

Beiträge zur Berechnung der Gasverbrennungsanalysen.

Von

Prof. R. Jeller.

(Aus dem chemischen Laboratorium der mont. Hochschule in Leoben.)

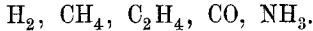
Die kürzlich in dieser Zeitschrift erschienene Arbeit von G. de Voldere und G. de Smet¹⁾ gibt mir Veranlassung zur Mitteilung einer Studie, deren Anfänge in eine Zeit vor mehr als 20 Jahren zurückreichen, als ich als Chemiker der österreichischen Schlagwetter-Kommission fast ausschliesslich mit gasanalytischen Untersuchungen beschäftigt war und mir manches dafür zurechtlegen musste. Sie führt im ganzen und grossen zu denselben Ergebnissen wie der erste Teil der eingangs genannten, umfassenden und exakten Arbeit. Da dies aber in mancher Richtung in etwas anderer Weise geschieht, wobei noch einige weitere Detailresultate gewonnen wurden, so mag deren Veröffentlichung, wie ich glaube, für den Gasanalytiker immerhin von einigem Interesse sein. Die nachstehenden Ermittlungen sind in Anlehnung an die Bedürfnisse des praktischen Analytikers entstanden und sie beschäftigen sich daher nur mit den diesem häufiger begegnenden, verbrennlichen Gasen, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen der Reihen $C_n H_{2n+2}$, $C_n H_{2n}$, $C_n H_{2n-2}$, $C_n H_{2n-6}$ und Kohlenoxyd. Stickstoffverbindungen und neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff enthaltende Verbindungen bleiben ausser Betracht. In die Betrachtung wurde auch, abweichend von den genannten Autoren, das bei der Verbrennung entstehende Wasser einbezogen. Allerdings ist seine Messung im Dampfzustande, wie sie zum Beispiel Bunsen ausführt, mit grösseren Schwierigkeiten verbunden und wird daher in Fällen der Praxis wohl selten angewendet, doch lässt es sich bei Gasverbrennungen zum Beispiel über Kupferoxyd leicht durch Wägung ermitteln. Andererseits erfolgte seine Einbeziehung in Anlehnung an die klassischen Ausführungen Bunsen's. Dieser hat in seinen »Gasometrischen Methoden« die Grundsätze für die Berechnung von Gasverbrennungsanalysen entwickelt, sowohl was die Ermittlung der Zusammensetzung eines unbekanntes brennbaren Gases, als auch die eines aus brennbaren Gasen bekannter Natur bestehenden Gemisches anbelangt. Die nachstehenden Ausführungen beziehen sich nur auf den letzteren Fall, die Untersuchung von Gasgemengen.

1) Diese Zeitschrift 49, 661.

Wie bekannt, können bei einer Gasverbrennung fünf Beobachtungselemente ermittelt werden :

- das Volum der brennbaren Gase V,
- die bei der Verbrennung entstehende Kontraktion C,
- das Volum der dabei gebildeten Kohlensäure K,
- das des gebildeten Wasserdampfes W und
- das des zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs S.

Aus diesen lassen sich unter Berücksichtigung der bekannten Verbrennungsverhältnisse der Gase fünf Bedingungsgleichungen aufstellen, so dass man ganz allgemein fünf brennbare Gase bekannter Zusammensetzung neben einander durch eine Gasverbrennung bestimmen kann, zum Beispiel



Diese allgemeine Folgerung ist jedoch gewissen Einschränkungen unterworfen, die sich aus der Natur der brennbaren Gase herleiten. Bestehen diese, wie dies gewöhnlich der Fall ist, nur aus Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen verschiedener Reihen und Kohlenoxyd, so wird, weil alle diese Gase bezüglich ihrer Verbrennungsverhältnisse die Gleichung

$$V + S = K + C \dots\dots\dots 1^1)$$

erfüllen, eines der darin genannten Beobachtungselemente durch die übrigen ausdrückbar, so dass nunmehr nur vier unabhängige verbleiben, und zwar W und drei von den in Gleichung 1 enthaltenen, was die Aufstellung von nur mehr vier Bedingungsgleichungen und damit die Bestimmung von höchstens vier brennbaren Gasen zulässt²⁾. Aus

$$V = K + C - S$$

lässt sich andererseits das Gesamtvolumen aller dieser Gase ermitteln, wenn sie nur mit nicht brenn- und absorbierbaren Gasen, zum Beispiel Stickstoff, vermengt sind.

Für Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe gilt gemeinsam noch die leicht verständliche Beziehung:

$$S = K + \frac{W}{2} \dots\dots\dots 2$$

(der zur Verbrennung erforderliche Sauerstoff ist der der Verbrennungsprodukte und gleich der Summe gebildeten Kohlensäure und der Hälfte

1) Für alle bei ihrer Verbrennung nur Kohlendioxyd und Wasser liefernden Gase ist die Kontraktion gleich der Summe der Volumina des Gases und des zur Verbrennung nötigen Sauerstoffs weniger dem der gebildeten Kohlensäure.

2) Dieser Fall bildet den Gegenstand von Bunsen's diesbezüglichen Ausführungen.

des gebildeten Wasserdampfes), beziehungsweise die sich daraus durch Kombination mit Gleichung 1 ableitende Relation:

$$C = \frac{W}{2} + V \dots \dots \dots 3$$

Bei Anwesenheit nur dieser Gase entfällt infolgedessen ein weiteres Beobachtungselement, und die nunmehr verbleibenden drei, und zwar ein beliebig gewähltes in Kombination mit zwei anderen, ausgenommen diejenigen, die mit ihm die Gleichung 2, beziehungsweise 3 bilden, lassen nur die Aufstellung von höchstens drei von einander unabhängigen Gleichungen und somit die Nebeneinanderbestimmung von höchstens drei Gasen der Art zu.

Diese für Wasserstoff und alle Kohlenwasserstoffe gemeinsam zutreffende Beziehung ermöglicht die Bestimmung des Kohlenoxyds neben diesen. Werden die Verbrennungsergebnisse des letzteren mit V_6 , C_6 , K_6 u. s. f., die bei der Verbrennung der Gesamtheit von H_2 , Kohlenwasserstoffen und CO gewonnenen Beobachtungselemente mit K' , V' , S' etc. bezeichnet, so ist:

$$C = \frac{W}{2} + V$$

$$C_6 = \frac{V_6}{2} = V_6 - \frac{V_6}{2}$$

$$C' = \frac{W'}{2} + V' - \frac{V_6}{2} \text{ und}$$

$$V_6 = W' - 2 C' + 2 V'$$

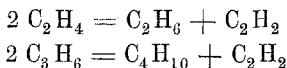
beziehungsweise im Zusammenhalt mit Gleichung 1

$$V_6 = W' + 2 K' - 2 S'$$

Mit Hilfe einer dieser Gleichungen lässt sich also das Volum des Kohlenoxyds, wenn es mit Wasserstoff, beliebigen Kohlenwasserstoffen und zum Beispiel Stickstoff ein Gemenge bildet, durch einen Verbrennungsversuch ermitteln. In der praktischen Gasanalyse wird man allerdings selten in die Lage kommen, von dieser Möglichkeit Gebrauch zu machen; indessen hat sie A. Gautier¹⁾, freilich in etwas anderer Fassung,

¹⁾ Methode pour reconnaitre et doser l'oxyde de carbone en présence des traces de gas carburés de l'air. Comptes rendus 126, 1299. — Gautier erhielt das Kohlenoxyd in der Art, dass er das bei der Verbrennung über Jodsäureanhydrid entstandene Kohlendioxyd, das dabei gebildete Wasser und den aus dem Gewichtsverluste des Jodsäureanhydrids sich ergebenden Verbrennungssauerstoff wog. Zieht man letzteren von dem rechnungsmäßig sich aus Kohlendioxyd und Wasser ergebenden ab, so resultiert der im Kohlenoxyd ursprünglich vorhandene Sauerstoff, aus welchem sich die Menge dieses Gases leicht ergibt.

benutzt, um kleine Mengen von Kohlenoxyd in der Luft durch Verbrennung über Jodsäureanhydrid, welches eventuell gleichzeitig anwesende Olefine und Azetylene mitverbrennt, einwandfrei zu bestimmen. Eine weitere Einschränkung der Zahl der Bedingungsgleichungen ist durch die Qualität der vorhandenen Kohlenwasserstoffe bedingt. Gehören die drei Kohlenwasserstoffe verschiedenen Reihen an, so kann es vorkommen, dass einer derselben seiner Formel nach durch die beiden anderen ausdrückbar ist, zum Beispiel



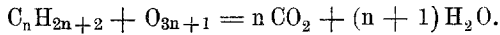
und dergleichen mehr.

In einem solchen Falle sind vom Standpunkte der Verbrennungsanalyse gewissermaßen nur 2 Kohlenwasserstoffe vorhanden, der Summenkohlenwasserstoff und die im Überschuss vorhandene Komponente, denn das entsprechende Gemisch der beiden Komponenten gibt dieselben Verbrennungsergebnisse, wie ersterer. Die Nebeneinanderbestimmung aller drei ist daher unmöglich, und die Berechnung würde nur auf die erwähnten zwei führen.

Analoge Verhältnisse liegen auch vor, wenn die Kohlenwasserstoffe nur einer Reihe angehören. Auch da ist stets einer durch die andern zwei ausdrückbar, und es sind daher drei nicht neben einander bestimmbar. Infolge der übereinstimmenden Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe einer Reihe existiert für dieselben eine weitere, durch eine Gleichung ausdrückbare Beziehung zwischen den gewählten drei Beobachtungselementen, wie dies aus dem Folgenden hervorgehen wird. Der Wasserstoff fungiert hierbei als erstes Glied der Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe. Sind demnach nur Kohlenwasserstoffe einer einzigen Reihe vorhanden, so können nur mehr zwei von einander unabhängige Bedingungsgleichungen gewonnen werden, so dass also durch eine Verbrennungsanalyse nur zwei Kohlenwasserstoffe derselben Reihe bestimmbar sind. Diese Umstände haben natürlich auch auf die Fälle, in denen nicht allein Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe die durch Verbrennung zu bestimmenden Bestandteile sind, sinngemäße Übertragung zu finden. So werden zum Beispiel für ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen bloß einer Reihe nur drei von einander unabhängige Beobachtungselemente (statt der im allgemeinen zulässigen vier) existieren.

Es mögen nun teils zur Bestätigung des vorher Erwähnten, teils um noch andere Gesichtspunkte in der in Rede stehenden Frage zu

gewinnen, die einzelnen Reihen der Kohlenwasserstoffe näher betrachtet werden. Die allgemeine Verbrennungsgleichung für die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe ist:



Benennt man die Beobachtungselemente mit V_1, C_1, K_1, W_1, S_1 , so ergeben sich aus der Verbrennungsgleichung folgende Werte derselben:

$$K_1 = n V_1, W_1 = (n+1) V_1, S_1 = (3n+1) \frac{V_1}{2}, C_1 = (n+3) \frac{V_1}{2}.$$

Alle die Beobachtungselemente sind durch zwei Grössen n und V_1 ausdrückbar. Schon hieraus lässt sich ersehen, dass nur zwei von ihnen unabhängig sind. Durch nach einander folgende Elimination von n aus den obigen Werten für die Beobachtungselemente erhält man erst Gleichungen, die die Beziehungen zwischen V_1 und je zwei anderen Beobachtungsgrössen zum Ausdruck bringen. Und aus diesen resultieren durch Elimination von V_1 weitere Relationen zwischen je 3 Beobachtungselementen mit Ausnahme von V_1 . Es wird so die folgende Reihe von Gleichungen gewonnen, die alle für diese Kohlenwasserstoffe gemeinsam gültig sind;

$S_1 = \frac{W_1}{2} + K_1 \quad . \quad . \quad . \quad 2$	$S_1 = 3 C_1 - 4 V_1 \quad . \quad . \quad . \quad 7$
$C_1 = \frac{W_1}{2} + V_1 \quad . \quad . \quad . \quad 3$	$S_1 = \frac{3}{2} W_1 - V_1 \quad . \quad . \quad . \quad 8$
$C_1 = \frac{K_1}{2} + \frac{3}{2} V_1 \quad . \quad . \quad . \quad 4$	$S_1 = \frac{1}{3} C_1 + \frac{4}{3} K_1 \quad . \quad . \quad . \quad 9$
$W_1 = K_1 + V_1 \quad . \quad . \quad . \quad 5$	$C_1 = \frac{3}{2} W_1 - K_1 \quad . \quad . \quad . \quad 10$
$S_1 = \frac{3}{2} K_1 + \frac{V_1}{2} \quad . \quad . \quad . \quad 6$	$S_1 = 2 W_1 - C_1 \quad . \quad . \quad . \quad 11$

Unter diesen Gleichungen machen sich zunächst die beiden für Wasserstoff und alle Kohlenwasserstoffe gemeinsam zutreffenden 2 und 3 bemerkbar. Es sei hier darauf hingewiesen, dass sich diese beiden Gleichungen in analoger Weise auch für Wasserstoff und alle übrigen Reihen von Kohlenwasserstoffen ergeben, dass ihre Anführung aber weiterhin, um Wiederholungen zu vermeiden, unterlassen werden wird. Die übrigen Gleichungen (4—11) gelten nur für die Methankohlenwasserstoffe und sind für sie charakteristisch. Von ihnen ist nur eine unabhängig; die übrigen lassen sich aus derselben unter Zuhilfenahme der Gleichungen 1 und 2 erhalten. Zur Berechnung für ein nur Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe und sonst keine brenn- oder absorbierbaren

Gase enthaltendes Gemisch stehen nach den vorhergegangenen Erörterungen im allgemeinen drei unabhängige Beobachtungselemente zur Verfügung, die so kombiniert werden konnten, dass man von den fünf überhaupt zugänglichen alle möglichen Gruppen zu je dreien mit Ausnahme der durch die Gleichungen 2 und 3 gegebenen bildet. Wie ersichtlich, sind die Beobachtungselemente einer jeden solchen Gruppe wieder durch eine Gleichung (4—11) verbunden, so dass nur 2 unabhängige in beliebiger Kombination verbleiben. Es geht daraus die Richtigkeit der früher erwähnten Behauptung, dass, wenn nur Kohlenwasserstoffe einer Gruppe anwesend sind, sich nur 2 Bedingungsgleichungen aufstellen und demzufolge nicht mehr als zwei solcher ermitteln lassen, zunächst für die Methane hervor¹⁾. Da sich für die anderen Kohlenwasserstoffreihen ähnliche Gleichungen ergeben werden, so gilt diese Folgerung auch für sie mit später zu erwähnenden Einschränkungen bezüglich der Wahl der Beobachtungselemente.

Aus einer Betrachtung dieser Gleichungen ist ferner auch die Tatsache zu entnehmen, dass sich aus den Beobachtungselementen auch das Volumen der Gesamtheit dieser Kohlenwasserstoffe berechnen lässt. Die Gleichungen 4—8 liefern die folgenden Volumwerte:

$$V_1 = \frac{2}{3} C_1 - \frac{1}{3} K_1 = W_1 - K_1 = 2 S_1 - 3 K_1 = \frac{3}{4} C_1 - \frac{1}{4} S_1 = \frac{3}{2} W_1 - S_1.$$

Auch ist hierzu die Gleichung 3 geeignet, die, für Wasserstoff und alle Kohlenwasserstoffe gemeinsam gültig, bei gleichzeitiger Anwesenheit derselben deren Gesamtvolumen, unter Voraussetzung des Vorhandenseins nur einer und zwar beliebigen Reihe, selbstredend das Volumen dieser letzteren ergibt. Die Möglichkeit, das Gesamtvolumen dieser Kohlenwasserstoffe durch die Verbrennungsanalyse zu erhalten, wird besonders dann von Nutzen sein, wenn mehr als zwei solcher anwesend sind.²⁾ In diesem Falle ist eine spezielle Bestimmung der einzelnen untunlich, jedoch lässt sich das Gesamtvolumen und aus den Werten der Beobachtungselemente zum Beispiel $K_1 = n V_1$ noch n und damit die durchschnittliche Formel finden.

Für den Wasserstoff sind die Beobachtungsgrößen:

$$V_2, K_2 = 0, W_2 = V_2, S_2 = \frac{V_2}{2}, C_2 = \frac{3}{2} V_2.$$

1) Für diese Kohlenwasserstoffgruppe wurde diese Tatsache schon von A. Schöndorff, Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen, 1887, S. 74, angegeben.

2) Siehe A. Schöndorff a. a. O.

Sie leiten sich von denen der Sumpfgasreihe dadurch ab, dass man $n = 0$ setzt. Für ihn gelten dieselben Gleichungen, wie sie für diese Kohlenwasserstoffgruppe ermittelt wurden; ihre spezielle Anführung kann füglich unterbleiben. Es dokumentiert sich damit der Wasserstoff als erstes Glied der Reihe der Methankohlenwasserstoffe, und für Gemische dieser mit Wasserstoff existieren daher, wie für jede einheitliche Kohlenwasserstoffgruppe, nur 2 unabhängige Beobachtungselemente. Die Berechnung des Gesamtvolumens der Methane nach den oben angegebenen Formeln führt im Falle der Anwesenheit von Wasserstoff zum Volumen von Wasserstoff und Methanen.

Es seien daher künftighin unter V_1 , K_1 u. s. w. die diesbezüglichen Grössen der Methankohlenwasserstoffe einschliesslich des Wasserstoffs verstanden.

Die Kohlenwasserstoffe der Form $C_n H_{2n}$ (Olefine, ringförmige Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe) verbrennen nach der Formel:



und die Beobachtungselemente sind:

$$V_3, K_3 = n V_3, W_3 = n V_3, S_3 = \frac{3n}{2} V_3, C_3 = \frac{n+2}{2} V_3.$$

Für diese Kohlenwasserstoffe sind hieraus ebenfalls ähnliche charakteristische Gleichungen zu erhalten, wie für die Paraffine:

$$\begin{array}{ll} C_3 = \frac{K_3}{2} + V_3 & \dots \quad 4 \quad S_3 = 3 C_3 - 3 V_3 \quad \dots \quad 7 \\ W_3 = K_3 & \dots \quad 5 \text{ u. } 10 \quad S_3 = \frac{3}{2} W_3 \quad \dots \quad 8 \text{ u. } 11 \\ S_3 = \frac{3}{2} K_3 & \dots \quad 6 \text{ u. } 9 \end{array}$$

Aus denselben ist sofort ersichtlich, dass man die zur Nebeneinanderbestimmung zweier Glieder dieser Gruppe, sowie zur Ermittlung des Gesamtvolumens dieser Kohlenwasserstoffe heranzuziehenden zwei Beobachtungselemente nicht beliebig kombinieren kann, wie bei den Paraffinen, sondern dass die Kombinationen $K_3 W_3$, $K_3 S_3$ und $S_3 W_3$ ausgeschlossen sind. Ähnliches gilt auch von den Benzolkohlenwasserstoffen, wie aus den später angeführten Gleichungen dieser hervorgeht; es ist dort die Kombination $S_5 C_5$ nicht verwendbar. Das Gesamtvolumen der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$, wenn sie zum Beispiel mit Stickstoff verbunden sind, folgt aus den Gleichungen 4 und 7 zu:

$$V_3 = C_3 - \frac{K_3}{2} = C_3 - \frac{S_3}{3}.$$

Zieht man weiter den Fall in Erwägung, dass Kohlenwasserstoffe beider Reihen gleichzeitig zugegen sind, so ergibt sich, dass eine Trennung derselben, beziehungsweise die Bestimmung des Gesamtvolumens der Kohlenwasserstoffe jeder Reihe, durch eine Verbrennung möglich ist. Durch Addition der beiderseitigen Gleichungen 4 und 7 erhält man:

$$\begin{array}{rcl}
 C_1 = \frac{K_1}{2} + \frac{3}{2} V_1 & & S_1 = 3 C_1 - 4 V_1 \\
 C_3 = \frac{K_3}{2} + V_3 & & S_3 = 3 C_3 - 3 V_3 \\
 \hline
 C = \frac{1}{2} K + \frac{3}{2} V_1 + V_3 & & S = 3 C - 4 V_1 - 3 V_3. \\
 \substack{1,3 \\ 1,3} & & \substack{1,3 \\ 1,3}
 \end{array}$$

Eine analoge Kombination der Gleichungen 5, 6 und 8 zum Beispiel:

$$\begin{array}{r}
 W_1 = K_1 + V_1 \\
 W_3 = K_3 \\
 \hline
 W = K + V_1 \\
 \substack{1,3 \\ 1,3}
 \end{array}$$

führt direkt zum Volumen der Methankohlenwasserstoffe:

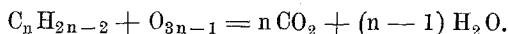
$$V_1 = W - K = 2 S - 3 K = \frac{3}{2} W - S. \\
 \substack{1,3 \\ 1,3} \quad \substack{1,3 \\ 1,3} \quad \substack{1,3 \\ 1,3} \quad \substack{1,3 \\ 1,3}$$

Substituiert man dieses in eine der Summengleichungen aus 4 oder 7, so erhält man V_3 ,

$$\text{zum Beispiel } V_3 = C - 3 S + 4 K. \\
 \substack{1,3 \\ 1,3} \quad \substack{1,3 \\ 1,3}$$

Eine Bestimmung der mittleren Zusammensetzung beider Gruppen auf dem früher erwähnten Wege ist hier nicht mehr mittels einer einzigen Verbrennung durchführbar. Diese Trennungsmöglichkeit der beiden Kohlenwasserstoffarten nach Gesamtgruppen hat allerdings für den Fall der Olefine, da sich diese leicht durch Absorption bestimmen und abtrennen lassen, weniger Bedeutung, gewinnt eine solche jedoch für ringförmige Kohlenwasserstoffe der Form $C_n H_{2n}$ (zum Beispiel Trimethylen, Tetramethylen), welche, wie Haber¹⁾ bemerkt, bei der Gasanalyse grosse Schwierigkeiten bereiten, da sie sich von den höheren Paraffinen sonst nicht trennen lassen.

Die Verbrennungsgleichung der Kohlenwasserstoffe der Azetylenreihe ist:

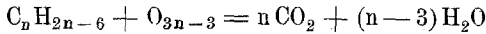


¹⁾ Theorie der pyrogenen Reaktionen aliphatischer Kohlenwasserstoffe. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1896, S. 2691 ff.

Die sich daraus ergebenden Werte der Beobachtungselemente und die aus diesen sich ableitenden Gleichungen sind:

$$\begin{aligned}
 V_4, K_4 = n V_4, W_4 = (n - 1) V_4, S_4 = (3n - 1) \frac{V_4}{2}; C_4 = (n + 1) \frac{V_4}{2}, \\
 C_4 = \frac{K_4}{2} + \frac{V_4}{2} \quad . \quad 4 \quad S_4 = \frac{3}{2} W_4 + V_4 \quad . \quad 8 \\
 W_4 = K_4 - V_4 \quad . \quad 5 \quad S_4 = 2 K_4 - C_4 \quad . \quad 9 \\
 S_4 = \frac{3}{2} K_4 - \frac{V_4}{2} \quad . \quad 6 \quad C_4 = K_4 - \frac{W_4}{2} \quad . \quad 10 \\
 S_4 = 3 C_4 - 2 V_4 \quad . \quad 7 \quad S_4 = W_4 + C_4 \quad . \quad 11
 \end{aligned}$$

Endlich seien auch für die Benzolkohlenwasserstoffe aus ihrer Verbrennungsgleichung



ihre Beobachtungselemente und die diesbezüglichen Gleichungen entwickelt:

$$\begin{aligned}
 V_5, K_5 = n V_5, W_5 = (n - 3) V_5, S_5 = \frac{3}{2} (n - 1) V_5, C_5 = (n - 1) \frac{V_5}{2}. \\
 C_5 = \frac{K_5}{2} - \frac{V_5}{2} \quad . \quad 4 \quad S_5 = 3 C_5 \quad . \quad 7, 9 \text{ u. } 11 \\
 W_5 = K_5 - 3 V_5 \quad . \quad 5 \quad S_5 = \frac{3}{2} W_5 + 3 V_5 \quad . \quad 8 \\
 S_5 = \frac{3}{2} K_5 - \frac{3}{2} V_5 \quad . \quad 6 \quad C_5 = \frac{1}{3} K_5 + \frac{W_5}{6} \quad . \quad 10
 \end{aligned}$$

Das Gesamtvolumen jeder Gattung dieser Kohlenwasserstoffe ist ähnlich wie bei den früheren Reihen aus den Gleichungen 4, 5, 6, 7 (entfällt für die Benzolkohlenwasserstoffe) und 8 erhältlich. Es unterliegt auch keinen Schwierigkeiten, jede der beiden Reihen in ihrer Gesamtheit von der vorhergehenden, sowie sie beide von einander, zu trennen, wie nachfolgende Beispiele zeigen.

Kohlenwasserstoffe der Reihen $C_n H_{2n+2}$ und $C_n H_{2n-2}$.

Durch Kombination der beiderseitigen Gleichungen 4 und 6 erhält man die Summengleichungen:

$$\begin{aligned}
 C = \frac{1}{2} \frac{K}{1,4} + \frac{3}{2} \frac{V_1}{1,4} + \frac{V_4}{2} \\
 S = \frac{3}{2} \frac{K}{1,4} + \frac{V_1}{2} - \frac{V_4}{2}, \text{ aus welchen sich} \\
 V_1 = \frac{1}{2} \frac{C}{1,4} + \frac{1}{2} \frac{S}{1,4} - \frac{K}{1,4} \\
 V_4 = \frac{1}{2} \frac{C}{1,4} - \frac{3}{2} \frac{S}{1,4} + 2 \frac{K}{1,4} \text{ ergibt.}
 \end{aligned}$$

Kohlenwasserstoffe der Reihen $C_n H_{2n+2}$ und $C_n H_{2n-6}$.

Durch Addition der beiderseitigen Gleichungen 7 und 6 resultiert:

$$V_1 = \frac{3}{4} C - \frac{1}{4} S, \quad S = \frac{3}{2} K + \frac{V_1}{2} - \frac{3}{2} V_5$$

woraus weiter:

$$V_5 = K + \frac{1}{4} C - \frac{3}{4} S \text{ erfolgt.}$$

Kohlenwasserstoffe der Reihen $C_n H_{2n}$ und $C_n H_{2n-6}$.

Durch Addition der Gleichungen 7 und ferner der Gleichungen 6 findet man direkt:

$$V_3 = C - \frac{1}{3} S, \quad V_5 = K - \frac{2}{3} S.$$

Die Tatsache, dass sich ganze Gruppen von Kohlenwasserstoffen ihrem Gesamtvolumen nach von einander durch eine Verbrennung scheiden lassen, legt die Frage nahe, wie viele solcher Gruppen neben einander bestimmbar seien. Die Antwort ergibt sich aus folgendem:

Stellt man die analogen, gleich numerierten Gleichungen der verschiedenen Kohlenwasserstoffgruppen, in welchen das Volumen dieser vorkommt, zusammen und summiert sie, so erhält man Gleichungen, welche den Zusammenhang zwischen Gesamt-Kohlensäure (K), = Wasser (W), = Sauerstoff (S) und = Kontraktion (C) mit den Volumen der einzelnen Kohlenwasserstoffreihen ergeben.

$$C_1 = \frac{K_1}{2} + \frac{3}{2} V_1$$

$$C_3 = \frac{K_3}{2} + V_3$$

$$C_4 = \frac{K_4}{2} + \frac{V_4}{2}$$

$$C_5 = \frac{K_5}{2} - \frac{V_5}{2}$$

$$C = \frac{K}{2} + \frac{3}{2} V_1 + V_3 + \frac{V_4}{2} - \frac{V_5}{2} \quad 4$$

$$W = K + V_1 - V_4 - 3 V_5 \quad 5$$

$$S = \frac{3}{2} K + \frac{V_1}{2} - \frac{V_4}{2} - \frac{3}{2} V_5 \quad 6$$

$$S = 3 C - 4 V_1 - 3 V_3 - 2 V_4 \quad 7$$

$$S = \frac{3}{2} W - V_1 + V_4 + 3 V_5 \quad 8$$

Bezeichnet man das Gesamtvolumen mit V und setzt man in diesen Gleichungen

$$3 V_1 + 2 V_3 + V_4 - V_5 = G, \text{ so folgt:}$$

$$C = \frac{1}{2} K + \frac{G}{2} \dots \dots \dots 4'$$

$$W = K + G - 2 V \dots \dots \dots 5'$$

$$S = \frac{3}{2} K + \frac{G}{2} - V \dots \dots \dots 6'$$

$$S = 3 C - G - V \dots \dots \dots 7'$$

$$S = \frac{3}{2} W - G + 2 V \dots \dots \dots 8'$$

Wie ersichtlich, lassen sich die in den Summgleichungen 4—8 enthaltenen Glieder, welche die unbekanntes Volumina der einzelnen Kohlenwasserstoffreihen umfassen, sämtlich durch die beiden Grössen G und V ausdrücken. Es reduziert sich so die Zahl der für die Berechnung dieser Volumina verwendbaren Gleichungen auf zwei, und zwar

$$G = 3 V_1 + 2 V_3 + V_4 - V_5$$

$$V = V_1 + V_3 + V_4 + V_5,$$

woraus hervorgeht, dass nur zwei Gruppen von Kohlenwasserstoffen durch eine Verbrennung neben einander bestimmbar, sind und also nur zwei Gruppen vorhanden sein dürfen, wenn eine solche Scheidung ausführbar sein soll. Die beiden Grössen G und V sind leicht erhältlich und zwar G aus Gleichung 4'

$$G = 2 C - K$$

und V entweder aus den Gleichungen 1, beziehungsweise 3,

$$V = C + K - S = C - \frac{W}{2},$$

oder durch direkte Messung, welche bei Gegenwart von Stickstoff so erfolgt, dass man von dem gemessenen Volumen des Gases den nach der Verbrennung und der Absorption der gebildeten Kohlensäure und des überschüssigen Sauerstoffs verbleibenden Stickstoffrest abzieht. Mit Hilfe der Gleichungen

$$2 C - K = 3 V_1 + 2 V_3 + V_4 - V_5$$

$$V = C + K - S = C - \frac{W}{2} = V_1 + V_3 + V_4 + V_5$$

lassen sich alle derartigen Nebeneinanderbestimmungen von Gruppen durchführen; man hat nur die Volumen der nicht vorhandenen gleich Null zu setzen, respektive einfach wegzulassen, und zu bedenken, dass sich C, K etc. natürlich nur auf die anwesenden zwei Gruppen beziehen.

Dem wäre noch hinzuzufügen, dass auch die gleichzeitige Anwesenheit von Kohlenoxyd kein Hindernis für eine solche Trennung ist.

Benennt man die auch unter Berücksichtigung desselben erhaltenen Beobachtungselemente mit V' , C' und dergleichen, die des Kohlenoxyds für sich mit V_6 , C_6 und so fort, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} G &= 2C - K = 3V_1 + 2V_3 + V_4 - V_5 \\ 2C_6 - K_6 &= \Theta \\ \hline G &= 2C' - K' = 3V_1 + 2V_3 + V_4 - V_5, \\ V' - V_6 &= V_1 + V_3 + V_4 + V_5. \end{aligned}$$

Die erste dieser Gleichungen ist ganz analog gestaltet wie die früher (bei Abwesenheit von CO) erhaltenen, und nur in der zweiten tritt das Kohlenoxyd mit seinem Volumenwerte auf. Dieser kann entweder, wie das eingangs¹⁾ erörtert wurde, aus den Verbrennungsgrößen, oder unter Umständen auch durch Absorption mit Kupferchlorür gefunden werden. Zugefügt sei, dass das Gesamtvolumen V' nun nicht nach Gleichung 3, die nur für Kohlenwasserstoffe gilt, berechnet werden darf. Diese letzten Gleichungen können ferner dazu dienen, um Kohlenoxyd und eine einzelne Kohlenwasserstoffgruppe in anderer als der eingangs erwähnten allgemeinen Weise¹⁾ zu trennen. Man bringt sie in die dem vorliegenden Falle entsprechende Form, indem man die Volumina der abwesenden Kohlenwasserstoffgruppen gleich Null setzt.

Diese auf die Zweizahl beschränkte Trennungsmöglichkeit lässt sich unter Umständen noch erweitern. Sind von drei Gruppen angehörenden Kohlenwasserstoffen die zweier durch ein gemeinsames Reagens absorbierbar und dadurch zusammen zu ermitteln, so ist damit eine dritte Gleichung erhältlich, wodurch nun 3 Gruppen neben einander bestimmbar werden.

Es möge der Fall eines Gemisches von Paraffinen, Olefinen und Benzolkohlenwasserstoffen mit Stickstoff und überdies der Vollständigkeit halber noch mit Kohlenoxyd betrachtet werden. Hiervon sei das gemeinsame Volumen von Olefinen und Benzolen durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure zu A und das des Kohlenoxyds darauffolgend durch Kupferchlorür zu V_6 bestimmt. Eine auf alle die genannten Gase sich erstreckende Verbrennung und die sich daran schliessenden Messungen ergaben V'' , C'' und so fort. Es ist nun

$$\begin{aligned} G &= 2C'' - K'' = 3V_1 + 2V_3 - V_5 \\ (V'' - V_6) &= V_1 + V_3 + V_5 \\ A &= V_3 + V_5 \end{aligned}$$

¹⁾ Siehe Seite 252.

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} V_1 &= (V'' - V_6) - A_i \\ V_3 &= \frac{2}{3} C'' - \frac{1}{3} K'' - (V'' - V_6) + \frac{4}{3} A \\ V_5 &= \frac{1}{3} K'' - \frac{2}{3} C'' + (V'' - V_6) - \frac{1}{3} A, \end{aligned}$$

wobei V'' durch direkte Messung oder aus Gleichung 1 gewonnen werden kann. Für die Abwesenheit von Kohlenoxyd ändert sich an den Formeln weiter nichts, als dass statt $(V'' - V_6)$ nun V und statt C'' , K'' nunmehr C , K , also die für Kohlenwasserstoffe allein gültigen Verbrennungsgrößen eintreten.

Die für die einzelnen Kohlenwasserstoffreihen charakteristischen Gleichungen vermögen auch einige Anhaltspunkte in qualitativer Richtung zu ergeben. Insbesondere geeignet dazu ist Gleichung 9, welche die Beziehungen zwischen S , K und C zum Ausdruck bringt.

Für Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n}$ ist $S = \frac{3}{2} K$ und auch $W = K$. Das Zutreffen einer dieser Relationen besagt, dass sie entweder allein zugegen sind, oder dass Wasserstoff und die übrigen Kohlenwasserstoffe (und auch Kohlenoxyd) für sich oder gemengt mit ihnen in solchen Verhältnissen anwesend sind,

$$\text{dass} \quad V_1 = V_4 + 3 V_5 [+ 2 V_6],$$

$$\text{beziehungsweise} \quad V_1 = V_4 + 3 V_5 [+ V_6],$$

wie die Gleichungen 6 und 5 zeigen.

Die Ungleichung $S > \frac{3}{2} K$, beziehungsweise $W > K$ deutet auf die Anwesenheit von Methankohlenwasserstoffen und Wasserstoff hin: $V_1 > V_4 + 3 V_5 [+ 2 V_6]$ etc., die entgegengesetzte $S < \frac{3}{2} K$, beziehungsweise auch $W < K$, auf die von Azetylenen und Benzolen [und CO]. Zieht man zunächst den ersteren Fall in Betracht, so zeigt das Zutreffen der Beziehung

$$S = \frac{1}{3} C + \frac{4}{3} K^1) \quad \text{Gleichung 9)}$$

mit Sicherheit die Anwesenheit von nur Methanen und Wasserstoff an, denn für alle übrigen Kohlenwasserstoffe [und CO] ist

$$S < \frac{1}{3} C + \frac{4}{3} K^1),$$

wie aus den Gleichungen 6 und 4 hervorgeht.

Im zweiten Falle $S < \frac{3}{2} K$, beziehungsweise $W < K$, würde das Zutreffen von $S = 3 C$ die ausschliessliche Anwesenheit von Benzolkohlen-

1) Diese Beziehung hat bereits Haber a. a. O. abgeleitet und benutzt, um zu untersuchen, ob neben Paraffinen und Wasserstoff noch andere Kohlenwasserstoffe vorhanden sind.

wasserstoffen sicherstellen, indem für alle hier in Betracht gezogenen Kohlenwasserstoffe [und CO] $S < 3 C$ ist (siehe Gleichung 7). Die entsprechende charakteristische Gleichung für die Azetylene $S = 2 K - C$ wird nicht nur durch diese, sondern auch durch ein Gemisch von der Zusammensetzung $2 V_1 + V_3 = 2 V_5 [+ V_6]$ ¹⁾ erfüllt. Ihr Eintreten zeigt daher die Gegenwart von Azetylenen oder von diesem Gemische allein oder beiden zusammen an. Ist $S < 2 K - C$, so wird damit auf die Anwesenheit von Benzolen [und CO], und ist $S > 2 K - C$, auf die von Paraffinen und Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n}$ hingewiesen.

Der gleichzeitigen Anwesenheit von Kohlenoxyd neben den Kohlenwasserstoffen wurde durch Beifügungen in Klammern Rechnung getragen. Wie ersichtlich reichen diese Grundsätze bei Weitem nicht aus, um ein System zum qualitativen Nachweis darauf zu gründen, wohl aber können sie in manchen Fällen wertvolle Fingerzeige geben.

Leoben, 24. September 1910.

Mikrochemische Reaktion auf Natrium.

Von

W. Lenz und N. Schoorl.

Die schöne und vielfach angewandte Reaktion auf Natrium mit Uranylazetat rührt von Streñg²⁾ her. Sie beruht auf der Bildung des von Rammelsberg (1884) kristallographisch untersuchten Doppelsalzes $Na C_2 H_3 O_2 \cdot U O_2 (C_2 H_3 O_2)_2$ mit einem Natriumgehalte von nur 4,08 $\frac{0}{100}$. Die von dem Doppelsalze bevorzugte Kristallform ist das scharf ausgebildete Tetraëder und nur, wenn das Reaktionsprodukt in dieser Form und nicht in Dendriten anwächst, ist es leicht zu erkennen. Von Behrens (1895) ist die zu dieser Form führende Arbeitsweise beschrieben; er benutzte eine essigsäure Lösung des Uranylazetats als Reagens und fand die Grenze der Empfindlichkeit zu 0,8 μg .

Einer von uns³⁾ hat die Arbeitsweise verbessert und die Reaktion zu einer Empfindlichkeitsgrenze von 0,1 μg gebracht. Dieser Ausführung haftete jedoch noch ein Nachteil an; die essigsäure Uranylösung nahm

1) Aus Gleichung 4 und 7 ersichtlich.

2) XXII. Ber. d. Oberhess. Ges. f. Natur- u. Heilkunde 1883, S. 233.

3) Schoorl, Beiträge zur mikrochemischen Analyse, diese Zeitschrift 48, 604 (1909).