

62. Gasdichte und Litergewicht.

Literatur: Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie von A. Stähler. Bd. II, S. 914
Bd. III, S. 71, 75.

Man hat bei Gasen zu unterscheiden zwischen:

1) Spezif. Gewicht = $\frac{\text{Masse des Gases in g}}{\text{Volumen des Gases in ccm}}$

Das spezifische Gewicht oder die absolute Dichte eines Gases bezeichnet die Masse des in der Volumeneinheit enthaltenen Gases (g/ccm), bezogen auf Wasser von 4° = 1. Die Zahlen gelten unter Normalbedingungen (0°, 760 mm usw.). Das spezifische Gewicht von trockener, CO₂-freier Luft ist z.B.

- = 0,001293
- von CO₂ = 0,001976
- von O₂ = 0,001429 usw.

2) Litergewicht = $\frac{\text{Masse des Gases in g}}{\text{Volumen des Gases in L}}$

Diese Größe stellt die Masse eines Gases in der Volumeneinheit (g/Liter) dar, also z.B. für

- Luft = 1,293
- CO₂ = 1,976
- O₂ = 1,429

Die in der Technik vielfach übliche Bezeichnung „Normkubikmetergewicht“ stellt dieselbe Größe wie das Litergewicht dar.

Dimension kg/m³.

3) Gasdichte = $\frac{\text{Masse eines Gasvolumens}}{\text{Masse eines gleichen Luftvolumens von gleichem Druck und gleicher Temperatur}}$

Die Dichte eines Gases oder die Gasdichte ist also eine reine Verhältniszahl. Man erhält diese Zahl, indem man das spezifische Gewicht eines Gases durch das der Luft dividiert, also die Dichte der Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich 1 setzt. Man bezeichnet die Gasdichte deshalb auch als „bezogene Dichte“ (nämlich auf Luft = 1). Für Normalbedingungen gilt also:

Gasdichte = $\frac{\text{Litergewicht}}{1,293}$ und

Litergewicht = Gasdichte · 1,293

- So ist z.B. die Gasdichte für Luft = 1,000
- CO₂ = 1,529
 - O₂ = 1,105

Man bestimmt die Gasdichte am schnellsten und einfachsten nach der Ausströmungsmethode von Bunsen; genauere Werte liefert das Auswägen bekannter Gasvolumina. Beide Methoden werden im folgenden beschrieben.

1. Bestimmung der Gasdichte nach Bunsen durch Ausströmung. (Effusion).

Nach einem Gesetz von R. Bunsen (1857) verhalten sich die Gasdichten zweier Gase, wenn sie unter gleichen Verhältnissen aus einer feinen Düse ausströmen, nahezu umgekehrt proportional wie die Quadrate der Ausströmungsgeschwindigkeiten. Lässt man jeweils das gleiche Volumen zweier Gase, wobei Luft als Vergleichsgas dient, bei derselben Temperatur und gleicher Druckdifferenz aus derselben Düse ausströmen, so verhalten sich die Gasdichten direkt proportional wie die Quadrate ^{der} Ausströmungszeiten. Wenn also

s_g = Gasdichte des zu untersuchenden Gases

s_l = Gasdichte des Luft = 1

t_g = Ausströmungszeit des Gases in sec.

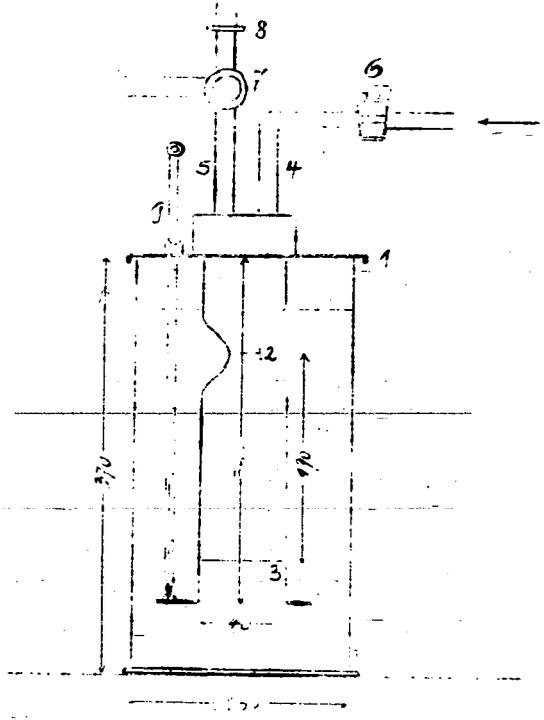
t_l = Ausströmungszeit der Luft in sec. bedeutet,

dann ist:

$$s_g = \frac{t_l^2}{t_g^2}$$

Der Apparat nach Bunsen-Schilling (s.S. 3) besteht aus einem äusseren Glaszylinder, in dem mittels einer nach oben durchbrochenen Auflage (1) ein unten offener Glaszylinder hängt, der in seinem oberen Drittel eingeschnürt ist und zwei rings um den Zylinder gehende Marken (2+3) trägt. Der Kopf des Zylinders ist in einer Metallkapsel befestigt, an der sich zwei Rohrstützen (4+5) befinden. Hahn 6 ist ein einfacher Durchgangshahn, Hahn 7 ein Dreiweghahn, dessen Verwendungsmöglichkeit durch die nachstehend skizzierten Stellungen a, b, c, d gekennzeichnet ist. Bei 8 befindet sich die Düse in Form eines runden Platinplättchens (\emptyset etwa 8-10 mm), das in der Mitte ein Loch von höchstens 0,1 mm hat. Platin verdient wegen seiner Korrosionsbeständigkeit andern Metallen oder Legierungen gegenüber den Vorzug. Die Metallteile des Apparates sind vernickelt. Die Maße gehen im übrigen aus der Zeichnung hervor.

- 3 -



Hahn 5	a	b	c	d
--------	---	---	---	---

Die Ausströmungszeit des Gases wird mit Hilfe einer Stoppuhr gemessen und stellt die Zeit dar, die das durch die beiden Marken 2 + 3 angegebene Gasvolumen braucht, um aus der Düse 8 auszuströmen. Man füllt in den äußeren Zylinder soviel Wasser, daß es einige ccm über der Marke 2 steht, zieht den Zylinder aus dem Wasser heraus, so daß er sich mit Luft füllt und setzt ihn mit geschlossenem Hahn 6 (Hahn 7 in Stellung c) wieder in das Wasser, wobei das Wasser jetzt im inneren Zylinder hochsteigt und die Luft aus der Düse 8 austreten läßt. Man stöpft mit der Uhr die beiden Zeitpunkte, wo der untere Meniskus des aufsteigenden Wasserspiegels die beiden Marken 3 + 2 berührt. Man füllt dann den Zylinder nochmals durch Herausheben mit Luft an und bestimmt so mehrere Male

- 4 -

hintereinander die Ausströmungszeit für Luft. Die einzelnen Werte sollen nicht mehr als 0,2" auseinander liegen.

Darauf schließt man das zu untersuchende Gas bei 6 an, läßt es unter Überdruck in den inneren Zylinder eintreten, schließt Hahn 6, bringt Hahn 7 in Stellung a und spült auf diese Weise durch mehrmaliges Einziehen des Versuchsgases in den Zylinder diesen sowie den Stutzen 5 und die Düse gründlich aus. Darauf verfährt man, wie oben mit Luft beschrieben wurde.

Das Wasser soll Zimmertemperatur haben, ebenso das Gas. Das Thermometer (9) ist, wie aus der Zeichnung ersichtlich, in einer Metallkapsel am inneren Zylinder angebracht.

Aus den Einzelbestimmungen zieht man das Mittel und berechnet die Dichte nach der oben angegebenen Formel. Bei der Berechnung sind der Barometerstand und die Temperatur des Gases zu berücksichtigen, da der so ermittelte Wert die Dichte des feuchten Gases darstellt.

Reduktion der gefundenen Dichte auf die Dichte des trockenen Gases:

$$s_{tr} = \frac{s_f \cdot [(b-z) \cdot 1,293 + z \cdot 0,804] - z \cdot 0,804}{(b-z) \cdot 1,293}$$

~~Darin bedeutet: s_{tr} = Dichte des trockenen Gases~~
 s_f = Dichte des feuchten Gases
 b = Barometerstand
 t = Temperatur
 z = Wasserdampftension bei t° .

Beispiel:

Koksgas. $b = 770$ mm Ausströmungszeit Gas: $t_g = \begin{matrix} 33,6 \\ 33,5 \\ 33,7 \end{matrix} \text{ } \emptyset 33,6$
 $t = 19,5^\circ$
 $z = 17$ mm Ausströmungszeit Luft: $t_l = \begin{matrix} 48,7 \\ 48,8 \\ 48,7 \end{matrix} \text{ } \emptyset 48,7$

$$s_f = \frac{33,6^2}{48,7^2} = \frac{1129}{2372} = 0,476$$

Gef. Dichte für feuchtes Gas = 0,476

$$s_{tr} = \frac{0,476 \cdot [(770-17) \cdot 1,293 + 17 \cdot 0,804] - 17 \cdot 0,804}{(770-17) \cdot 1,293}$$

$$= \frac{0,476 \cdot (974 + 13,67) - 13,67}{974}$$

- 5 -

- 5 -

$$\underline{s_{tr}} = 0,469 \text{ Gasdichte für trockenes Gas.}$$

Das Litergewicht ist dann: $0,469 \cdot 1,293 = \underline{0,606}$
(0°,760)

Da sich die Dichte eines Gases aus der Dichte seiner einzelnen Bestandteile zusammensetzt, so läßt sich die Gasdichte und damit das Litergewicht eines Gases auch aus der Analyse berechnen, z.B.

CO ₂	=	4,0 %	$\frac{4,0}{100} \cdot 1,529$	=	0,061
O ₂	=	0,2 %	$\frac{0,2}{100} \cdot 1,105$	=	0,002
CO	=	47,0 %	$\frac{47,0}{100} \cdot 0,967$	=	0,454
H ₂	=	45,9 %	$\frac{45,9}{100} \cdot 0,0695$	=	0,032
CH ₄	=	0,2 %	$\frac{0,2}{100} \cdot 0,5544$	=	0,001
N ₂	=	2,7 %	$\frac{2,7}{100} \cdot 0,967$	=	<u>0,026</u>
					0,576

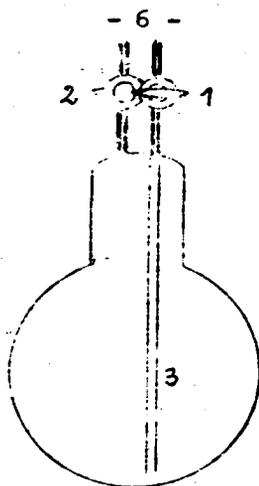
Aus der Analyse berechnet: Gasdichte = 0,576 (trocken)

Litergewicht = 0,745 (0°,760mm).

2. Bestimmung der Gasdichte durch Wägung. (Kolbenmethode).

Das zu untersuchende Gas wird in einen Glaskolben von bekanntem Volumen gebracht und gewogen. Aus beiden Größen erhält man dann das Verhältnis $\frac{\text{Masse}}{\text{Volumen}}$, das als Litergewicht des Gases bezeichnet wird und die Masse des in der Volumeneinheit enthaltenen Gases angibt.

Zweckmäßig führt man hierbei mehrere Parallelbestimmungen aus, deren Ergebnisse um höchstens 1 % von einander abweichen sollen. Zu diesem Zweck benutzt man vier-Glaskolben (s. Abb. S.6) von etwa 300 ccm Inhalt mit zwei kleinen, gut schließenden Kapillarröhren. Der eine Hahn (1) trägt ein Verlängerungsrohr (3), das bis auf den Boden des Kolbens reicht. Da die Kolben evakuiert werden, dürfen nur Rundkolben, keine Stehkolben verwendet werden. Bei Gasen, die schwerer als Luft sind, wird das Gas durch Hahn 1. eingeführt, im anderen Falle durch Hahn 2.



Die Kolben werden dreimal gewogen, zuerst mit Wasser gefüllt zur Bestimmung des Volumens, dann nach dem Trocknen und Evakuieren zur Bestimmung der Tara des Glaskolbens und zuletzt mit dem zu untersuchenden Gase zur Bestimmung des Gewichts des Gases. Um die durch den Auftrieb der Luft bedingten Wägefehler auszuschalten, benutzt man bei der Wägung der Kolben 1 - 3 für drei Parallelbestimmungen den vierten Kolben als Hauptgegengewicht, so daß sich das Gewicht des zu untersuchenden Gases aus der Differenz der Zusatzgewichte ergibt. Das Gewicht der mit Wasser gefüllten Kolben und das des leeren Gegengewichtskolbens Nr. 4 wird mit Messinggewichten bestimmt und auf den luftleeren Raum reduziert. Das Volumen des Kolbens ergibt sich dann aus der Differenz des mit Wasser gefüllten und des evakuierten Kolbens und das Littergewicht nach der Formel

$$L = \frac{1\ 000 \cdot g\ \text{Gas}}{\text{cm Gas}} (0^{\circ}, 760\ \text{mm, trocken})$$

Die einzelnen Vorbereitungen und Wägungen sind mit großer Sorgfalt und Genauigkeit durchzuführen. Vor allem ist darauf zu achten, daß man alle Arbeiten in einem gleichmäßig temperierten Raume vornimmt. Die Wage muß eine Empfindlichkeit von mindestens 1 mg aufweisen.

Zur Kontrolle soll man die Gasdichtebestimmung stets mit einem leicht rein zu erhaltenden Gas von bekanntem Littergewicht (z.B. Luft, Kohlendioxyd, Ammoniak) durchführen. Man verfährt im einzelnen folgendermaßen:

- 7 -

Durch Auswägen der vier Kolben, die möglichst gleich schwer sein sollen, auf einer technischen Wage wird zunächst der leichteste Kolben ermittelt. Er wird mit Nr. 4 (= Gegengewicht) bezeichnet. Die andern drei Kolben, die zur Ausführung der drei Parallelbestimmungen dienen, werden mit Nr 1, 2, 3 bezeichnet (mit Glasätztinte beschriftet). Dann werden sämtliche Hähne mit Äther o.ä. entfettet und die Kolben mit Chromschwefelsäure gereinigt und mit destilliertem Wasser gut ausgespült. Die Hähne werden nun vorsichtig mit gutem Hahnfett eingefettet, wobei darauf zu achten ist, daß beim Einsetzen der Hahnküken keine Luftblasen im Schriff zurückbleiben (Hahn völlig durchsichtig) und kein überflüssiges Fett mehr herausgedrückt wird. Vor allem darf kein Fett in den Hahnbohrungen zurückbleiben. Die Kolben 1 - 3 werden nun mit ausgekochtem dest. Wasser gefüllt und bleiben mit geöffneten Hähnen einige Stunden (am besten über Nacht) im Wagekasten stehen. Sollte sich eine Luftblase gebildet haben, so ist diese durch Nachfüllen von etwas Wasser zu beseitigen. Die Hähne werden jetzt geschlossen (Hahnbohrung gefüllt!) und die Kolben sorgfältig abgewischt und von jeder Spur Wasser oder Fett gereinigt. (Wasser in der Kapillare der Hähne mit zusammengedrehter loser Watte entfernen). Darauf werden die Kolben (ohne Gegengewicht) gewogen ($= m_1$), wobei die Temperatur (t_1) gemessen wird.

Nach dem Entleeren und Ausspülen mit etwas Alkohol werden die Kolben 1 - 4 evakuiert, wobei die einzelnen Kolben etwa 1 Stunde lang an der Vakuumpumpe bleiben und das Auspumpen der Luft durch Einhängen der Kolben in heißes Wasser beschleunigt wird. Die Kolben müssen nun zum Temperaturlausgleich mehrere Stunden im Wagekasten liegen bleiben und werden dann mit Kolben 4 als Gegengewicht gewogen ($= g_3$). Gleichzeitig wird auch Kolben 4 mit Gewichten tarliert ($= g_2$).

Jetzt läßt man langsam das zu untersuchende Gas, das mittels geeigneter Trockenmittel von seinem Feuchtigkeitsgehalt befreit wird, einströmen. Andernfalls muß man die Wasserdampfspannung bei der nachfolgenden Volumenberechnung berücksichtigen. Das Gas soll vorher bereits Raumtemperatur haben. Nun werden Barometerstand ($= b$) und Temperatur ($= t_2$) abgelesen, worauf die Hähne geschlossen und die Kolben mit Kol-

ben 4 als Gegengewicht gewogen werden (= ρ_4). Es ist zu beachten, daß das Gas unter Druckausgleich mit der Atmosphäre in die Glaskolben eingefüllt wird. Sonst muß ein etwa vorhandener Über- oder Unterdruck bei der Volumenberechnung berücksichtigt werden.

Damit sind die zur Bestimmung der Gasdichte notwendigen Arbeiten durchgeführt.

Berechnung:

Reduktion der Wägung mit Messinggewichten auf den luftleeren Raum.

- Ist m_1 = scheinbares Gewicht des Kolbens
- s = spez. Gew. des Kolbens
- λ = mittl. spez. Gewicht der Luft bei Zimmertemp. = 0,00120

- σ = spez. Gewicht der Gewichtsstücke (bei den meisten Gewichtssätzen angegeben, sonst setzt man $\sigma = 8,4$ ein),

dann ^{ist} das wahre Gewicht im leeren Raum:

$$M_1 = m_1 \cdot \left(1 + \frac{\lambda}{s} - \frac{\lambda}{\sigma} \right)$$

=====

Das spez. Gewicht des leeren Glaskolbens ist 2,5 (Glas).
 Das spez. Gewicht des mit Wasser gefüllten Glaskolbens wird ~~errechnet aus dem Gewichtsanteil des Wassers und des Glases~~ an dem Gesamtgewicht, wobei die Gewichte natürlich nur angenähert anzugeben sind, z.B.

Glaskolben leer:	123,7 g	=	28,3 %	=	0,708	spez. Gew.
Wasserfüllung:	313,8 g	=	71,7 %	=	0,717	" "
Gesamtgewicht:	437,5 g	=	100,0 %	=	1,425	" "

Spez. Gewicht des mit Wasser gefüllten Kolbens: 1,425.

Die Multiplikation von m_1 mit dem Faktor $\left(1 + \frac{\lambda}{s} - \frac{\lambda}{\sigma} \right)$,
 z.B. $431,8552 \cdot 1,000699$ führt man nach der Auflösung:
 $431,8552 + 431,8552 \cdot 0,000699$ oder =
 $431,8552 + 0,4318552 \cdot 0,699$
 logarithmisch durch.

Beispiel:

m_1	=	437,5076 g
s	=	1,425
λ	=	0,00120
σ	=	8,4

Dann ist

$$M_1 = 437,5076 \cdot \left(1 + \frac{0,0012}{1,425} - \frac{0,0012}{8,4}\right)$$

$$M_1 = 437,5076 \cdot (1 + 0,000842 - 0,000143)$$

$$= 437,5076 \cdot 1,000699$$

$$= 437,5076 + 437,5076 \cdot 0,000699$$

$$= 437,5076 + 0,43751 \cdot 0,699$$

$$= 437,5076 + 0,3058$$

$$M_1 = \underline{437,8134 \text{ g}}$$
 wirkliches Gewicht im luftleeren Raum.

Berechnung der Gasdichte mit Beispiel (Luft).

1. Wägung: Kolben mit Wasser.

m_1	=	437,5076 g	Kolben mit Wasser
t_1	=	24,0° C	Temperatur des Wassers im Kolben
s_{t_1}	=	0,99733	Spez. Gew. des Wassers bei t_1 °

2. Wägung: Kolben evakuiert.

g_2	=	122,1140 g	Kolben 4 evakuiert
g_3	=	Kolben 4 + 1,5500 g	

Also: $m_3 = 122,1140 + 1,5500 \text{ g}$ Kolben evakuiert
 $= 123,6640 \text{ g}$

3. Wägung: Kolben mit Gas.

b	=	767,8 mm	
t_2	=	15,0° C	
g_4	=	Kolben 4 + 1,9368 g	Kolben mit Gas

Reduktion von m_1 und m_3 auf den luftleeren Raum.

a) m_1	=	437,5076 g	scheinbares Gewicht des Kolbens mit Wasser
s_1	=	1,424	spez. Gewicht des Kolbens
λ	=	0,00120	mittl. spez. Gew. der Luft
σ	=	8,4	spez. Gew. der Gewichtstücke

$$s_1 = \frac{m_2 \cdot 2,5}{m_1} + \frac{(m_1 - m_2) \cdot 1}{m_1} = 0,708 + 0,717 = 1,425.$$

$$M_1 = m_1 \cdot \left(1 + \frac{\lambda}{s_1} - \frac{\lambda}{\sigma}\right)$$

$$= 437,5076 \cdot \left(1 + \frac{0,0012}{1,425} - \frac{0,0012}{8,4}\right)$$

$$= 437,5076 \cdot (1 + 0,000842 - 0,000143)$$

$$= 437,5076 \cdot 1,000699 = 437,5076 + 437,5076 \cdot 0,000699$$

$$\underline{M_1 = 437,8134 \text{ g (Kolben mit Wasser, reduziert).}}$$

- | | |
|-------------------------------|--|
| b) $m_3 = 123,6640 \text{ g}$ | Scheinbares Gewicht des evakuierten Kolbens. |
| $s_3 = 2,5$ | spez. Gew. des Kolbens (Glas) |
| $\lambda = 0,00120$ | mittleres spez. Gew. der Luft |
| $\sigma = 8,4$ | spez. Gew. der Gewichtstücke |

$$M_3 = m_3 \cdot \left(1 + \frac{\lambda}{s_3} - \frac{\lambda}{\sigma}\right)$$

$$= 123,6640 \cdot \left(1 + \frac{0,0012}{2,5} - \frac{0,0012}{8,4}\right)$$

$$= 123,6640 \cdot (1 + 0,000480 - 0,000143)$$

$$= 123,6640 \cdot 1,000337$$

$$= 123,6640 + 123,6640 \cdot 0,000337$$

$$M_3 = 123,7057 \text{ g (Kolben evakuiert, reduziert).}$$

Dann ist:

$$\underline{\text{Kolbenvolumen: } V = (M_1 - M_3) \cdot s_{t_1}}$$

$$= (437,8134 - 123,7057) \cdot 0,99733$$

$$= 314,1077 \cdot 0,99733$$

$$= 314 \cdot 0,99733 + 0,1077 \cdot 0,99733$$

$$= 313,171$$

Gasvolumen im Kolben: $V_0 = \frac{V \cdot 273 \cdot b}{760 \cdot (273 + t_2)} \text{ cm}^3$
 ($0^\circ, 760 \text{ mm, trocken}$)

$$= \frac{313,171 \cdot 273 \cdot 767,8}{760 \cdot (273 + 15)} \text{ cm}^3$$

$$\underline{V_0 = 299,91 \text{ cm}^3}$$

Nach der Definition ist das Litergewicht:

$$L = \frac{1000 \cdot (g_4 - g_3)}{V_0} \text{ g } (0^\circ, 760 \text{ mm, trocken}).$$

$$= \frac{1000 \cdot (1,9368 - 1,5500)}{299,91}$$

$$= \frac{1000 \cdot 0,3868}{299,91} \text{ g}$$

172

Gef. Litergewicht der Luft = 1,290.

In drei Parallelbestimmungen wurden folgende Werte gefunden:

L = 1,294 1,288 1,290

Mittelwert: 1,291

Größte Differenz innerhalb der Werte: 0,5 %

Abweichung des Mittelwertes von dem wahren Wert (1,293)

= -0,002 = 0,16 %

Dann ist die Gasdichte = $\frac{L}{1,293} = \frac{1,291}{1,293} = 0,9985$

berechnet = 1,000

Tabelle für Litergewicht und Gasdichte einiger
technisch wichtiger Gase. (Normalvolumen 0°, 760 mm, trocken)

G a s	Symbol	Liter- gewicht	Gas- dichte	Mol. Vol.	Mol. Gew.
Luft	-	1,293	1,000	22,392	28,95
Sauerstoff	O ₂	1,429	1,105	394	32,00
Stickstoff	N ₂	1,250	0,967	407	28,02
Wasserstoff	H ₂	0,0898	0,0695	477	2,02
Kohlenoxyd	CO	1,250	0,967	397	28,00
Stickoxyd	NO	1,340	1,036	393	30,01
22157 Kohlendioxyd	CO ₂	1,976	1,529	259	44,00
Schwefeldioxyd	SO ₂	1,926	2,263	21,894	64,07
Stickoxydul	N ₂ O	1,977	1,529	22,260	44,02
72362 Methan	CH ₄	0,7168	0,5544	363	16,03
Acetylen	C ₂ H ₂	1,170	0,9056	224	26,02
Äthylen	C ₂ H ₄	1,260	0,9749	237	28,03
Äthan	C ₂ H ₆	1,356	1,049	160	30,05
22160 Propylen	C ₃ H ₆	1,937	1,498	21,709	42,05
21709 Propan	C ₃ H ₈	2,019	1,562	823	44,06
21813 Butylen	C ₄ H ₈	2,581	-	720	56,06
91729 Butan	C ₄ H ₁₀	2,67	2,06	729	58,08
Ammoniak	NH ₃	0,771	0,596	22,088	17,03
Chlorwasserstoff	HCl	1,639	1,268	252	36,47
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	1,539	1,191	151	34,09

h.v.