Die Analyse brennbarer Gase.

Von

Georges de Voldere und Guillaume de Smet.¹⁾

Die Analyse brennbarer Gase wird im allgemeinen in der Weise durchgeführt, dass man die bekannten Methoden — Absorption und Verbrennung — neben einander anwendet, sie kombiniert.

Wir legten uns zunächst die Frage vor, ob es nicht möglich sei, lediglich die Absorptionsmethode zur Anwendung zu bringen. Die Antwort war einfach: Wenn man für jedes einzelne Gas ein besonderes Absorptionsmittel finden könnte, so liesse sich natürlich leicht die vollständige Zusammensetzung eines Gasgemisches ermitteln; ein Blick auf eine tabellarische Zusammenstellung der gebräuchlichen Absorptionsmittel und der von ihnen absorbierten Gase lehrt jedoch, dass es ganz allgemein an Absorptionsmitteln fehlt, die einem Gase gegenüber wirksam, gegen alle andern aber indifferent sind. Andererseits gibt es für gewisse Gase kein praktisch brauchbares Absorptionsmittel.

Würde unter diesen Umständen die Verbrennungsmethode nicht allein ausreichen? Die Erfahrung hatte uns schon von dem Gegenteil überzeugt; es ist uns aber, wie wir hoffen, gelungen, einen treffenderen und allgemeineren Beweis dafür zu geben.

Die folgende Theorie beweist, dass in der Tat die Fälle, bei denen man mit der Verbrennung allein auskommt, sehr begrenzt sind. Gleichzeitig gibt sie die Antwort auf eine andere Frage, die wir uns vorlegten: Gelingt auf rechnerischem Wege der Beweis dafür, dass die beiden Methoden im allgemeinen kombiniert werden müssen?

Da keine genügende Anzahl von Reagenzien zur Verfügung steht, um eine vollständige oder auch nur teilweise Analyse mittels Absorption durchzuführen, und aus diesem Grunde nur eine beschränkte Anzahl von Einzelbestandteilen isoliert werden kann, haben wir die

¹⁾ Aus dem Französischen übersetzt von der Redaktion.

Bedingungen erforscht, unter denen man die Verbrennungsanalyse im weitgehendsten Malse zur Anwendung bringen kann.

Wenn beispielsweise mit brennbaren Gasen andere als stickstoffhaltige Gase vermischt sind, so ist es, wie wir nachweisen wollen, unmöglich, durch eine einzige Verbrennung ein Gemisch von mehr als drei Gasen zu bestimmen. Angenommen, es läge ein Gemisch von CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 vor. Um nun in Erfüllung der angenommenen Bedingungen mit möglichst wenig Operationen auszukommen, muss man, da eine Verbrennung allein eben so wenig genügt wie eine einzige Absorption, auf die Art zum Ziele zu gelangen suchen, dass man höchstens eine Absorption und eine einzige Verbrennung durchführt. Wenn man mit den üblichen Methoden auch wirklich im vorliegenden Falle das Problem lösen kann, so führt unsere Theorie gleichwohl leicht auf den einzuschlagenden Weg. Ein Gas muss entfernt werden, und da wählt man natürlich das Kohlendioxyd. Wir haben dann nur noch ein Gemisch von CO , CH_4 , C_2H_4 , das durch eine einzige Verbrennung analysiert werden kann. (Zweites Gesetz.)

Dasselbe Gesetz — siehe die Ausnahmen — zeigt sofort, dass es unmöglich ist, durch eine einzige Verbrennung das Gemisch von CO_2 , CO und CH_4 zu analysieren. Um diese Aufgabe mit möglichst wenig Operationen zu lösen, braucht man nur einen Bestandteil zu entfernen. Absorbiert man das Kohlendioxyd, so lässt sich das verbleibende Gasgemisch CO , CH_4 durch eine einzige Verbrennung analysieren.

Nehmen wir ferner ein Gemisch von H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 . Wenn wir das Äthylen mit Schwefelsäure entfernen, lehrt unser erstes Gesetz von vornherein, dass das verbleibende Gemisch sich nicht durch eine einzige Verbrennung analysieren lässt. Es muss dem Gemisch noch ein Gas entzogen werden, damit wir auf die gewünschten Bedingungen kommen (erstes Gesetz), und natürlich wählen wir dazu den Wasserstoff. Nachdem wir ihn beispielsweise durch Verbrennung über Palladium-Asbest entfernt haben, lässt sich das verbleibende Gemisch CH_4 , C_2H_6 durch eine einzige Verbrennung analysieren.

Weit davon entfernt, die seit vielen Jahren befolgten Methoden kritisieren zu wollen, möchten wir vielmehr ihre Genauigkeit und ihre Richtigkeit bestätigen, und zwar mit Hilfe einer allgemeinen Theorie, die wir für neu und nützlich halten.

In der Praxis liegt gewöhnlich ein Gasmisch vor, dessen Bestandteile mehr oder weniger unbekannt sind¹⁾, daher würde die Verbrennung des ursprünglichen Gemisches allein nicht zu einem vollständigen Resultat führen, da man hierzu doch mindestens die Einzelbestandteile, oder die Gruppen, denen sie angehören, kennen muss; in solchem Falle wird die Verbrennung nur in den Fällen zum Ziele führen, welche die von uns weiter unten entwickelte Theorie vorhersehen lässt. Wir werden dartun, dass man notwendigerweise nach und nach die Zahl der Unbekannten herabmindern muss, und zwar durch Benutzung von Absorptionsmitteln. Da man die absorbierenden Eigenschaften der Reagenzien kennt, war es leicht, die Reihenfolge festzustellen, in der man dieselben einwirken lassen muss, die übrigens fast immer befolgt wird.

Wenn man mit den heute allgemein gebräuchlichen Methoden in einer Operation das Gemisch H_2 , CO , C_nH_{2n+2} und selbst H_2 , C_nH_{2n+2} ²⁾ analysieren soll, so wird man nur dann ein genaues Resultat erhalten, wenn die Gruppe C_nH_{2n+2} sicher nur durch ein einziges Gas vertreten ist; in der Praxis kann man das von vornherein unmöglich wissen; unsere Theorie gibt das Mittel festzustellen, ob man sich in diesem angenehmen Falle befindet oder nicht (erstes Gesetz).

Schliesslich verfolgten wir noch einen andern Zweck, nämlich den, der Darstellung gasometrischer Methoden einen weniger empirischen Charakter zu geben und auf rechnerischem Wege feste Regeln³⁾ aufzustellen, die es erlaubten, im Voraus zu beurteilen, welche Operationen im gegebenen Falle zu wählen sind, und die Methoden richtig auszunutzen, die seit langem in Gebrauch sind.

Es sei uns gestattet zu bemerken, dass unser Vorschlag die theoretische Unterweisung in der Analyse brennbarer Gase sehr vereinfacht.

Nach Berthelot⁴⁾ lassen sich die folgenden Gase verbrennen:

1) Wir denken zum Beispiel an die Gase von Gasfabriken, an Hochofengase, an das Leuchtgas.

2) Ein Gemisch, wie es zum Beispiel beim Leuchtgas nach Entfernung der absorbierbaren Gase zurückbleibt.

3) Offensichtlich führt eine mathematische Erörterung zur Betrachtung von Fällen, die sich praktisch niemals verwirklichen, aber das ist unseres Erachtens kein Grund, sie mit Stillschweigen zu übergehen und diese Beweisführung zu verwerfen.

4) M. Berthelot, *Traité pratique de l'analyse des gaz*, 1909, S. 424.

Die Kohlenwasserstoffe, zu denen die Gase verschiedener Gruppen gehören:

Die Gase, die ausser Kohlenstoff und Wasserstoff Sauerstoff enthalten, so der Formaldehyd (CH_2O), der Methyläther $(CH_3)_2O$, der Methyläthyläther $(CH_3 C_2 H_5)O$, das Äthylenoxyd ($C_2 H_4 O$) und der gewöhnliche Äther $(C_2 H_5)_2 O$.

Die Gase, die ausser Kohlenstoff und Wasserstoff Stickstoff enthalten; das Ammoniakgas NH_3 , das Methylamin $(CH_3)NH_2$, das Cyan $C_2 N_2$, die Cyanwasserstoffsäure HCN , das Methylnitrit $CH_3 NO_2$.

Die brennbaren, Chlor, Fluor, Schwefel, Jod oder Brom enthaltenden Kohlenwasserstoffgase.

Die brennbaren Gase, die keinen Kohlenstoff enthalten, in denen der Wasserstoff mit anderen brennbaren Elementen verbunden ist. Diese Gase sind die Schwefel-, Selen-, Phosphor-, Arsen- und Siliziumwasserstoffe.

Die Erfahrung lehrt aber, dass nicht alle die eben aufgezählten Gase, obwohl sie verbrennbar sind, auf eudiometrischem Wege analysiert werden können, weil verschiedene unter ihnen Verbrennungsprodukte liefern, die nicht genau charakterisiert und nicht gleichmäÙig genug sind.

Das gleiche gilt für alle Gase, die neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch Stickstoff enthalten, ausgenommen das gasförmige Ammoniak und die Cyanwasserstoffsäure¹⁾, für die Gase, die ausser Kohlenstoff und Wasserstoff noch Chlor, Fluor u. s. w. enthalten²⁾, ebenso wie für die brennbaren Gase, die keinen Kohlenstoff enthalten, zu denen die Verbindungen des Wasserstoffs mit andern brennbaren Elementen gehören.³⁾

In der Praxis trifft man gleichwohl andere Gase, die sich nicht unter den aufgezählten Gasen befinden.

a) Der Wasserstoff H_2 , das Kohlenoxyd CO , das Kohlendioxyd CO_2 , der Sauerstoff O_2 . Wie man weiter sehen wird, haben wir diese Gase unter die Kohlenwasserstoffe eingereiht, weil man bei ihnen, wenigstens was die Verbrennungsprodukte anlangt, dieselben Verbrennungsformeln

¹⁾ Berthelot, loc. cit. S. 356, 358. — Pozzi-Escot, Analyse des gaz, 1900, S. 78, 89.

²⁾ Berthelot, loc. cit., S. 426.

³⁾ Ibidem, S. 427.

anwenden kann. Die allgemeine Formel für das zur Verbrennung der Volumeinheit eines Gases der Gruppe $C_n H_{2n+2}$ erforderliche Volum Sauerstoff ist $\frac{3n+1}{2}$; wenn es sich um Wasserstoff handelt, passt sich die Formel dem an, indem sie für $n=0$ setzt. Für das Volumen der Gesamt-Kontraktion und des durch die Verbrennung entstehenden Kohlendioxyds ist das in gleicher Weise der Fall; die allgemeinen Formeln für die in Rede stehende Gruppe sind $\frac{n+3}{2}$, respektive n , bezogen auf die Volumeinheit.

b) Der Stickstoff N_2 und das Stickoxydul N_2O .

— Aus dem Vorhergehenden erhellt, dass die Gase, die sich auf eudiometrischem Wege bequem analysieren lassen, sich beschränken auf:

I. Die Kohlenwasserstoffe:

$\alpha.$ $C_n H_{2n+2}$, $C_n H_{2n}$, $C_n H_{2n-2}$, $C_n H_{2n-4}$, $C_n H_{2n-6}$;

$\beta.$ H_2 , CO , CO_2 , O .

II. Die Gase, die ausser Kohlenstoff und Wasserstoff auch Sauerstoff enthalten (in ihrer Zusammensetzung unterscheiden sich diese Gase von den vorhergehenden nur durch die Elemente des Wassers):

CH_2O , $(CH_3)_2O$, $(CH_3C_2H_5)O$, C_2H_4O , $(C_2H_5)_2O$.

III. Die Gase, die Stickstoff enthalten:

N_2 , N_2O , NH_3 und CNH .

Die Gase der ersten Abteilung sind praktisch bei weitem am wichtigsten. Wir haben daher auch richtig zu handeln geglaubt, wenn wir der allgemeinen und vollständigen Theorie ein spezielles Kapitel vorausschickten, das sich ausschliesslich mit den gasförmigen Kohlenwasserstoffen befasst. Wir glauben, dass dies nützlich ist für diejenigen, welche lange theoretische Erörterungen abschrecken, oder für solche, die sich nur mit einer elementar dargestellten und weniger tiefgründigen Lehre befassen wollen.

I.

Gasförmige Kohlenwasserstoffe.

Die vollständige Verbrennung eines Kohlenwasserstoffs $C_n H_{2n+2k}$ ¹⁾ lässt sich durch die folgende allgemeine Beziehung ausdrücken:

¹⁾ In einer der Königlich belgischen Akademie vorgelegten Abhandlung haben wir die Formel $C_p H_{2q}$ gebraucht. Der eine der Berichtersteller, Herr Professor Cesàro, hat dann die allgemeine Formel $C_n H_{2n+2k}$ in Vorschlag gebracht. (Bull. de l'acad. roy. de Belgique (classes des sciences), No. 5, S. 519—547, (1909). Wir sind dieser Anregung gefolgt in der Erkenntnis, dass diese Formel eleganter ist und unter anderem eine leichtere und allgemeinere Lösung unseres dritten Gesetzes gestattet.

wobei wir für n und k die entsprechenden Werte einsetzen, ($k = 1, 0, 1, 2, 3$).

Wir sehen also, dass das Volumen des zur Verbrennung unbedingt nötigen Sauerstoffs und die Volumina des bei der Reaktion entstehenden Kohlendioxyds und des Wassers von dem Volumen des gasförmigen Kohlenwasserstoffs und seiner Natur abhängig sind. Das Gleiche gilt für die Molekularkontraktion und die Totalkontraktion; letztere entspricht der Summe der Molekularkontraktion und der infolge der Kondensation von Wasserdampf entstehenden Kontraktion. Da die Bestimmung des gebildeten Wassers grosse Schwierigkeiten bietet und auch selten ausgeführt wird, werden wir im folgenden immer nur die Totalkontraktion berücksichtigen.

Für die Gase, mit denen wir uns jetzt beschäftigen, haben wir eine Tabelle aufgestellt, welche die Formeln dieser verschiedenen Erscheinungen enthält; der allgemeine Charakter dieser Formeln ist von weittragender Bedeutung; wir können wohl sagen, dass wir ohne sie unmöglich das gasometrische Problem ganz allgemein betrachten könnten.

Tabelle I.

Gas der Reihe	A Volumen des Gases	B Volumen des erforderlichen Sauerstoffs	C Volumen der Gesamt- kontraktion	D Volumen des gebildeten Kohlendioxyds	Beob- achtungen
$C_n H_{2n+2} \dots$	m	$\frac{3n+1}{2} m$	$\frac{n+3}{2} m$	$n m$	$H_2 \dots n=0$
$C_n H_{2n} \dots$	p	$\frac{3n+0}{2} p$	$\frac{n+2}{2} p$	$n p$	
$C_n H_{2n-2} \dots$	q	$\frac{3n-1}{2} q$	$\frac{n+1}{2} q$	$n q$	
$C_n H_{2n-4} \dots$	r	$\frac{3n-2}{2} r$	$\frac{n+0}{2} r$	$n r$	$\left. \begin{array}{l} O_2 \dots n=0 \\ CO \dots n=1 \end{array} \right\}$
$C_n H_{2n-6} \dots$	s	$\frac{3n-3}{2} s$	$\frac{n-1}{2} s$	$n s$	$CO_2 \dots n=1$

Die Volumina A, B, C, D sind stets auf den gleichen Druck und die gleiche Temperatur reduziert.

Um das Studium zu erleichtern, haben wir in der mit Beobachtungen überschriebenen Kolonne die Gase H_2 , O_2 , CO , CO_2 aufgeführt, die man, wie wir schon gesagt haben, als Kohlenwasserstoffe betrachten kann, wenigstens was die positiven oder negativen Ergebnisse der Verbrennung

anbetrifft. Diese verschiedenen Gase sind der Reihe der Kohlenwasserstoffe gegenübergestellt, deren allgemeine Formeln auf sie anwendbar sind, wenn man für n die entsprechenden Werte einsetzt.

Betrachten wir jetzt ein beliebiges Gemisch von Kohlenwasserstoffen, die zu den verschiedenen in der Tabelle I aufgeführten Gruppen gehören. Es seien:

A ein bestimmtes Volumen dieses Gasgemisches;

B das Volumen Sauerstoff, das zur Verbrennung des Volumens A unbedingt erforderlich ist;

C die Gesamtkontraktion, die auf diese Verbrennung zurückzuführen ist;

D das Volumen Kohlendioxyd, das sich bildet;

x das Volumen der Gase der 1. Reihe,

y das Volumen der Gase der 2. Reihe,

z das Volumen der Gase der 3. Reihe u. s. w.;

$K_1 K_2 \dots$ Koeffizienten, die von der Natur der Gase abhängig sind.

Wir haben dann

$$A = f_1(xyz \dots) = K_1 x + K_2 y + K_3 z + \dots \quad (1)$$

$$B = f_2(xyz \dots) = K'_1 x + K'_2 y + K'_3 z + \dots \quad (2)$$

$$C = f_3(xyz \dots) = K''_1 x + K''_2 y + K''_3 z + \dots \quad (3)$$

$$D = f_4(xyz \dots) = K'''_1 x + K'''_2 y + K'''_3 z + \dots \quad (4)$$

Ausserdem besitzt jedes Gas eine ihm eigentümliche Eigenschaft, die ihren Ausdruck findet in der Beziehung

$$A + B = C + D \quad (5)$$

Es geht daraus hervor, dass sich in Wirklichkeit das System der vier Gleichungen (1), (2), (3), (4) zurückführen lässt auf ein System dreier Gleichungen.

Angenommen, wir hätten ein Gasvolumen A, dessen Bestandteile einer und derselben Gruppe oder Reihe angehören. Auf Grund des gemeinsamen Charakters, der aus ihrer Formel hervorgeht, finden wir eine neue, spezielle Beziehung zwischen den Konstanten A, B, C und D.

Wenn in der Tat alle in Frage stehenden Gase beispielsweise der Reihe $C_n H_{2n+2}$ angehören, erhalten wir, wenn wir in der Tabelle I m durch A ersetzen:

$$B = \frac{3n+1}{2} A; \quad (b)$$

$$C = \frac{n+3}{2} A; \quad (c)$$

$$D = n A. \quad (d)$$

Wenn wir aus den Gleichungen (c) und (d) n eliminieren, so erhalten wir

$$A = \frac{2C - D}{3}. \quad (6)$$

Wenn man n zwischen (b) und (d) eliminiert hätte, würde man für A einen identischen Wert erhalten haben, aber ausgedrückt als Funktion von B und D . In diesem Spezialfall bilden also die drei verbleibenden Gleichungen nur noch zwei. Die Tabelle II gibt diese verschiedenen Beziehungen wieder für die Gase, mit denen wir uns beschäftigen.

Tabelle II.

Kohlenwasserstoffe der Reihe	Beziehung zwischen A , C und D	Beziehung zwischen A , B und D	Gase mit den gleichen Eigenschaften
$C_n H_{2n+2}$	$A = \frac{2C - D}{3}$	$A = \frac{3D - 2B}{-1}$	H_2
$C_n H_{2n}$	$A = \frac{2C - D}{2}$	$A = \frac{3D - 2B}{0}, 3D = 2B$	
$C_n H_{2n-2}$	$A = \frac{2C - D}{1}$	$A = \frac{3D - 2B}{1}$	
$C_n H_{2n-4}$	$A = \frac{2C - D}{0}, 2C = D$	$A = \frac{3D - 2B}{2}$	O_2, CO
$C_n H_{2n-6}$	$A = \frac{2C - D}{-1}$	$A = \frac{3D - 2B}{3}$	CO_2

Die Kenntnis dieser verschiedenen möglichen Beziehungen gestattete es uns, drei Fundamentalgesetze aufzustellen, die das ganze hier behandelte Kapitel zusammenfassen.

Erstes Gesetz. — Durch eine einzige vollständige Verbrennung lässt sich unmöglich die Analyse eines Gasgemisches durchführen, das mehr als zwei Kohlenwasserstoffe¹⁾ einer und derselben Reihe enthält, auch muss man die entsprechende Formel für jeden Bestandteil kennen.

Tatsächlich lässt sich das System der vier Gleichungen (1), (2), (3) und (4) auf zwei zurückführen auf Grund der ergänzenden Beziehungen (5) und (6); daraus geht wieder hervor, dass die Zahl der Unbekannten nicht grösser sein kann als zwei.

¹⁾ Unter Kohlenwasserstoffen verstehen wir hier nicht nur die eigentlichen Kohlenwasserstoffe, sondern in gleicher Weise die Gase H_2 , O_2 , CO , CO_2 .

Die Notwendigkeit, die Formel der beiden Gase zu kennen, liegt klar zu Tage; im andern Falle würden die beiden Gleichungen zwei neue Unbekannte einschliessen n und n' (zum Beispiel $C_n H_{2n+2}$ und $C_{n'} H_{2n'+2}$) und die Aufgabe wäre unlösbar. Trotzdem werden die beiden Gleichungen immer bestimmt bleiben, denn die Übereinstimmung der beiden Gleichungen würde die Identität der beiden Gase mit sich bringen.

Dieses erste Gesetz gibt Gelegenheit zu einer Bemerkung, die bei praktischen Untersuchungen eine gewisse Bedeutung haben kann; sie lässt sich folgendermaßen ausdrücken: Wenn man nur die Reihe kennt, kann man in bestimmten Fällen auf die Anwesenheit bestimmter Gase schliessen.

Nehmen wir an, es handle sich um Gase der Reihe $C_n H_{2n+2}$.

Wenn $x, y, z \dots$ die Volumina bezeichnen, die den in dem Volumen A enthaltenen Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n+2}$, $C_{n'} H_{2n'+2}$, $C_{n''} H_{2n''+2} \dots$ entsprechen, so hat man

$$\begin{aligned} nx + n'y + n''z + \dots &= D = 2C - 3A \\ x + y + z + \dots &= A, \end{aligned}$$

und folglich

$$\frac{nx + n'y + n''z + \dots}{x + y + z} = \frac{2C - 3A}{A} = N. \quad (7)$$

1. Wenn $N = 0$ ($2C = 3A$) ist, kann nur Wasserstoff vorliegen.

In der Tat hat man

$$nx + n'y + n''z + \dots = 0,$$

was in unserem Falle nur vorkommen kann, wenn $n = 0$ ist und $y, z \dots = 0$.

2. Wenn $N = 1$, ($2C = 4A$) ist, kann man die Gleichung (7) schreiben

$$nx + n'y + n''z + \dots = x + y + z + \dots,$$

oder

$$(n - 1)x + (n' - 1)y + (n'' - 1)z + \dots = 0 \quad (8)$$

a) Wenn kein Wasserstoff vorhanden ist, wovon man sich leicht überzeugen kann, wird die Gleichung (8) bestätigt für $n = 1$; $y, z \dots = 0$, das heisst das Gemisch ist in Wirklichkeit ein einziges Gas, und zwar Methan (CH_4).

β) Ist Wasserstoff zugegen, so wird die Gleichung für verschiedene Gemische bestätigt, aber man kann keine weiteren Schlüsse ziehen.

3. Wenn $0 < N < 1$, ($3 A < 2 C < 4 A$) ist, so kann man die Gleichung (8) schreiben

$$\left(n - \frac{1}{a}\right) x + \left(n' - \frac{1}{a}\right) y + \left(n'' - \frac{1}{a}\right) z + \dots = 0.$$

Sie zeigt, dass in diesem Falle das Gemisch notwendiger Weise Wasserstoff enthält.

In der Praxis kann man den Wasserstoff ausscheiden und den neuen Wert für N , den man erhält, in Ansatz bringen.

4. Wenn $1 < N < 2$ ($4 A < 2 C < 5 A$) ist, so wird die Gleichung (8)

$$(n - b) x + (n' - b) y + (n'' - b) z + \dots = 0.$$

α) Wenn kein Wasserstoff zugegen ist, kann man mit Sicherheit die Anwesenheit von Methan, gemischt mit andern Gasen, annehmen.

β) Ist Wasserstoff zugegen, so kann man hinsichtlich der übrigen Gase keine Schlüsse ziehen; aber man kann von neuem den Wasserstoff ausschalten und den neuen Wert von N erörtern.

Obleich wir fürchteten, den Rahmen dieser Arbeit zu überschreiten, haben wir es doch für notwendig erachtet, hier eine Anwendung zu geben, die ebensoviel theoretisches wie praktisches Interesse beansprucht, und auf die wir schon in der Einleitung angespielt haben.

Es kommt häufig vor, dass man ein Gasgemisch vor sich hat, von dem einige Bestandteile unbekannt sind; verschiedene Analytiker setzen an Stelle des oder der unbekannten Gase ein bestimmtes Gas. Das ist namentlich der Fall bei der Analyse des Leuchtgases, wo man den unabsorbierbaren Gasrest als Wasserstoff und Methan ansieht.

Wir wollen sehen, welch' schwere Fehler man da begehen kann:

Es liege ein Gemisch von 1 Volumen H_2 + 1 Volumen CH_4 + 1 Volumen C_2H_6 vor; diese beiden letzteren Gase sind unbekannt und als Methan angenommen.

Der wahre Kontraktionswert ist

$$C = \frac{n+3}{2} x + \frac{n'+3}{2} y + \frac{n''+3}{2} z,$$

wobei x, y, z die Volumina der einzelnen Gase bedeuten. Ersetzt man n, n', n'' ; x, y, z durch die wahren Werte 0, 1, 2; 1, 1, 1, so hat man für die wirklich abgelesene Kontraktion

$$C = \frac{3}{2} \times 1 + 2 \times 1 + \frac{5}{2} \times 1 = 6.$$

In der falschen Annahme, dass die beiden letzteren Gase der Formel CH_4 entsprechen ($n' = n'' = 1$) und indem man $v = y + z$ setzt, wird die Gleichung

$$C = \frac{3}{2}x + 2v = 6.$$

Andrerseits ist

$$A = x + v = 3,$$

und daher

$$x = 0 \quad \dots \text{Wasserstoff}$$

$$v = 3 \quad \dots \text{Methan.}$$

Dieses Zahlenbeispiel zeigt schlagend, dass die Irrtümer beträchtlich sein können.

Zweites Gesetz. Durch eine einzige vollständige Verbrennung lässt sich unmöglich die Analyse eines Gasgemisches durchführen, das mehr als drei Kohlenwasserstoffe enthält, die verschiedenen Reihen angehören; ausserdem muss man für jedes Gas die entsprechende Formel kennen.

In der Tat stellen die vier Gleichungen (1), (2), (3), (4) nur 3 Gleichungen dar, auf Grund der Identität (5); es sind nicht mehr als drei Unbekannte vorhanden. Wenn die Formeln der Gase unbekannt wären, würde man gezwungen werden, neue Unbekannte, n , n' und n'' , einzuführen, und die Gleichungen liessen sich nicht lösen.

Einzelfälle. — Nichtsdestoweniger wollen wir sehen, ob alle Gemische dreier Gase, die wenigstens zwei verschiedenen Gruppen angehören, dem zweiten Gesetze folgen oder, anders ausgedrückt, ob andere Beziehungen zwischen den Koeffizienten der Unbekannten eine der drei verbleibenden Gleichungen ausschalten können, welche die Analyse eines solchen Gemisches unausführbar erscheinen lassen. Die Frage veranlasst uns wieder, danach zu suchen, ob einzelne Fälle vorkommen, für die das System der drei Gleichungen unbestimmt wird; dies ist der Fall, wenn der zu bestimmende Wert, der aus den Koeffizienten der Unbekannten hervorgeht, gleich Null ist.

Erster Fall. — Die drei Gase gehören drei verschiedenen Gruppen an.

Da es fünf Reihen gibt, die wir zu je dreien kombinieren können, kommen also zehn Fälle in Betracht.

Angenommen x , y , z seien die Volumina der drei Gase, die zu den Gruppen $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, beziehungsweise $\text{C}_{n'}\text{H}_{2n'+4}$ und $\text{C}_{n''}\text{H}_{2n''+6}$ gehören, so haben wir:

$$\begin{aligned} A + D &= (n+1)x + (n'+1)y + (n''+1)z \\ 2B &= (3n+1)x + (3n'-2)y + (3n''-3)z \\ 2C &= (n+3)x + \quad n'y \quad + (n''-1)z. \end{aligned}$$

Die unbestimmten Fälle werden gekennzeichnet durch die Gleichung

$$\Delta = -2(8n' - 6n'' - 2n) = 0.$$

Der bestimmte Wert wird 0 für

$$n' = \frac{n + 3n''}{4} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (p).$$

Eines der Systeme, die der Gleichung (p) entsprechen, ist $n = n' = n'' = 1$; hierher gehört das interessante Gemisch CH_4 , CO , CO_2 .

Wenn wir allgemein die verschiedenen Reihen $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, C_nH_{2n} , $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ mit a, b, c, d, e bezeichnen und sie zu je dreien kombinieren, so ist unter den verschiedenen Möglichkeiten ein unbestimmter Fall, wenn

$$\left. \begin{array}{l} a \quad b \quad c \\ b \quad c \quad d \\ c \quad d \quad e \end{array} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad n' = \frac{n'' + n}{2}$$

$$\left. \begin{array}{l} a \quad b \quad d \\ b \quad c \quad e \\ d \quad a \quad c \\ e \quad d \quad b \end{array} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad n' = \frac{n'' + 2n}{3}$$

$$\left. \begin{array}{l} a \quad b \quad e \\ a \quad d \quad e \end{array} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad n' = \frac{n'' + 3n}{4},$$

wobei n, n', n'' dem Gase des ersten, des zweiten, respektive des dritten Gliedes jeder Kombination entsprechen.

Zweiter Fall. — Zwei dieser drei Gase gehören zu ein und derselben Gruppe.

Man kann die fünf Reihen zu je zweien auf zehn verschiedene Arten kombinieren.

Nehmen wir als Beispiel zwei Gase der Gruppe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ und ein Gas der Gruppe $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$; dieses Gemisch gibt die Möglichkeit das folgende System von Gleichungen aufzustellen:

$$A + D = (n + 1)x + (n' + 1)y + (n'' + 1)z$$

$$2B = (3n - 1)x + (3n' - 1)y + (3n'' - 3)z$$

$$2C = (n + 1)x + (n' + 1)y + (n'' - 1)z.$$

Der zu bestimmende Wert, der mit Hülfe der Koeffizienten der Unbekannten ermittelt werden soll, ist gleich $8(n + 1 - n' - 1)$. Damit das System unbestimmt wird, muss $n = n'$ sein, was auch immer der Wert für n'' sei; aber es sind ja nur zwei Gase vorhanden, wir können daher von vornherein sagen, dass der zu bestimmende Wert gleich Null ist, wie das gerade die Bedingung ausdrückt, von

der es abhängt, dass das System dreier Gleichungen mit zwei Unbekannten zusammen stimmt.

Wenn wir die Berechnungen für alle analogen Fälle durchführen, werden wir immer dieselbe Bedingung erhalten $n = n'$; das beweist, dass die Analyse eines Gasgemisches, das sich aus zwei Gasen einer Reihe und einem Gase einer andern Reihe zusammensetzt, durch eine einzige Verbrennung immer möglich ist.

Drittes Gesetz. — Durch eine einzige vollständige Verbrennung lässt sich unmöglich das Volumen von mehr als zwei getrennten Gruppen bestimmen; ausserdem muss man die Natur einer jeden Gruppe kennen.

Es sei ¹⁾ A ein Gemisch von Gasen, die zwei bekannten Reihen mit den Indizes k und k' angehören. Wenn

$X = x_1 + x_2 + x_3 + \dots$ das Volumen der Gase der einen Reihe und

$Y = y_1 + y_2 + y_3 + \dots$ das Volumen der Gase der andern Reihe ist, hat man nach der Gleichung (a)

$$\begin{aligned} x_1 + x_2 + x_3 + \dots & y_1 + y_2 + y_3 + \dots = A \\ nx_1 + nx_2 + nx_3 + \dots & n'y_1 + n'y_2 + n'y_3 + \dots = D \\ \frac{n+k+2}{2}x_1 + \frac{n+k+2}{2}x_2 + \dots & \frac{n'+k'+2}{2}y_1 + \frac{n'+k'+2}{2}y_2 + \dots = C. \end{aligned}$$

Diese letztere Gleichung kann durch die folgende ersetzt werden, die wir aus den beiden ersten Gleichungen errechnen

$$kx_1 + kx_2 + kx_3 + \dots k'y_1 + k'y_2 + k'y_3 + \dots = 2C - 2A - D.$$

Hieraus ergibt sich das System:

$$X + Y = A$$

$$kX + k'Y = 2C - 2A - D$$

und

$$X = \frac{A(k' + 2) + D - 2C}{k' - k}$$

$$Y = \frac{2C - D - A(k + 2)}{k' - k}.$$

Für die Gruppen C_nH_{2n} , C_nH_{2n-6} ($k = 0$, $k' = 3$) hat man also

$$X = \frac{A + 2C - D}{3}, \quad Y = \frac{2A + D - 2C}{3}.$$

Zur Erleichterung für den Analytiker haben wir alle Kombinationen zu zwei Gruppen aufgelöst und die Resultate in der Tabelle III zusammengestellt.

¹⁾ G. Cesàro, loc. cit, S. 523.

Tabelle III.

Kombinationen		Zur Anwendung kommen A, C, D	Zur Anwendung kommen A, B, D
$C_n H_{2n+2} \dots$	x	$\frac{2C - D - 2A}{1}$	$\frac{3D - 2B}{-1}$
$C_n H_{2n} \dots$	y	$\frac{2C - D - 3A}{-1}$	$\frac{3D - 2B + A}{1}$
$C_n H_{2n+2} \dots$	x	$\frac{2C - D - A}{2}$	$\frac{3D - 2B - A}{-2}$
$C_n H_{2n-2} \dots$	y	$\frac{2C - D - 3A}{-2}$	$\frac{3D - 2B + A}{2}$
$C_n H_{2n+2} \dots$	x	$\frac{2C - D}{3}$	$\frac{3D - 2B - 2A}{-3}$
$C_n H_{2n-4} \dots$	y	$\frac{2C - D - 3A}{-3}$	$\frac{3D - 2B + A}{3}$
$C_n H_{2n+2} \dots$	x	$\frac{2C - D + A}{4}$	$\frac{3D - 2B - 3A}{-4}$
$C_n H_{2n-6} \dots$	y	$\frac{2C - D - 3A}{-4}$	$\frac{3D - 2B + A}{4}$
$C_n H_{2n} \dots$	x	$\frac{2C - D - A}{1}$	$\frac{3D - 2B - A}{-1}$
$C_n H_{2n-2} \dots$	y	$\frac{2C - D - 2A}{-1}$	$\frac{3D - 2B}{1}$
$C_n H_{2n} \dots$	x	$\frac{2C - D}{2}$	$\frac{3D - 2B - 2A}{-2}$
$C_n H_{2n-4} \dots$	y	$\frac{2C - D - 2A}{-2}$	$\frac{3D - 2B}{2}$
$C_n H_{2n} \dots$	x	$\frac{2C - D + A}{3}$	$\frac{3D - 2B - 3A}{-3}$
$C_n H_{2n-6} \dots$	y	$\frac{2C - D - 2A}{-3}$	$\frac{3D - 2B}{3}$
$C_n H_{2n-2} \dots$	x	$\frac{2C - D}{1}$	$\frac{3D - 2B - 2A}{-1}$
$C_n H_{2n-4} \dots$	y	$\frac{2C - D - A}{-1}$	$\frac{3D - 2B - A}{1}$
$C_n H_{2n-2} \dots$	x	$\frac{2C - D + A}{2}$	$\frac{3D - 2B - 3A}{-2}$
$C_n H_{2n-6} \dots$	y	$\frac{2C - D - A}{-2}$	$\frac{3D - 2B - A}{2}$
$C_n H_{2n-4} \dots$	x	$\frac{2C - D + A}{1}$	$\frac{3D - 2B - 3A}{-1}$
$C_n H_{2n-6} \dots$	y	$\frac{2C - D}{-1}$	$\frac{3D - 2B - 2A}{1}$

Zusammenfassung. — Wenn ein Gasgemisch mehrere Gase (x) einer bestimmten Gruppe und ein bekanntes Gas (y) enthält, das nicht zu dieser Gruppe gehört, ist es möglich, ihre entsprechenden Volumina mit Hülfe einer einzigen Verbrennung zu betimmen.

Ergänzungen zum Kapitel I.

Gasförmige Kohlenwasserstoffe und Stickstoff.

Es seien $x y z \dots p q$ die Volumina der gasförmigen Kohlenwasserstoffe; v das Volumen des Stickstoffs.

Wir haben dann:

$$x + y + z + \dots + p + q + v = A'$$

andererseits

$$A + B = C + D,$$

wobei wir für A, B, C, D die bisherigen Bezeichnungen beibehalten.

Daher ist

$$A' - v + B = C + D,$$

$$v = A' - (C + D - B) = A' - A.$$

Mit andern Worten, wir können das System der vier Gleichungen

$$\text{I} \quad \begin{cases} f_1(xyz \dots v) = A' \\ f_2(xyz \dots v) = B \\ f_3(xyz \dots v) = C \\ f_4(xyz \dots v) = D \end{cases}$$

durch ein gleichwertiges ersetzen

$$\text{II} \quad \begin{cases} F_1(xyz \dots) = g_1(A B C D) \\ F_2(xyz \dots) = g_2(A B C D) \\ F_3(xyz \dots) = g_3(A B C D) \\ v = A' - A. \end{cases}$$

In diesem letzteren System gibt, wie wir sehen, eine Gleichung direkt den Wert für den Stickstoff; die anderen bilden genau das System, das wir soeben geprüft und besprochen haben, das heisst, für das wir die Fälle der Übereinstimmung, der Unmöglichkeit u. s. w. studiert haben vermöge unserer Gesetze über die brennbaren Gase. Folglich lässt sich ein Gemisch von gasförmigen Kohlenwasserstoffen und Stickstoff gerade so analysieren, als ob die Kohlenwasserstoffe allein vorhanden wären; es braucht bloss ein für allemal das Volumen des Stickstoffs für sich festgestellt zu werden.

Anmerkung. — Dieselbe Schlussfolgerung ist anwendbar bei einem Gasgemisch, das Kohlenwasserstoffe und eine der Stickstoffverbindungen N_2O , NH_3 , CNH enthält, welche die einzigen Gase sind, deren Verbrennung freien Stickstoff ergibt.

Gas	Volumen	Notwendiger Sauerstoff	Gebildetes Kohlen-dioxyd	Gebildeter Stickstoff	Total-Kontraktion
NH_3	1	$\frac{3}{4}$	0	$\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{4}$
CNH	1	$1\frac{1}{4}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$
N_2O	1	$-\frac{1}{2}$	0	1	$-\frac{1}{2}$
N_2	1	0	0	1	0

II.

Gasförmige Kohlenwasserstoffe, Gase, die ausser Kohlenstoff Sauerstoff und Wasserstoff und solche, die Stickstoff enthalten.

Alle in Frage kommenden Gase ordnen sich ihrer Zusammensetzung nach ein in die allgemeine Formel

wenn man für a, b, c, d die passenden Werte einsetzt.

Der Reaktionsverlauf der Verbrennung lässt sich folgendermaßen wiedergeben

wir kommen so zu den folgenden Gleichungen, bei denen x das Gesamtvolumen des ursprünglichen Gases bedeutet:

$$A = F(a b c d) = x$$

$$B = F_1(a b c d) = \frac{2a + b - d}{2} x$$

$$C = F_2(a b c d) = \frac{b - d - c + 2}{2} x$$

$$D = F_3(a b c d) = a x$$

$$N = F_4(a b c d) = \frac{c}{2} x.$$

Wir haben also nach unserer Anordnung ein System von fünf Gleichungen (A, B, C, D und N), die eigentlich nur vier Gleichungen sind.

In der Tat gilt für jedes Gas, das ein Bestandteil des Gemisches ist, die Beziehung

$$A + B = C + D + N,$$

was wir an derselben Stelle wie im Abschnitt I erwähnen müssen.

Wir können also im Prinzip durch eine einzige Verbrennung die Analyse eines Gasgemisches durchführen, das vier Gase x, y, z und v enthält.

Wir haben

$$\left. \begin{aligned} A &= x + y + z + v \\ B &= \frac{2a + b - d}{2} x + \frac{2a' + b' - d'}{2} y + \dots \\ D &= ax + a'y + a''z + a'''v \\ N &= \frac{c}{2} x + \frac{c'}{2} y + \frac{c''}{2} z + \frac{c'''}{2} v \end{aligned} \right\} \text{I}$$

Um die Rechnung zu erleichtern, werden wir die Gleichung, welche die Kontraktion behandelt, beiseite lassen.

§ 1. — Wir wollen nun das System I untersuchen und sehen, in welchen Fällen wir nur drei oder zwei Gleichungen für ein Gemisch von vier Gasen haben.

Offensichtlich ist das der Fall, wenn der zu bestimmende Wert, der mit Hilfe der Koeffizienten der Unbekannten ermittelt werden soll, gleich Null wird, das heisst, wenn

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 2a + b - d & 2a' + b' - d' & 2a'' + b'' - d'' & 2a''' + b''' - d''' \\ a & a' & a'' & a''' \\ c & c' & c'' & c''' \end{vmatrix} = 0.$$

Wenn wir Δ auflösen und setzen

$$E' = b' - d' - b + d; \quad E'' = b'' - d'' - b + d; \quad E''' = b''' - d''' - b + d;$$

$$G' = a' - a; \quad G'' = a'' - a; \quad G''' = a''' - a;$$

$$L' = c' - c; \quad L'' = c'' - c; \quad L''' = c''' - c;$$

erhalten wir

$$L' \Delta = (E'' L' - E' L'') (G''' L' - G' L''') - (E''' L' - E' L''') (G'' L' - G' L'')^1$$

Die Besprechung dieser Gleichung führt uns dazu, mehrere Fälle zu betrachten:

1. $c = c' = c'' = c'''$;
2. $c = c' = c'', c''' \leq c$;
3. $c' = c'' \geq 0, c = 0, c''' \geq c' \geq 0$;
4. $c' = c'' = 0, c \geq 0, c''' \geq 0$;
5. $c \geq 0, c' \geq 0, c'' \geq 0, c''' \geq 0$.

$$\Delta = \begin{vmatrix} E' & E'' & E''' \\ G' & G'' & G''' \\ L' & L'' & L''' \end{vmatrix} \quad \left. \begin{array}{l} \text{Eine andere Formel, die den Beweis unserer} \\ \text{Ergebnisse erleichtert.} \end{array} \right\}$$

Erster Fall:

$$c = c' = c'' = c'''.$$

Diese Annahme lässt $\Delta = 0$ werden.

Erinnern wir uns, dass die stickstoffhaltigen Gase, die wir berücksichtigen wollen, folgende sind: N_2 , N_2O , NH_3 , CNH . Für diese Gase genügt nun die eben angeführte Gleichung nur, wenn

$$c = c' = c'' = c''' = 0 \text{ ist,}$$

das heisst, wenn nur Kohlenwasserstoffe und solche Gase in Betracht kommen, die ausser Kohlenstoff und Wasserstoff auch Sauerstoff enthalten. Es geht daraus hervor, dass durch eine einzige Verbrennung die Analyse eines Gasgemisches nicht durchgeführt werden kann, das aus mehr als drei bekannten Kohlenwasserstoffen und Gasen, die ausserdem Sauerstoff enthalten, sei es allein oder gemischt, besteht.

Dieses Ergebnis schliesst in sich ein, was wir im ersten Abschnitt gefunden haben, wo wir nur die Kohlenwasserstoffe berücksichtigten.

Wenn aber in der Tat $c = c' = c'' = c''' = 0$ ist, fällt die vierte Gleichung (N) weg, und es bleibt uns nur noch ein System von drei Gleichungen.

Zweiter Fall:

$$c = c' = c'', \quad c''' \geq c.$$

Wie im vorhergehenden Falle und aus demselben Grunde ist die einzig zulässige Annahme: $c = c' = c'' = 0$ und $c''' \leq 0$, das heisst ein Gemisch von drei Kohlenwasserstoffen und Gasen, die ausserdem noch Sauerstoff enthalten, und einem stickstoffhaltigen Gas.

Unter dieser Annahme wird $\Delta = (E' G'' - E'' G') L'''$, und die Fälle, die eine Lösung unmöglich machen, entsprechen der Gleichung:

$$E' G'' - E'' G' = 0$$

oder

$$\frac{b' - d' - b + d}{b'' - d'' - b + d} = \frac{a' - a}{a'' - a}. \quad (2)$$

1. Wenn $d = d' = d'' = 0$ ist, haben wir ein stickstoffhaltiges Gas und drei Kohlenwasserstoffe;

2. Wenn $d \geq 0$, $d' \geq 0$, $d'' \geq 0$ ist, sind die Kohlenwasserstoffe ganz oder zum Teil durch Gase ersetzt, die ausserdem Sauerstoff enthalten.

Erste Annahme. — Die allgemeine Formel wird $C_n H_{2b}$ für die drei nicht stickstoffhaltigen Gase, und die notwendige Bedingung dafür, dass $\Delta = 0$ wird, ist

$$\frac{b' - b}{b'' - b} = \frac{a' - a}{a'' - a}. \quad (2a)$$

Es lassen sich hieraus folgende Schlüsse ziehen:

α) Dieser Gleichung wird von Kohlenwasserstoffen einer Gruppe stets Genüge geleistet; mit andern Worten: Es ist unmöglich durch eine einzige Verbrennung ein Gasgemisch zu analysieren, das drei bekannte Kohlenwasserstoffe einer und derselben Gruppe und ein bekanntes stickstoffhaltiges Gas enthält. (Vergleiche das 1. Gesetz Abschnitt I.)

β) Der Gleichung wird im allgemeinen nicht Genüge geleistet, wenn die drei Kohlenwasserstoffe verschiedenen Gruppen angehören; jedoch wird die Gleichung in Ausnahmefällen zutreffen, wie sie im Abschnitt I, Seite 672¹⁾ aufgeführt sind.

Es geht daraus hervor, dass es möglich ist, durch eine einzige Verbrennung ein Gasgemisch zu analysieren, das im höchsten Falle drei bekannte Kohlenwasserstoffe, die verschiedenen Gruppen angehören, und ein bekanntes stickstoffhaltiges Gas enthält; Ausnahmen müssen berücksichtigt werden. (Vergleiche das 2. Gesetz, Abschnitt I, und die entsprechenden Einzelfälle).

1) Die allgemeine Formel $C_n H_{2n+2k}$ (G. Cesàro, loc. cit.) gestattet, in einem einzigen Ausdruck, alle die aufgezählten Fälle (Abschnitt I), die eine Lösung nicht zulassen, zusammenzufassen. Es seien drei Gase der Formel:

vorhanden, so hat man

$$\begin{aligned} a &= n & b &= n + k \\ a' &= n' & b' &= n' + k' \\ a'' &= n'' & b'' &= n'' + k'' \end{aligned}$$

und, indem man diese Werte in die Gleichung (2a) einsetzt, erhält man die allgemeine Gleichung

$$n' = \frac{n(k' - k'') + n''(k - k')}{k - k''}$$

Beispiel: Drei Gase gehören zu den Gruppen

so hat man

$$n' = \frac{n + n''}{2}.$$

Der Gleichung würde nicht entsprochen worden sein, wenn zwei der drei Kohlenwasserstoffe zu derselben Gruppe gehören;¹⁾ also: Es ist immer möglich, durch eine einzige Verbrennung ein Gasgemisch zu analysieren, das drei bekannte Kohlenwasserstoffe, von denen zwei derselben Gruppe angehören, und ein stickstoffhaltiges Gas enthält. (Vergl. Abschnitt I, Gesetz 2, 2. Fall.)

γ) Der Gleichung wird genügt, wenn die drei Kohlenwasserstoffe die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen aufweisen: $a = a' = a''$. Diese Ausnahmen fallen unter diejenigen des Falles β.

δ) Der Gleichung wird noch genügt, wenn die Kohlenwasserstoffe die gleiche Anzahl von Wasserstoffatomen aufweisen: $b = b' = b''$. Diese Ausnahmen sind alle in denjenigen des Falles β mit einbegriffen.

Zweite Annahme.

$$d \leq 0 \quad d' \leq 0 \quad d'' \leq 0.$$

a) $d = d' = d'' = 1$ ²⁾; drei Gase, die ausser Kohlenstoff und Wasserstoff auch Sauerstoff enthalten, und ein stickstoffhaltiges Gas. In diesem Falle wird die Bedingung (2)

$$\frac{b' - 1 - b + 1}{b'' - 1 - b + 1} = \frac{a' - a}{a'' - a},$$

$$\text{oder} \quad \frac{(2b' - 2) - (2b - 2)}{(2b'' - 2) - (2b - 2)} = \frac{a' - a}{a'' - a}. \quad (2b)$$

Prüfen wir die verschiedenen Fälle, die in der Gleichung (2b) eingeschlossen sind, so erhalten wir dieselben Regeln wie bei der ersten Annahme; wir brauchen bloss das Wort Kohlenwasserstoffe zu ersetzen durch den Ausdruck Gase, die ausser Kohlenstoff und Wasserstoff auch Sauerstoff enthalten.

b) $d = 0$, $d' = d'' = 1$; ein Kohlenwasserstoff, zwei Gase, die ausser Kohlenstoff und Wasserstoff auch Sauerstoff enthalten, und ein stickstoffhaltiges Gas.

Die Bedingung (2) wird

$$\frac{(2b' - 2) - 2b}{(2b'' - 2) - 2b} = \frac{a' - a}{a'' - a}.$$

¹⁾ Stellt man eine entsprechende Rechnung an wie in der Fussnote auf S. 679, so findet man, dass in allen Fällen der Gleichung Genüge geleistet wird, wenn die beiden Kohlenwasserstoffe derselben Gruppe identisch sind. Das Gasgemisch vermindert sich dann auf drei verschiedene Gase für vier Gleichungen.

²⁾ Die einzigen möglichen Werte von d, d', d'' sind null und eins.

α) Der Gleichung wird genügt für $a = a' = a''$, das heisst, wenn die kohlenstoffhaltigen Gase dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten.

β) Ihr wird auch entsprochen für $2b = 2b' - 2 = 2b'' - 2$, das heisst, wenn die Zahl der Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffe um 2 kleiner ist als bei den Gasen, die ausserdem Sauerstoff enthalten.

Allgemeine Anmerkung. — Hier lässt sich passend eine Anmerkung einschieben, die das Studium der verschiedenen Kombinationen wesentlich erleichtert, die zwischen Kohlenwasserstoffen und solchen Gasen, die ausser Kohlenstoff und Wasserstoff auch Sauerstoff enthalten, vorkommen, sei es, dass stickstoffhaltige Gase zugegen sind oder nicht.

Man braucht bloss die sauerstoffhaltigen Gase, die in Frage kommen, als zusammengesetzt zu betrachten aus einem Kohlenwasserstoff und einem Molekül Wasser. So setzen wir $(\text{CH}_3)_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, daher können wir sie einreihen in die Gruppe C_nH_{2n} , auf die sich die Verbrennungsformeln beziehen, und sagen, dass das Gas $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ dem Äthylen C_2H_4 entspricht, oder dass das Äthylen der dem Methyloxyd¹⁾ korrespondierende Kohlenwasserstoff ist. Da die beiden Gase in Bezug auf ihre Verbrennungsprodukte identisch sind, so liessen sie sich nicht einzeln bestimmen, wenn sie zusammen in einem Gasgemisch vorkämen; zu diesem Zwecke müsste man das Wasser bestimmen können; das ist aber nicht ausführbar.

Man kann hieraus eine ganz allgemeine Regel ableiten; diese lautet:

Es genügt, dass in einem Gasgemisch ein sauerstoffhaltiges Gas²⁾ und ein korrespondierender Kohlenwasserstoff enthalten sind, um die Analyse durch eine einzige Verbrennung unausführbar zu machen.

Wenn sich nicht zwei korrespondierende Gase in dem Gemisch befinden, mit dem man sich beschäftigt, so können wir uns in Gedanken ein ideales Gemisch vorstellen, in dem das oder die sauerstoffhaltigen Gase ersetzt sind durch die entsprechenden Kohlenwasserstoffe. Daher wird es für alle Kombinationen von Kohlenwasserstoffen mit sauerstoffhaltigen Gasen genügen, den Fall der Kohlenwasserstoffe allein

¹⁾ Die sauerstoffhaltigen Gase $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, $[\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$; $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)\text{O}$, $[\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $[\text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ lassen sich einreihen in die Gruppe C_nH_{2n} ; $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, $[\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, CH_2O , $[\text{C} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ in die Gruppe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

²⁾ Mit sauerstoffhaltigen Gasen sind Gase gemeint, die ausser Kohlenstoff und Wasserstoff auch Sauerstoff enthalten (gaz oxycarbonés).

in Betracht zu ziehen mit dem Vorbehalt, dass man vorkommenden Falls die vorhergehende Regel anwendet, die wir als Regel der korrespondierenden Gase bezeichnen möchten.

Alles, was wir bei der ersten Annahme gesagt haben, lässt sich auch bei der zweiten anwenden.¹⁾

Dritter Fall:

$$c' = c'' \geq 0, \quad c = 0, \quad c''' \geq c' \geq 0.$$

In diesem Falle wird die zu bestimmende Grösse

$$\Delta = (E'' - E') (G''' c' - G' c''') - (E' c' - E' c''') (G'' - G'). \quad (3)$$

Für die stickstoffhaltigen Gase, die wir jetzt behandeln wollen, haben wir:

$$c' = c'' = 1 \dots \text{NH}_3 \text{ und } \text{CNH}$$

und

$$c''' = 2 \dots \text{N}_2 \text{ oder } \text{N}_2\text{O}.$$

Man hat dann

$$\Delta = (E'' - E') (G''' - 2 G') - (E''' - 2 E') (G'' - G'). \quad (3a)$$

Wenn dieser Ausdruck gleich null sein soll, muss sein:

$$\frac{E'' - E'}{E''' - 2 E'} = \frac{G'' - G'}{G''' - 2 G'}.$$

Ersetzt man in dieser letzten Gleichung die Buchstaben durch ihren Wert, so hat man

$$\frac{b'' - d''' - b' + d'}{b''' - d''' - 2 b' + 2 d' - d + b} = \frac{a'' - a'}{a''' + a - 2 a'}.$$

$$\alpha) \text{ Für } c''' = 2 \dots \text{N}_2$$

hat man

$$a = 3 - b + d,$$

und wenn wir $d = 0$ setzen, dass heisst, wenn das nicht stickstoffhaltige Gas ein Kohlenwasserstoff ist, müsste sein

$$a + b = 3.$$

Dieser Gleichung entsprechen nur CH_4 oder C_2H_2 .

$$\beta) \text{ Für } c''' = 2 \dots \text{N}_2\text{O}$$

hat man $a + b = 4$,

was dem Gas C_2H_4 oder C_3H_2 ²⁾ entspricht.

Eine ähnliche Überlegung liesse sich anwenden in dem Fall, wo $d \geq 0$ ist; man sähe dann, dass die eine Ausnahme machenden, sauerstoffhaltigen Gase mit den Kohlenwasserstoffen korrespondieren, die man

¹⁾ Diese Bemerkung macht es überflüssig, den Fall eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Gasen ohne stickstoffhaltige Gase weiter zu studieren.

²⁾ Diese Formel hat nur rechnerisches Interesse.

gerade gefunden hat. Mit dem C_2H_2 korrespondiert C_2H_4O , mit dem C_2H_4 $(CH_3)_2O$. Die vorhin gegebene allgemeine Bemerkung liess übrigens diese Analogie voraussehen.

Zusammengefasst: Durch eine einzige Verbrennung lässt sich ein Gasgemisch analysieren, das die drei stickstoffhaltigen Gase NH_3 , CNH , N_2 oder NH_3 , CNH , N_2O , die vorher bekannt sein müssen, und einen Kohlenwasserstoff oder ein bekanntes sauerstoffhaltiges Gas enthält; ausgenommen sind CH_4 oder C_2H_2 für das erste Gemisch, C_2H_4 oder C_3H_2 (?) für das zweite, sowie die korrespondierenden sauerstoffhaltigen Gase.

$$\begin{aligned} 2. \quad & c' = c'' = 2 \dots N_2 \text{ und } N_2O \\ \text{und} \quad & c''' = 1 \dots NH_3 \text{ oder } CNH. \end{aligned}$$

Die zu bestimmende Grösse (3) wird

$$\Delta = (E'' - E')(2G''' - G') - (2E''' - E')(G'' - G'), \quad (3b)$$

und für $\Delta = 0$, muss werden

$$\frac{E'' - E'}{2E''' - E'} = \frac{G'' - G'}{2G''' - G'},$$

oder

$$\frac{b'' - b' - d'' + d}{2b''' - b + d - 2d''' - b' + d'} = \frac{a'' - a'}{2a''' - a' - a}.$$

$$\alpha) \text{ Für } c''' = 1 \dots NH_3$$

hat man

$$\frac{-1}{3 - b + d} = \frac{0}{-a};$$

das erfordert, dass $a = 0$ ist; das ist wieder nur möglich bei H_2 und O_2 ; das heisst, wenn das nicht stickstoffhaltige Gas keinen Kohlenstoff enthält.

$$\beta) \text{ Für } c''' = 1 \dots CNH,$$

hat man

$$\frac{-1}{1 - b + d} = \frac{0}{2 - a},$$

das erfordert, dass $2 - a = 0$ ist oder $a = 2$, das heisst, Kohlenwasserstoffe oder sauerstoffhaltige Gase, die 2 Atome Kohlenstoff enthalten; Beispiel: C_2H_2 , CNH , N_2O , N_2 .

Zusammenfassung: Durch eine einzige Verbrennung lässt sich ein Gasgemisch analysieren, das die drei stickstoffhaltigen Gase N_2 , N_2O , NH_3 oder N_2 , N_2O , CNH , die vorher bekannt sein müssen, enthält, sowie einen Kohlen-

wasserstoff oder ein sauerstoffhaltiges, bekanntes Gas, abgesehen H_2 oder O_2 für das erste Gemisch; die Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltigen Gase müssen 2 Atome Kohlenstoff enthalten, wenn das zweite Gemisch vorliegt.

Vierter Fall:

$$c' = c'' = 0, \quad c''' \geq 0, \quad c \geq 0.$$

In diesem Falle wird die zu bestimmende Grösse (3)

$$\Delta = (E' - E'')[G'''c + G'(c''' - c)] + [E'''c + E'(c''' - c)](G'' - G')$$

oder

$$\Delta = (E' - E'')[G'''c + G'(c''' - c)] - [E'''c + E'(c''' - c)](G' - G''')$$

und wird null, wenn

$$\frac{E' - E''}{E'''c + E'(c''' - c)} = \frac{G' - G''}{G'''c + G'(c''' - c)}. \quad (4)$$

Man kann zwei Hauptfälle haben: $c''' - c = 0$ und $c''' - c = 1$.

1. $c''' - c = 0$.

Dann wird die Bedingung (4)

$$(E' - E'')G'' - E'''(G' - G'') = 0,$$

wohei c von Null verschieden ist, oder

$$\frac{b' - b'' - d' + d''}{b''' - b + d - d'''} = \frac{a' - a''}{a''' - a}. \quad (4a)$$

Es ergeben sich zwei Unterfälle: N_2 und N_2O oder NH_3 und CNH .

a) N_2 und N_2O .

In der vorläufigen Annahme, dass kein sauerstoffhaltiges Gas vorhanden war, wird die Gleichung (4a)

$$0(b' - b'') + 1(a' - a'') = 0,$$

das erfordert, dass $a' = a''$ ist oder dass die zwei Kohlenwasserstoffe die gleiche Anzahl Kohlenstoffatome enthalten. Beispiel: N_2 , N_2O , C_2H_4 , C_2H_2 .

b) NH_3 und CNH .

Wenn wir die gleiche Annahme wie bei den sauerstoffhaltigen Gasen machen, wird die Gleichung (4a)

$$1(b' - b'') + 1(a' - a'') = 0$$

daher ist

$$b' - b'' = a'' - a',$$

oder schliesslich

$$a' + b' = a'' + b'',$$

das bewahrheitet sich, wenn die Summe der Kohlenstoffatome und der Hälfte der Wasserstoffatome für die

beiden Kohlenwasserstoffe dieselbe ist; Beispiel: NH_3 , CNH , CH_4 , C_2H_2 .

$$2. \quad c''' - c = 1.$$

Offensichtlich hat man dann $c = 1$ und $c''' = 2$, und die Bedingung wird

$$(E' - E'')(G' + G'') - (E' + E'')(G' - G'') = 0,$$

oder

$$\frac{b' - d' + d'' - b''}{b''' - d''' + b' - d' - 2b + 2d} = \frac{a' - a''}{a''' + a' - 2a}. \quad (5)$$

$\alpha)$ CNH und N_2 .

Wenn wir von neuem d' und $d'' = 0$ setzen, so wird die Gleichung (5)

$$\frac{b' - b''}{b' - 1} = \frac{a' - a''}{a' - 2},$$

oder

$$\frac{2b'' - 2}{2b' - 2} = \frac{a'' - 2}{a' - 2},$$

dies ist beispielsweise der Fall, wenn die beiden Kohlenwasserstoffe haben: entweder beide zwei Wasserstoffatome (H_2 , C_2H_2 , C_3H_2 [?]); oder beide zwei Kohlenstoffatome (C_2H_6 , C_2H_2 , C_2H_4); oder jeder ebensoviel Wasserstoffatome wie Kohlenstoffatome in seiner Formel (C_2H_2 , C_6H_6).

$\beta)$ CNH und N_2O .

Wenn d' und $d'' = 0$ ist, wird die Formel (5)

$$\frac{b' - b''}{b' - 2} = \frac{a' - a''}{a' - 2},$$

oder

$$\frac{2b'' - 4}{2b' - 4} = \frac{a'' - 2}{a' - 2},$$

dies verwirklicht sich, wenn die beiden Kohlenwasserstoffe alle beide haben: entweder vier Wasserstoffatome (CH_4 , C_2H_4 , C_3H_4); oder zwei Kohlenstoffatome (C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2); oder ebensoviel Kohlenstoffatome wie Wasserstoffatome weniger 2 (C_2H_4 , C_4H_6).

$\gamma)$ NH_3 und N_2 .

Wenn $d'' = d' = 0$ ist, wird die Formel (5)

$$\frac{b' - b''}{b' - 3} = \frac{a' - a''}{a'},$$

oder

$$\frac{2b'' - 6}{2b' - 6} = \frac{a''}{a'},$$

dies tritt ein, wenn die beiden Kohlenwasserstoffe jeder sechs Wasserstoffatome enthalten; oder alle beide keinen Kohlenstoff (H_2 , O_2); oder jeder ebensoviel Kohlenstoffatome als Wasserstoffatome weniger 6 (C_4H_{10} , C_6H_{12}).

δ) NH_3 und N_2O .

Wenn d' und $d'' = 0$ ist, wird die Formel (5)

$$\frac{b' - b''}{b' - 4} = \frac{a' - a''}{a'},$$

oder

$$\frac{2b'' - 8}{2b' - 8} = \frac{a''}{a'}.$$

dies verwirklicht sich, wenn die beiden Kohlenwasserstoffe jeder 8 Kohlenstoffatome haben (C_3H_8 , C_4H_8) oder alle beide keinen Kohlenstoff (H_2 , O_2) oder jeder ebensoviel Kohlenstoffatome als Wasserstoffatome weniger acht.

Anmerkung. — Die Überlegung ist dieselbe, wenn d' und $d'' \geq 0$ ist und die Schlüsse sind identisch mit den vorhergehenden, mit der Ausnahme, dass man diesmal die sauerstoffhaltigen Gase einbegreift und sich nach der Regel der korrespondierenden Gase richtet.

Fünfter Fall:

$$c \geq 0, c' \geq 0, c'' \geq 0, c''' \geq 0.$$

Der einzig mögliche Fall ist $c = c' = 1$ und $c'' = c''' = 2$. Dann ist die zu bestimmende Grösse (3) verschieden von Null; also ist es immer möglich, durch eine einzige Verbrennung das Gemisch der vier stickstoffhaltigen Gase N_2 , NH_3 , CNH , N_2O zu bestimmen.

§ 2. — Betrachten wir jetzt den Fall eines Gemisches dreier Gase (Kohlenwasserstoff, sauerstoff- und stickstoffhaltiges Gas) und untersuchen wir, in welchen Fällen sich aus dem System der vier Gleichungen ein System von nur zwei Gleichungen bilden lässt.

$$A = x + y + z$$

$$B = -\frac{2a + b - d}{2}x + \frac{2a' + b' - d'}{2}y + \frac{2a'' + b'' - d''}{2}z$$

$$D = ax + a'y + a''z$$

$$N = \frac{c}{2}x + \frac{c'}{2}y + \frac{c''}{2}z.$$

Nehmen wir die Tabelle der Koeffizienten:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} 1 \\ 2a + b - d \\ a \\ c \end{array} & \begin{array}{c} 1 \\ 2a' + b' - d' \\ a' \\ c' \end{array} & \begin{array}{c} 1 \\ 2a'' + b'' - d'' \\ a'' \\ c'' \end{array} \end{array}$$

und vereinfachen sie durch Subtraktion:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} 1 \\ b - d \\ a \\ c \end{array} & \begin{array}{c} 0 \\ b' - d' - b + d \\ a' - a \\ c' - c \end{array} & \begin{array}{c} 0 \\ b'' - d'' - b + d \\ a'' - a \\ c'' - c \end{array} \end{array} = \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} 1 \\ b - d \\ a \\ c \end{array} & \begin{array}{c} 0 \\ E' \\ G' \\ L' \end{array} & \begin{array}{c} 0 \\ E'' \\ G'' \\ L'' \end{array} \end{array}$$

Damit das System unbestimmt wird, muss

$$\frac{E'}{E''} = \frac{G'}{G''} = \frac{L'}{L''}$$

sein, oder

$$\frac{b' - d' - b + d}{b'' - d'' - b + d} = \frac{a' - a}{a'' - a} = \frac{c' - c}{c'' - c}.$$

1. $c = c' = c'' = 0$; drei Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Gase.

In diesem Fall fällt die Stickstoffgleichung fort, und wir haben nur noch drei Gleichungen mit drei nicht stickstoffhaltigen Unbekannten (siehe Abschnitt I und berücksichtige die Regel der korrespondierenden Gase).

2. $c = c' = 0$, $c'' \geq 0$; zwei Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Gase und ein stickstoffhaltiges Gas.

Die Bedingung wird

$$\frac{b' - d' - b + d}{b'' - d'' - b + d} = \frac{a' - a}{a'' - a} = \frac{0}{c''};$$

damit sie sich verwirklichen kann, muss man in gleicher Weise haben:

$$\begin{array}{l} b' - d' - b + d = 0 \\ a' - a = 0 \end{array}$$

Dieser Bedingung entsprechen nur identische Kohlenwasserstoffe oder sauerstoffhaltige Gase, oder ein sauerstoffhaltiges Gas und ein korrespondierender Kohlenwasserstoff. Dieser Fall führt mit einem Worte zu dem Gemisch zweier Gase zurück.

Zum Schluss kann man sagen: Durch eine einzige Verbrennung kann man ein Gemisch zweier Kohlenwasserstoffe oder zweier bekannter sauerstoffhaltiger Gase und eines bekannten stickstoffhaltigen Gases bestimmen.

3. $c = 0$, $c' \geq 0$, $c'' \geq 0$: ein Kohlenwasserstoff oder ein sauerstoffhaltiges Gas und zwei stickstoffhaltige Gase.

$$\text{Wir haben } \frac{b' - d' - b + d}{b'' - d'' - b + d} = \frac{a' - a}{a'' - a} = \frac{c'}{c''}$$

Die Besprechung der verschiedenen möglichen Fälle lässt sich dahin zusammenfassen, dass: es immer möglich ist, durch eine einzige Verbrennung ein Gasgemisch zu analysieren, das einen Kohlenwasserstoff oder ein bekanntes sauerstoffhaltiges Gas und zwei bekannte stickstoffhaltige Gase enthält, ausgenommen die beiden Gemische

N_2 , CNH , C_2H_2 (oder $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) und N_2O , CNH , C_2H_4 [oder $(\text{CH}_3)_2\text{O}$]

4. $c \geq 0$ $c' \geq 0$ $c'' \geq 0$; drei stickstoffhaltige Gase. Es lässt sich leicht feststellen, dass die Analyse dreier bekannter stickstoffhaltiger Gase durch Verbrennung immer möglich ist.

§ 3. Eine analoge Besprechung würde zeigen, dass die Gemische zweier Gase, eines Kohlenwasserstoffes oder eines sauerstoffhaltigen Gases und eines stickstoffhaltigen Gases oder zweier stickstoffhaltiger Gase sich stets durch eine einzige Verbrennung bestimmen lassen.

Universität Gent.

Über die Trennung von Kalk und Magnesia.

Von

Prof. Dr. **Ernst Murmann**, Pilsen.

Für die quantitative Trennung von Kalk und Magnesia kommt meines Wissens in der Praxis bisher nur die durch Oxalsäure in alkalischer oder essigsaurer Lösung in Betracht, aber die Genauigkeit lässt immer zu wünschen übrig. Denn im gewogenen Kalk ist Magnesia und in der Magnesia Kalk enthalten, und die zahlreichen verschiedenen Vorschriften geben nur die Arbeitsweise an, um möglichst wenig des anderen Stoffes in dem betreffenden Niederschlag zu erhalten. So zum Beispiel gibt Treadwell's Handbuch an, zuerst durch Oxalsäure in sehr verdünnter Lösung zu fällen und die saure Lösung durch sehr langsamen Zusatz vom Ammoniak zu neutralisieren. Da viel Salmiak zugesetzt werden soll, so ist eine scharfe Trennung, wie auch Treadwell selbst angibt, schon wegen der Löslichkeit der beiden Oxalate in dieser Flüssigkeit ausgeschlossen. Die Trennung ist nach meiner Erfahrung unbedingt zu wiederholen. Nach einer anderen Methode wird in essigsaurer Lösung gefällt. Ich habe nun selbst mit beiden Methoden ausreichend gute Erfahrungen gemacht, vorausgesetzt, dass die Mengen von Kalk und Magnesia nicht allzu verschieden waren, und