

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  $0.006 \text{ CO}_2$  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 Gaskolben<sup>1)</sup>.)

[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

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

jedesmaligen Volumenverminderung; werden, wie üblich, 100 ccm Gas bei Lufttemperatur und dem gerade herrschenden Druck zur Analyse angewandt, so liefert die Differenz der Volumina, gemessen bei gleicher Temperatur und gleichem Druck, direct Procente bezw. Zahlen, die dazu in einfacher Beziehung stehen.

An Stelle der am wenigsten befriedigenden absorptiometrischen Bestimmung, der des Kohlenoxyds, kann mit Vortheil — insbesondere unter Benutzung der Drehschmidt'schen, von Cl. Winkler verbesserten Platincapillare — auch die Verbrennung des Kohlenoxyds zusammen mit Wasserstoff und Methan treten; dabei liefern dann Contraction, Kohlensäuregehalt und Sauerstoffverbrauch im verbrannten Gasgemenge die Bestimmungsstücke, aus denen sich die drei Bestandtheile rechnungsmässig ergeben.

Die nachstehend beschriebene Methode schliesst sich in allen Punkten der letzteren, wohlbekannten gasanalytischen Arbeitsweise an, nur dass Gasbüretten und Gaspipetten durch Gaskolben und die Volumenmessungen durch Druckbestimmungen ersetzt sind. Auch hier wird am besten die Gasmenge so gewählt, dass die unmittelbar beobachteten Druckdifferenzen Werthe ergeben, die zu den Procentzahlen in einfacher Beziehung stehen. Ein bequemes Verfahren, dazu von vornherein bestimmte, nach ihrem Partialdruck bemessene Gas mengen in Gaskolben einzuführen, sei zunächst beschrieben.

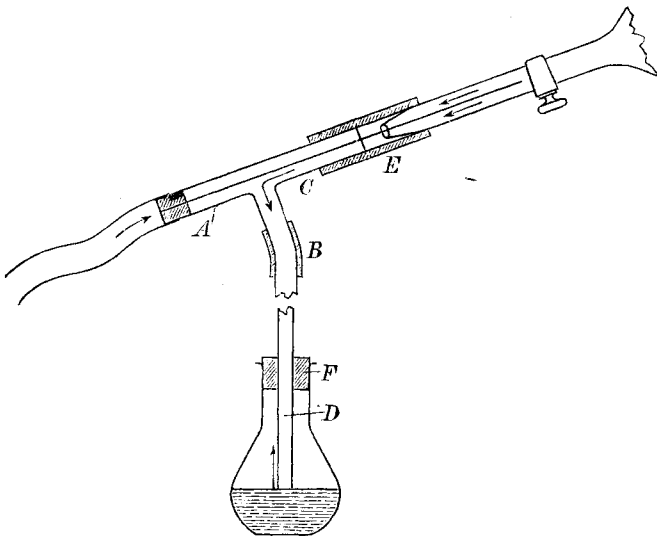


Fig. 1.

Die Gaszuführung erfolgt durch eine kurze Metallcapillare, die mittels Gummistopfen oder Einsiegeln in einem T-Stück *ABC* befestigt ist (Fig. 1); an dem abwärts gerichteten Ende *B* des T-Stücks ist mittels Gummischlauch ein etwas längeres Glasrohr *D* angebracht, das durch einen Wasserverschluss abgeschlossen wird. Die Metallcapillare, die 4—5 cm über das Ende des T-Stücks *C* herausragt, wird in den Hahnansatz des Gaskolbens hineingesteckt und Hahnansatz und T-Stück durch Gummischlauch *E* mit einander verbunden. Alsdann erfüllt ein durch die Metallcapillare eingeleiteter Gasstrom durch Verdrängen den Hahnansatz, das T-Stück und das angesetzte Glasrohr mit dem zu untersuchenden Gase, und dieses strömt durch den Wasserverschluss ab. Der Gaskolben war zuvor bis zu einem bestimmten Minderdruck evacuirt worden (am besten regelmässig bis 700 mm). Wird nun der Kolbenhahn capillar geöffnet, so tritt der Gasstrom ganz oder theilweise in den Kolben ein. Dass der Gaskolben nahezu gefüllt ist, erkennt man daran, dass auch bei starkem Drosseln des Gaszufflusses noch Blasen aus dem Fläschchen entweichen. Alsdann schliesst man für einen Augenblick Kolbenhahn und Gasquelle ab, und öffnet dann wieder langsam den ersteren. Steigt das Wasser noch sehr weit zurück, so leitet man in den Gaskolben von neuem Gas ein; im anderen Fall, wenn die Sperrflüssigkeit des Wasserverschlusses nur etwa 3—4 cm hoch zurücksteigt, löst man nach dem Schliessen der beiden Hähne das Indicator-Kölbchen von dem Stopfen *F*, wobei die Wassersäule im Rohr als Verschluss haften bleibt. Dann öffnet und schliesst man noch einmal für einen Augenblick den Gaszuführungshahn und unmittelbar darauf den Kolbenhahn. Auf diese Weise ist der Kolben mit Gas gefüllt bis zum Gleichgewicht mit dem äusseren Druck (bis zum Minderdruck *O*), ohne dass Luft irgendwie als Verunreinigung zutreten konnte; war der Kolben vorher auf 700 mm evacuirt, so beträgt demnach der Partialdruck des zugelassenen Gases 700 mm. Die praktische Ausführung erfordert etwa 2—3 Min.

In den früheren Abhandlungen (l. c.) war speciell nur die absorptiometrische Bestimmung von Kohlensäure und Sauerstoff erörtert worden. Um das Verfahren zu einer allgemeinen gasanalytischen Methode auszugestalten, war jetzt noch die Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe und die Verbrennungsanalyse zu bearbeiten.

Die für die Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe sonst vorgeschriebene rauchende Schwefelsäure von etwa 21 pCt. Schwefelsäureanhydrid ist für die Füllung der Hempel'schen Gaspipetten wohl geeignet; für die hier erforderliche Handhabung des Absorptionsmittels, das in den Gaskolben eingesaugt und wieder abgesehen werden muss, ist dieselbe unbequem und auch nicht ungefährlich. Versuche, die schweren Kohlenwasserstoffe zu bestimmen

mit einem Gemenge von Salpeterschwefelsäure und Brom, scheiterten daran, dass gleichzeitig vorhandenes Kohlenoxyd sich stark oxydirt<sup>1)</sup>. Dann aber ergab sich, dass bei der intensiven Berührung von Gas und Flüssigkeit, wie es beim Schütteln im Gaskolben herbeigeführt wird, zur raschen und vollständigen Absorption auch schon eine rauchende Schwefelsäure von 5—7 pCt. Gehalt an Schwefelsäureanhydrid genügt, die sehr bequem zu handhaben ist und überdies die Hähne vorzüglich dicht hält.

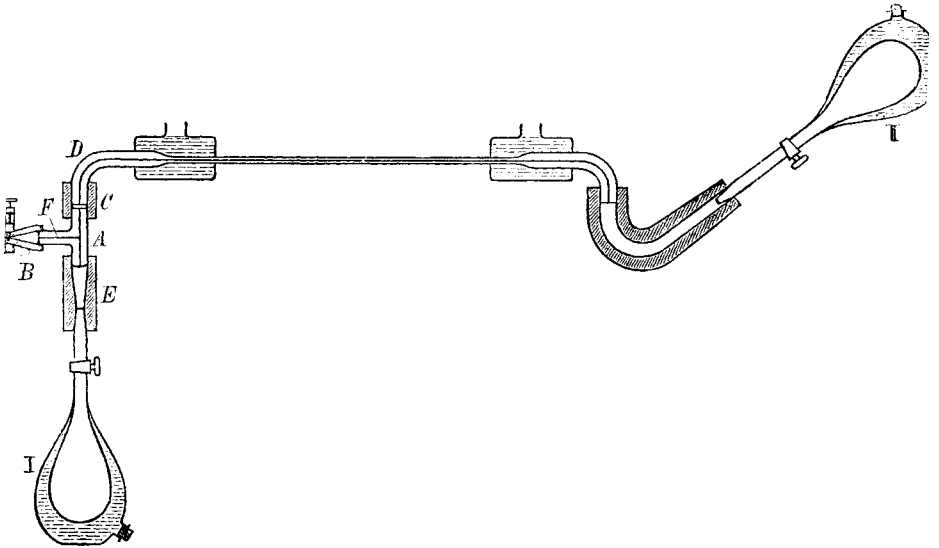


Fig. 2.

Zur Ausführung der Verbrennung war zunächst der Weg gewählt worden, den durch Ansaugen von Sauerstoff oder Luft verbrennlich gemachten Gasrest durch die erhitzte Platincapillare hindurch in einen zweiten evacuirten Gaskolben überzusaugen, bis Druckgleichgewicht eintrat. Die Gaskolben sind dabei mit starkem Gummischlauch an die beiden Enden der Platincapillare angeschlossen und ein kleines, metallenes T-Stück (Fig. 2) vor einen der Kolben eingeschaltet, sodass der Luftinhalt der beiden Habnansätze wie der Platincapillare vor Beginn der Verbrennung durch Evacuiren mit der Wasserstrahlpumpe praktisch vollständig entfernt werden kann. Man lässt dann durch die, wie üblich, erhitzte Capillare hindurch das Gas in den evacuirten Gaskolben II überströmen; der Letztere ist in schräger Lage, die Spitze nach unten, befestigt, sodass ein Wassertröpfchen, das

<sup>1)</sup> Vergl. Treadwell und Stokes, diese Berichte 21, 3131 [1888].

sich über der Hahnbohrung ansammelt, als Indicator für den Gang der Gasblasen dienen kann. Man schliesst hinterher die verbindenden Schläuche unmittelbar vor und hinter der Platincapillare durch aufgeschobene Schraubenquetschhähne ab, saugt in beide Kolben nach Entfernung von der Platincapillare luftfreies Wasser ein, sodass der Gasinhalt von Schlauch und Hahnansätzen mit in die Kolben gelangt und führt die Druckbestimmungen aus.

Die Ausführung des Verfahrens war ganz bequem, aber die Rechnung gestaltete sich schon minder einfach, wenn beide Kolben nicht genau gleichen Inhalt haben; durch den wechselnden Widerstand der Platincapillare wurde ferner das Ueberströmen bis zum genau gleichen Druck in beiden Kolben unsicher, sodass in beiden Gaskolben Druckbestimmungen erforderlich waren, und die überströmende Gasmenge war verhältnismässig klein und stellte je nach dem Barometerstand und der Grösse der Contraction einen jedesmal besonders zu berechnenden Antheil der angewendeten Gasmenge dar.

Aus diesem Grunde war es ein wesentlicher Fortschritt der Methode, dass sich ein recht einfacher Weg fand, die gesammte Menge des mit Sauerstoff oder Luft gemengten Gasrestes unter vollständiger Verbrennung in den zweiten evacuirten Gaskolben überzuführen. Um dies zu ermöglichen, wurde der folgende Weg eingeschlagen:

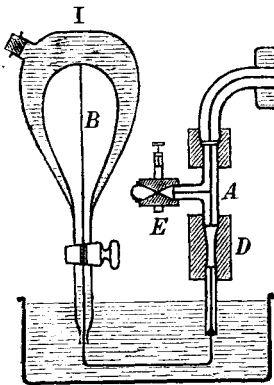


Fig. 3.

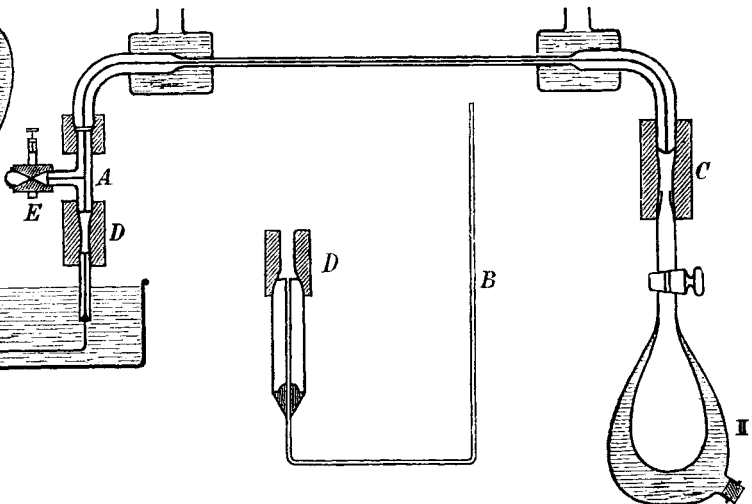


Fig. 3a.

An das nach unten gerichtete Ende des Messing-T-Stückes *A* (Fig. 3) wurde mittels eines kurzen Stückes capillaren Druckschlauches

eine Glascapillare (von 4 cm Länge, Fig. 3a) angeschlossen, an der mit Siegelack eine Messingcapillare von 1 mm lichte Weite befestigt ist. Diese Messingcapillare ist zwei Mal umgebogen und das nach oben gehende freie Ende *B* besitzt eine Länge, die etwas mehr als die vollständige Höhe des Kolbens I beträgt. Es kann so dieser Kolben bei geöffnetem Hahn, dessen Durchbohrung natürlich exact gearbeitet sein muss, direct auf die Capillare aufgespiesst werden, während die Mündung des Hahnansatzes in ein untergestelltes, mit Wasser gefülltes Gefäss eintaucht. Wird dann durch capillares Oeffnen des Hahns an dem Kolben II das Gas unter gleichzeitiger Verbrennung übergesaugt, so steigt in den Kolben I Wasser nach und tritt nach vollständiger Verdrängung des Gasinhaltes durch die Messing- und Platin-Capillare hindurch nach Kolben II über.

Ausser diesem Fortschritt der apparativen Einrichtung und Ausföhrung war es nothwendig, eine ganze Reihe von Fehlerquellen bei der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Gase aufzufinden und zu beseitigen, ehe es gelang, auf dem ersten oder zweiten oben erwöhnten Wege regelmässig befriedigende Werthe zu erhalten. Die auf die Beseitigung der Fehlerquellen bezüglichen Versuche sind überwiegend noch unter Benutzung der erstbeschriebenen apparativen Einrichtung ausgeföhrt worden. In den folgenden Darlegungen wird aber der Einfachheit halber nur auf die zweite Methode des vollständigen Uebersaugens des verbrennbaren Gasmisches Rücksicht genommen. Bezüglich der Berechnung der Ergebnisse für die erste Methode sei auf die ausführliche Beschreibung in der Dissertation des Hrn. Eickmann verwiesen.

### Experimenteller Theil.

(Bearbeitet von Hrn. cand. chem. Eickmann.)

Für die im Folgenden mitgetheilten Bestimmungen dienten je zwei mit Wassermantel und angeschmolzenem Hahn versehene Gaskolben von ungefähr 100 ccm Inhalt, die als Kolben I und II bezeichnet werden. Ihr Inhalt war durch Auswägen mit Wasser von Zimmertemperatur auf Centigramm genau festgestellt (z. B. I = 105.99; II = 105.66); mithin betrug in diesem Falle der Correctionsfactor für das Verhältniss beider Kolben  $\frac{v_2}{v_1} = \frac{1}{1.003}$ .

Zur genauen Einstellung der Temperatur im Wassermantel der Gaskolben diente ein Thermometer mit  $\frac{1}{10}^{\circ}$ -Theilung. Das bei den Analysen angewandte evacuirte Wasser wurde nach der früheren Vorschrift durch kurzes Schütteln am Vacuum hergestellt und zwar zweckmässig unter Einhaltung eines Minderdruckes, der dem zuletzt

für den Gaskolben bestimmten Minderdruck nahe lag. Dadurch wird verhindert, dass die in den Gaskolben eingesaugte kleine Wassermenge irgendwie merkliche Mengen der schwer löslichen Gase abgibt oder auflöst.

Temperatureinstellungen sind vor jeder einzelnen Druckbestimmung auszuführen, und zwar unter Beibehaltung der zuerst eingestellten Temperatur bei derselben Analyse; ferner ist es nothwendig, eine Temperatur zu wählen, die der Zimmertemperatur möglichst nahe liegt.

Die Art der Druckmessung im allgemeinen wie die Handhabung der absorptiometrischen Bestimmung von Kohlensäure und Sauerstoff im Gaskolben ist früher ausführlich beschrieben worden (diese Berichte 35, 3493 ff. [1902]), sodass bei der folgenden Darlegung zur Vermeidung von Wiederholungen überall darauf Bezug genommen wird.

#### Verbrennung von reinem Wasserstoff.

Um den Kolben I mit Wasserstoff zu füllen, wurde derselbe zunächst an der Wasserstrahlpumpe so weit als möglich evacuirt, dann mittels der oben beschriebenen Einrichtung (Fig. 1) bis zum Gleichgewicht mit dem äusseren Druck Wasserstoff eingelassen, der in einem Kipp'schen Apparat aus Zink und Salzsäure entwickelt und je ein Mal mit Kalilauge und Wasser gewaschen war. So mit Wasserstoff gefüllt, wurde der Kolben noch ein Mal so weit als möglich evacuirt und wiederum mit Wasserstoff gefüllt. Nach Einstellung der Temperatur des Wassermantels auf  $20^{\circ}$  wurde der Kolben auf 400 mm Minderdruck evacuirt. Die Wasserstoffmenge betrug dann, wenn mit B' der Barometerstand nach Abzug der Wassertension bezeichnet wird, B'—400 mm. Wurde dann bis zum Gleichgewicht mit dem äusseren Druck Sauerstoff zugelassen, so war die Sauerstoffmenge 400 mm. Es wurde Sauerstoff aus einer Bombe benutzt, dessen Gehalt ermittelt war durch absorptiometrische Untersuchung mit alkalischer Pyrogalllösung nach der früheren Vorschrift. Drei so ausgeführte Analysen lieferten übereinstimmend 89.8 pCt. O.

Da nach den üblichen gasanalytischen Methoden ein mehrmaliges Durchleiten durch die glühenden Platincapillare vorgeschrieben ist, dies aber bei der hier in Betracht kommenden Versuchsanordnung nicht möglich wäre, sollte die Vollständigkeit der Verbrennung zunächst durch recht langsame Ausführung gesichert werden, wobei durch Stellung des Hahnes von Kolben II und Beobachtung des darüber stehenden Wassertröpfchens die Verbrennungsdauer regulirt werden konnte. Es wurde mit Verbrennungszeiten begonnen, die  $\frac{1}{2}$  Stunde und mehr betruhen, aber Werthe erhalten, die um mehrere Procente von der Theorie und untereinander abwichen. Als die Verbrennungs-

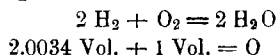
zeit auf 5—10 Minuten herabgemindert wurde, zeigte sich wesentlich bessere Uebereinstimmung, und befriedigendere Resultate wurden erhalten, wenn der Hahn von Kolben II so gestellt wurde, dass Ueberströmen und Verbrennen des Gases in etwa 1 Minute erledigt waren.

Die Richtigkeit der einzelnen Analyse wird controllirt durch Uebereinstimmung der Werthe für Wasserstoff, berechnet aus der Contraction und aus dem Sauerstoffverbrauch, unter einander und mit der Theorie. Ob die Verbrennung vollständig war, ist ausserdem daran erkennbar, dass im Kolben II nach Absorption des unverbrauchten Sauerstoffs und unter Abzug des mitübergeströmten Stickstoffs der ursprüngliche Minderdruck von 700 mm mit genügender Annäherung wieder erreicht wird. Die so berechnete Zahl wird bei der Zusammenstellung der Analysen als »Enddruck« bezeichnet.

Im Uebrigen wird die Berechnung, wie folgt, geführt.

Der Minderdruck im Kolben II sei  $p_1$ , der nach der Sauerstoffabsorption gemessene:  $p_2$ .

Aus der Gleichung:



hat man, wenn man die Contraction mit  $K$  und den verbrauchten Sauerstoff mit  $O$  bezeichnet: 1.  $H = \frac{2}{3} K$  und 2.  $H = 2.0034 O$ .

Man findet den Werth der Contraction  $K$  in mm Partialdruck aus folgender Ueberlegung: Fortgegangen aus dem Kolben I ist die Gasmenge  $v_1 \cdot B'$ . Nach dem Evacuiren von II auf 700 mm war in diesem noch die Gasmenge  $v_2 (B' - 700)$  vorhanden. Wäre das Gasgemisch unverbrannt von I nach II geströmt, so müsste danach in II die Gasmenge  $v_2 (B' - 700) + v_1 \cdot B'$  auftreten. Da nun aber die in II durch Messung wirklich gefundene Gasmenge nur  $v_2 (B' - p_1)$  ist, so ergibt sich die Contraction aus der Differenz beider Werthe, also wenn man alle Gas Mengen auf das Volumen des Kolben I als Einheit bezieht:

$$K = B' - \frac{v_2}{v_1} (700 - p_1).$$

Der im Kolben II absorbirte Sauerstoff, der den unverbrauchten Rest darstellt, enthält noch den Sauerstoff, der nach dem Evacuiren des Kolben II auf 700 in dem Luftrest  $B' - 700$  enthalten ist; er beträgt  $(B' - 700) \times 0.21$ . Dieser Betrag, auf den Kolben I umgerechnet, ist der angewandten Sauerstoffmenge zuzufügen und davon der absorptiometrisch gefundene Sauerstoff  $p_2 - p_1$  abzuziehen. Die so erhaltene Differenz ist der verbrauchte Sauerstoff. Man hat also folgende Formeln:

$$\text{Angew. H} = B - 400$$

$$* \quad O = 400 \times \alpha.$$



Gefunden:

$$H = \frac{2}{3} \cdot K = \frac{2}{3} \left[ B' - \frac{v_2}{v_1} (700 - p_1) \right]$$

$$H = 2.0034 \times O = 2.0034 \left\{ 400 \cdot \alpha - \frac{v_2}{v_1} [(p_2 - p_1) - (B' - 700) \cdot 0.21] \right\}$$

( $\alpha$  bedeutet den Gehalt des angewendeten Sauerstoffs.)

Für die folgenden fünf Analysen ist das Verhältniss der beiden Kolben

$$\frac{v_2}{v_1} = 1.004$$

No.	t	B'	p <sub>1</sub>	p <sub>2</sub>	Enddruck in II	pCt. H aus K	pCt. H aus O
1	20 <sup>o</sup>	735.6	465.0	666.0	699.1	99.61	99.44
2	20 <sup>o</sup>	733.6	465.0	666.6	700.1	99.82	99.44
3	20 <sup>o</sup>	744.1	470.6	669.1	700.4	99.88	99.50

Es wurden weiterhin auch Wasserstoff-Verbrennungen mit Luft statt mit annähernd reinem Sauerstoff ausgeführt, wobei vor Zulassen der Luft bis 600 mm evacuirt wurde, sodass die angewendete Wasserstoffmenge (B'—600) mm betrug.

No.	t	B'	p <sub>1</sub>	p <sub>2</sub>	Enddruck in II	pCt. H aus K	pCt. H aus O
1	20 <sup>o</sup>	748.6	173.6	235.5	701.6	100.60	99.94
2	20 <sup>o</sup>	748.6	173.7	235.5	701.6	100.70	100.08

Drei nach dem zuerst beschriebenen Verfahren (Fig. 2) ausgeführte Analysen lieferten folgende Ergebnisse<sup>1)</sup>:

No.	Dauer der Verbrennung	B' t=20 <sup>o</sup>	p <sub>1</sub>	p <sub>2</sub>	p <sub>3</sub>	Enddruck in II	pCt. H aus K	pCt. H aus O
1	5 Min.	742.1	518.1	539.5	681.5	701.3	99.97	100.05
2	1 »	741.1	509.2	541.0	679.0	698.5	99.77	100.8
3	»	738.6	499.7	542.5	679.7	699.3	99.74	100.01

#### Verbrennung von reinem Kohlenoxyd.

Das zu den folgenden Versuchen dienende Gas wurde aus Oxalsäure und concentrirter Schwefelsäure entwickelt, durch aufeinanderfolgendes Waschen mit Kalkbrei und starker Kalilauge von Kohlen-

<sup>1)</sup> Angewendet: Sauerstoff von 89.8 pCt., Kolbenverhältniss  $\frac{v_2}{v_1} = \frac{1}{1.003}$ .

säure befreit und aus einem Quecksilbergasometer zur Bestimmung entnommen. Mit Rücksicht auf letzteren Umstand wurde die Füllung des Gaskolbens unter möglichst geringem Verbrauch an Gas ausgeführt und deshalb umgekehrt wie bei der Füllung mit Wasserstoff verfahren. Es wurde nämlich der Gaskolben zunächst durch Verdrängen oder durch wiederholtes Evacuiren und Einlassen mit Sauerstoff gefüllt, auf 400 mm Minderdruck evacuirt und dann Kohlenoxyd bis zum Gleichgewicht mit dem äusseren Druck zugelassen.

Dementsprechend beträgt hier der Partialdruck des Kohlenoxyds 400 mm, der des Sauerstoffs ( $B' - 400$ ) mm. Für die Contraction gilt, wie bei Wasserstoff, die Formel

$$K = B' - \frac{v_2}{v_1} (700 - p_1);$$

für den Sauerstoffverbrauch wird dieselbe

$$O = (B' - 400) \alpha - \frac{v_2}{v_1} [(p_3 - p_2) - (B' - 700) 0.21];$$

es tritt also  $B' - 400$  an Stelle von 400 und die Indices von  $p$  ändern sich, weil hier die Bestimmung der bei der Verbrennung entstandenen Kohlensäure ( $p_2 - p_1$ ) der Bestimmung des Sauerstoffs ( $p_3 - p_2$ ) vorausgeht. Die Berechnung des Kohlenoxyds aus Contraction, Kohlensäure- und Sauerstoff-Verbrauch erfolgte zunächst nach den üblichen Formeln ( $O = 2 H$ ,  $CO = CO_2$ ,  $CO = 2 O$ ) späterhin nach den in der vorhergehenden Abhandlung entwickelten genauen Formeln:

$$CO = 1.976 K, \quad CO = 1.006 CO_2, \quad CO = 2 O.$$

Als eine Ursache, weshalb bei der Verbrennung von Kohlenoxyd, auch abgesehen von der Ungenauigkeit der ursprünglichen Berechnung, zunächst sehr viel ungünstigere Ergebnisse erhalten wurden als bei der Verbrennung von Wasserstoff, erwies sich die erhebliche Löslichkeit der entstandenen Kohlensäure im Sperrwasser. Lässt man nach der Verbrennung im Kolben II, wie es bei der Wasserstoffbestimmung ohne merklichen Fehler anging, etwa 3–4 ccm luftfreies Wasser eintreten, stellt unter Umschütteln die Temperatur des Wassermantels ein und führt dann die Druckbestimmung aus, so löst sich soviel Kohlensäure, dass die Bestimmung derselben nachher um 1–2 pCt. zu niedrige Werthe liefert und die Contraction entsprechend zu hoch ausfällt. Eine zweite, in derselben Richtung wirkende Fehlerquelle bildet die bekannte Absorption kleiner Kohlensäuremengen an feuchten Glasflächen. Der erste Fehler wurde beseitigt, als man jedes Mal nur  $\frac{1}{2}$  ccm evacuirtes Wasser in den Kolben eintreten liess, nachdem vorher die Temperatur eingestellt war, und dann, ohne umzuschütteln, der Kolben zur Bestimmung des Minderdrucks vom Manometer auf den Saugstutzen setzte; so kam die geringe Menge Sperrwasser nur an der kleinen Oberfläche im Hals des Kolbens mit dem kohlenensäurehaltigen Gase in Berührung und konnte nicht merklich lösend wirken. Um

Kohlensäureverlust durch Absorption an der inneren Kolbenfläche auszuschliessen, erwies es sich nothwendig, den Kolben fast trocken zu verwenden, ohne dass doch die vollständige Sättigung des Gasraumes mit Wasserdampf dadurch beeinträchtigt wurde. Damit dies mit Sicherheit erreicht würde, wurde der Kolben II vor der Bestimmung mit Alkohol und Aether ausgespült und zum Trocknen unter Einführung einer Messingcapillare ein starker Luftstrom durchgesaugt, nachdem der Wassermantel mit heissem Wasser gefüllt worden war. Sobald die Temperatur des Wassers auf etwa 40° gesunken war, wurde mittels der Capillaren ein Tröpfchen Wasser auf den Boden des Gaskolbens gebracht und dieser dann auf etwa 600 mm evacuirt; dabei darf der Wassertropfen nicht völlig verschwinden. Dann wird die Versuchstemperatur eingestellt und auf 700 mm weiter evacuirt.

Bei Berücksichtigung dieser Vorsichtsmaassregeln und unter Benutzung der oben angeführten genauen Formeln für die Berechnung lieferte die Verbrennung von reinem Kohlenoxyd mit Sauerstoff (von 98.9 pCt.) befriedigend übereinstimmende Werthe. Die Verbrennungsdauer war, wie bei den Wasserstoffbestimmungen, etwa eine Minute.

No.	t	B'	Partialdruck des CO	p <sub>1</sub>	p <sub>2</sub>	p <sub>3</sub>	Enddruck in II	pCt. CO aus K	pCt. CO aus CO <sub>2</sub>	pCt. CO aus O	
1	20 <sup>0</sup>	739.8	400	208.8	570.9	703.8	698.8	99.35	99.9	99.8	} $\frac{v_2}{v_1} = 1.0967$
2	20 <sup>0</sup>	740.1	400	208.7	571.0	703.9	698.9	99.45	99.95	99.95	
3	20 <sup>0</sup>	743.6	400	108.2	540.7	702.9	698.5	99.49	99.69	99.8	} $\frac{v_2}{v_1} = \frac{1}{1.0914}$

Entsprechende Bestimmungen mit dem gleichen Kohlenoxyd unter Anwendung von Luft statt Sauerstoff ergaben:

No.	t	B'	Partialdruck des CO	p <sub>1</sub>	p <sub>2</sub>	p <sub>3</sub>	Enddruck in II	pCt. CO aus K	pCt. CO aus CO <sub>2</sub>	pCt. CO aus O	
1	20 <sup>0</sup>	737.8	200	119.3	300.1	319.8	699.6	99.7	99.75	99.7	} $\frac{v_2}{v_1} = 1.0967$
2	20 <sup>0</sup>	738.0	200	119.2	300.4	320.0	699.8	99.8	99.97	99.96	

#### Leuchtgas-Analyse.

Die Wiederholung der mit dem Kohlenoxyd durchgeführten Versuche an reinem Methan hätte besondere Schwierigkeiten geboten, da

alle früheren gasanalytischen Untersuchungen<sup>1)</sup> am Methan gezeigt haben, dass auf den bisher üblichen Wegen kein völlig reines Gas erhalten wird. Die Untersuchung erschien auch nicht nothwendig, da die Verbrennungsproducte dieselben sind wie beim Wasserstoff und Kohlenoxyd, für welche die Methode erprobt war. Die einzige Möglichkeit einer Abweichung konnte darin liegen, dass das Methan schwerer verbrennlich ist. Das musste sich aber ebenso sicher bei der gemeinsamen Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan feststellen lassen, weil ja bei jeder Analyse in dem Enddruck, wie schon früher dargelegt, ein scharfes Kennzeichen für die Abwesenheit unverbrannter Bestandtheile im übergeströmten Gase geboten ist. Als nächster Schritt war demnach die gemeinsame Verbrennung der drei Gase vorzunehmen.

Ein solches Gemisch liess sich herstellen, indem aus Leuchtgas die absorbirbaren Bestandtheile entfernt wurden; das aber konnte am einfachsten mit der analytischen Bestimmung verbunden werden. Und so wurde zur Anwendung der vorbeschriebenen Methode auf die vollständige Analyse des Leuchtgases übergegangen.

Art und Behandlung der zu verwendenden beiden Gaskolben ist oben beschrieben; Kolben I wird mit 700 mm des zu untersuchenden Gases gefüllt und Kohlensäure und Sauerstoff absorptiometrisch bestimmt; die hierbei gefundenen Minderdrucke seien  $p_1$  und  $p_2$ . Bei dem sehr geringen Sauerstoffgehalt ist die Absorption meist so träge, dass das Reagens nicht ohne weiteres eingesaugt wird. Man giebt dann entweder Eiswasser in den Kühlmantel oder man presst die Flüssigkeiten hinein. Hierzu wird der Hahnansatz mit der Flüssigkeit gefüllt, dann über das Ende desselben ein Gummischlauch gezogen und mit dem Munde in diesen Luft hineingepresst. Oeffnet man dabei den Hahn capillar, so tritt die Flüssigkeit in Folge des Ueberdrucks in den Kolben.

Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe. Trotz der merklichen Löslichkeit von Aethylen und Benzol in wässrigen Flüssigkeiten ist es, wie die Rechnung zeigt, zulässig, die Sauerstoffbestimmung vor der Bestimmung des schweren Kohlenwasserstoffes auszuführen, da der Partialdruck der Letzteren gering ist und die für die Sauerstoffbestimmung erforderliche Flüssigkeitsmenge nur 5 ccm beträgt. Zunächst muss die an den Wandungen anhaftende alkalische Pyrogallollösung, die ja erhebliche Mengen Kohlensäure enthält, durch Ausspülen mit Wasser entfernt werden. Bei Minderdrucken bis ungefähr 100 mm

<sup>1)</sup> Vergl. die von Bunsen mitgetheilten Analysen, ferner Drehschmidt, diese Berichte 21, 3250; Dennis und Hopkins, Zeitschrift für anorg. Chem. 19, 179.

genügt lufthaltiges Wasser; darüber hinaus nimmt man zweckmässig Wasser, das kurze Zeit bei ungefähr demselben Minderdruck geschüttelt worden ist. Das Ausspülen geschieht jedesmal mit 2 ccm Wasser; dasselbe wird eventuell nicht in den Saugstutzen, sondern in ein Saugfläschchen abgesaugt, sofern man zur Sicherheit die abgesaugte Flüssigkeit mit Baryumhydroxyd auf Kohlensäure prüfen will. Ein dreimaliges Ausspülen genügt völlig. Ein Fehler entsteht durch Lösen von Aethylen und Benzol nicht, weil diese ja unmittelbar danach durch Absorption bestimmt werden sollen.

Um die rauchende Schwefelsäure nicht unnütz mit Wasser zu verdünnen, spült man zuerst mit concentrirter Schwefelsäure aus, die Wasser und den Wasserdampf wegnimmt. Die Schwefelsäure wird dann wieder möglichst vollständig abgesaugt und sofort 10—15 ccm rauchende Schwefelsäure von ca. 7 pCt. Schwefelsäureanhydrid eingeführt. Ist der Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen so gering, dass nicht die ganze vorgeschriebene Flüssigkeitsmenge nach kurzem Schütteln eintritt, so macht das keinen Fehler, da ja dann auch weniger Absorptionsflüssigkeit gebraucht wird. Nun wird 5 Min. gelinde geschüttelt, wieder abgesaugt und darauf mit concentrirter Schwefelsäure ausgespült. Dann wird zweimal mit je 2 ccm verdünnter Schwefelsäure (1.16 spec. Gewicht) ausgespült und darüber der Minderdruck bestimmt, weil Säure dieser Concentration dieselbe Tension hat, wie die zuvor verwendete Kalilauge von 1.16 spec. Gew. Wenn man zuerst verdünnte Schwefelsäure zur concentrirten einsaugt, darf man den Kolbenhahn nicht öffnen, bevor die beim Mischen eingetretene Temperaturerhöhung wieder ausgeglichen ist, weil sonst Gas austreten würde. Der hier gefundene Minderdruck unter Berücksichtigung der Flüssigkeitssäule im Hahnansatz sei  $p_3$ .

Verbrennung des Gasrestes. Um aus dem Kolben I die Schwefelsäure zu entfernen, wird zweimal mit je 2 ccm Wasser ausgespült; dabei verwendet man luftgesättigtes oder theilweise entluftetes Wasser je nach dem zuletzt beobachteten Druck.

Das Gas muss jetzt soweit vermindert werden, dass die verbliebene Menge mit einer zur Verbrennung ausreichenden Menge Sauerstoff oder Luft gemischt werden kann. Nach der Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe sind noch  $B' - p_3$  mm Gas im Kolben. Man muss also auf einen passenden Minderdruck  $p$  evacuiren und dann durch Füllen bis zum Gleichgewicht mit dem äusseren Druck  $p$  mm Sauerstoff oder Luft zulassen. Dann sind nachher die gefundenen mm Wasserstoff, Kohlenoxyd und Grubengas mit  $\frac{B' - p_3}{B' - p}$  zu multipliciren, um die unmittelbar erhaltenen Werthe auf die ursprünglich angewendete Gasmenge (700 mm Partialdruck) umzurechnen.

Es empfiehlt sich, den Druck  $p$  so zu bemessen, dass die rückständige Gasmenge in einem einfachen Zahlenverhältniss,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$  etc. zu der zuvor vorhandenen Gesamtmenge steht, je nachdem es für das Mengenverhältniss des Sauerstoffs zu dem brennbaren Gase passt. Dieser Minderdruck, bis zu dem evacuirt werden muss, ergibt sich dann z. B. für die halbe Gasmenge zu  $p = \frac{B' - p_3}{2} + p_3 = \frac{B' + p_3}{2}$ . Man braucht so hinterher die gefundenen mm für die einzelnen Gasbestandtheile nur mit  $\frac{2}{7}$  zu multipliciren, um Procente zu erhalten.

Die Einstellung auf  $p$  mm wird folgendermaassen ausgeführt. Um etwaige Diffusion von Gas aus dem Kolben in den Stutzen hinein zu vermeiden, saugt man ruckweise ab, indem man nach dem Aufsetzen des Kolbens auf den Stutzen bei geschlossenem Kolbenhahn auf den einzustellenden Druck evacuirt, den Kolbenhahn einen Augenblick öffnet und wieder schliesst. Dadurch sinkt die Quecksilbersäule; man stellt wieder ein, öffnet und schliesst den Kolben wieder und so fort, bis der betreffende Minderdruck im Kolben erzeugt ist. Dieses Verfahren ist sehr schnell ausführbar und schliesst jede Gasmischung durch Diffusion aus. Nun lässt man den zur Verbrennung dienenden Sauerstoff bis zum Gleichgewicht mit dem äusseren Druck mittels des oben beschriebenen Einfüllapparates (Fig. 1) zu, schliesst den Kolbenhahn und füllt den Hahnansatz mit Wasser.

Unterdessen hat man schon den zweiten Gaskolben vorbereitet, d. h. wie I getrocknet, dann mit Wassertröpfchen versehen und bei der bestimmten Temperatur auf 700 mm evacuirt. Um den Hahn für längere Zeit verschlussicher zu machen, wird in den Hahnansatz Wasser gegeben und durch capillares Oeffnen des Hahnes in die Durchbohrung eingefüllt. Das übrige Wasser wird dann aus dem Hahnansatz herausgeschleudert, wobei das Küken nach oben zu halten ist. Man erwärmt nun den Hahnansatz etwas in der leuchtenden Flamme eines Bunsen-Brenners und saugt, um ihn zu trocknen, einen Luftstrom durch. Jetzt wird der Kolben mittels eines kurzen Stückes Druckschlauch an die rechte Seite der Platincapillare<sup>1)</sup> (Fig. 3) angeschlossen.

<sup>1)</sup> Man prüft dieselbe auf ihre Dichtigkeit, indem man sie am Manometer evacuirt und ungefähr  $\frac{1}{4}$  Stunde so belässt. Als Druckschlauch für die bei der Platincapillare nothwendigen Gummiverbindungen empfiehlt sich ein rother Schlauch von etwa 9 mm Stärke und 2 mm Durchbohrung. Um die Berührungsstellen von Messing und Gummi vacuumsicher zu machen, bestreicht man die Messingtheile vor Ueberziehen des Schlauches mit einer dicken Lösung von Kautschuk in Chloroform.

Nach Ansetzen der zwei Mal rechtwinklig gebogenen Messingcapillare (Fig. 3a) an die andere Seite wird der verbindende Druckschlauch hier mit einer kräftigen Klemmschraube geschlossen, das freie Ende des Messing-T-Stückes<sup>1)</sup> mit der Wasserstrahlpumpe verbunden und annähernd vollständig evacuirt.

Unterdessen setzt man ein Gefäß mit luftgesättigtem Wasser unter den linken Theil der Capillare, sodass die zwei Mal gebogene Messingcapillare mit ihrem unteren Theil möglichst tief eintaucht. Jetzt spießt man den oben vorbereiteten Kolben I, der das zu analysirende Gas enthält, auf die Capillare; dazu öffnet man bei nach unten gehaltenem Hahnansatz den Hahn des Kolbens völlig, sodass durch den Zug des im Hahnansatz befindlichen Wassers das Gas sich bis in den Hahnansatz hinein ausdehnt, während der gleiche Rauminhalt, nämlich 2—3 Tropfen, Wasser abtropfen. Man schliesst den Hahn wieder und steckt den Kolben, ohne denselben aus seiner senkrechten Lage zu entfernen, mit dem Hahnansatz auf die Capillare, öffnet den Hahn wiederum und führt den Kolben hinab, sodass der Hahnansatz tief in das untergestellte Wassergefäß eintaucht, während der obere Theil der Glaswandung dicht auf der Oeffnung der Messingcapillare aufliegt; in dieser Stellung wird der Kolben durch einen Ring oder eine Klammer festgehalten.

Inzwischen ist der todte Raum evacuirt. Man schnürt dicht am Messing-T-Stück A ab und spritzt dabei in den freiwerdenden Theil der Gummidurchbohrung Wasser, wodurch ein sicherer Verschluss erreicht wird. Nun wird der zur Erhitzung der Platincapillare dienende Fächerbrenner angezündet und nach dem Glühen derselben der Quetschhahn geöffnet, der den Zugang vom Gaskolben zur Platincapillare verschliesst. Dadurch tritt schon etwas Gas aus dem Kolben in den evacuirten Raum und verbrennt. Jetzt kann man den Hahn des hintergelegten Kolbens II allmählich völlig öffnen; die Schnelligkeit der Verbrennung wird an dem Nachsteigen des Wassers in den Kolben I verfolgt. Man regulirt den Hahn des Kolbens II so, dass bei einem Kolbeninhalt von ungefähr 100 ccm die Verbrennungsdauer  $\frac{3}{4}$ —1 Min. beträgt.

Sobald die letzte Gasblase aus dem Kolben in die Messingcapillare tritt, entfernt man die Flamme und bläst zur Kühlung auf die glühende Stelle der Capillare. Alsdann verlöscht dieselbe, und es tritt in ihr ein scharfes, knisterndes Geräusch auf. Jetzt ist der hinter-

---

<sup>1)</sup> Zweckmässig wird das Messing-T-Stück ein für alle Mal mit der Platincapillare fest verbunden.

gelegte Kolben II schräg nach oben zu halten, damit das Wasser, das nunmehr durch die erkaltete Platincapillare hindurchtritt, den Gasinhalt des Hahnansatzes vor sich her in den Kolben II hineintreiben kann. Der Kolbenhahn ist zu schliessen, sobald das Wasser die Hahndurchbohrung erreicht hat.

Man löst jetzt den Kolben von der Gummiverbindung und nimmt den Apparat auseinander. Die Platincapillare und die zwei Mal gebogene Messingcapillare setzt man jede für sich an eine Pumpe an und saugt Luft durch, um sie zu trocknen.

Bestimmung des Minderdrucks im Kolben II, der gebildeten Kohlensäure und des unverbrauchten Sauerstoffs. Im Kolben II selbst stellt man jetzt wieder die Temperatur ein, saugt  $\frac{1}{2}$  ccm Wasser hoch und setzt den Kolben, ohne ihn aus seiner senkrechten Lage zu bringen, auf den Saugstutzen und bestimmt den Minderdruck. Derselbe sei  $p_4$ . Zur Absorption der Kohlensäure verwendet man 2—3 ccm Kalilauge (1.16 spec. Gew.). Der gefundene Minderdruck sei  $p_5$ . Hier wie später hat man wegen des schon hohen Minderdrucks darauf zu achten, dass man immer etwas Flüssigkeit im Hahnansatz behält, damit nicht bei einer etwaigen Undichtigkeit des Hahnes Luftbläschen nachgesaugt werden können.

Es folgt nun als letzte Bestimmung diejenige des unverbrauchten Sauerstoffs. Hierzu benutzt man ebenfalls wegen des hohen Minderdrucks luftfreie Reagentien; man erhält diese am besten so, dass man die gerade erforderliche Menge des Absorptionsmittels unmittelbar vor dem Gebrauch im Reagensglas aufkocht und unter Wasser abkühlt. Nach dem Einsaugen von 2 ccm Pyrogallol und 3 ccm Kalilauge (33 pCt.) wird 1 Min. geschüttelt. Unterdessen evacuirt man Wasser auf den zu erwartendem Minderdruck (etwa 600—700 mm) und schüttelt kräftig durch. Man saugt dann aus dem Gaskolben, ohne erst die Temperatur einzustellen, die alkalische Pyrogallollösung ab<sup>1)</sup>, spült ein Mal mit 2 ccm dieses evacuirtten Wassers aus, saugt wiederum 2 ccm ein und bestimmt darüber nach Einstellung der Temperatur den Minderdruck; derselbe sei  $p_6$ .

Berechnung der Analyse: Bei constanter Temperatur und dem um die Wassertension corrigirten Barometerstand  $B'$  werden experimentell erhalten

<sup>1)</sup> Die Ablesung direct über Pyrogallolkali empfiehlt sich bei hohen Minderdrucken nicht, weil unter diesen Umständen das abgesaugte Absorptionsmittel mit der im Saugstutzen befindlichen Salzsäure Kohlensäure entwickelt, was zu erheblichen Druckschwankungen führen kann.



im Gaskolben I: die Minderdrücke<sup>1)</sup>  $p_1, p_2, p_3$   
 » » II: » »  $p_4, p_5, p_6$ .

Das Volumenverhältniss der beiden Kolben ist:  $\frac{v_2}{v_1}$ ; der Partialdruck der angewendeten Gasmenge: 700 mm.

Dann ergibt sich:

$$\text{CO}_2 = p_1 \text{ mm oder } \frac{p_1}{7} \text{ pCt.}$$

$$\text{O} = (p_2 - p_1) - (B' - 700) \cdot 0.21 \text{ mm}$$

$$\text{oder } \left\{ \frac{(p_2 - p_1)}{7} - (B' - 700) \cdot 0.03 \right\} \text{ pCt.}$$

schwere Kohlenwasserstoffe:  $(p_3 - p_2) \text{ mm oder } \frac{p_3 - p_2}{7} \text{ pCt.}$

Für den Fall, dass die Hälfte des ursprünglich verwendeten Gases zur Verbrennung kommen kann, ergibt sich aus  $p_3$  der Werth für den Minderdruck, bis zu welchem der Kolben I zu evacuiren war<sup>2)</sup>, zu  $p = \frac{B' + p_3}{2}$ ; den gleichen Werth hat der Partialdruck des zugelassenen Sauerstoffs, dessen Gehalt  $\alpha$  sei. Dann ist, auf Kolben I und die Gesamtmenge des Gases bezogen:

$$\text{Contraction: } K = \left\{ B' - \frac{v_2}{v_1} (700 - p_4) \right\},$$

$$\text{gebildete CO}_2: \frac{v_2}{v_1} (p_5 - p_4),$$

$$\text{verbrauchter Sauerstoff: } O = \left\{ \alpha \cdot p - \frac{v_2}{v_1} [(p_4 - p_5) - (B' - 700) \cdot 0.21] \right\}.$$

Aus den Werthen für Contraction, entstandene Kohlensäure und verbrauchten Sauerstoff endlich erhält man nach den in der vorhergehenden Abhandlung entwickelten Gleichungen:

$$\text{H}_2 = K - O - 0.006 \text{ CO}_2,$$

$$\text{CO} = \frac{1}{3} K - O + \frac{4}{3} \text{ CO}_2 + 0.006 \text{ CO}_2,$$

$$\text{CH}_4 = -\frac{1}{3} K + O - \frac{1}{3} \text{ CO}_2$$

die drei verbrennlichen Gase in Millimetern und durch Multiplication mit  $\frac{2}{7}$  in Procenten.

<sup>1)</sup> Der Minderdruck wird gemessen durch die Manometerablesung, vermehrt um den Quecksilberwerth der Flüssigkeitssäule im Hahnansatz, wie früher dargelegt worden ist.

<sup>2)</sup> Kommt z. B. nur ein Drittel des Gases zur Verbrennung, so ergibt sich der Minderdruck aus  $p = 2 \frac{(B' - p_3)}{3} + p_3$  zu  $\frac{2B' + p_3}{3}$  etc.

Der vorhandene Stickstoff ergibt sich dann aus:

$$N = B' - (H_2 + CO + CH_4) - p_3 - (B' - 700) \cdot 0.79$$

in Millimetern und durch Division mit 7 in Procenten.

Im Kolben II muss sich unter Hinzurechnung der nöthigen Werthe wieder der Enddruck 700 einstellen. Derselbe berechnet sich aus

$$E = p_6 - (B' - 700) \cdot 0.21 + \frac{v_2}{v_1} \left[ \frac{(B' - 700) \times 0.79 + N}{B' - p_3} \cdot (B' - p) + (1 - \alpha) p \right].$$

### Beleganalysen.

Die nach dieser Vorschrift ausgeführten Leuchtgasanalysen zerfallen in 2 Gruppen; bei der ersten wurde noch der Partialdruck des zur Verbrennung nöthigen Sauerstoffs ungefähr passend gewählt, bei der zweiten Gruppe wurde derselbe so berechnet, dass die Hälfte des ursprünglichen Gases zur Analyse kam. Bei der Gruppe 1 war der verwendete Sauerstoff 98.9-procentig; bei der Gruppe 2 wurde 89.8-procentiger Sauerstoff benutzt. Bei allen Analysen ist  $\frac{v_2}{v_1} = 1.0967$ . Das Leuchtgas der 2. Gruppe ist ein anderes, als das der 1. Gruppe. Die Dauer einer vollständigen Analyse betrug 2—2½ Stunde.

### Gruppe 1.

	I	II	III	IV	V	VI
t	20°	20°	20°	20°	20°	20°
B'	746.6	735.7	742.6	738.6	742.1	743.4
p <sub>1</sub>	10.8	12.1	11.1	11.9	11.1	11.9
p <sub>2</sub>	23.9	24.5	24.0	23.1	23.4	24.1
p <sub>3</sub>	44.6	45.1	45.4	44.3	44.1	45.4
p	500.0	400.0	400.0	400.0	400.0	400.0
p <sub>4</sub>	337.9	465.7	469.6	471.0	470.1	469.3
p <sub>5</sub>	420.1	578.9	586.1	586.2	586.7	585.4
p <sub>6</sub>	683.5	676.6	679.5	680.5	679.7	678.7
Enddruck in II	699.8	699.7	699.6	699.6	699.6	699.6
K	349.5	478.7	489.9	487.8	490.0	490.4
CO <sub>2</sub>	90.2	124.2	127.8	126.4	127.9	127.4
verbr. O	216.3	296.6	303.1	300.9	303.4	303.3
Gehalt an CO <sub>2</sub>	1.54	1.73	1.59	1.70	1.59	1.70
» » O	0.47	0.7	0.57	0.44	0.5	0.44
» » schw.	3.10	2.94	3.06	3.03	2.96	3.04
Kohlenwasserst.						
Gehalt an H	53.97	53.34	54.06	54.51	54.17	54.13
» » CO	8.58	8.57	8.98	9.05	9.10	9.03
» » CH <sub>4</sub>	28.34	28.07	28.40	28.15	28.43	28.23
» » N	4.10	4.65	3.35	3.13	3.24	3.43
Summe der pCt.	100.10	100.00	100.01	100.01	99.99	100.00

## Gruppe II.

	I	II	III	IV	V
t	17 <sup>o</sup>	17 <sup>o</sup>	17 <sup>o</sup>	17 <sup>o</sup>	17 <sup>o</sup>
B'	749.4	752.2	751.7	753.0	753.1
p <sub>1</sub>	14.5	15.1	14.5	14.6	14.0
p <sub>2</sub>	27.2	28.0	27.9	28.0	28.1
p <sub>3</sub>	52.5	53.3	53.0	53.6	53.0
p	401.0	402.8	402.4	403.3	403.1
p <sub>4</sub>	464.0	458.9	462.5	459.9	461.6
p <sub>5</sub>	586.3	578.9	585.3	582.1	584.5
p <sub>6</sub>	647.4	645.0	647.6	647.9	647.0
Enddruck in II	699.7	699.5	699.6	699.6	701.5
K	490.6	487.8	491.2	489.7	491.6
CO <sub>2</sub>	134.1	131.6	134.7	134.0	134.8
verbr. O	304.5	301.0	305.0	302.2	305.6
Gehalt an CO <sub>2</sub>	2.07	2.16	2.07	2.09	2.00
» » O	0.33	0.27	0.36	0.33	0.27
» » schw.	3.61	3.61	3.59	3.66	3.56
Kohlenwasserst.					
Gehalt an H	52.94	53.16	52.97	53.34	52.91
» » CO	11.03	10.83	11.17	11.57	11.09
» » CH <sub>4</sub>	27.51	27.00	27.54	26.94	27.65
» » N	2.49	2.95	2.29	2.08	2.37
Summe der Proc.	100.00	99.98	99.99	100.01	99.85

## 71. A. Wohl: Bestimmung des Metallgehaltes im Zinkstaub.

(8. Mittheilung über gasometrische Bestimmungen in Gaskolben.)

[Aus dem I. Berl. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 28. Januar 1904.)

Durch eine eingehende Untersuchung von de Koninck<sup>1)</sup> und Grandry ist neuerdings festgestellt worden, dass von den Methoden zur Bestimmung des Metallgehaltes im Zinkstaub das Verfahren von Fresenius, Messung des durch Salzsäure und Platinchlorid entwickelten Wasserstoffes, die zuverlässigsten Ergebnisse liefert, sofern bei der Ueberleitung des Wasserstoffes in das Messrohr jede Kautschukleitung vermieden wird. Die Autoren fanden mit reinstem Zink (in Spähnen) 99.70 und 99.77 pCt. Metall und ziehen für die Zinkstaubanalyse diesen Werth als Reactionsgrenze in Rechnung; die Beschreibung des benutzten Apparates ist vor kurzem von de Koninck<sup>2)</sup> gegeben worden.

<sup>1)</sup> Bull. de l'assoc. Belge d. chim. 16, 284 [1902].<sup>2)</sup> Bull. de l'assoc. Belge d. chim. 17, 112 [1903].