

124  
V Praze, dne 7. února 1925

reg. 1-34

Milý Franci,

nemám ani zdání o tom, co by ti studenti mohli ve svých záležitostech do Vítkovic mohli napsat na'm nepřijímání, ale zařídím to, aby na škole to posílali přímo Tobě.

Co se týče toho přístroje mělo na přídě, nedívám se příliš: Nová vláda v laboratoriu Kladenském si asi netroufá tím vládnout, jelikož ani přístroj ani tím příslušným rovinám nerozumní. Když již Gräsel udělal pitomost, když dal do vakuu barometru vodu. V principu by to nice bylo dobře, ale a já jsem to zprvu dělal, ale pak jsem našel že v té výšce vakua bývá v laboratoriu Kladenském teplota třeba o 70°C vyšší než dole, takže tam vyjde tenne vodní páry naprosto nepřijímatelné. To by ten přístroj musel být v určitosti netopený,

124  
V Praze, dne 7. února 1925  
rej. 1-34

Milý Franci,

nemám ani zdání o tom, co by ti studenti mohli ve svých zájmech do Vítkovic mohli napřít na'm usprávněních, ale zařídím to, aby na škole to posílali přímo Tobě.

Co se týče toho přístroje mělo na půdě, nestvíím se příliš: Nová vláda v laboratoriu Kladenském si asi netroufá tím vládnout, jelikož ani přístroj ani tím přístrojem rovněm neznamená. Když již Gräsel udělal pitomost, když dal do vakuu barometru vodu. V principu by to nice bylo dobře, ale a zám jsem to zprvu dělal, ale pak jsem našel že v té výš vakuu býva v laboratoriu Kladenském teplota třeba o 70°C vyšší než dole, takže tam vyjdou tenze vodní páry naprosto nepřívoucí. To by ten přístroj musel být v místnosti netopené,

a bez plynových horáček. Petrík vysvětlím je německy  
co do toho musím.

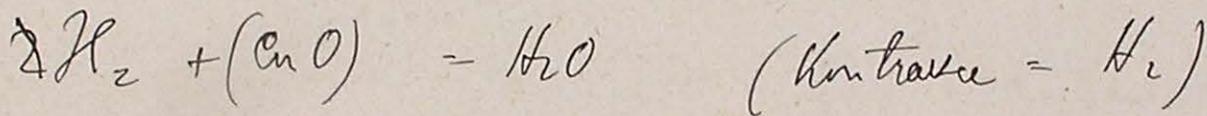
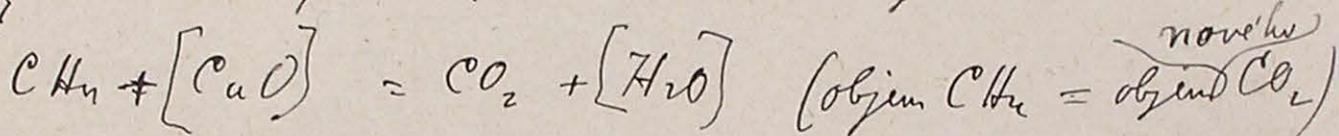
Teď sám bych její <sup>výstupu</sup> končet nemohl, naše dříve jsou  
mými zebítky, a musil bych tedy je dát, aby  
mám její kladus daroval. Inak by to také udělal;  
ale nějakou chuti se o měš prout, Cheer. b.  
Kladusské laboratorii zprůvodil mým tati tedy to udělal;  
Čzei ke o tím aparátém pracoval, a dříve její ředit.  
Podívá se jistě že byl dán na předu.

Že téže analyze plynu bych poznal, že za  
přítomnosti nižších uhlovodíků je P nespolehliv, pyrolyzát  
ještě stanoveni O<sub>2</sub> jistě. Ovšem je dobře sbírat  
alespoň 2X, dříve pyrolyzát ~~je~~ co možná čistý.  
Dříve tak CuO poslední co může mít použít.

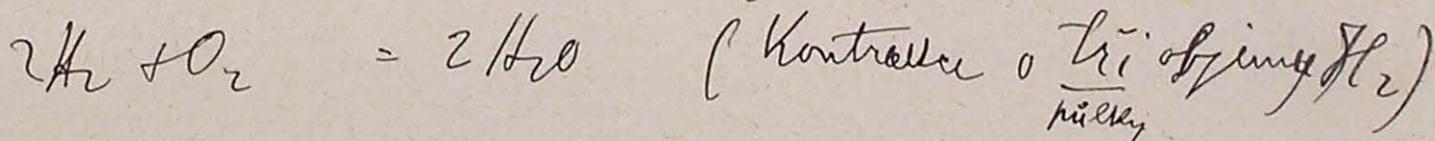
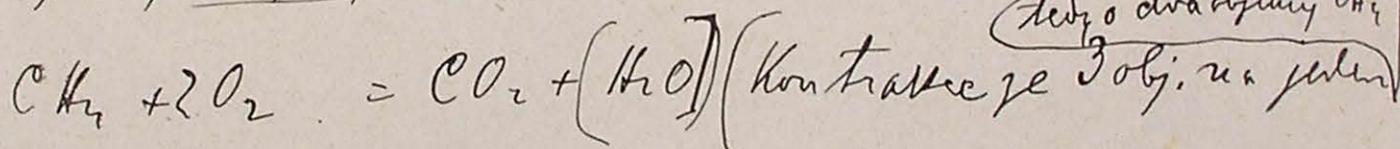
S tím kypličkem <sup>a CO<sub>2</sub></sup> ve vzduchu laboratorním je už tak  
jisté dobře. Sam jsem v tom nebyval dost opatrný.

Mechanismus dobře, jak ve Van' oceláreně mohli přijít na  
nápad plnit je kypličkem, neboť tím se mění úplně  
proklatá analýza. S CuO pevným reaguje CH<sub>4</sub> a H<sub>2</sub>

bez kontrakce pro CH<sub>4</sub> a > kontrakce = objemu ~~CH<sub>4</sub>~~ H<sub>2</sub>



Když to, plynný O<sub>2</sub> je to ovšem úplně jinak.



Ty množství CuO je tedy možno regenerovat o kypličkem  
nebo vzduchem - zvlášť vinním - ale pak se před analýzou  
musí vzduch nebo kypličk nahradit dusíkem.

Ubyde-li je vzduchu 1% O<sub>2</sub> arij; by o tom  
analytické věděl, započte pak ovšem nepřesně též - N<sub>2</sub>

Matku datu' vy'klad by mi tento papir uctavil a tak  
Lizej por'adim zol'ist' na dom listech (I - II a. III)

I Prof Nurlen se tet' se me' nikdy nesejde a  
nevim nic o tom ma'li radio.

Snadim ze deti jim zase zdu'ny. Tet' jim vy'ridil  
dik ze nav'istim a zab'alku - por'adila se dat proc  
zaplutuje ten dik..

Des p'izentat' Pehe - ale nepoctam jiz na její dopis,  
Bnes nep'isel a mal p'rijde az v uterky nebo ve stredu.

Tak Vas jeste libam v'ecny po'por'adku, od nej mensi ho dr  
nej vet' si ho a potom zase po'zvatku!

Teta tet' pozdravuje  
Publikacim listech  
Hranice a dr. Lano

Vas

de' de'ek Walter

Ing. Dr. František Wald:

Tlakoměrná metoda stanovení uhlíku v ocelích a surovém  
železe, podle F. Walda sen.

Plyny a páry vzniklé rozpouštěním vzorku kyselinou chrom-sírovou, se odsávají pumpou a vedou zahřátou trubicí naplněnou kysličníkem měďnatým a částečně vyredukovanou mědí. Vzniklá  $\text{CO}_2$  se stanoví tlakoměrně, nebo objemoměrně libovolným přístrojem. Wald používal přístroje vlastní konstrukce, který se naplňoval rtutí. Stanovení se mohlo provést i vážkově.

Přístroj Prof. F. Walda na rozbor plynů.

Dnes je přístroj jako dar P. Ž. S. uložen  
v Technickém museu v Praze, invalidovna.

Na obrázku zhotoveném Ing. F. Petříkem, sy-  
novcem prof. Walda, je syn František. 1913.

Sw. 13 na 69.

Wald Prof. Wald

Janovský

Na obrázku zhotoveném Ing. F. Petříkem, syn-  
novcem prof. Walda, je syn František. 1913.

So. 13 na 69.

Genanalyse

nach Prof. Wald

42022

St. 11:

Miron's

Miron's Patent schlauch

Fa Wallach in Kassel.

Dr. Ing. F. W a l d :

Tlakoměrná metoda ku stanovení uhlíku  
v ocelích a surovém železe  
podle prof. F. W a l d a.

(Metoda z r. 1892.)

Podstata metody.

Plyny a páry vzniklé rozpuštěním vzorku dvěma různě koncentrovanými roztoky kyseliny chromosírové, které se vpouštějí do evakuovaného přístroje postupně zasebou, se odssávají pumpou a vedou zahřátou trubicí naplněnou kysličníkem mědnatým a částečně vyredukovanou mědí.

Náplň trubice okysličuje případně vzniklý kysličník uhelnatý nebo uhlovodíky kysličníkem mědnatým na kysličník uhličitý a kovová měď váže přebytečný kyslík plynné směsi. Tím se příznivě zvětšuje poměr kysličníku uhličitého k přebytečnému kyslíku, čímž se zvýší přesnost tlakoměrného stanovení  $CO_2$ , které následuje po jeho absorpci v louhu. <sup>2</sup>

Při rozpouštění se prvním roztokem s větším obsahem kysličníku chromového a se zředěnější kyselinou sírovou docílí rozpouštění hlavního podílu vzorku. Druhým, který obsahuje koncentrovanější kyselinu sírovou, se vyvine velké množství kyslíku. Tím se vypudí vzniklé plyny a páry z rozpouštěcí banky. <sup>F. 23. 10 73</sup>

K provedení tlakoměrného nebo objemového stanovení lze použítí libovolného přístroje. Prof. W a l d používal tlakoměrného, dále popsaného přístroje vlastní konstrukce, plněného rtutí.

Ale stanovení lze provést i vážkově. V tom případě se odvádějí odssávané plyny u manometru odbočkou k vodní pumpě.

44.014  
1

DK 543:669.1 II 002.2 B

Schematické znázornění F.Waldova (sen.) přístroje k stanovení  
uhlíku.

Popis metody a původního přístroje asi z r. 1892.

Vzorek se rozkládá v speciální rozpouštěcí baňce polepené v části zahřívané plamenem asbestovými proužky.

Na hrdlo baňky se nasazuje tekoucím proudem vody plněný chladič, kterým odcházejí vznikající plyny a páry uzavěrkou (B) do spalovací trubice (C), odkudž se odssávají do jímky z počátku naplněné rtutí, ve které se přenášejí k přístroji pro rozbor plynů.

Obsah původní speciální baňky na rozpouštění byl asi 200 ml. Baňka měla 80 mm dlouhé, nálevkovitě rozšířené hrdlo. Po uzavření baňky nasazením chladiče, jehož jeden konec byl vybroušen a přesně zátkovitě zapadal ještě do úzké části konce hrdla baňky, se vytvořil z rozšířeného hrdla baňky prostor, který pojal 80 ml rozpouštěcí tekutiny.

V úzké části hrdla byla prohlubenina, žlábek, který se v určité poloze po otočení baňky kryl s postranním otvorem v broušené části konce chladiče a rozpouštěcí roztok lehce vnikl do baňky. Tak bylo možno otočením utvořiti spojení nebo uzavření nálevkovité části baňky ~~s vlastní baňkou~~ s vlastní baňkou.

Z důvodů praktičnosti by dnes bylo vhodné použití na rozpouštění Cereleisovy baňky.

Mezi druhým, od baňky vzdálenějším koncem chladiče a mezi následující spalovací trubicí jest speciální sklěněný ventil "západka" kulovitěho tvaru, s kapkou rtutí a s několika kapkami vody. Zde lze pozorovati průchod bublin a tím i postup rozpouštění. Západka uzavírá rtutí vstup vypuzených plynů zpět do baňky za vpouštění roztoku do baňky. Byla zhotovována ze silnostěnné trubice o vnějším průměru 5 mm a o vnitřním průměru 1.5 - 2 mm. Oba její konce byly zúženy na vnější průměr 2 1/2 - 3 1/2 mm. Celková výška západky byla 150 mm. Kulička měla průměr 20 mm a byla vyfouknuta silněji k jedné straně. Svislou nebo šikmou polohou její se buď usnadňoval nebo ztěžoval a až i uzavíral průchod plynům.

Na rtuti v západce musí býti jedna až dvě kapky vody. Bez ní by se tvořila na hladině rtuti vrstva síranů a rtuť by se stala nepohyblivou a neodpovídala by svému účeli.

V zapojení následuje spalovací trubice s  $\text{CuO}$  a s mědí. Trubice je v široké části o průměru 20 mm a je dlouhá asi 10 cm. Je na obou stra-

nách zúžena a vyfouknuta v kuličky ukončené trubicemi o světlosti 1 - 2 mm. Plní se nejprve několika kousky pemzy, dokud ještě není je- den její konec zúžen. Na pemzu se dá něco pevného, málo rozštěpeného asbestu. Vlastní výplň trubice je z šupinkovitého CuO, získaného delším žíháním čistého měděného plechu v mufně. Takto připravený CuO má velkou plochu. Dá se snadno redukovati vodíkem na měď, která lehce váže přeby- tečný kyslík vznikající za rozpouštění vzorků.

Na CuO se dá vrstva asbestu, ale již bez pemzy a trubice se teprve teď patřičně nad plamenem upraví. Její široká část se po celém povrchu po- kryje až na nepatrný podélný zářez nahoře asbestovým obalem a drátě - nou ~~sítkou~~ sítkou. Navléknutím čtvercových asbestových desek velikosti 80 x 80 mm na úzké konce spalovací trubice se ochrání spojovací gume- vé hadice před vlivem sálavého tepla kahanu zahřívajícího trubici.

Spojovací gumové hadice jsou silnostěnné. Mají světlost 1 1/2 - 2 mm. Tloušťka stěn je nejméně 1 mm. Takto silné hadice se evakuováním ne- smáčknou. ("Miron's Patentschlauch" fa. Wallach, Kassel).

Zahřívání spalovací trubice se provádí s 1 až 2 obyčejnými Bunsenový- mi horáky se štěrbinovými plechými násadci. Vyssávání plynů a par z přístroje se děje Sprenglerovou rtuťovou pumpou.

Přepadová trubice (D) je dlouhá 700 - 800 mm. Její světlost je 2 - 3 mm, vnější průměr obnáší 6 - 6.5 mm.

Mezi pumpou a jímkou na vzniklé plyny je trubice tvaru Z. Její šik- mo naznačená část je 70 mm dlouhá a je vždy v skloněné poloze. Jímka, "zvonek" je tvaru pipety. Jeho široká část má světlost 45 mm. Konce jsou zúženy až na 3 mm. Na jednom konci je <sup>na</sup> jímka natavena silnostěnná, 50 mm dlouhá trubice opatřená gumovou přípojkou a tlačkou. Trubice prochází zátkou uzavírající skleněný válec se rtuťí, do něhož je jímka ponořena.

Skleněný válec je opatřen ve výši 50 mm ode dna odpadovou trubicí, kterou odtéká přebytečná rtuť, když byla <sup>z</sup> jímky po naplnění vzniklým plynem vytlačena.

#### Provedení rozboru.

Nově sestavený přístroj se důkladně vyčistí a vysuší. Spalovací trubi- ce se vyžihá za provádění filtrovaného vzduchu. Pak se přes spalovací trubicí vede z gazometru asi 500 ml vodíku a upravený obsah trubice se nechá vychladnout.

44.014  
3

Dk 543:669.1 II 002.2 B

Do suché banky pečlivě vytřené hedvábným šátkem se naváží u C - bohatých vzorků 0,5 gr, u vzorků s nízkým obsahem uhlíku 2 gr. Rozpouštěcí banka se uzavře chladičem, ale tak, aby spojení rozšířeného hrdla s vlastní bankou bylo přerušeno. Do rozšířeného okraje se dá 40 ml roztoku I, který se připrýje skleněnou destičkou. Pumpou se v celém přístroji zředí vzduch; zásobní banka se při tom současně naplní rtutí. Počne se zahřívati spalovací trubice a po jejím zahřátí během 2 - 3 minut se vpustí rozpouštěcí roztok až na 2 - 3 ml otočením chladiče do patřičné polohy do rozpouštěcí banky, pod kterou se zapálí malý plamen.

U jemných pilin s 2 gr navázkou a s nízkým obsahem C, pro něž je metoda zvláště určena je nutno zameziti pění občasným přerušováním zahřívání odstraněním plamene.

Rozpouštění trvá 1/4 - 3/4 hodiny, u vzorků s vyšším obsahem Si a u hrubých pilin i déle.

Ke konci rozpouštění se bankou pohybuje, aby se spláchly nerozpouštěné částky navázky lpící na stěnách.

Zkončené rozpouštění se pozná po zmizení bílé pěny a podle tvoření jen velkých bezbarvých bublin v roztoku v baně. Tu se plamen odstraní. Do banky se vpustí zbytek tekutiny I, při čemž se dbá, aby do ní nevnikl vzduch, a pak se vpustí 75 - 90 ml tekutiny II až na 2 - 3 ml, které utěsňují uzávěr.

Nyní se dosud šikmo se nalézající západka (B) postaví svisle, takže plyny mohou procházeti do spalovací trubice, ale ne zpět a roztok v baně se zahřívá znovu.

Přísadou roztoku II se pojednou vyvine velké množství kyslíku, jehož vývoj je nutno řídit vzdalováním a podkládáním hořáku. Vyvinutý kyslík se z velké části absorbuje mědí ve spalovací trubici. Postup nebo zpomalení absorpce kyslíku se pozoruje na ubývání ~~plynu~~ nebo přibývání plynu v jínce, která se hned po dokončení rozpouštění uzavře tlačkou a odejme od přístroje, aby byla přenášena k přístroji na rozbor plynů.

Zahřátou spalovací trubici se ihned provádí vodík, načež je trubice připravena k dalšímu rozboru. Lze jí použít k 50 - 100 stanovení.

44.014

4

DK 543:669.1 II 002.2 B

složení rozpouštěcích roztoků:

I 160 gr Cr O<sub>3</sub> techn. čistý  
3 L vody  
1 L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konc.

II 20 gr Cr O<sub>3</sub>  
500 ml vody  
3 L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konc.

Roztoky se před použitím vyvařují za probublávání čistého, filtrovaného a CO<sub>2</sub> a org. látek zbaveného vzduchu.

V době provádění stanovení uhlíku v kladenských železárnách bylo asi v r. 1904 v laboratoři postaveno na jednom stole v řadě 6 ~~1/2~~ přístrojů, které byly pohodlně obsluhovány jedním chemikem. Byly umístěny tak jako rtuť plněný přístroj na manometrické stanovení CO<sub>2</sub> v dobře větraných místnostech.

Podlaha v místnostech byla hladká, cementová, skloněná k žlábkům na zachycování rtuti.

Otravou výpary rtuť nikdy nikde ne onemocněl; ani nyní známých následků vdýchávání par rtuťových (neurasthenie) se u nikoho neobjevily.

Analytikové pp. ~~V. Všecká~~ V. Všecká a J. Jakubše, kteří s přístroji nebo v místnostech s těmito přístroji po celá desetiletí pracovali se ve zdraví dožívají krásného, vysokého věku a mohli podati k jedinému zachovanému vlastnoručnímu popisu analytických metod prof. F. Walda podle něhož je tento popis napsán, potřebné informace.

Mor. Ostrava-Vítkovice, v únoru 1944.

44.014  
5

DK 543:669.1 II 002.2 B

Ing. Dr. techn. FR. WALD

Přístroj pro exaktní rozbor plynů podle F. Walda sen.

Použití přístroje spočívá na myšlence W. Hempela: Při zachvávání stále stejného, původního objemu plynu se měří tlak a jeho změny po absorpci, explosi, po odnětí části analysovaného plynu, nebo po přidání jiného plynu.

Přístroj byl původně konstruován pro tlakoměrné stanovení uhlíku a pro rozbor důlních plynů.

Časem se osvědčil pro rozbor všech plynů vůbec a pro rozbor plynů nepřímou cestou, indirektní analýsou zvláště.

*Popis uložen zvláště.*

*Original přístroje včetně přídělnů je uložen v Mus. Techn. rusen.*

*Viz dopisy!*

Eine neue, einfache Apparatur für exakte Analyse von Gasgemischen in Mengen bis zu 3 bis 4 cm<sup>3</sup> herab.

(Von Dr.-Ing. Albert Schmidt, Berlin.)

*U. Pomeroy & Walden*

einer Meßgenauigkeit von  $\pm 0,01\%$  — ist bequemer und sicherer durchführbar als die entsprechende Abschätzung der  $\frac{1}{100}$  cm<sup>3</sup> bei der Volumenablesung in der 100-cm<sup>3</sup>-Burette.

3. Die Einstellung auf konstantes Volumen ist genauer als die Einstellung auf den äußeren Druck (techn. Gasanalyse) und experimentell weit bequemer als die Druckeinstellung unter Verwendung des Kompressionsrohres nach Dreischmidt-Haber-Allner.

4. Durch ständige Kontrolle von Außentemperatur und Luftdruck, deren Veränderungen rechnerisch in einfacher Weise berücksichtigt werden können, läßt sich die Analyse auch bei starker Erwärmung oder Abkühlung des Arbeitsraumes und größeren atmosphärischen Druckschwankungen ohne geringste Einbuße an Genauigkeit durchführen.

5. Die Anordnung der Apparatur gestattet die Durchführung einer genauen Analyse ( $\pm 0,05\%$  Fehler) auch bei Anwendung sehr geringer Gasmenngen (3 bis 9 cm<sup>3</sup>) (Mikrogasanalyse).

6. Die Apparatur ist frei von schädlichem Raum.

Mit Ausnahme der Bestimmung von Methan neben Aethan und anderen Homologen ist der Apparat für alle praktisch in Frage kommenden Gasgemische verwendbar, insbesondere für Kohlensäure, schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff.

Eine vollständige exakte Analyse von Leuchtgas oder Wassergas beansprucht etwa  $1\frac{1}{2}$  bis 2 h; eine Grubengasanalyse etwa 15 min.

Der Apparat ist in der Chemisch-Technischen Reichsanstalt ausgearbeitet, für die Analyse der verschiedensten Gasgemische ausprobiert und auf Grund mehrjähriger Erfahrung verbessert worden; er ist auf einem Brett befestigt und bequem transportabel.

Das Gerät ist durch DRGM. geschützt und wird allein von der Firma Dr. H. Göckel, Berlin NW 6, Luisenstr. 21, hergestellt.

Liebig 1850, 1866<sup>1)</sup>, trat später die Auffassung, daß der Einfluß der Schwefelkiese höchstens sekundärer Art sei, besonders in Gegenwart von Wasser<sup>2)</sup>. Dennstaedt und Bünz und andere Autoren wiesen sogar durch Versuche nach<sup>3)</sup>, daß Schwefelkies ganz ohne Einfluß sei. Trotzdem erscheint auch in neuerer Zeit wieder der Hinweis auf den durch Oxydation von Pyrit und Markasit möglichen Temperaturanstieg im Kohlelager<sup>4)</sup>. Nach unseren Beobachtungen dürfte aber eine etwaige Mitwirkung der Schwefelkiese höchstens katalytischer Natur sein, wenigstens konnte in keinem Falle in den dem Silo entnommenen Luftproben Schwefel nachgewiesen werden. Es ist dabei nicht ausgeschlossen, daß die Schwefelkiese nicht nur als Katalysator wirken sondern auch selbst an den Umsetzungen in einer Form beteiligt sind, die keine SO<sub>2</sub> frei werden läßt; bestimmte Annahmen sollen aber mangels sachlicher Unterlagen nicht aufgestellt werden. Daß irgendeine Mitwirkung des Schwefels nicht ganz abzustreiten ist, kann aus der fast allgemein übereinstimmenden Feststellung geschlossen werden, daß die schwefelreicheren Kohlenarten, besonders englische und westfälische, die Lagerung am schlechtesten vertragen. Aber die wiederholt ausgesprochene Behauptung, daß der Markasit der englischen Kohle gefährlicher sei als der Pyrit der westfälischen, findet nicht überall Bestätigung<sup>5)</sup>. Auch nach unseren Betriebs Erfahrungen zeigten Ruhrkohlen in mehreren Fällen schon nach kürzerer Zeit Erwärmung als englische Kohlen.

Über die Art der Oxydation des Kohlenstoffs sind die Meinungen sehr verschieden. Für die Silolagerung scheiden von den in der Literatur angegebenen Ursachen zunächst alle die aus, die mit der Witterung oder sonstigen äußeren Einflüssen zusammenhängen, also der Einfluß des Regens einschließlich der Ozon-Theorie<sup>6)</sup> und der Annahme eines H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Gehaltes des Regenwassers<sup>10)</sup>, ferner der Einfluß der Verwitterung im Sinne einer Vergröberung der Oberfläche und die Auswirkung ungeeigneter Kontroll- und Durchlüftungsrohre im Kohlenhaufen.

wässer sind zugänglich, ihre dauernde Messung deshalb leicht durchzuführen.

An der Wasserseite der Mauer ist ein besonderes Dichtungsschild aus Stampfbeton 1:3:5 vorgesetzt, das

oben 0,80 m und  
unten 0,90 m

stark ist.

Auf die dichte Ausbildung dieses Schildes wurde besonderer Wert gelegt. In Verbindung damit wurde eine Schildentwässerung ausgeführt, um die trotzdem noch durchdringenden Wassermengen unschädlich abzuführen.

Zu diesem Zwecke sind auf der Wasserseite der Mauer in Abständen von etwa 60 cm senkrechte Nuten hergestellt, die die Fläche von oben bis unten durchziehen. Die Wirksamkeit dieser planmäßigen Entwässerung hat sich alsbald im Betrieb erwiesen, denn aus den Mündungen der Sammelleitungen floß Wasser in den Rohrstollen aus, während die Mauer vollkommen trocken blieb.

Sie sehen aus der Aufzeichnung der Aufstellung 10, daß die hier zum Abfluß kommenden Wassermengen nur gering sind und keine wesentlichen Schwankungen zeigen. Das Schild hat also von seiner ursprünglichen Dichtheit nach 20jährigem Betrieb nichts eingebüßt.

Aufstellung 10.  
Nach Regenjahren Nov.—Okt.  
Sperrmauer.

Jahr	Größte Durchbiegung		Kleinste		Quell- und Sickerwassermengen			
	Tag	mm	Tag	mm	größte		kleinste	
					Tag	l/s	Tag	l/s
1911	1. Febr.	6	21. Sept.	0,8	5. Nov.	2,32	14. Okt.	0,93
1912	1. März	6,2	1. Nov.	1,3	30. Aug.	2,22	19. Jan.	0,60
1913	1. Febr.	6,8	21. Okt.	2,4	21. Juni	3,14	25. Okt.	1,02
1914	1. März	7,0	1. Nov.	2,6	18. Juli	2,18	31. Jan.	1,07
1915	11. April	7,2	11. Aug.	2,4	6. März	2,30	25. Sept.	0,77
1916	11. März	7,0	11. Nov.	2,5	10. Juni	2,02	6. Nov.	0,87
1917	1. März	7,7	21. Okt.	2,0	21. April	1,86	13. Okt.	0,78
1918	1. April	6,5	21. Sept.	2,0	19. Jan.	1,35	5. Jan.	0,72
1919	1. April	7,5	1. Nov.	2,4	3. Mai	1,79	30. Nov.	0,94
1920	1. April	7,0	1. Sept.	1,5	17. Jan.	2,30	14. Aug.	0,53
1921	21. März	6,5	21. Okt.	2,0	13. Aug.	1,75	24. Dez.	0,62
1922	11. März	6,0	1. Sept.	2,0	7. Okt.	2,90	17. Dez.	0,76
1923	21. März	6,0	1. Okt.	1,8	3. Febr.	2,92	29. Sept.	0,92
1924	21. Jan.	7,0	1. Aug.	1,8	14. Juni	2,66	15. März	0,92
1925	11. Dez.	5,4	11. Juli	1,8	25. April	1,63	10. Okt.	0,74
1926	21. März	7,6	1. Okt.	2,0	31. Juli	3,39	26. Dez.	0,65
1927	21. Febr.	6,2	11. Aug.	2,0	16. Juli	2,00	4. Dez.	0,79
1928	11. Febr.	7,0	11. Sept.	1,0	28. April	1,64	27. Okt.	0,55
1929	1. März	6,5	21. Sept.	0,0	30. März	1,72	28. Sept.	0,44

Auf Verlangen der Aufsichtsbehörde sind in der Mauer 20 cm weite Sickerrohre in Abständen von  $1\frac{1}{2}$  bis 2 m untereinander und 1 m von der wasserseitigen Kante angebracht. Diese Sickerrohre liegen also hinter der Schildentwässerung, und es spricht für die einwandfreie Wirksamkeit der ersteren, daß aus der Sammelleitung der Sickerrohre bisher noch kein Wasser zum Abfluß gekommen ist (vgl. Abb. 1005).

Die Bewegung der Sperrmauer wird alle 10 Tage gemessen. Auffällige Erscheinungen haben sich dabei nicht gezeigt. Die größte Durchbiegung mit 7,7 mm haben wir am 11. März 1917, die kleinste mit 0,0 mm am 21. September 1929 beobachtet. Die Bewegung der Sperrmauer ist in der Hauptsache von dem durch die Jahreszeiten bedingten Wechsel von Wärme und Kälte und nur zum kleineren Teile vom Wasserstand abhängig.

Die Aufzeichnung der Durchbiegung gibt über die einzelnen Jahre hinweg ein regelmäßiges Bild. Der größten Wärme und der größten Kälte folgen fast immer mit zweimonatigem Abstand die geringste und die größte Durchbiegung der Mauer.

Die eingehende Beobachtung der Bewegung und der Dichtheit der Sperrmauer führt zu der erfreulichen Feststellung, daß dieses Bauwerk seiner Aufgabe in jeder Weise gerecht wird.

## Eine neue, einfache Apparatur für exakte Analyse von Gasgemischen in Mengen bis zu 3 bis 4 cm<sup>3</sup> herab.

Von Dr.-Ing. Albert Schmidt, Berlin.

(Mitteilung aus der Chemisch-Technischen Reichsanstalt, Abteilung für Sprengstoffe.)

Der Apparat ist in erster Linie für die quantitative Bestimmung von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sauerstoff, Wasserstoff, Methan und der sogenannten »schweren« Kohlenwasserstoffe gedacht. Er eignet sich daher besonders für die Untersuchung von Wassergas, Generatorgas, Leuchtgas, Explosionschwaden, Brand- und Grubengasen (Schlagwettern) und allen Gasgemischen ähnlicher Zusammensetzung.

Seine Anwendung ist jedoch nicht auf die genannten Gase beschränkt; sie erstreckt sich auf alle Gase und Dämpfe, die entweder von rauchender Schwefelsäure aufgenommen oder mit Hilfe einer anderen Flüssigkeit — sofern diese Quecksilber nicht angreift — absorbiert werden können. Erwähnt sei hier die Bestimmung des Benzindampfgehaltes der Luft, die Bestimmung von Blausäure und Zyan (z. B. in Explosionschwaden), von Azetylen neben Äthylen, von schwefeliger Säure usw.

Von den meisten der gebräuchlichen Apparate für technische oder exakte Gasanalyse unterscheidet er sich in folgenden wesentlichen Punkten:

1. Es wird nicht das Gasvolumen bei konstantem Druck sondern der Druck des Gasgemisches bei konstant gehaltenem Volumen gemessen.
2. Die Absorptionspipette ist im Sinne einer äußersten Vereinfachung der Apparatur und ihrer Handhabung gleichzeitig als Verbrennungspipette ausgestaltet worden.
3. Der Apparat ist gleichzeitig für die Mikroanalyse geeignet. Die Meßgenauigkeit beträgt bei Anwendung von nur 3 bis 5 cm<sup>3</sup> Gas etwa  $\pm 0,05\%$ , während bei Anwendung größerer Gasmengen (30 bis 80 cm<sup>3</sup>) eine Meßgenauigkeit von  $\pm 0,01\%$  zu erzielen ist.

### Beschreibung der Apparatur.

Der Apparat besteht aus (vgl. Abb. 1006 und 1007):

A. der Vorrichtung zum Abmessen der Gase, der Gasbürette B, die mit dem Manometer M und dem Niveaufaß N<sub>1</sub> kommuniziert. Die Bürette besteht aus 3 Kugeln (c, d, e) von je etwa 25 cm<sup>3</sup> Inhalt und 2 Kugeln (a, b) von etwa 3 bis 4 cm<sup>3</sup> Inhalt. Letztere sind für die Mikroanalyse vorgesehen. Auf den Verbindungsrohren der Kugeln von 4 mm l. W. sind Markierungsringe (m<sub>1</sub> bis m<sub>4</sub>) eingeztzt, auf die beim Abmessen des Gasgemisches die Absperrflüssigkeit — Quecksilber — eingestellt wird. Der Abstand m<sub>1</sub>—m<sub>2</sub>—m<sub>3</sub> beträgt je 50,0 mm, der Abstand m<sub>3</sub>—m<sub>4</sub> 30,0 mm.

Die Bürette (B) befindet sich in einem mit Wasser gefüllten und mit einem Thermometer ( $\frac{1}{10}^{\circ}$ -Teilung) und Rührer versehenen Glaszylinder. Hinter diesem ist eine Mattglasscheibe angebracht, die durch eine kleine elektrische Birne beleuchtet werden kann, um auch bei ungünstigen Lichtverhältnissen eine genaue Einstellung des Quecksilbers zu ermöglichen. Am vorteilhaftesten stellt man den Apparat vor ein Fenster, so daß man gegen das Tageslicht beobachtet.

Das Manometerrohr M ist mit einer Millimeterskala (—200 bis +340 mm) versehen und befindet sich vor einem Spiegel zur Erleichterung einer parallaxenfreien Ablesung. Der Nullstrich der Skala muß sich mit m<sub>1</sub> auf gleicher Höhe befinden. Dies erreicht man sehr bequem dadurch, daß man bei offener Bürette (Verbindung K<sub>1</sub>—K<sub>2</sub>—K<sub>3</sub> herstellen!) das Quecksilber auf m<sub>1</sub> genau einstellt und das Manometerrohr mit Hilfe einer Messingschraube, die das Rohr trägt, einreguliert, bis das Quecksilber in dem Manometer auf Null steht. Man eliminiert auf diese Weise

den Einfluß der Kapillardepression. Das Niveaugefäß ist mit einer geeigneten Führungsvorrichtung versehen und kann mit Hilfe einer über ein Rädchen laufenden Schnur auf und nieder bewegt werden. Die Arretierung und Feineinstellung des Niveaugefäßes geschieht dadurch, daß man die Schnur in einem Messingbügel festschraubt, der mit Hilfe einer zweiten Schraube auf und nieder bewegt werden kann.

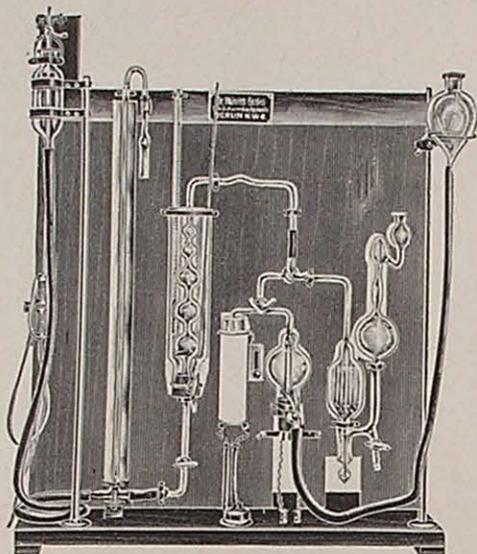


Abb. 1006. Gesamtansicht des Apparates.

#### B. Absorptions- und Verbrennungsvorrichtung.

Durch die Kapillarrohre  $K_1$  und  $K_2$  und die beiden »Karlsruher« Dreiweghähne  $H_1$  und  $H_2$  steht die Bürette  $B$  mit der Absorptions- und Verbrennungspipette  $P_1$  und der Oleumpipette  $P_2$  (zur Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe) in Verbindung.  $P_1$  ist durch einen Druckschlauch mit dem Niveaugefäß  $N_2$  verbunden. Als Absperrflüssigkeit dient auch hier Quecksilber.

Die jeweils erforderliche Absorptionsflüssigkeit wird in möglichst geringer Menge (wenige  $\text{cm}^3$ ) in  $P_1$  hineingesaugt. Hierdurch vermindert man die Fehler, die bei Anwendung größerer Mengen durch die mehr oder weniger große Löslichkeit aller Gase in Flüssigkeiten entstehen, auf ein Minimum<sup>1)</sup>.

Aus dem gleichen Grunde ist die Oleumpipette mit Glasröhren ausgefüllt, wodurch dem Gasgemisch eine möglichst große absorbierende Oberfläche — die mit Oleum benetzten Glasflächen — dargeboten und die Absorption sehr beschleunigt wird.

In dem oberen, etwas verjüngten Ende der Pipette  $P_1$  befindet sich ein Glühdraht aus Platin. Seine Befestigung und die Art der Stromzuführung zeigt die Skizze (Abb. 1007).

Die Anordnung ist so getroffen, daß bei etwaigem Durchbrennen des Platindrahtes die ganze Verbrennungsvorrichtung bequem herausgenommen und nach der erforderlichen Reparatur wieder eingesetzt werden kann. Der Hartgummi-stopfen ( $St$ ) sitzt in einem breiten Gummiring und ist mit Pizéin in die Pipette eingekittet. Zum Erhitzen des Platindrahtes auf helle Rotglut genügt der Strom einer 4 V-Akkumulatorenbatterie. Die ganze Apparatur ist auf einem Brett befestigt. Dicht über dem Hahn  $H_1$  sind die Kapillarrohre durch einen Druckschlauch luftdicht miteinander verbunden, um dem Apparat für den Transport eine gewisse Elastizität zu geben. (Ist der Apparat an seinem Verwendungsort größeren Erschütterungen durch Transport u. dgl. nicht ausgesetzt, so kann man auch noch diese — einzige —

Gummibindung entfernen und die Rohre zusammenschmelzen.)

#### Arbeitsprinzip und Berechnungsmethoden.

Die Bestimmung der Zusammensetzung eines Gasgemisches geschieht bei diesem Apparat durch die Messung der Abnahme des Druckes bei konstant gehaltenem Volumen, die nach Entfernung der einzelnen Gase aus dem Gasgemisch (durch Absorption oder Verbrennung) eintritt. Diese Bestimmung gibt dieselben Werte für die prozentische Zusammensetzung wie die Messung der Volumenabnahme bei konstant gehaltenem Druck, wenigstens solange keine wesentlichen Abweichungen vom Daltonschen Gesetz zu erwarten sind, die erst bei höheren Drucken auftreten. In dem einen Fall mißt man die Partialdrücke, in dem anderen Fall die Partialvolumen der einzelnen Gase. Da der prozentische Anteil des Partialdruckes am Gesamtdruck des Gasgemisches derselbe ist wie der des Partialvolumens am Gesamtvolumen, so geben beide Bestimmungsmethoden dieselben Werte für die Zusammensetzung eines Gasgemisches.

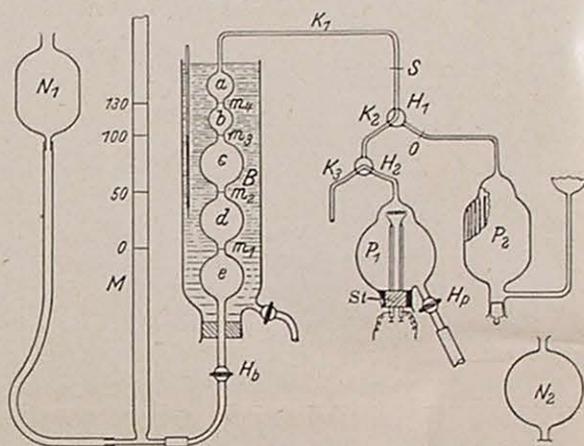


Abb. 1007. Schematische Darstellung der Apparatur und ihrer Einzelteile.

Die »manometrische« Bestimmung der Gaszusammensetzung hat, besonders wenn es sich um exakte Gasanalysen handelt, manche Vorzüge vor der volumetrischen Bestimmung. Änderungen von Luftdruck und Temperatur sind hierbei besonders bequem in Rechnung zu setzen. Die Druckmessungen sind exakter und bequemer auszuführen als die entsprechenden Volumenmessungen (z. B. in der üblichen 100- $\text{cm}^3$ -Bürette). Das Problem, einen Apparat zu bauen, der in gleicher Weise ohne wesentliche Einbuße an Genauigkeit für eine Mikrogasanalyse (3 bis 9  $\text{cm}^3$ ) wie für die Analyse größerer Gasgemenge geeignet ist, läßt sich am besten unter Anwendung der »manometrischen« Methode lösen.

Bei dem beschriebenen Apparat bestimmt man den Gasdruck bei konstantem Volumen in folgender Weise: Man saugt das Gas in die Bürette, schließt sie bei  $S$  durch Quecksilber (aus  $P_1$ ) ab, bringt das Gas durch Einstellen des Quecksilbers (in  $B$ ) auf einen der Markierungsringe auf ein bestimmtes Volumen und mißt den Überdruck am Manometer, den Luftdruck am Quecksilberbarometer sowie die Temperatur des Wassers. Das Gleiche geschieht nach jeder Absorption bzw. Verbrennung. Die dabei gemessenen Abnahmen der Drucke, die bei Temperaturschwankungen auf gleiche Temperatur umzurechnen sind, geben — im Verhältnis zum Anfangsdruck — den gesuchten Prozentgehalt der einzelnen Gase. In der Bürette muß sich stets ein wenig Wasser befinden, etwa ein Tropfen, damit das Gas stets mit Wasserdampf gesättigt ist und der Dampfdruck bzw. seine Änderung mit der Temperatur bei der exakten Analyse genau berücksichtigt werden kann.

Hat man alle 5 Kugeln mit Gas gefüllt, und stellt man nun auf  $m_1$  ein, so beträgt der Überdruck am Manometer

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die eingehenden Untersuchungen von E. Ott über exakte gasanalytische Methoden. Journ. f. Gasbel. 1920, S. 198 ff.

etwa 300 mm ( $P = p_{at} + \text{Überdruck}$ ). Sind etwa 50% des Gasgemisches entfernt, so ist der Druck so klein geworden, daß der Unterdruck gegen die Atmosphäre (unter -200 mm) auf dem Manometer nicht mehr abgelesen werden kann. Man stellt in diesem Falle das Quecksilber in der Bürette auf  $m_2$  ein, d. h. man verkleinert einfach das Volumen im Verhältnis  $F_1 = (a + b + c) : (a + b + c + d)$ ; in demselben Verhältnis wird dabei der Druck erhöht. Mit dieser Zahl  $F_1$ , die für jeden Apparat (vgl. Beispiel 5 am Schluß der Arbeit) ein für allemal zu bestimmen ist, sind dann die bei Einstellung auf  $m_2$  ermittelten Drucke (Überdruck + Luftdruck) zu multiplizieren, um sie wieder auf das alte Volumen  $(a + b + c + d)$  [Einstellung auf  $m_1$ ] umzurechnen. Auf diese Weise wird der Meßbereich des Apparates auf etwa 75% allein durch Absorption zu bestimmender Gase erweitert.

Die hier beschriebene Arbeitsmethode findet in genau der gleichen Weise Anwendung auf die Mikrogasanalyse, für die die beiden Kugeln  $a$  und  $b$  und die entsprechenden Markierungsringe  $m_3$  und  $m_4$  vorgesehen sind. Hierbei bedarf man der Kenntnis des Volumenverhältnisses  $F_2 = a : (a + b)$ . Diese Zahl  $F_2$ , die wie  $F_1$  eine »Konstante« des Apparates ist, wird in der gleichen Weise manometrisch bestimmt (Beispiel 5).

#### Berechnungsmethode.

Die Berechnungsmethode des Prozentgehalts der einzelnen Gase aus den abgelesenen Drucken gestaltet sich besonders einfach, wenn man konstante Temperatur hat oder wenn man die meist nur geringen Temperaturunterschiede bei nicht zu hohen Ansprüchen an die Genauigkeit der Analyse vernachlässigen kann.

Ist der Anfangsdruck (Überdruck + Luftdruck) des Gasgemisches  $P_a$ , und bezeichnen wir mit  $\Delta P$  die Differenz der vor und nach einer Absorption gemessenen Drucke, so beträgt der Prozentgehalt des absorbierten Gases:

$$(1) \dots \dots \dots \frac{\Delta P}{P_a} \cdot 100.$$

In sehr vielen Fällen, besonders dann, wenn es sich um nicht zu lange Zeit in Anspruch nehmende Analysen (z. B. von Grubenwettern) handelt, kann man ohne wesentliche Einbuße an Genauigkeit den Atmosphärendruck als konstant ansehen — wie dies bei der technischen Gasanalyse stets getan wird — und die Druckunterschiede ( $\Delta P$ ) direkt am Manometer ablesen.

Bei höchsten Ansprüchen an die Genauigkeit der Analysen ist der Einfluß der Änderungen von Temperatur und Atmosphärendruck zu berücksichtigen. Dies geschieht in folgender Weise: Man mißt stets den Druck des »trockenen« Gasgemisches, um den Einfluß der Druckunterschiede des gesättigten Wasserdampfes bei verschiedenen Temperaturen zu eliminieren, d. h. von dem gemessenen Gesamtdruck subtrahiert man stets den Dampfdruck des Wassers, den man aus den Tabellen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt<sup>1)</sup> für jede gemessene Temperatur ablesen kann.

Die Drucke der »trockenen« Gase sind nun noch auf eine gemeinsame Temperatur umzurechnen. Für den Prozentgehalt eines Gases ergibt sich dabei sofort die Formel:

$$(2) \dots \dots \dots \frac{\left(\frac{P_v}{T_v} - \frac{P_n}{T_n}\right)}{\frac{P_a}{T_a}} \cdot 100$$

$P_a$  Anfangsdruck des — trockenen — Gasgemisches,  
 $P_v$  Druck vor der Absorption } eines Gases,  
 $P_n$  Druck nach der Absorption }  
 $T_a, T_v, T_n$  sind die entsprechenden absoluten Temperaturen bei den Ablesungen.

Die Berechnung wird am Schluß der Abhandlung an Beispielen praktisch durchgeführt.

#### Genauigkeit der »manometrischen« Methode der Gasanalyse.

Beträgt der Anfangsdruck des Gasgemisches etwa 1000 bis 1100 mm Hg, entsprechend einem Überdruck von etwa 300 mm, so macht ein Fehler von 0,1 mm bei der Bestimmung des Druckes etwa 0,01% des Anfangsdruckes aus. Bei der Druckablesung am Manometer läßt sich — besonders leicht bei Benutzung einer geeigneten Lupe — eine Genauigkeit von  $\pm 0,1$  mm ( $\pm 0,01\%$ ) gut erzielen. Die Bestimmung des Luftdrucks an einem mit Nonius versehenen Quecksilberbarometer, wie es in den meisten Laboratorien zur Hand ist, läßt sich leicht mit der doppelten Genauigkeit durchführen. Mit derselben Genauigkeit ( $\pm 0,05$  mm) kann man, am besten wieder durch Beobachten mit einer Lupe, das Quecksilber auf den gewünschten Markierungsring ( $m_1$  bis  $m_4$ ) einstellen.

Die lichte Weite der Verbindungsrohre zwischen den Kugeln der Bürette beträgt etwa 4 mm. Ein Fehler von 0,1 mm bei der Einstellung des Quecksilbers auf  $m_1$  bis  $m_4$  bedingt einen Volumenfehler von nur 0,001 cm<sup>3</sup>, das sind 0,002 bis 0,004% vom Volumen der Kugeln  $a, b, c$ , bzw.  $a, b, c, d$ . Dieser Fehler fällt gegenüber dem Fehler bei der Druckablesung (0,01%) nicht ins Gewicht. Noch erheblich geringer ist der Fehler, der bei der Einstellung des Quecksilbers in der Kapillare auf  $S$  in Frage kommen kann. Bei der Mikroanalyse, bei der auf das Volumen  $a$  bzw.  $a + b$  (= 3 cm<sup>3</sup> bzw. 6 cm<sup>3</sup>) eingestellt wird, beträgt der Volumenfehler etwa das Zehnfache, also 0,02 bis 0,03%.

Bei der Abschätzung der mit dem Apparat zu erzielenden Genauigkeit ist noch der Einfluß der Temperatur zu berücksichtigen. Ein Grad Temperaturdifferenz bedingt einen Druckunterschied bzw. einen Volumenunterschied (bei konstantem Druck) von 0,33%. Will man mit einer Genauigkeit von 0,01% arbeiten, so muß man die Temperatur auf 0,03° genau ablesen, was mit dem in Zehntelgrade eingeteilten Thermometer leicht zu erreichen ist.

Während man bei dem hier beschriebenen Apparat den Einfluß der Temperatur mit Hilfe der oben angegebenen Formel (2) rechnerisch berücksichtigt, wird er bei dem Apparat für exakte Gasanalyse nach E. Ott durch Anwendung des Kompensationsrohres nach Drehschmidt-Allner-Haber experimentell eliminiert. Bei allen anderen gebräuchlichen Apparaten, bei denen der Einfluß der Temperatur nicht kontrollierbar ist, kann selbst bei größter Ablesegenauigkeit von Volumen oder Druck eine Genauigkeit von etwa 0,01% kaum erreicht werden, da die Temperaturschwankungen durchweg erheblich größer sind als 0,03°.

Die Änderung des Wasserdampfdruckes mit der Temperatur beträgt je Grad etwa 1 mm (0,1%). Den hierdurch bedingten Fehler eliminiert man bei der exakten Ausführung der Analyse, indem man, wie oben angegeben, stets den Druck des »trockenen« Gasgemisches bestimmt. Die Reduktion des Barometerstandes und Manometerstandes auf die Anfangstemperatur kommt höchstens dann in Frage, wenn die Temperatur um mehrere Grade schwankt, was kaum vorkommen wird. Es genügt dann, je Grad Temperaturdifferenz eine Korrektur von  $\pm 0,1$  mm am Gesamtdruck anzubringen.

Aus obigen Überlegungen unter Berücksichtigung sämtlicher Fehlermöglichkeiten bei Einstellung auf konstantes Volumen sowie bei der Druck- und Temperaturbestimmung folgt, daß bei einiger Sorgfalt eine Genauigkeit von 0,01 bis 0,02% gut zu erreichen ist, und daß selbst bei der Mikrogasanalyse der Fehler nicht mehr als etwa  $\pm 0,05\%$  beträgt.

Gerade die Möglichkeit, auch dann eine vollständige Gasanalyse mit verhältnismäßig großer Genauigkeit durchführen zu können, wenn nur geringe Gasgemengen zur Verfügung stehen, ist ein besonderer Vorzug des Apparates.

Um bei der »volumetrischen« Bestimmung der Gase unter gleichbleibendem Druck eine Genauigkeit von 0,01% zu erreichen, müssen die Gasvolumen in einer besonders sorgfältig geeichten Bürette, meist noch unter Zuhilfenahme einer Korrekturstabelle, auf  $\frac{1}{100}$  cm<sup>3</sup> genau bestimmt

<sup>1)</sup> Chem. Kalender Bd. III, S. 200, 1929.

werden, wobei man, um parallaxenfreie Ablesung zu ermöglichen, eine besondere Ablesevorrichtung mit Spiegelsatz benutzen muß<sup>1)</sup>. Bedeutend bequemer ist die Druckablesung, auf  $\frac{1}{10}$  mm, in dem Manometerrohr und am Barometer bei dem beschriebenen Apparat. Desgleichen ist die Einstellung auf konstantes Volumen genauer (etwa 0,003%) und experimentell weit einfacher als der mit technischen Schwierigkeiten verknüpfte Druckausgleich<sup>2)</sup> mit dem oben erwähnten Kompensationsrohr bei der »volumetrischen« Methode.

#### Praktische Durchführung der Analyse und Handhabung der Apparatur.

Man verbindet durch die Hähne  $H_1$  und  $H_2$  die Kapillarrohre  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$  und läßt durch Heben von  $N_1$  das Quecksilber der Bürette langsam bis an die Mündung von  $K_3$  vordringen, wobei man mit dem Hahn  $H_2$  die Bewegung des Quecksilbers reguliert. Dann saugt man, indem man das Gasvorratsgefäß mit  $K_3$  verbindet, die gewünschte Gasmenge in die Bürette hinein (Senken von  $N_1$ , Regulieren mit  $H_2$ ), schließt durch den Hahn  $H_2$  (Linksdrehung)  $K_2$  gegen  $K_3$  ab, wobei man  $K_3$  mit der Pipette  $P_1$  verbindet, und bringt das Quecksilber aus  $P_1$  in die Kapillare  $K_3$  hinein (Regulieren mit  $H_2$ ). Nachdem  $P_1$  mit  $K_3$  verbunden worden ist (Linksdrehen von  $H_2$  um  $120^\circ$ ), bringt man das Quecksilber bis zum Strich  $S$  (Heben von  $N_2$ ; u. U. geringen Unterdruck in  $B$  herstellen!) und schließt  $K_2$  gegen  $K_3$  und  $P_1$  ab. (Rechtsdrehen von  $H_2$ ). Das Gasmisch ist auf diese Weise vollkommen dicht durch Quecksilber abgeschlossen. Es folgt nun die Einstellung des Quecksilbers in der Bürette auf den in Frage kommenden Markierungsring und die Ablesung von Überdruck (Quecksilberstand im Manometer), Atmosphärendruck und Temperatur. Es ist ratsam, vor jeder Ablesung das Wasser durchzurühren und zu warten, bis Temperaturausgleich zwischen Wasser und Bürette erfolgt ist und das Gas sich mit Wasserdampf gesättigt hat. Auf letzteres ist besonders nach Absorption mit konz. Kalilauge oder anderen Absorptionsflüssigkeiten von geringem Wasserdampfdruck zu achten.

In die Absorptionspipette  $P_1$ , die während des Ablesens mit  $K_3$  verbunden ist, saugt man nun die erforderliche Absorptionsflüssigkeit in möglichst geringer Menge ein, wobei sorgfältig darauf zu achten ist, daß keine Luftbläschen in die Kapillare und die Pipette gelangen. Nachdem darauf die Verbindung  $P_1$  mit  $K_2$  hergestellt worden ist, führt man das Gasmisch in  $P_1$  hinein, wobei man das Quecksilber der Bürette bis etwa in die Mitte von  $K_1$  vordringen läßt (Regulieren mit  $H_2$ ). Während der Absorption stellt man das Gasmisch — mit Hilfe von  $N_2$  — ungefähr auf Atmosphärendruck ein. Soweit wie möglich vermeidet man — eine selbstverständliche Vorsichtsmaßregel — während des ganzen Arbeitsganges größere Über- oder Unterdrucke, um die Hähne nicht zu stark zu belasten, obwohl diese gegen ein Herausdrücken und Undichtwerden gut gesichert sind.

Die Absorption beschleunigt man durch leichtes Schütteln. Um auch den kleinen Gasrest in den Kapillaren zur Absorption zu bringen, führt man das Gasmisch nach erfolgter Absorption ein- bis zweimal zwischen Pipette und Bürette hin und her — dies ist besonders bei der Mikroanalyse angebracht — ohne daß man die Absorptionsflüssigkeit zu dicht an die obere Verjüngung der Pipette heranläßt, da dann bei etwas verspätetem Schließen von  $H_2$  Gefahr besteht, daß sie durch die Kapillare hindurch in die Bürette gelangt. Nach beendeter Absorption bringt man das Gas wieder in die Bürette zurück, wobei man die Absorptionsflüssigkeit durch  $H_2$  hindurch nur möglichst wenig in  $K_2$  hineinläßt (vorsichtiges Regulieren mit  $H_2$ ). Dann wird  $P_1$  mit  $K_3$  verbunden, die Absorptionsflüssigkeit herausgebracht,  $P_1$  ein- bis zweimal mit Wasser nachgespült und, nachdem man auch den Tropfen Absorptionsflüssigkeit aus  $K_2$  herausgespült hat, das Quecksilber wieder bis

nach  $K_3$  gebracht. Darauf wird, wie anfangs beschrieben, das Gasmisch zur Ablesung bei  $S$  abgesperrt.

Bei der Bestimmung von Kohlenoxyd durch Absorption mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung muß man, worauf auch Ott in seiner oben zitierten Arbeit hingewiesen hat, die Absorption mehrere Male mit frischen Mengen der Lösung wiederholen, bei höheren Kohlenoxydgehalten etwa 5 bis 6mal.

Zum Auswechseln der Lösung bringt man jedesmal das Gas nach  $B$  zurück und sperrt es in  $K_2$  durch einen Tropfen Flüssigkeit ab. Bei sehr hoher Anforderung an die Genauigkeit der Analyse und besonders, wenn man neben viel Kohlenoxyd wenig Methan zu bestimmen hat, ist es ratsam, nach der 3. oder 4. Wiederholung die Druckabnahme nach jeder Absorption zu kontrollieren. Man liest zu diesem Zwecke den Druck des Gases jedesmal, wenn man das Gas in  $K_2$  zum Auswechseln der Lösung durch etwas Flüssigkeit ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -Lösung) abgesperrt hat, ab, indem man in  $B$  auf die entsprechende Marke einstellt, und wiederholt die Absorption solange, bis der Druck praktisch konstant bleibt. Es genügt hierbei vollkommen, den Quecksilberstand am Manometer zu verfolgen, ohne Messung von Atmosphärendruck und -temperatur.

Bei diesen provisorischen Druckablesungen, die nur den Fortschritt und die Beendigung der Kohlenoxydabsorption kontrollieren sollen, ist es nicht ratsam, das Gas jedesmal bei  $S$  abzusperrern, da auf diese Weise Absorptionsflüssigkeit in  $K_1$  hineingelangt und die Kapillare sowie den Hahn  $H_1$  unnützerweise verschmutzt.

Die definitive Druckablesung — mit Absperren des Gasmisches bei  $S$  — erfolgt erst, nachdem man die Kupferchlorürlösung gründlich aus  $P_1$  (und  $K_2$ ) herausgespült und das Gasmisch durch Absorption mit verdünnter Säure von Ammoniak befreit hat. Hat man die verdünnte Säure (etwa  $1 \text{ cm}^3$ ) in die Pipette gebracht, so bewegt man das Gasmisch einige Male zwischen  $P_1$  und  $B$  hin und her, um auch das von den Spuren Wasser in  $B$  aufgenommene Ammoniak herauszubekommen.

Die Absorption des Kohlenoxyds kann man natürlich erheblich beschleunigen, wenn man jedesmal größere Mengen der Kupferchlorürlösung anwendet und dadurch die Zahl der erforderlichen Wiederholungen verringert; dies geschieht selbstverständlich auf Kosten der Genauigkeit, da hierbei die »Nebenabsorptionen« der übrigen Gase stärker ins Gewicht fallen.

Zur Absorption der »schweren« Kohlenwasserstoffe bringt man das Quecksilber, das bei der Druckmessung bei  $S$  stand, nach  $K_2$  zurück, verbindet  $K_1$  mit  $P_2$ , nachdem man das Gas in  $B$  auf mäßigen Überdruck eingestellt hat, und bringt das Gas in die Oleumpipette hinein; das Quecksilber aus  $B$  führt man dicht bis an die rechte Biegung von  $K_1$  heran und verbindet dann  $P_2$  mit  $K_2$ . In  $P_1$  bringt man ein wenig konz. Schwefelsäure hinein und verbindet  $P_1$  mit  $K_2$ . Einer von E. Ott gegebenen Vorschrift entsprechend, bewegt man, um auch bei größeren Mengen von schweren Kohlenwasserstoffen restlose Absorption zu erzielen, das Gas in Abständen von 2 bis 3 min einige Male zwischen  $P_2$  und  $P_1$  hin und her, so daß das Gas immer mit den frisch besetzten Glasrohren in Berührung kommt. Das Oleum läßt man dabei nicht zu dicht an den Kapillaranfang heran, weil sonst die Gefahr besteht, daß die Flüssigkeit durch die kapillaren Verbindungsrohre hindurch in  $P_1$  hineindringt. Man reguliert hierbei die Bewegung der Flüssigkeit am besten durch vorsichtiges Heben und Senken des Niveaugefäßes  $N_2$  bei geöffnetem Hahn  $H_2$ . Nach beendeter Absorption bringt man das Oleum mit äußerster Vorsicht wieder in die Kapillare bis dicht an  $H_1$  heran (etwa 4 bis 5 mm Abstand).

Hierbei verfährt man am besten so, daß man, bevor das Oleum die Kapillare erreicht hat, durch eine kleine Rechtsdrehung von  $H_1$  soweit »abdrosselt«, daß das Oleum ganz langsam in die Kapillare hineinsteigt und man bequem im rechten Augenblick, d. h. wenn das Oleum etwa 4 bis 5 mm von  $H_1$  entfernt ist, die Oleumpipette ganz abschließen und

<sup>1)</sup> Vgl. E. Ott, Journ. f. Gasbel. 1920, S. 200.

<sup>2)</sup> Vgl. E. Ott, Journ. f. Gasbel. 1920, S. 202.

dann die Verbindung  $K_1-K_2$  wieder herstellen kann. Nachdem sich die Oleumdämpfe — wenigstens zum größten Teil — in  $P_1$  abgesetzt haben, bringt man das Gas nach  $B$  zurück, indem man die Schwefelsäure eben durch  $H_2$  hindurch in  $K_2$  hineinläßt, und ersetzt dann die Schwefelsäure — nach Ausspülen der Pipette mit etwas Wasser — durch wenig verdünnte Kalilauge, mit der man dann die letzten Reste «saurer» Dämpfe aus dem Gasgemisch herausholt.

Die Verbrennung der nicht absorbierbaren Gase  $H_2$  und  $CH_4$ : (Bei Abwesenheit von Methan kann man auch  $CO$  durch Verbrennung bestimmen.) Das Quecksilber, das bei der vorhergehenden Druckablesung bei  $S$  stand, bringt man so weit zurück, daß nur noch ein Flüssigkeitstropfen (Wasser) in  $K_2$  verbleibt. Muß dem Gasgemisch Sauerstoff oder, bei kleinen Mengen zu verbrennender Gase, Luft beigemischt werden, so stellt man in  $B$  Unterdruck her und saugt durch  $K_3$ , nachdem man das Quecksilber, das sich u. U. noch in  $K_2$  befindet, in  $P_1$  hineingesaugt hat, Sauerstoff oder Luft, von Kohlensäure (z. B. durch Vorschalten eines Natronkalkrohres) befreit, in genügender Menge ein. Man schließt dann das Gasgemisch wieder bei  $S$  in der beschriebenen Weise ab und bestimmt den Druck. Man kann ebensogut den Sauerstoff oder die Luft, um etwa vorhandene Kohlensäure herauszubringen, zuerst in die Pipette  $P_1$ , in die man dann vorher etwa Kalilauge hineinbringt, saugen und von hier nach  $B$  überführen. Bevor man die Verbrennung vornimmt, ist es ratsam, die Platinspirale auszuglühen. Zu diesem Zweck bringt man nach der Druckmessung das Quecksilber aus  $K_1$  und  $K_2$  zurück (in  $K_2$  darf nur noch ein wenig Wasser verbleiben), saugt in  $P_1$  so viel Wasser hinein, daß die Spirale eben aus dem Quecksilber herausragt, und läßt dann Luft in die Pipette hinein, während man den Platindraht auf helle Rotglut heizt. Nach dem Abkühlen des oberen verjüngten Teils von  $P_1$ , der durch den glühenden Draht erwärmt worden ist, verdrängt man die Luft aus  $P_1$  — es muß soviel Wasser in  $P_1$  verbleiben, daß das Quecksilber nicht die Spirale wieder benetzt — und stellt die Verbindung  $P_1-K_2$  her.

Bei geringem Gehalt des Gasgemisches an brennbaren Gasen, bei dem keine Explosionen zu erwarten sind, bringt man die ganze Gasmenge nach  $P_1$  und verbrennt. Im anderen Fall bringt man von dem Gasgemisch zu Beginn nur eine kleine Menge nach  $P_1$  — etwa soviel, daß der Draht eben aus dem Wasser herausragt — und verbrennt sie, wobei man sicherheitshalber  $P_1$  gegen  $K_2$  durch eine kleine Rechtsdrehung von  $H_2$  abschließt. Diese Vorsichtsmaßregel ist besonders zu beachten, wenn viel Wasserstoff und Methan vorhanden sind. Den Hahn  $H_p$  kann man zweckmäßig offen lassen, damit der Druckstoß bei der explosiven Verbrennung vom Quecksilber «elastisch» aufgenommen werden kann. Das ganze Gasgemisch verbrennt man auf diese Weise in anfangs kleinen, gegen Ende größer werdenden Anteilen.

Die Verbrennung ist in wenigen Minuten beendet. Den kleinen Gasrest in den Kapillaren spült man wie bei den Absorptionen durch ein- bis zweimaliges Hin- und Herbewegen des Gasgemisches quantitativ in die Pipette hinein. Nach Ausschalten des Heizstromes und nach erfolgter Abkühlung der Pipette bringt man das Gas in der beschriebenen Weise nach  $B$  zurück und sperrt, nachdem man das Wasser herausgebracht hat, bei  $S$  ab.

Nach der Ablesung des Druckes erfolgt die Absorption der Verbrennungskohlensäure. Bei an Wasserstoff und Methan sehr reichen Gasgemischen kann man u. U. auch so verfahren, daß man nach dem Ausglühen des Drahtes den Gasrest vollständig in die Pipette  $P_1$  bringt, wobei man das Quecksilber aus  $B$  so weit vordringen läßt, daß es gerade die Bohrung des Hahnes  $H_2$  ausfüllt. Man verbindet dann  $K_2$  ( $H_2$  links drehen) mit  $K_3$  und saugt den Sauerstoff in der gewünschten Menge in die Bürette hinein. Zum Absperren saugt man Wasser bis  $S$  nach (Regulieren mit  $H_2$ ) und bringt den Hahn durch eine Rechtsdrehung um etwa  $60^\circ$  in die Stellung  $\nabla$ . Nach der Ablesung des Sauerstoffdruckes bringt man den Sauerstoff in kleinen Anteilen in die Pipette, ver-

brennt also wieder fraktionsweise, um Explosionen zu verhüten. Dieses etwas umständlichere Verfahren hat den Vorteil, daß man eine größere Menge Sauerstoff oder Luft für die Verbrennung abmessen kann. In den allermeisten Fällen, z. B. auch bei dem sehr wasserstoff- und methanreichen Leuchtgas, kommt man mit dem einfacheren Verfahren des Nachsaugens von Sauerstoff in die mit dem zu verbrennenden Gasrest gefüllte Bürette aus.

#### 1. Beispiel: Exakte Leuchtgasanalyse.

Man nimmt so viel Gas, daß man bei Einstellung auf  $m_2$  (Vol:  $a + b + c$ ) etwa 50 bis 150 mm Überdruck erhält (ca.  $35 \text{ cm}^3$ ). Zweckmäßig ist es, anfangs etwas mehr Gas einzusaugen, dann auf den gewünschten Überdruck einzustellen und darauf Gas langsam herauszudrücken, bis das Quecksilber ungefähr bei  $m_2$  steht.

A. Gasgemisch:	$t = 19,1^\circ$ $T_a = 292,1^\circ$
a) Manometer:	+ 120,2 mm (Überdruck)
b) Barometer:	758,3 mm
c) Wasserdampfdruck:	16,6 mm

$$P_a = P_{\text{Man.}} + P_{\text{Bar.}} + P_{H_2O} = 861,9 \text{ mm}$$

[Druck des trockenen Gasgemisches bei Einstellung auf  $m_2$  (Vol:  $a + b + c$ )]

$$\frac{P_a}{T_a} = \frac{861,9}{292,1} = 2,9507.$$

B. $CO_2$ absorbiert:	$t = 19,1^\circ$ $T = 292,1^\circ$
a) Manometer:	+ 94,2 mm ( $m_2$ )
b) Barometer:	758,3 mm
c) Wasserdampf:	16,6 mm

$$P = 835,9 \text{ mm}$$

$$\frac{P}{T} = \frac{835,9}{292,1} = 2,8617$$

Prozentgehalt  $CO_2$ :

$$\frac{2,9507 - 2,8617}{2,9507} \cdot 100 = 3,02\%$$

C. Schwere Kohlenwasserstoffe absorbiert.

$$t = 19,2^\circ \quad T = 292,2^\circ$$

a) Manometer:	+ 65,1 mm ( $m_2$ )
b) Barometer:	758,4 mm
c) Wasserdampf:	16,7 mm

$$P = 806,8 \text{ mm}$$

$$\frac{P}{T} = 2,7611$$

Prozentgehalt  $C_mH_n$ :

$$\frac{2,8617 - 2,7611}{2,9507} \cdot 100 = 3,41\%$$

D.  $O_2$  absorbiert.  $t = 19,2^\circ$   $T = 292,2^\circ$ .

a) Manometer:	+ 61,3 mm ( $m_2$ )
b) Barometer:	758,5 mm
c) Wasserdampf:	16,7 mm

$$P = 803,1 \text{ mm}$$

$$\frac{P}{T} = 2,7485$$

Prozentgehalt  $O_2$ :

$$\frac{2,7611 - 2,7485}{2,9507} \cdot 100 = 0,43\%$$

E.  $CO$  absorbiert.  $t = 19,4^\circ$   $T = 292,4^\circ$ .

a) Manometer:	- 51,2 mm ( $m_2$ )
b) Barometer:	758,7 mm
c) Wasserdampf:	16,9 mm

$$P = 690,6 \text{ mm}$$

$$\frac{P}{T} = 2,3614$$

Prozentgehalt  $CO$ :

$$\frac{2,7485 - 2,3614}{3,9507} \cdot 100 = 13,12\%$$

F. Restgas + O<sub>2</sub> (zur Verbrennung).  $t = 19,4^{\circ}$ .  
 $T = 292,4^{\circ}$ .

(Man saugt so viel Sauerstoff in die Bürette, bis alle 5 Kugeln mit Gas gefüllt sind.)

a) Manometer: + 325,5 mm (Einstellung auf  $m_1$ )  
 b) Barometer: 758,7 mm  
 c) Wasserdampf: 16,9 mm

$$P = 1067,3 \text{ mm}$$

(Vol.:  $a + b + c + d$ ).

Der Druck bei der ursprünglichen Einstellung auf  $m_2$  (Vol.:  $a + b + c$ ) beträgt dann:

$$\frac{1067,3}{F_1} = 1836,0 \text{ mm}$$

$$\frac{P}{T} = \frac{1836,0}{292,4} = 6,2789$$

$$\left[ F_1 = \frac{\text{Vol.: } a + b + c}{\text{Vol.: } a + b + c + d} = 0,5813 \right]$$

(Bestimmung von  $F_1$ : vgl. letztes Beispiel).

G. Verbrennung von H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>:  $t = 19,5^{\circ}$ .  $T = 292,5^{\circ}$ .

a) Manometer: + 40,3 mm (Einstellung auf  $m_2$ )  
 b) Barometer: 758,8 mm  
 c) Wasserdampf: 17,0 mm

$$P = 782,1 \text{ mm}$$

$$\frac{P}{T} = 2,6738$$

Druckabnahme:

$$\frac{6,2789 - 2,6738}{2,9507} \cdot 100 = 122,18\%$$

H. CO<sub>2</sub> absorbiert (CH<sub>4</sub>):  $t = 19,5^{\circ}$ .  $T = 292,5^{\circ}$ .

a) Manometer: - 141,5 mm ( $m_2$ )  
 b) Barometer: 758,8 mm  
 c) Wasserdampf: 17,0 mm

$$P = 600,3 \text{ mm}$$

$$\frac{P}{T} = 2,0523$$

Prozentgehalt CH<sub>4</sub>:

$$\frac{2,6738 - 2,0523}{2,9507} \cdot 100 = 21,06\%$$

Prozentgehalt H<sub>2</sub>:

$$(122,18 - 2 \times 21,06) \cdot \frac{2}{3} = 53,37\%$$

Ergebnis der Analyse:

CO<sub>2</sub>: 3,02%,  
 CmHn: 3,41%,  
 O<sub>2</sub>: 0,43%,  
 CO: 13,12%,  
 H<sub>2</sub>: 53,37%,  
 CH<sub>4</sub>: 21,06%

Rest: 5,59% N<sub>2</sub>.

Bei allen Gasen, die wie Leuchtgas außerordentlich reich an brennbaren Gasen, vor allem an Methan sind und infolgedessen großer Mengen Sauerstoff zur Verbrennung bedürfen, ist es ratsam, dem hier gegebenen praktischen Beispiel folgend, die Analyse mit etwa 35 cm<sup>3</sup> — entsprechend einem Überdruck von 50 bis 150 mm bei Einstellung auf  $m_2$  — vorzunehmen. Nach Absorption des Kohlenoxyds saugt man dann so viel Sauerstoff in die Bürette, daß alle Kugeln mit dem Gas gefüllt sind — Überdruck gegen  $m_1$  (Vol.:  $a + b + c + d$ ) etwa 300 bis 330 mm. Den hierbei gemessenen Gasdruck (des trockenen Gasgemisches) hat man dann nur mit  $F_1$  zu dividieren, um ihn auf das ursprünglich verwendete Volumen ( $a + b + c$ ) umzurechnen. Auf diese Weise ist es möglich, die Verbrennung mit dem ganzen Gasrest durchzuführen ohne Einbuße an Genauigkeit der Analyse. Bei der Verbrennung ist hierbei, wo ein sehr explosives Gasgemisch vorliegt, besonders sorgfältig auf die oben angegebene Vorsichtsmaßregel zu achten, das Gemisch in — besonders anfangs — kleinen Fraktionen zu verbrennen,

wobei die Pipette gegen  $K_2$  abzusperrern ist, damit die Explosion nicht in die Bürette zurückschlägt.

Es ist auch bei Leuchtgas möglich, die Analyse mit etwa 60 bis 65 cm<sup>3</sup> (Einstellung auf  $m_1$ , Überdruck etwa 50 bis 100 mm) durchzuführen. In diesem Falle mißt man den Sauerstoff für sich in  $B$  ab (150 bis 200 mm Überdruck gegen  $m_1$ ), nachdem man das Restgas in die Pipette übergeführt hat.

## 2. Beispiel: Exakte Analyse von Wassergas.

Wassergas hat bei seinem meist viel geringeren Methan-gehalt bedeutend weniger Sauerstoff nötig als Leuchtgas. Man kann davon etwa soviel zur Analyse anwenden, daß bei Einstellung auf  $m_1$  ein mäßiger Überdruck (nicht viel über 200 mm) herrscht, wobei man den Sauerstoff für die Verbrennung direkt dem Restgas beimengen kann.

## 3. Beispiel: Exakte Analyse der Explosionsgase von Tetranitromethylanilin (Tetryl).

In den Schwaden von Sprengstoffen und Pulvern ist der Gehalt an Kohlensäure und Kohlenoxyd stets viel größer als der an Wasserstoff und Methan. Letzteres ist meist nur in Spuren vorhanden. Die absorbierbaren Gase überwiegen hier also bei weitem, im Gegensatz zum Leuchtgas. Man führt daher die Analyse von Explosionsschwaden stets mit der maximal anwendbaren Menge aus (300 bis 330 mm Überdruck bei Einstellung auf  $m_1$ ). Man kann in diesem Falle bis etwa 75% des Gasgemisches allein durch Absorption bestimmen.

## 4. Beispiel: Untersuchung von Grubenwettern.

(Bestimmung von CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>).

Eine derartige Bestimmung, die nicht länger als etwa 15 min dauert und bei der es sich nur um geringe Prozentgehalte der zu bestimmenden Gase handelt, gestaltet sich experimentell und rechnerisch besonders einfach. Man kommt mit einer einzigen Volumeneinstellung ( $m_1$  oder  $m_2$ ) aus. Außerdem ist der zur Verbrennung des Methans nötige Sauerstoff von vornherein in dem Gasgemisch vorhanden.

Die Änderung des Luftdrucks ist in der kurzen Zeit unter normalen Verhältnissen so gering, daß man sie vernachlässigen kann. Arbeitet man in einem Raum, in dem praktisch Temperaturkonstanz während der Analyse herrscht, so genügt es, die Druckdifferenzen  $\Delta P$  am Manometer zu bestimmen, aus denen sich dann ohne weiteres der Prozentgehalt ergibt gemäß:

$$\frac{\Delta P}{P_a} \cdot 100.$$

Die doppelte Bestimmung des Methans, sowohl durch die Druckverminderung bei der Verbrennung als auch durch die nachfolgende Absorption der Kohlensäure gibt eine gute Kontrolle, ob neben Methan noch andere brennbare Gase (Wasserstoff oder Kohlenoxyd) in merklichen Mengen vorhanden sind.

Während z. B. bei dem Grubenwetteruntersuchungsapparat nach Schondorff-Brookmann die Ausführbarkeit einer genügend exakten Analyse an die Bedingungen von Temperatur- und Druckkonstanz geknüpft ist, ist dies bei dem hier beschriebenen Apparat nicht der Fall, da auch größere Schwankungen von Temperatur und Druck stets durch gleichzeitige Ablesung am Thermometer und Barometer kontrolliert und rechnerisch leicht berücksichtigt werden können (Beispiele 1 bis 3).

Die experimentelle Ausführung der Mikrogasanalyse, für die die Kugeln  $a$  und  $b$  ( $m_3$  und  $m_4$ ) vorgesehen sind, unterscheidet sich in keiner Weise von der an mehreren Beispielen erläuterten Makrogasanalyse, so daß es sich erübrigen dürfte, sie durch Beispiele zu belegen.

Der Faktor  $F_2 = \frac{\text{Vol.: } a}{\text{Vol.: } a + b}$ , mit dem man gegebenenfalls den Druck eines Gasgemisches bei Einstellung ( $m_4$ ) — Volumen  $a$  — auf den Druck, der der Einstellung ( $m_3$ ) auf das Volumen ( $a + b$ ) entspricht, umrechnet, muß ebenso wie  $F_1$  experimentell bestimmt werden, und zwar dadurch, daß man ein und dieselbe Gasmenge erst auf  $m_3$ , dann auf  $m_4$  einstellt und die entsprechenden Drucke mißt.

2. Beispiel.  
Exakte Analyse von Wassergas.

	$P_{\text{Man.}}$	$P_{\text{Bar.}}$	$\frac{t_{\text{abs}}^0}{T_{\text{abs}}^0}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	$P_{\text{Man.}} + P_{\text{Bar.}} - P_{\text{H}_2\text{O}}$	$\frac{P}{T}$	Prozentgehalt
Gasgemisch . . .	+223,4 ( $m_1$ )	765,4	19,6 292,6	17,1	971,7	3,3209	—
CO <sub>2</sub> . . . . .	+191,8 ( $m_1$ )	765,4	19,6 292,6	17,1	940,1	3,2129	3,25% CO <sub>2</sub>
Cm Hn . . . . .	+189,1 ( $m_1$ )	765,2	19,4 292,4	16,9	937,4	3,2058	0,21% Cm Hn
O <sub>2</sub> . . . . .	+175,2 ( $m_1$ )	765,2	19,3 292,3	16,8	923,6	3,1597	1,39% O <sub>2</sub>
CO . . . . .	-151,1 ( $m_1$ )	765,1	19,3 292,3	16,8	597,1	2,0428	33,63% CO
Restgas + O <sub>2</sub> .	+314,4 ( $m_1$ )	765,1	19,3 292,3	16,8	1062,7	3,6357	—
Verbrennung . .	-214,2 ( $m_2$ )	765,0	19,1 292,1	16,6	$534,2 \times F_1 =$ 310,5	1,0631	[77,47%] 49,18% H <sub>2</sub>
CO <sub>2</sub> (CH <sub>4</sub> ) . . .	-245,1 ( $m_2$ )	765,0	19,1 292,1	16,6	$503,3 \times F_1 =$ 292,6	1,0017	1,85% CH <sub>4</sub>

$F = 0,5813$

3. Beispiel.  
Exakte Analyse der Explosionsgase von Tetranitromethylanilin (Tetryl).

	$P_{\text{Man.}}$	$P_{\text{Bar.}}$	$\frac{t_{\text{abs}}^0}{T_{\text{abs}}^0}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	$P_{\text{Man.}} + P_{\text{Bar.}} - P_{\text{H}_2\text{O}}$	$\frac{P}{T}$	Prozentgehalt
Gasgemisch . . .	+310,2 ( $m_1$ )	760,2	18,0 291,0	15,5	1054,9	3,625	—
CO <sub>2</sub> . . . . .	+106,3 ( $m_1$ )	760,2	18,1 291,1	15,6	850,9	2,924	19,34% CO <sub>2</sub>
Cm Hn . . . . .	+106,5 ( $m_1$ )	760,0	18,5 291,5	16,0	850,5	2,918	0,22% Cm Hn
O <sub>2</sub> . . . . .	+106,6 ( $m_1$ )	759,8	18,7 291,7	16,2	850,2	2,915	0,08% O <sub>2</sub>
CO . . . . .	+ 61,2 ( $m_2$ )	764,0	19,1 292,1	16,6	$808,6 \times F_1 =$ 470,0	1,609	36,02% CO
Restgas + O <sub>2</sub> .	+281,3 ( $m_1$ )	764,0	19,3 292,3	16,8	1028,5	3,518	—
Verbrennung . .	+133,4 ( $m_1$ )	763,9	19,6 292,6	17,1	880,2	3,009	[14,04%] 8,21% H <sub>2</sub>
CO <sub>2</sub> (CH <sub>4</sub> ) . . .	+125,6 ( $m_1$ )	763,9	19,8 292,8	17,3	872,2	2,978	0,86% CH <sub>4</sub>

4. Beispiel.  
Untersuchung von Grubenwettern (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>). Atmosphärendruck: 755 mm.

	$P_{\text{Man.}}$	$\Delta P$	Prozentgehalt
Gasgemisch . . . . .	176,4	$P_a = 931,4$ (176,4 + 755,0)	—
CO <sub>2</sub> . . . . .	171,8	4,6	0,49% CO <sub>2</sub>
Verbrennung . . . . .	154,6	17,2	(1,85%) CH <sub>4</sub> = $\frac{1,85}{2} = 0,93\%$
CO <sub>2</sub> (CH <sub>4</sub> ) . . . . .	146,0	8,6	0,92% CH <sub>4</sub>

5. Beispiel: Bestimmung der Umrechnungsfaktoren  $F_1$  u.  $F_2$

$$A. F_1 = \frac{\text{Vol.: } a + b + c}{\text{Vol.: } a + b + c + d}$$

Man saugt so viel Luft in die Bürette, daß bei Einstellung auf  $m_2$  der Überdruck mindestens 250 mm beträgt.

1. Einstellung auf  $m_2$  (Vol.:  $a + b + c$ ),

- a) Manometer: + 273,4 mm  
b) Barometer: 761,3 mm  $t = 18,1^\circ$   
c) Wasserdampf: 15,6 mm

$$P (\text{trocken}) = 1019,1 \text{ mm}$$

2. Einstellung auf  $m_1$  (Vol.:  $a + b + c + d$ ),

- a) Manometer: — 153,3 mm  
b) Barometer: 761,3 mm  $t = 18,1^\circ$   
c) Wasserdampf: 15,6 mm

$$P = 592,4 \text{ mm}$$

$$F_1 = \frac{592,4}{1019,1} = 0,5813_2$$

$$B. F_2 = \frac{\text{Vol.: } a}{\text{Vol.: } a + b}$$