

Ueber einen Apparat zur Gasanalyse, speciell zur Bestimmung der im Wasser gelösten Gase.

Von

Otto Berg.

(Aus dem tierphysiologischen Institut der Landwirtschaftlichen
Hochschule zu Berlin.)

Im Verlaufe von Versuchen über die Einwirkung statischer Elektrizität auf die im Wasser gelösten Gase¹ stellte sich das Bedürfnis nach einem geeigneten Apparat zur Bestimmung derselben heraus. Es handelte sich hauptsächlich um die Bestimmung des gelösten Sauerstoffs und Stickstoffs. Eine hinreichende Genauigkeit würde die Anwendung der Quecksilberluftpumpe in der Form der Blutgaspumpe liefern, wie sie zu physiologischen Zwecken vielfach verwandt wird. Jedoch war das Arbeiten mit der Luftpumpe bei der grossen Anzahl der anzustellenden Versuche zu umständlich und zeitraubend, sodass zunächst ein kleiner, handlicher Apparat² benutzt wurde, dessen Genauigkeit aber schliesslich nicht mehr ausreichte. Der neu zu konstruierende Apparat sollte die Genauigkeit der Quecksilberluftpumpe mit grösserer Handlichkeit vereinen. Da er vielleicht für manche Zwecke brauchbar ist, und

¹ OTTO BERG und KARL KNAUTE: Ueber den Einfluss der Elektrizität auf den Sauerstoffgehalt unserer Gewässer (Naturw. Rundschau XIII, S. 661 u. 675, 1898).

² Der sogen. „Tenax“ des Herrn Müller in Brandenburg (Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, Maiheft). Ueber einen anderen, dem hier beschriebenen näher kommenden Apparat vergl. PETERSEN Chem. Ber. 1889, XXII, 1 S. 1434.

andererseits die erwähnten Versuche auf unbestimmte Zeit unterbrochen werden mussten, so soll er im folgenden beschrieben werden.

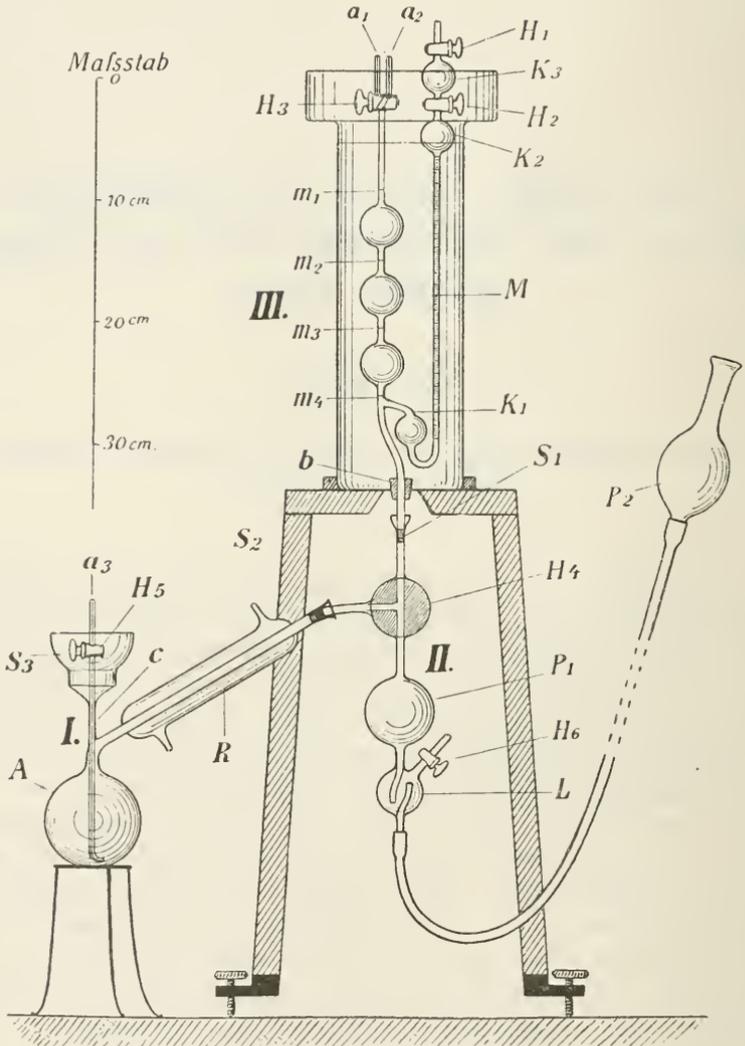


Fig. 1.

Als Absperrflüssigkeit für die aufzufangenden Gase musste, um Fehler infolge von Absorption auszuschließen, Quecksilber verwendet werden. Die Funktion des Apparates beruht im wesentlichen auf der Verdrängung der Luft durch die Dämpfe siedenden Wassers.

Der ganze Apparat besteht aus drei getrennten Teilen. Teil I und II (s. Fig. 1) sind durch den Schliff S_2 verbunden, Teil II und III durch den Schliff S_1 . Teil I nimmt das Wasser auf, dessen Gase durch Auskochen in Teil III befördert werden, um dort der Analyse zu unterliegen. Teil II hat die Funktion, die minimalen in I verbleibenden Gasreste — nach Art der GEISSLER'schen Quecksilberluftpumpe — nach III hinüberzubefördern.

Um den Apparat in Thätigkeit zu versetzen, verfahren wir folgendermassen. Wir lösen zunächst den Schliff S_2 und entfernen den Teil I ganz. Der Dreiweghahn H_4 verbindet in der Stellung, welche die Figur 1 andeutet, die Teile I, II, III mit einander; nach Entfernung von I kommunizieren also II und III mit der äusseren Luft. Wir drehen nun den Dreiweghahn um 180° , sodass nunmehr II und III nur noch mit einander kommunizieren. Sodann senken wir das Gefäss P_2 , das — in der (Fig. 1) angedeuteten Weise — durch einen starkwandigen Schlauch mit II in Verbindung steht, etwa bis zur Höhe des Luftfanges L , öffnen sämtliche Hähne H_1, H_2, H_3, H_6 und giessen P_2 durch seinen Hals hindurch voll Quecksilber. Das Quecksilber steigt durch E hinauf und tritt durch den Hahn H_6 , den wir in demselben Moment schliessen. Wir heben jetzt langsam P_2 . Das Quecksilber steigt nun durch II in die Höhe: erfüllt die Kugel P_1 , die Hahnbohrung von H_4 und tritt, den Schliff S_1 passierend, in den Teil III ein. Hier teilt es sich dicht unterhalb m_4 in zwei Teile: der eine fällt nach der Kugel K_1 hinunter, füllt diese und steigt durch das Rohr M aufwärts; der andere nimmt den Weg durch die Kugeln zwischen m_4, m_3, m_2, m_1 . Die Hähne H_2 und H_3 werden zu gleicher Zeit erreicht; wir lassen etwas Quecksilber durch H_3 hindurchtreten und schliessen dann, während wir auf der rechten Seite noch die Luft aus der Kugel K_3 durch H_1 hinausdrängen und dann H_1 ebenfalls schliessen.

Senken wir jetzt P_2 , so bleibt schliesslich unterhalb H_1 und H_3 ein luftleerer Raum, jedoch wird das Quecksilber aus M in K_1 zurückgehalten, wie tief auch der Quecksilberspiegel sonst sinkt. Der Apparat kann nun dazu dienen, die Menge irgend eines Gases zu bestimmen, und zwar durch gleichzeitige Druck-, Volumen- und Temperaturmessung. Es bedeuten nämlich m_1, m_2, m_3, m_4 Striche, die auf dem Glasrohr derart angebracht sind, dass der Rauminhalt des Apparatteiles zwischen H_3 und bez. m_1, m_2, m_3, m_4 bez. 3, 20, 40, 60 ccm beträgt. Auf M ist eine Millimeterteilung angebracht.

Wir lassen das zu messende Gas durch H_3 in das Kugelrohr treten und bewirken durch Heben und Senken von P_2 , dass das Quecksilber genau an einer der Marken m einsteht. Damit kennen wir das Volumen des Gases. Der Druck ergibt sich aus dem Stand des Quecksilbers im Manometer M , nachdem durch einen Versuch festgestellt ist, wo der Quecksilberspiegel im Manometerrohr M einsteht, wenn sich im Kugelrohr kein Gas befindet und das Quecksilber auf der betreffenden Marke m zur Einstellung gebracht ist.

Um die Temperatur messen zu können, ist das Kugelrohr samt dem Manometer in einem cylindrischen Glasgefäß angebracht, das mit Wasser gefüllt wird. Das Gefäß hat bei b eine Bohrung, in welche das nach unten gehende Glasrohr durch einen Gummistopfen wasserdicht eingepasst ist.

Das Glasgefäß steht fest auf einem soliden, mit Stellschrauben versehenen Holzschemel. An dessen Füßen sind durch Klammern, die in der Figur nicht gezeichnet sind, die Teile II und I befestigt. Die Schiffe S_1 und S_2 sind natürlich gut durch Federn gesichert. Die Kugel K_2 am Manometer M hat den Zweck, die Fehler zu verkleinern, die durch etwaige kleine an den Glaswänden in M hängen gebliebene Luftbläschen entstehen könnten. Die Kugel K_3 und der Doppelabschluss durch die Hähne H_1 und H_2 dienen zur Verhütung des gleichen Fehlers: wenn K_3 nahezu luftleer ist, können minimale Luftmengen aus K_2 noch mit grosser Sicherheit nach K_3 befördert werden. (Heben und Senken von P_2 bei entsprechender Stellung des Hahnes H_2 .) Da bei der Bestimmung der Wassergase im Kugelrohr meist die Spannung des gesättigten Wasserdampfes herrscht (s. u.), so wird über den Quecksilberspiegel im Manometerrohr eine kleine Quantität luftfreien Wassers gebracht.

Wir nehmen nun an, der Teil III sei durch die zu Anfang geschilderte Operation luftleer gemacht und P_2 soweit gesenkt, dass der Quecksilberspiegel in II unterhalb des Dreiweghahnes H_4 steht. Wir füllen nun in den abgenommenen Teil I, nachdem dessen Hahn H_5 geschlossen ist, von der offenen Seite her (Schliffstück S_2) eine kleine Quantität Wasser. Das Wasser wird ins Kochen gebracht, und dies, während durch den Rückflusskühler R Kühlwasser fliesst, so lange fortgesetzt, bis mutmasslich alle Luft aus der Kugel A verdrängt ist. Während des Siedens wird die Kapillare c bis oben durch Saugen mit dem ausgekochten Wasser

gefüllt, H_5 geschlossen und nunmehr Teil I durch den Schliff S_2 mit II verbunden, endlich der Dreiweghahn H_4 so umgestellt, dass I mit III in Verbindung tritt. Durch das dabei auftretende heftige Aufkochen wird fast alle noch bei S_2 befindliche Luft in das Vakuum von III befördert. Die jetzt noch in I befindliche Luft wird durch Pumpen unter Benutzung der Hähne H_3 und H_4 allmählich entfernt. Die Vorsicht, den Luftfang E anzubringen, ist unbedingt erforderlich, wenn nicht durch den Schlauch Luft in den Apparat eintreten soll.

Befindet sich jetzt in der Kugel A nur wenig Wasser, so ist der Apparat zum Arbeiten bereit. Man beginnt damit, dass man Teil I durch entsprechende Drehung von H_4 gegen II und III absperrt. Um das zu untersuchende Wasser in den etwa 200 ccm haltenden Kolben A einfüllen zu können, ist in dessen Hals die Kapillare c eingeschmolzen, die bis an den Boden des Kolbens reicht und dort ausgezogen und umgebogen ist. Das kapillare Stück über dem Hahn wird nun von aussen mit Wasser gefüllt und durch einen engen Schlauch mit einer Pipette kurz verbunden, die das zu untersuchende Wasser enthält. Durch Öffnen des Hahnes H_5 lässt man das Wasser in abgemessener Quantität in den Kolben A eintreten (das Miteindringen von Luftblasen wird sorgfältig vermieden). Beim Eintreten ins Vakuum giebt das Wasser schon seine meisten Gase ab. Nun wird, während der Rückflusskühler in Thätigkeit ist, das Wasser im Kolben A gekocht. Dabei ist der Hahn H_5 durch ein (mittelst Schliff S_3 aufgesetztes) Kühlgefäss vor zu starker Erwärmung geschützt. Nach etwa zwanzig Minuten lang fortgesetztem Kochen verbindet man kurze Zeit I und III durch den Dreiweghahn; nachdem in der Kugel P_1 das Vakuum¹ hergestellt ist, verbindet man I mit II und überzeugt sich, dass keine merklichen Mengen Luft mehr aus dem Wasser frei werden. Was noch frei wird, wird durch Pumpen nach III geschafft.

Bei sorgfältigem Arbeiten lässt sich erreichen, dass nur eine ganz geringe Menge Wasser mit der Luft aus dem Kochkolben hinüberkommt, bez. dass ein grösserer Ueberschuss durch den Dreiweghahn in den Kochkolben zurückgedrängt wird. Der Dreiweghahn hat, um den Rückfluss des Wassers zu erleichtern, eine 5 mm weite Bohrung und dementsprechend einen Durchmesser von 5 bis 6 cm. Nachdem die in III aufgefangenen Gase gemessen und ana-

¹ Die Hahnbohrung von H_4 ist natürlich vorher mit Quecksilber zu füllen. Bei richtigem Operieren gelangt davon nichts in den Auskochkolben A .

lysiert sind (vergl. unten), wird der Rest durch den Hahn H_3 ausgetrieben. Um den Apparat nun für den nächsten Versuch wieder in Bereitschaft zu setzen, ist noch das Wasser aus dem Kochkolben A zu entfernen. Zu dem Zweck setzt man an a_3 mittelst eines engen Gummischlauchs eine Kugel an, in der man ein Toricellisches Vakuum hergestellt hat¹. Bringt man dann das Wasser im Kolben A bei abgesperrter Kühlung zum Sieden und öffnet den Hahn H_5 , so treibt die Spannung des Dampfes über dem siedenden Wasser dasselbe durch die Kapillare c hinaus. — Der Apparat ist also nach jeder Auskochung ohne weitere Vorbereitung wieder für einen neuen Versuch bereit.

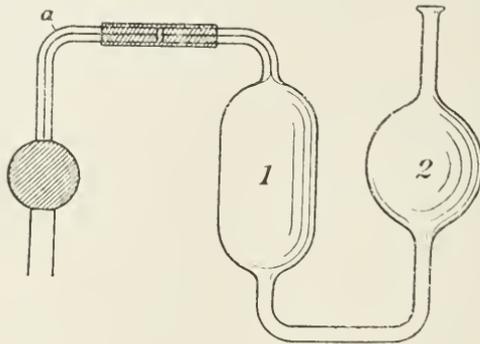


Fig. 2.

Wir wenden uns nun zur Besprechung der Gasanalyse. Es seien in dem zu untersuchenden Wasser die Bestandteile der Luft: Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure vorhanden. Die Gesamtmenge der ausgekochten Luft wird in der oben angegebenen Weise bestimmt, und sodann die Kohlensäure und hinterher der Sauerstoff durch Absorption entfernt. Zu dem Zwecke ist in dem Hahn H_3 in bekannter Weise eine schräge kapillare Doppelbohrung angebracht. In der durch die Figur skizzierten Stellung ist das Kapillarrohr a_2 mit dem Kugelrohr verbunden; nach einer Drehung des Hahnes um 180° wäre a_1 mit dem Kugelrohr in Verbindung. Diesen Kapillaren wird durch Gummischlauch je eine kleine Hempel'sche Absorptionspipette für Kohlensäure und Sauerstoff angefügt. Die Form der Pipetten und die Art der Verbindung ist in Figur 2 angedeutet. Der Raum 1 der Pipetten ist bei der Kohlensäure-

¹ Auch Verbindung mit einer Wasserluftpumpe thut denselben Dienst.

pipette mit Glasröhrchen beschiekt, bei der Sauerstoffpipette mit Röllchen aus feinem Kupferdrahtnetz. Raum 1 und 2 fassen je etwa 5 ccm Flüssigkeit. Die Füllung ist bei der einen Pipette Kalilauge, bei der anderen ammoniakalische Kupferlösung¹. Nach Messung der gesamten Luftmenge treibt man die Luft in die Kalilaugepipette, lässt die Kohlensäure absorbieren und misst im Apparat die restierende Luft. Sodann verfährt man analog zur Sauerstoffbestimmung. Die Absorption erfolgt in beiden Pipetten in einigen Minuten.

Es bleiben noch einige Fehlerquellen bei der Analyse zu besprechen. Da beim Auskochen ein wenig Wasser mit in das Kugelrohr kommt, so ist bei Einstellung des Quecksilbers auf eine Marke das Volumen des abgesperrten Gases nicht genau das durch die betreffende Marke bezeichnete, sondern es ist um das Volumen des über dem Quecksilber stehenden Wassers kleiner. Um dies Volumen zu bestimmen, kann man zwei Einstellungen machen: man stellt erst den Quecksilbermeniskus auf die betreffende Marke ein, dann den Wassermeniskus und liest beide Male den Stand im Manometer ab. Kennt man den Querschnitt der Röhre bei der betreffenden Marke, so lässt sich dann die Höhe und das Volumen der Wasserschicht über dem Quecksilber leicht berechnen, wozu man eine Hilfstabelle anlegen kann. Noch einfacher kann man in der Nähe der Marken eine Centimeterteilung anbringen lassen und die Höhe der Wasserschicht direkt ablesen. Meist liefert auch eine Schätzung nur Fehler, die unter $\frac{1}{2}\%$ bleiben². Die Wasserschicht stört übrigens nur bei Bestimmung der Gesamtmenge der Gase. Nach der Kohlensäureabsorption lässt man das Wasser in der Absorptionspipette. — Hat man dem auszukochenden Wasser Säure zugesetzt, um auch die gebundene Kohlensäure zu bestimmen, so können kleine Unterschiede der Wasserdampfension zwischen Kugelrohr und Manometer auftreten. Das gleiche gilt, wenn der an den Wänden des Kugelrohres hängende Wasserrest nach der Kohlensäureabsorption Alkali, nach der Sauerstoffabsorption Ammoniak enthält. Davon herrührende Fehler lassen sich dadurch vermeiden, dass man zu Anfang und jedesmal, nachdem das gerade gemessene Gas in die betreffende Absorptionspipette übergetrieben ist, die Nulllage des Manometers feststellt (d. h. die Dampfension in Rechnung

¹ s. HEMPEL, Gasanalytische Methoden.

² Die Wasserschicht ist natürlich auch bei der Druckbestimmung zu berücksichtigen.

zieht, die ausser dem zu messenden Gasdrucke noch auf die Quecksilberfläche wirkt)¹.

Zu Beginn der Analyse ist darauf zu achten, dass in den Kapillaren a und in den Kapillaren der Pipetten keine Luftbläschen sind. Ebenso, dass beim Einlassen der Gase aus der Pipette ins Kugelrohr die Flüssigkeit bis in die Bohrung des Hahnes H_3 vordringt. Die Gase des zu untersuchenden Wassers können vollkommen nach III transportiert werden. Die (wohl fast immer unbeträchtlichen) Spuren Luft, welche in der Einlasskapillare c zurückbleiben, kann man noch entfernen, indem man ein paar Mal mit einem Bunsenbrenner über den äusseren Teil der Kapillare fährt. Es wird also zum Schluss die Genauigkeit der Bestimmungen von der Genauigkeit der Druck- und Volumenmessung abhängen. Stellt man den Quecksilberspiegel auf die Marken m_2, m_3, m_4 , so ist, wie leicht ersichtlich, die Volumenbestimmung genauer als die Druckbestimmung. Die Volumina des Kugelrohres bis zu den einzelnen Marken sind mit Quecksilber genau zu kalibrieren. Es sind also nur vier Kalibrierungen erforderlich. Die Fehlergrenze haftet sonach an der Druckbestimmung. Da man den Stand des Quecksilbers im Manometer mit Sicherheit auf $\pm 0,1$ mm genau ablesen kann, so kann ein Druck von 2 cm auf 1% genau bestimmt werden. Das Volumen des Kugelrohres bis m_2 beträgt 20 ccm. Eine Gasmenge von 20 ccm unter 2 cm Druck kann also noch auf 1% genau gemessen werden. Das entspricht einer Gasmenge von etwas mehr als $\frac{1}{2}$ ccm bei Atmosphärendruck. Der Apparat fasst, bis m_4 gefüllt, 60 ccm Gas unter einem Druck von 20 cm Quecksilber. Das entspricht einer Gasmenge von etwa 16 ccm unter Atmosphärendruck. Die Dimensionen des Apparates sind so gewählt, dass man von 16 ccm abwärts jede Gasmenge messen kann. Es lassen sich aber auch noch grössere Mengen messen, wenn man die Hähne H_1 und H_2 öffnet und das Manometer M als offenen Druckmesser benutzt. Das macht freilich noch die

¹ Bei nicht sehr vorsichtigem Arbeiten fanden wir beispielsweise folgende Schwankungen des Nullpunktes im Manometer:

- | | |
|---|----------|
| 1. Nulllage bei Benetzung des Kugelrohres mit sehr verdünnter Säure | 9,10 cm. |
| 2. Bei Benetzung mit Lauge aus der Pipette | 8,99 cm. |
| 3. Beim Hinzutreten von ammoniakalischer Kupferlösung, die unter Einfluss der Lauge Ammoniak freigibt | 9,93 cm. |
| 4. Nach Spülen mit verdünnter Säure und neuer Benetzung durch Kupferlösung | 9,39 cm. |

Berücksichtigung des Barometerstandes notwendig. — In 100 ccm Leitungswasser sind etwa 2 ccm Luft gelöst. Die Fehler bei der Analyse dieser Luft brauchen also 1% nicht zu erreichen.

Zum Schluss seien noch die Zahlen von einigen mit dem Apparat vorgenommenen Gasbestimmungen mitgeteilt.

1. Bei einer Temperatur von $16,75^{\circ}$ C. und einem Luftdruck (Barometerstand minus Wasserdampftension) von 741,6 mm wurde eine Quantität Wasser durch eine Stunde lang fortgesetztes Schütteln mit Zimmerluft gesättigt, und dann 100 ccm des Wassers im Apparat ausgekocht. Für die betreffende Temperatur sind die Absorptionskoeffizienten von

$$\begin{aligned} {}^1 O_2 &: 0,0338 \\ N_2 &: 0,01732 \\ CO_2 &: 0,9577, \end{aligned}$$

demnach sind in 100 ccm Wasser theoretisch absorbiert:

$$\begin{aligned} O_2 &= \frac{3,38 \cdot 741,6 \cdot 20,9}{760} = 0,689 \text{ ccm} \\ N_2 &= \frac{1,732 \cdot 741,6 \cdot 79,0}{760} = 1,335 \text{ ccm} \\ CO_2 &= \frac{95,77 \cdot 741,6 \cdot 0,1}{760} = 0,093 \text{ ccm,} \end{aligned}$$

indem 20,9% O_2 ; 79,0 N_2 ; 0,1% CO_2 in der Luft vorausgesetzt werden. — Die Auskochung ergab statt der theoretischen Werte:

$$\begin{aligned} O_2 &= 0,711 \text{ ccm} \\ N_2 &= 1,381 \text{ ccm} \\ CO_2 &= 0,206 \text{ ccm.} \end{aligned}$$

2. Derselbe Versuch mit Luft aus dem Freien bei $18,3^{\circ}$ und 750,5 mm:

	berechnet:	gefunden:
O_2	0,676	0,629
N_2	1,317	1,337
CO_2	0,037	0,050.

¹ Es sind für O und N die wohl zuverlässigsten Zahlen von BOHR und BOCK benutzt, vergl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 2. Aufl. S. 257; für CO_2 s. S. 259.

Die Unterschiede erklären sich bei O_2 und N_2 aus der Unsicherheit der Berechnung. Der zu grosse Wert der gefundenen Kohlensäure erklärt sich aus der Thatsache, dass das destillierte Wasser als schwach alkalische Glaslösung CO_2 gebunden enthielt, das wegen des Zusatzes von Säure beim Auskochen ausgetrieben wurde.

3. Um auch die Brauchbarkeit des Apparates bei höheren CO_2 -Gehalten zu prüfen, wurden 20 ccm Sodalösung auf 1 l aufgefüllt, mit kohlenstofffreier Luft gesättigt und davon 100 ccm ausgekocht. Der Gehalt von 20 ccm der Sodalösung an CO_2 wurde durch Titrieren mit Normalsäure zu 49,08 ccm bestimmt. In den 100 ccm fanden sich durch Titrieren 4,91 ccm, durch Auskochen und Analysieren 4,59 ccm.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau](#)

Jahr/Year: 1899-1901

Band/Volume: [11](#)

Autor(en)/Author(s): Berg Otto

Artikel/Article: [Ueber einen Apparat zur Gasanalyse, speciell zur Bestimmung der im Wasser gelösten Gase. 84-94](#)