0061 \text{ statt } 1 \text{CO}_2,$$

Diff. +0.006 CO₂, rot. +0.6 pCt.

$$\text{CO} = 2 \text{O} \text{ Diff. rot. } 0 \text{ pCt.}$$

3. Methan.



$$\text{CH}_4 = \frac{1.00205}{2.00810} \text{K} = 0.4990 \text{ statt } \frac{1}{2} \text{K},$$

Diff. -0.001 K, rot. 0 pCt.

$$\text{CH}_4 = \frac{1.00205}{0.99393} \text{CO}_2 = 1.0082 \text{ statt } 1 \text{CO}_2,$$

Diff. +0.008 CO₂, rot. +0.8 pCt.

$$\text{CH}_4 = \frac{1.00205}{2} \text{O} = 0.5010 \text{ statt } \frac{1}{2} \text{O},$$

Diff. +0.001 O, rot. 0 pCt.

Bei der Ableitung der Werthe für Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan aus den Daten einer gemeinsamen Verbrennung findet eine theilweise Compensation der Abweichungen von der Avogadro'schen Regel statt, und darauf ist es wohl zurückzuführen, dass die für reine kohlenstoffhaltige Gase nicht unbeträchtliche Fehlerquelle bisher der Aufmerksamkeit entgangen ist.

Als genaue Gleichung ergibt sich aus den oben abgeleiteten Grundgleichungen:

$$\begin{aligned} \text{H} &= 1.0005 \text{ K} - 1.0017 \text{ O} - 0.0060 \text{ CO}_2 \\ \text{CO} &= 0.3329 \text{ K} - \quad \quad \text{O} - 1.3394 \text{ CO}_2 \\ \text{CH}_4 &= 0.3336 \text{ K} + 1.0020 \text{ O} - 0.3340 \text{ CO}_2. \end{aligned}$$

Für Leuchtgas mittlerer Zusammensetzung werden durch Anwendung der üblichen Formeln die Prozentzahlen für Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan um etwa 0.25, 0.2 und 0.1 geändert. Um aber die Rechnung unter Beibehaltung der gewöhnten Form der Gleichungen im wesentlichen genau auszuführen, braucht man nur den Werth für Wasserstoff um 0.006 CO_2 zu vermindern, und den Werth für Kohlenoxyd um den gleichen Betrag zu erhöhen, man hat dann also:

$$\begin{aligned} \text{H} &= \text{K} - \text{O} - 0.006 \text{ CO}_2 \\ \text{CO} &= \frac{1}{3} \text{ K} - \text{O} + \frac{3}{4} \text{ CO}_2 + 0.006 \text{ CO}_2 \\ \text{CH}_4 &= -\frac{1}{3} \text{ K} + \text{O} - \frac{1}{3} \text{ CO}_2. \end{aligned}$$

Die Zulässigkeit dieser einfachen Formeln ergibt sich aus dem Vergleich mit den oben angeführten genauen Gleichungen.

Die experimentellen Versuche, auf die im Vorstehenden Bezug genommen ist, sind von Hrn. cand. chem. Eickmann bearbeitet worden.

70. A. Wohl: Vollständige Gasanalyse mittels Druckmessungen.

(7. Mittheilung über gasometrische Bestimmungen in Gaskolben¹⁾.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 28. Januar 1904.)

Das allgemeine Verfahren der vollständigen Gasanalyse beruht bekanntlich darauf, nacheinander Kohlensäure, schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff und Kohlenoxyd durch Absorption zu bestimmen und danach Wasserstoff und Methan im Gasreste durch fractionirte Verbrennung. Die Menge der einzelnen Bestandtheile ergibt sich aus der

¹⁾ Vergl. diese Berichte **35**, 3485, 3493 [1902]; **36**, 674, 676, 1412, 1417 [1903].