Zum Bunsen'schen Verfahren der Gasanalyse.

Von

Dr. O. Kersten.

Bunsen's Methoden der Gasanalyse können, so vortrefflich sie sind, doch in denjenigen Fällen nur schwierig Anwendung finden, wo der Chemiker in seinen Räumlichkeiten beschränkt ist. Ein nach Norden gelegenes Zimmer mit gleichförmiger Temperatur, das nur von dem Analytiker und nur bei den Operationen auf einige Zeit betreten wird, steht nicht Jedem zu Gebote, der doch vielleicht grossen Nutzen von einer Gasanalyse ziehen könnte. Die Umständlichkeit beim Entzünden durch Reibungselectricität und die lange Dauer der Analyse wegen der abzuwartenden langsamen Abkühlung des zu messenden Gases sind gleichfalls Uebelstände, die zwar klein sind, jedoch unter Umständen wesentlich der Verbreitung und öfteren Benutzung der Gasanalyse hinderlich werden können. Da die Gasanalyse jetzt einen ausserordentlichen Grad von Genauigkeit ermöglicht und zur Lösung sehr vieler Probleme verwendbar ist, so sind diese kleinen Hindernisse um so fühlbarer. Bei Gasanalysen, die ich im vorigen Jahre machte, musste ich mich auch eines Locales bedienen, das den Bunsen'schen Erfordernissen eines Gaslaboratoriums nicht ganz entsprach, und so sah ich mich zu Modificationen veranlasst, die einige der oben erwähnten Uebelstände mehr oder minder abschwächen und die ich hier angeben will, weil bei einer so wichtigen Methode, wie die der Gasanalyse, jede, wenn auch kleine Bequemlichkeit viel zur grösseren Anwendbarkeit beitragen kann.

Versieht man das Bunsen'sche Endiometer unten mit einem Schraubenverschluss, wie er beim Bunsen'schen Absorptiometerrohr angewandt wird (siehe hier überall «Gasometrische Methoden» von Robert Bunsen), so kann man die Ablesung in Wasser vornehmen, in demselben Apparate,

in welchen dort das Absorptionsrohr zu stehen kommt, so dass das Zimmer mit gleichmässiger Temperatur wegfällt. Vor jeder Ablesung rührt man das Wasser des Glascylinders mit einem Rührer (aus einem

Fig. 25.

Fig. 27.

Korkring und Eisendraht verfertigt Fig. 25) durcheinander und kann so schon eine Minute nach einer Verpuffung die Ablesung vornehmen. Die Verpuffung geschieht auf bequeme Weise mit dem Funken eines Inductionsapparates (während das Rohr im Wassercylinder steht), und deshalb brauchen auch die Platindrähte nicht als Oesen, welche so leicht abbrechen, hervorragen, sondern sind am besten glatt mit der Glasfläche abgefeilt, so dass das Eudiometer, etwa 600 Mm. lang (man kann es fast bis unten mit Gas füllen, deshalb sind längere Röhren kaum nöthig) das beistehende Ansehen erhält (Fig. 26). Der untere Theil mit dem Stuhle ist in Fig. 27 in grösserem Maassstabe dargestellt. Da bei der Ausführung der Operationen auf einige Handgriffe zu achten ist, so will ich eine Analyse beschreiben, die als Beleg zur Constatirung der Reinheit von verwendetem Knallgas und Wasserstoffgas diene.

Das gut gereinigte Eudiometer hält man schräg gegen die Tischplatte, mit der linken Hand oberhalb der Mitte gefasst und bringt an den unteren Rand der Mündung ein Wassertropfchen zur nachherigen Sättigung des einzufüllenden Gases; diess spült man mit frisch filtrirtem Quecksilber hinab nach dem verschlossenen Ende und giesst dann soviel Quecksilber nach, dass noch ein kleiner Raum frei bleibt. Dann schliesst man das Rohr mit dem Ballen der Hand und spült die kleinen Luftblasen durch die grosse in die Höhe; das letzte Bläschen, welches an dem einen Platindraht hängen bleibt, wird mit einem Stäbchen Fisch-

Fig. 26.

bein weggenommen. Dann macht man das vertical gestellte Eudiometer übervoll und schraubt die Mutter leicht auf. Der Stuhl dieser Schraube ist mit einer aufge kitteten Gummiplatte versehen, und diese bestreicht man vorher mit verdünnter Sublimatlösung. Nun bringt man das Eudiometer umgekehrt in das Quecksilber der Wanne, öffnet die Schraube und bläst Luft in's Rohr mit beistehendem Röhrchen (Fig. 28), an welchem a eine straff über den Trichter gespannte Gummiplatte, b Baumwolle, c Chlorcalcium (um Ammoniak und Wasser zurückzuhalten), d Kalihydrat (um Kohlensäure zu binden) vorstellt.

Fig. 28.

Man neigt nun das Eudiometer, so dass es einen möglichst spitzen Winkel gegen den Horizont bildet und schraubt zu. Das Eudiometer wird

Fig. 29.

nun entweder mit den Fingern oder mit einer mit Kork gefüllten Klemmzange (Fig. 29) gefasst und in das Wasser und Quecksilber des Glascylinders (Bunsen's gasometrische Methoden S. 147, Fig. 46) versenkt, so dass die Spitzen des Schraubenstuhles in die correspondirenden Vertiefungen des Bodens einfallen. Durch eine Drehung des Rohres nach links öffnet man es, und nun sinkt das Quecksilber innen herab und es kann kein Wasser eindringen, was sicher geschieht, wenn man das Eudiometer in verticaler Stellung verschlossen hat. Man giesst nöthigenfalls Wasser nach, mischt mit dem Rührer, stellt das Eudiometer vertical, bringt das Thermometer in's Wasser und liest ab, nachdem man durch Nachgiessen und Ablassen von Quecksilber aus dem Cylinder die Kuppe hat genau auf einen Theilstrich einfallen lassen, wovon man sich durch Visiren mit dem Kathetometerfernrohr überzeugt. Dadurch vermeidet man das Taxiren von Zehntelmillimetern und gewinnt an Genauigkeit; das Einstellen geht bei einiger Uebung schnell. Die Ablesung kann darauf in der Nähe geschehen, da es sich bloss um ganze Mm. handelt; der obere Stand des Wassers liest sich ebenfalls in der Nähe sicher ab, und auch das untere Quecksilberniveau, weil diess sehr breit ist. Eine Erwärmung des Gases findet hierbei nicht statt, wenn man nicht etwa den

Cylinder lange mit den Händen umfasst hält. Ausserdem merkt man sich noch schnell die Höhe des Meniscus im Rohre an, dann die Temperatur des Wassers, die des Barometers und den Stand desselben. Alles erfordert sehr wenig Zeit. Es ergab sich so z. B.

*Unteres Quecksilberniveau 507,70 ¹⁾

*Oberes " " 126,00

Differenz 381,70

*Meniscus 1,1 Mm.

*Temp. 14,7° C.

Corr. 0,65 + 0,26 + 0,05 = 0,96
380,74

Vol. für $\left\{ \begin{array}{l} 126,00 \\ 0,82 \end{array} \right.$ Meniscusfehler für 1,1 Mm. Höhe ²⁾
126,82 = 33,75 CC. nach der Calibrirungstabelle.

Wasserniveau 11,4 = 496 Mm. Wassersäule, gleich einer Quecksilbersäule von 36,60

Barometer . . . 388,50

* 359,50*

748,00 für + 17° C.

Corr. 1,28

0,90

2,18 . . . 2,18

745,82 745,82
782,42

380,74 corr. Differenz der Quecksilbersäulen

12,46 Tension für 14,7° C.

393,20 393,20

Rest 389,22

Log. 389,22 = 2,59017

" 33,75 = 1,52827

1,11844

Log. compl. für Corr. b. 14,7° 0,02276

N. 1,09568 = 12,46 CC.

Luft.

Man schliesst nun die Schraube wieder und nimmt das Rohr heraus wie man es einbrachte. Nach dem Abtrocknen stellt man es in die

¹⁾ Das Abgelesene ist mit * bezeichnet.

²⁾ Ueber die Meniscuscorrectur siehe am Ende.

Wanne nicht zu tief ein und schraubt es vertical gestellt auf. Das Quecksilber sinkt im Rohre und das etwa noch haftende Wasser wird dadurch weggespült und kommt in der Wanne nach oben. Man nimmt es mit Fliesspapier weg und füllt, nachdem man die Mutterschraube ganz entfernt hat, das vorher in Vorrath bereitete und in kleinen Flaschen aufgehobene Knallgas ein, welches geprüft werden soll. Verschluss ¹⁾, Einbringen, Ablesen wie oben; ergibt nach allen

Correcturen . . . 18,16 CC.

Luft + Knallgas.

Nach dem Ablesen verschliesst man wieder und nimmt etwas Wasser aus dem Cylinder, so dass die Platindrahtenden des Eudiometers frei werden. Man trocknet sie ab und berührt sie mit den Poldrähten des Inductionsapparates. Durch den sofort überspringenden Funken findet die Entzündung statt. Man schraubt auf, füllt Wasser nach, mischt, setzt das Thermometer ein und misst.

Corrigirt . . . 12,46 CC.

Herausgenommen wie oben, Wasserstoff eingefüllt und geschüttelt, in den Cylinder eingebracht und wieder gemessen.

Corrigirt . . . 16,46 CC.

Luft + Wasserstoff

Verschraubt, verpufft, gemessen, corrigirt . . . 10,44 CC.

6,02 Contraction

durch 4 CC. Wasserstoff hervorgebracht.

Also ist Knallgas und Wasserstoffgas rein. —

. Zur ganzen Arbeit ist wenig über eine Stunde nöthig, ungefähr ebensoviel zur Berechnung.

Der Inductionsapparat wird mit 1—2 Bunsen'schen Elementen in Thätigkeit gesetzt und wirkt mehrere Wochen, ohne dass man die Batterie auseinandernimmt oder reinigt, oder Säure nachfügt. Die Batterie steht in einem entfernten Locale und der Strom wird durch lange Drähte herzugeleitet, welche da, wo sie durch die Mauer gehen (etwa in kurze Stücken einer Gasröhre eingelassen) in Gummiröhrchen liegen. Will man verpuffen, so löst man die Schrauben des Neef'schen Hammers, so dass der Apparat spielen kann und bringt die Enden der langen dünnen in Gummi gehüllten und an der Wand hängenden Poldrähte an die Platindrähte des Eudiometers. Wer sich einmal dieser Bequemlichkeit bedient hat, wird sie kaum wieder entbehren können.

¹⁾ Nach dem Verschlusse muss man die Gase durch vorsichtiges Schütteln mengen.

Beim Analysiren von Gasmengen, bei denen nach der Verpuffung noch Absorptionen vorgenommen werden müssen, ist ein bequemes Umfüllen von grosser Annehmlichkeit. Man bediene sich dazu zweier durchbohrter Schraubenstühle Fig. 30 a, b mit eingesetzten eisernen Röhren-

Fig. 30.

chen, über welche man ein mit Sublimatlösung befeuchtetes Gummiröhrchen d hindet. Die ganze Vorrichtung füllt man in der Wanne mit Quecksilber und schraubt dann unter dem Quecksilber das Eudiometer auf; man lehnt diess an einen Halter und schraubt das mit Quecksilber gefüllte Absorptionsrohr in der Wanne an den anderen Stuhl, dann nimmt man das Ganze heraus und neigt, bis durch d eine hinreichende Menge Gas aus dem Eudiometer in's Absorptionsrohr gelangt ist. Auch wenn man bloss aus einem zu vollen Eudiometer des bequemeren Operirens wegen etwas Gas entfernen will, ist diese Vorrichtung nützlich und bequem, besonders auch deshalb, weil man keine Gehülfen braucht.

Nach der Operation schraubt man natürlich die tubulirten Stühle ab und bedient sich der anderen luftdicht verschliessenden.

Was den Meniscusfehler betrifft, so ist derselbe höchst schwankend, je nachdem man Quecksilber zugegossen oder abgelassen hat, oder wenn die innere Eudiometerfläche völlig oder weniger rein ist. Schon bei der Bestimmung des einfachen Meniscusfehlers (nach Bunsen) hat man Schwankungen. Man kann aber bei jeder 18—22 Mm. weiten Röhre die Höhe des Meniscus 1,7 rechnen (siehe Pogg. Annal. LXXVI., S. 297. Danger über den Quecksilbermeniscus) und den einfachen Meniscusfehler aa (Fig. 31), in Höhe eines Cylinders von dem Durchmesser des

Rohres ausgedrückt, zu 0,56. Der zweite hierzu zu addirende Meniscusfehler ist aber keineswegs constant und mit einer wenn auch ganz rohen Annäherung erreicht man eine weit grössere Genauigkeit. Es wäre sehr wünschenswerth, dass diese Berechnung etwas genauer vorgenommen würde (völlig richtige Berechnung ist bis jetzt wegen der unbekannten Gestalt des Meniscus unmöglich). Ein Cylinder von der Höhe bc , bc' oder bc'' und dem Durchmesser des Rohres wird in Cubikmillimetern ausgedrückt; eine Scheibe edb , $ed'b$, oder $ed''b$ ebenfalls, deren Grundfläche gleich dem Querschnitte des Rohres ist, deren Höhe die abgelesene Meniscushöhe, und deren Oberfläche in der Mitte eben angenommen wird (etwa als ein Kreis von einem Durchmesser, der das 5-fache der Meniscushöhe beträgt) und am Rande z. B. elliptisch. Meine Berechnung ist so schlecht, dass ich sie nicht anführe; nur die resultirende kleine Tabelle, deren ich mich in Ermangelung einer besseren bediente, will ich mittheilen, da sie mir trotz ihrer ausserordentlichen Schwäche sehr nützlich war.

Fig. 31.

Meniscusfehler für die Meniscushöhe von	1,1 Mm.	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7
.	0,26	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,56
Dazu: der constante Meniscusfehler von 1,7 Mm.	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
Doppelter Meniscusfehler	0,82	0,86	0,91	0,96	1,01	1,06	1,12

Was darüber und darunter ist, kann man leicht taxirungsweise zufügen, also z. B. für 1,9 der Fehler: 1,23. Liest man auf diese Weise ein gegebenes Volum einmal bei hohem Drucke, und einmal bei niedrigem Drucke ab, so wird man bei 60—90 CC. kaum mehr als 0,02—0,03 CC. Differenz erhalten.

So empfehle ich denn die Bunsen'schen Methoden der Gasanalyse¹⁾ angelegentlichst allen denen, die sich bisher durch einige Unbequemlichkeiten abhalten liessen, sich dieses herrlichen Hilfsmittels zu bedienen.

¹⁾ In dem mechanischen Atelier des Hrn. Commissionsrath Blochmann zu Dresden wird alles dazu Nöthige sehr gut geliefert.