

nung für Wasserstoff bestehen, hat jedoch nur ein geringes Aufnahmevermögen. Dies hat den genannten Forscher dazu geführt, nach neuen flüssigen Elektroden zu suchen. Solche sind denn auch in den bekannten niedrig schmelzenden Legierungen von Wood und Lipowitz gefunden worden. Die Elektrolyse wird bei 60–70° ausgeführt, also bei flüssigem oder teigigem Zustand dieser Wismut-, Cadmium-, Blei-, Zinnlegierungen. Die abgeschiedenen Metalle, besonders die genannten Komponenten, werden bis zu einem gewissen Grade glatt verschluckt. Nach Beendigung der Elektrolyse wird mit kaltem Wasser versetzt und die Elektrode wie vorher im festen Zustand gewogen. Die Schwierigkeiten, welche Quecksilber als Elektrode bietet, seine Flüchtigkeit, sein leichtes Verspritzen und die Bildung feiner Oberflächenhäutchen werden damit umgangen.

Ein vollwertiger Platinersatz ist damit nicht gefunden, und so bleibt neben der Forderung einer weitgehenden Schonung des vorhandenen Platins noch die Möglichkeit der sparsamsten Verwendung durch den Gebrauch platinierter Elektroden aus Metall und Glas<sup>13)</sup> oder möglichst kleiner Elektroden, wie sie F. Pregl<sup>14)</sup> und Mitarbeiter in der Mikroelektroanalyse für die Kupfer- und Goldfällung angewandt haben.

<sup>13)</sup> A. Eilert, Ztschr. angew. Chem. 35, 445, 452 [1922].

<sup>14)</sup> Die quant. organ. Mikroanalyse, 2. Aufl., 1923.

3. Eine merkliche Lücke in der Zusammensetzung der Bäder, welche zur Ausführung elektroanalytischer Bestimmungen empfohlen werden, ist dadurch ausgefüllt worden, daß nach den Arbeiten von E. P. Schoch und D. J. Brown<sup>15)</sup> nun auch rein salzsaure Lösungen zur Fällung einer ganzen Reihe von Metallen der Kupfergruppe verwendet werden können. Wegen ihres lösenden Einflusses sowohl auf das Elektrodenmaterial als auch auf die abzuscheidenden Metalle hat man diese Säure bisher zumeist ängstlich vermieden, ganz zu Unrecht ihrer Bedeutung für analytische Arbeiten überhaupt. Durch den Zusatz starker anodischer Depolarisatoren, wie Hydrazin, Hydroxylamin, Formaldehyd u. a. m. wird die störende Wirkung aufgehoben. Die Arbeiten der genannten amerikanischen Forscher sind im Aachen er Laboratorium weitgehend bestätigt worden<sup>16)</sup> und haben auch anderweitig Aufnahme gefunden<sup>17)</sup>.

4. Bezüglich der Fortschritte im einzelnen, der Fällung und Trennung dieser oder jener Metalle oder Metalloide, kann hier auf die fortlaufenden Berichte des Verfassers verwiesen werden<sup>17)</sup>. [A. 4.]

<sup>15)</sup> Siehe Fischer-Schleicher, a. a. O.

<sup>16)</sup> So bei A. Lassieur, op. cit., S. 2.

<sup>17)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 67, 356 [1925/26]; 68, 416 [1926]; 75, 244, 407 [1928].

## Kritische Studien an gasanalytischen Bestimmungsmethoden des Stickoxyduls.

Von Priv.-Doz. Dr.-Ing. HEINRICH MENZEL und Dipl.-Ing. WALTER KRETZSCHMAR\*).

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden.

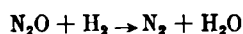
(Eingeg. 1. November 1928.)

Studien an der thermischen Zersetzung des Ammonperborates<sup>1)</sup> ließen neben anderen Reaktionsprodukten auch Ammonnitrat beobachten. Bei Aufstellung der Sauerstoff- und Stickstoffbilanzen für Umsetzungen bei höheren Temperaturen wird daher eine Bestimmung der Zerfallsprodukte des Ammonnitrats, also auch die des Stickoxyduls erforderlich.

Zur gasanalytischen Bestimmung des N<sub>2</sub>O sind bisher in der Literatur folgende verschiedene Wege angegeben worden:

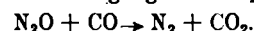
1. Absorption des Gases: N<sub>2</sub>O ist in einer Reihe von Flüssigkeiten<sup>2)</sup> leicht löslich, so leicht, daß etwa Wasser oder wässrige Salzlösungen keineswegs als Absperrflüssigkeiten benutzt werden dürfen, sondern lediglich Quecksilber. Freilich ist auf der andern Seite die Löslichkeit des Gases in Alkohol beispielsweise nicht ausreichend, um eine exakte N<sub>2</sub>O-Bestimmung mit diesem als Absorptionsmittel zu ermöglichen. In diesem Sinne wird daher auch die Bestimmungsmethode von G. Lunge<sup>3)</sup> in der Folgezeit durch Knorre und Arndt<sup>4)</sup> sowie im Lehrbuch von Winkler-Brunk<sup>5)</sup> angefochten.

2. Reduktion des Stickoxyduls: Bunsen<sup>6)</sup> hat zuerst N<sub>2</sub>O durch Umsetzung mit überschüssigem Wasserstoff (bisweilen unter Knallgaszusatz) in der Explosionspipette volumetrisch bestimmt.



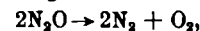
Das ursprüngliche N<sub>2</sub>O-Volumen ist nach erfolgter Kondensation des Wasserdampfes gleich der Kontraktion. Störende Nebenreaktionen (Stickoxyd- oder Ammoniakbildung) wurden bei

dieser Methode von Lunge<sup>3)</sup>, Thomsen<sup>7)</sup>, Kemp<sup>8)</sup> beobachtet, während Hempel<sup>9)</sup> bei genauer Einhaltung der Bunsenschen Arbeitsbedingungen ihre Brauchbarkeit erweisen konnte. Kemp<sup>8)</sup> reduzierte das Gas mit CO und setzte nach Absorption der entstehenden Kohlensäure deren Raummenge gleich dem ausgleichenden N<sub>2</sub>O-Volumen.



Eine gewisse Abänderung erfuhr die Bunsensche Methode durch Winkler<sup>10)</sup>, der die Reaktion zwischen Stickoxydul und Wasserstoff statt in der Explosionspipette allmählich in einer glühenden Drehschmidtischen Platin-kapillare — und durch Hempel<sup>11)</sup>, der sie in einer Quarzkapillare mit eingeschobenem Platindraht vor sich gehen ließ.

3. Thermische Aufspaltung des Stickoxyduls. Auf den Zerfall des Stickoxyduls bei höheren Temperaturen nach der Gleichung:



den erstmalig Priestley und Berthelot<sup>12)</sup> erkannten, gründete Cl. Winkler<sup>13)</sup> seine Methode, das Gas in einer Kapillare über einen elektrisch zum Glühen gebrachten Palladiumdraht zu leiten; und aus dem Volumenzuwachs, doppelt genommen, ersah er die ursprüngliche N<sub>2</sub>O-Menge. Auf gleichem Wege fand Lunge<sup>14)</sup> jedoch nur etwa 60% des theoretischen Stickoxydulvolumens wieder und beobachtete eine Färbung des Gasgemisches (Nitrose Gase) sowie chemischen Angriff der Quecksilberoberfläche. Heymann<sup>15)</sup> wiederum erhielt bei geringem N<sub>2</sub>O-Gehalt nach der Aufspaltung am glühenden Palladiumdraht zu hohe Ergebnisse und nahm dieselbe deshalb durch eine Knallgasexplosion vor. Bei

\* ) Diplomarbeit Kretzschmar, Dresden 1927.

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 38, 801 f. [1925]. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 167, 219 [1927].

<sup>2)</sup> Carius, Liebigs Ann. 94, 140 [1855]. Geffken, Ztschr. physikal. Chem. 49, 275 [1904].

<sup>3)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 14, 2189 [1881].

<sup>4)</sup> Ebenda 32, II, 2137 [1899].

<sup>5)</sup> Lehrbuch d. techn. Gasanalyse, 4. Aufl. 1919, S. 134.

<sup>6)</sup> Gasometrische Methoden 1857, S. 56.

<sup>7)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 5, 175 [1872].

<sup>8)</sup> Chem. News 71, 108 [1895].

<sup>9)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 15, 903 [1882].

<sup>10)</sup> Lehrbuch d. techn. Gasanalyse 1919, S. 216.

<sup>11)</sup> Ztschr. angew. Chem. 25, 1841 [1912].

<sup>12)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 77, 1448.

<sup>13)</sup> Analyse der Industriegase 1876, S. 427.

<sup>14)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 14, 2189 [1881].

<sup>15)</sup> Diss. Dresden 1906.

sehr hohen Verdünnungen reicherte Heymann das Stickoxydul in Gasgemisch zuvor durch Verflüssigung und fraktioniertes Absieden in einer von Hempel<sup>16)</sup> vorgeschlagenen Apparatur an.

Der Zerfall des Stickoxyduls durch Einwirkung des elektrischen Funkens oder stiller elektrischer Entladung ist nicht zur Analyse zu verwerten, da hierbei in merklicher Menge höhere Stickoxyde entstehen.

Aus all diesen Literaturangaben läßt sich kein richtiges Bild von der Brauchbarkeit der verschiedenen Verfahren und von ihren Anwendungsbereichen hinsichtlich des  $N_2O$ -Gehaltes der zu untersuchenden Gase gewinnen. Sie sind besonders deshalb wenig befriedigend, weil zunächst über die Reinheit des als Testgas benutzten Stickoxyduls nichts Näheres mitgeteilt wird, jedenfalls nirgends ein möglichst reines, 100%iges Gas als Bezugsmaß und Prüfstein für die Methoden angewandt worden ist. Selbst Hempel begnügte sich mit einem „reinen“ Gas von 98,8%  $N_2O$ -Gehalt. Wir stellten uns daher die Aufgabe, die bisher gebräuchlichen  $N_2O$ -Bestimmungsverfahren auf ihre Genauigkeit und auf ihre praktisch zulässigen Anwendungsgrenzen kritisch zu studieren und diesen Untersuchungen ein im gasanalytischen Sinne reines Stickoxydul zugrunde zu legen.

### I. Darstellung und Reinigung des Stickoxyduls.

Stickoxydul wurde auf dem meist gebräuchlichen Wege, d. h. durch thermische Zersetzung von Ammonitrat ( $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$ ) gewonnen. Dabei machten wir von den Erfahrungen Gebrauch, die Moser in seinem bekannten Buch<sup>17)</sup>: „Die Reindarstellung von Gasen“ niedergelegt hat. Zunächst wurde besondere Sorgfalt auf die Reinigung des Ausgangsmaterials Ammonitrat verwandt: Befreiung des reinsten Handelsalzes von Chloriden und organischen Verunreinigungen durch längeres Kochen und Auskristallisieren in salpetersaurer Lösung und wiederholtes Umkristallisieren in Wasser, Trocknen des Produktes bei 166° und Erkalten über konzentrierter Schwefelsäure.

Das bei der Zersetzung zwischen 170° und 250° zunächst entstehende und von der Hauptmenge Wasserdampf befreite Gas — wir nennen es Rohgas — enthält noch als Verunreinigungen  $NO$ ,  $N_2$ ,  $NO_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  und  $H_2O$ .  $NO$ ,  $NO_2$  und  $CO_2$  lassen sich durch Ferrosulfatlösung, Kalilauge und konzentrierte Schwefelsäure entfernen;  $O_2$  durch alkalische Hydrosulfatlösung, die letzten Spuren Feuchtigkeit durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphoräse. Durch solche chemische Reinigung gelangt man zu einem Mittelgas von 99,4%  $N_2O$ , das nur mehr durch Stickstoff verunreinigt ist. Die Trennung des Stickoxyduls vom Stickstoff kann nur auf physikalischem Wege durch Verflüssigung und fraktioniertes Verdampfen vorgenommen werden und führt — nicht ohne beträchtliche Verluste — zu dem gewünschten Reingas, dessen  $N_2O$ -Gehalt dann zu 100,0% gerechnet werden darf. Dabei kann das Rohgas über gesättigter Kochsalzlösung, dürfen Mittelgas und Reingas aber nur über Quecksilber aufgefangen werden.

Die zur  $N_2O$ -Darstellung und -reinigung benutzte Apparatur gibt schematisch Abb. 1 wieder.

Das Ammonitrat wird im Fraktionierkolben A (ca. 300 ccm Inhalt) mit tiefsitzendem Ableitungsrohr erhitzt. Die obere Kolbenhälfte ist zum Wärmeschutz bis zum Ableitungsrohr mit Asbestschnur umwickelt, damit sich der Wasserdampf nicht schon im Kolbenhals, sondern erst in dem durch Eiswasser gekühlten U-Rohr B mit Entnahmerohr D kondensiert. Das Gas gelangt durch Hahn E nach dem mit ges. NaCl-Lösung gefüllten Gasometer H (ca. 2 l Inhalt); Niveaugefäß J. Hahn K läßt das Gas in die Reinigungsanlage L—M—N gelangen: kurzes Rohr L mit gekörnter Pottasche, Trockenrohr N mit

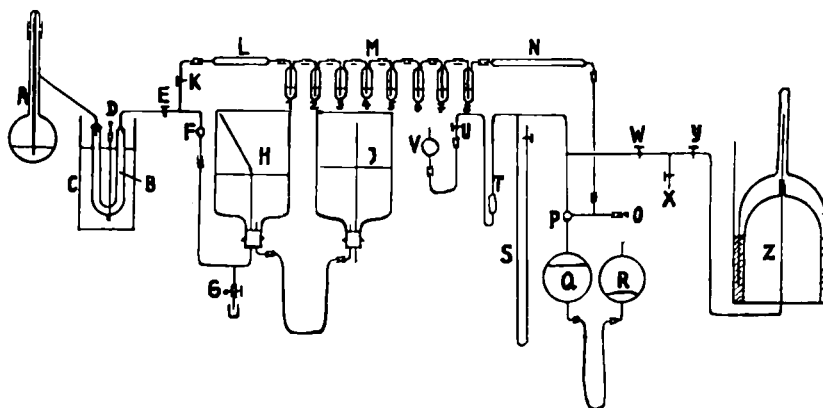


Abb. 1.  $N_2O$ -Darstellung u. Reinigung.

$P_2O_5$  und dazwischen die Waschflaschen M (sog. Alkoholspitzflaschen von möglichst geringem Rauminhalt) mit folgenden Füllungen:

- $M_{1,2}$  mit ges.  $FeSO_4$ -Lösung zur Absorption von  $NO$ ,
- $M_3$  mit  $KOH$  (1 : 1) zur Absorption von  $CO_2$ ,  $NO_2$ ,
- $M_{4,5}$  mit alkal. Na-Hydrosulfit zur Absorption von  $O_2$ ,
- $M_6$  mit  $KOH$  (1 : 1) zur Vortrocknung,
- $M_{7,8}$  mit konz.  $H_2SO_4$  zur weiteren Trocknung.

Eine längere Kapillare führt das Gas von N her zum Dreiwegehahn P, von da einerseits nach der Absaugevorrichtung Q—R (festmontierte Auffangkugel Q und bewegliche Niveaugugel R, beide von ca.  $\frac{1}{2}$  l Inhalt und mit Rücksicht auf die Sperrflüssigkeit Quecksilber in Blechgefäße eingegipst). Der andere Abzweig von P geht nach dem etwa 2 l fassenden Hempelschen Gasometer Z und der Verflüssigungseinrichtung S, T, U, V nach Angaben Hempels<sup>18)</sup>. Das pipettenartige Hohlgefäß T von ca. 10 ccm Inhalt kann von V her mit Quecksilber gefüllt werden. Aus Sicherheitsgründen steht der Gasometer Z in einem starkwandigen Akkumulatoren glas; er ist durch die Hähne W u. V von der übrigen Apparatur abzuschließen; abgezapft wird das Gas bei X.

Mit Hinblick auf die  $N_2O$ -Löslichkeit in Gummi sind von A bis O die Röhren, Glas auf Glas stoßend, durch Vakuumschlauch verbunden; von Hahn P ab sind alle Verbindungsstellen verblasen oder mit Quecksilber abgedichtet.

Bei der Darstellung der Mittelgase wurde das (s. o.) vorgereinigte Ammonitrat zur letzten Trocknung noch eine Stunde bei 160—170°, also dicht unter dem Schmelzpunkt belassen, hernach erst allmählich höher erhitzt. Zunächst wurden Gasometer H und die übrigen Apparaturteile mit mehreren Litern Stickoxydul zur Vertreibung der Luft durchgespült. In der Hauptphase der Gasentwicklung (210°) diente der Gasometer H nur mehr als Puffer, während das Gas direkt den Weg von D durch die Waschgefäße nach der Kugel Q nahm und von dort nach dem Gasometer Z übergeführt wurde. Die Füllung von Z und Q dauerte mehrere Stunden. Nach beendeter Darstellung wurde im Innern der Apparatur für einen geringen Überdruck Sorge getragen, um ein Eindiffundieren von Luft zu verhindern.

Zur Gewinnung des Reingases wurde das Kondensationsgefäß T in einem weiten Weinholdbecher in Alkohol getaucht, welcher durch direktes Eindrücken von flüssiger Luft in kleinen Mengen unter Kontrolle an einem Pentanthermometer unter gutem Durchrühren gekühlt wurde. Eine indirekte Kühlung durch ein eingesenktes, mit flüssiger Luft gefülltes Messingrohr erlaubte infolge Zählwerdens der umgebenden

<sup>16)</sup> Gasanalytische Methoden, 4. Auflage 1913, S. 120.

<sup>17)</sup> Stuttgart, 1920.

<sup>18)</sup> Gasanalytische Methoden, 4. Auflage 1913, S. 120.

Alkoholpartien kein gleichmäßiges Abkühlen. Überhaupt mußte, da bei  $-90^\circ$  noch keine Verflüssigung einsetzte, unter  $-100^\circ$  aber der Alkohol bereits sehr zäh wird, zum Zusetzen der flüssigen Luft das Weinholdgefäß aus der Apparatur herausgenommen werden, andernfalls das schwierige Durchmischen der Masse Gefahren für das zerbrechliche Kondensationsgefäß mit sich gebracht hätte. Die Kondensation erfolgte bei etwa  $-104^\circ$ , also unterhalb des Festpunktes von  $N_2O$  (Sdp.  $-89,5$  [ $-89,8^\circ$ ], Fp.  $-102,3^\circ$ <sup>19)</sup>). Daher verstopfte sich leicht die kapillare Zuleitung mit festem Stickoxydul, so daß wiederum das Kühlbad oft zum Auftauen entfernt werden mußte, um alles  $N_2O$  im Rohr schmelzen und in die Erweiterung T hinunterfließen zu lassen. Durch die fühlbare Wärme des zu kondensierenden Gases und seine Kondensationswärme stieg das Kühlbad rasch über  $-97^\circ$  und war erneut herunterzukühlen, so daß trotz des angewandten Überdruckes von etwa einer Atmosphäre immer nur kleine Gasmengen verarbeitet werden konnten und die Operationen etwas mühsam und zeitraubend waren. — Nachdem das Gefäß T zu vier Fünfteln etwa mit Kondensat erfüllt war, wurden Gasometer Z und Kugel Q weitmöglichst durch Evakuieren entleert; vorsichtige Druck- und Temperaturregulierung brachte das verflüssigte Gas zu langsamem Sieden. Das erste Drittel des absiedenden Gases diente zu nochmaliger Ausspülung von Gasometer und Kugel; drei Viertel des Restes wurden in die Kugel gesaugt und im Gasometer aufgefangen; die letzten Anteile ließen wir ins Freie verdampfen. Die Ausbeute betrug etwa  $1\frac{1}{4}$  l reinsten Stick-

damit Fehler durch Luftblasen in den Kapillaren auszuschalten, wurden die von Hempel<sup>21)</sup> beschriebenen Hahnbrücken benutzt.

Zur Aufbewahrung sämtlicher Gase ( $N_2O$ , Zusatz- und Verdünnungsgase) dienten Glasgasometer Hempelscher<sup>22)</sup> Bauart von verschiedenem Fassungsvermögen und mit Quecksilber als Absperrmittel.

Als Zusatzgase bzw. Verdünnungsmittel wurden Wasserstoff, Knallgas, Stickstoff, Luft und Sauerstoff gebraucht.

Stickstoff: Bombenstickstoff wurde über glühendem Kupfer von  $O_2$ , durch Waschung in 20%iger KOH von  $CO_2$  gereinigt und mittels Schwefelsäure, festem Ätzkali und  $P_2O_5$ -Glaswolle vollkommen getrocknet.

Luft wurde über konzentrierter  $H_2SO_4$ ,  $CaCl_2$ , Ätzkali und Phosphoräscbe getrocknet.

Sauerstoff wurde in der Apparatur, Abb. 2, aus verdünnter Natronlauge elektrolytisch<sup>23)</sup> entwickelt; die eingeschmolzene Glasfilterplatte im von außen wassergekühlten U-Rohr verhindert die Diffusion von Wasserstoff in den Anodenraum; die anschließende Reinigungsanlage hatte der Befreiung des Sauerstoffs von Flüssigkeitsnebeln, Wasserstoffspuren und Feuchtigkeit zu dienen.

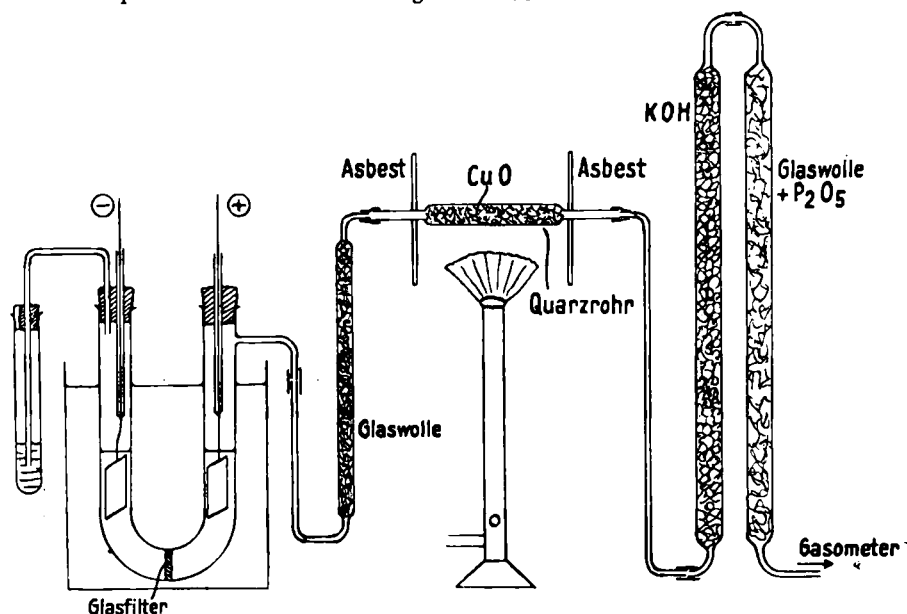


Abb. 2. Sauerstoffdarstellung.

oxyduls. Die Gasreste in den übrigen Apparaturteilen wurden nach Wiederherstellung der Zimmertemperatur durch Quecksilber verdrängt.

## II. Gasanalytische Geräte und Darstellung der Zusatzgase.

Zum Zwecke erhöhter Meßgenauigkeit, zumal auch als Sperrflüssigkeit für  $N_2O$  lediglich Quecksilber geeignet ist, wurden als Gasbüretten (außer bei den Vorversuchen) Hempelsche Büretten<sup>20)</sup> mit Temperatur- und Barometerkorrektur „zur exakten Gasanalyse“ verwandt. Diese Büretten, mit ringsumlaufender Graduierung versehen, wurden nach Hempel<sup>20)</sup> Angaben hergerichtet und ihre Kompensationsrohre teils auf wasserdampfgesättigtes Gas von  $0^\circ$ , 760 mm, teils auf trockenes geeicht. Genauigkeit der Bürettenablesungen: mindestens 0,1 cm.

Um die Verbindungswege zwischen Büretten und Gaspipetten mit Quecksilber ausfüllen zu können und

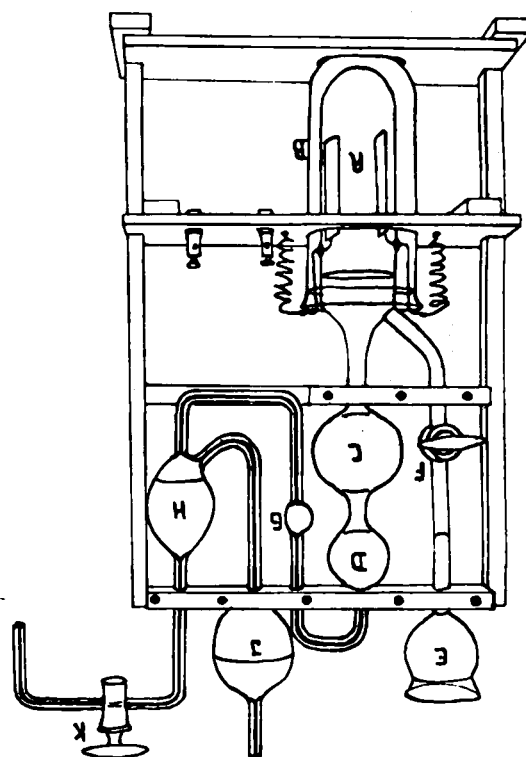


Abb. 3. Knallgasentwickler.

Knallgas: Durch Elektrolyse von 5%iger Na-Lauge<sup>24)</sup> an Pt-Elektroden in Apparat Abb. 3 gewonnen; Kugel H dient als Reservoir, bei der Entnahme fließt Quecksilber aus Kugel J nach. Das Knallgas wurde im Gasometer über wenig Wasser, also feucht aufbewahrt und feucht verwendet.

Wasserstoff: Zur Wasserstoffentwicklung aus chemisch reinem Zink (Merck) und luftfrei gemachter Schwefelsäure<sup>25)</sup> (1 : 6) wurde ein eigens konstruierter Apparat (Abb. 4) benutzt. Das hoch angebrachte Säurereservoir C, das durch das in Wasser tauchende Rohr E gegen Luftintritt geschützt ist, vermittelt dem entstehenden Wasserstoff genügenden Druck zum Passieren der Waschflaschen H (KOH) und J ( $H_2O$ ) und der Glaswollkugel K (Nebelfänger).

Die Reinheit des Wasserstoffs, auf der bei unseren Untersuchungen großes Gewicht lag, wurde durch Verbrennung mit Sauerstoff in der Dietzschens Pipette<sup>26)</sup>

<sup>19)</sup> Ebenda S. 51.

<sup>22)</sup> Ebenda S. 22.

<sup>23)</sup> Vgl. Moser, Reindarstellung von Gasen, S. 62.

<sup>19)</sup> Ramsay u. Shields, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26, 569 [1893]. Bergstrom, Journ. physical Chem. 26, 876 [1922].

<sup>20)</sup> Gasanalytische Methoden 1913, S. 43 ff.

<sup>24)</sup> Vgl. Hempel, Gasanalytische Methoden 1913, S. 107.

<sup>25)</sup> Moser, S. 89. <sup>26)</sup> Brennstoff-Chem. 5, 33 [1924].

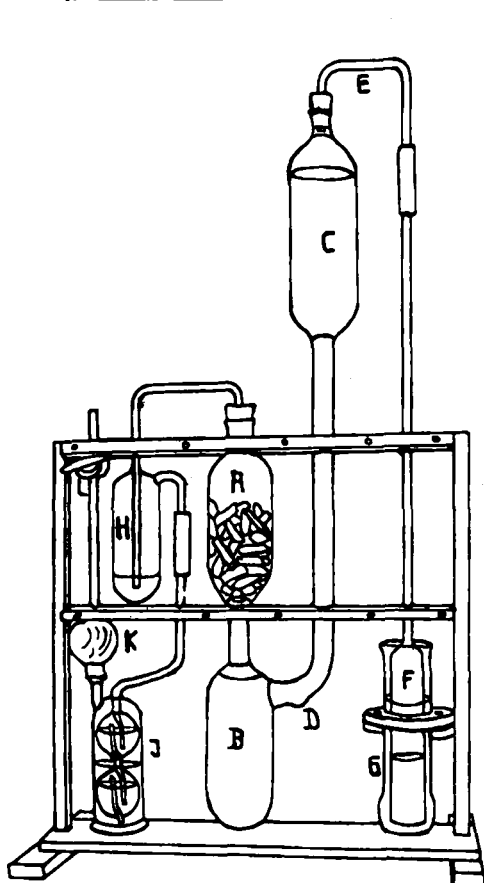


Abb. 4. Wasserstoffentwickler.

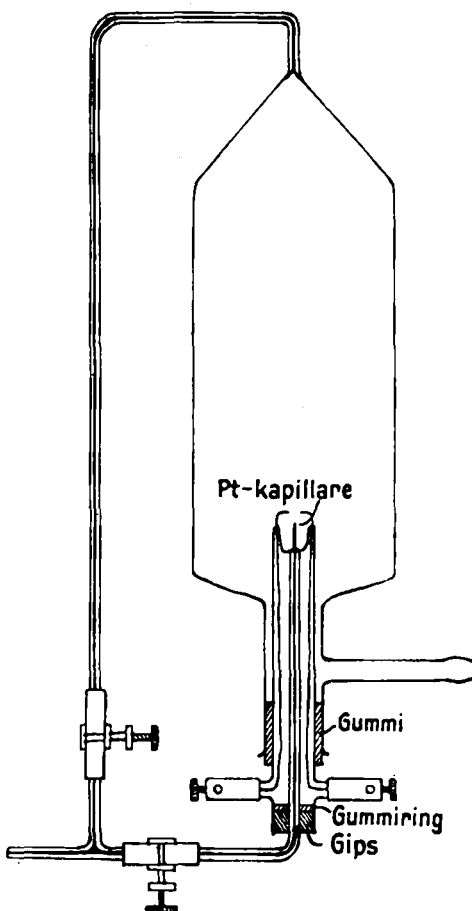


Abb. 5. Abgeänderte Dietzsche Pipette.

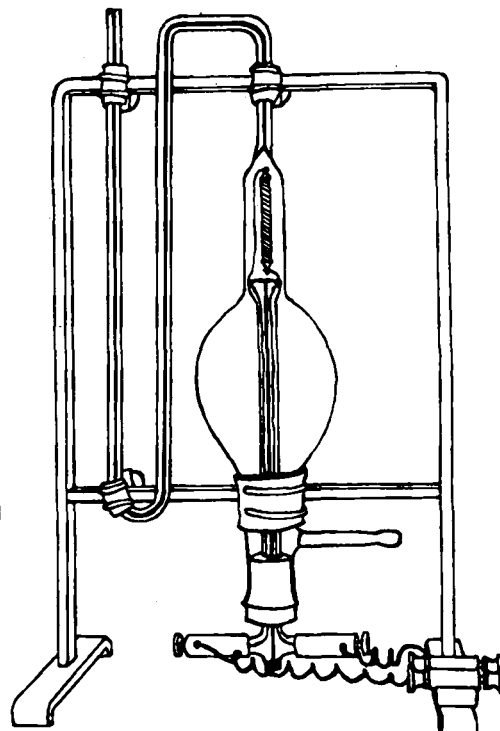


Abb. 6. Glühpipette.

geprüft. Beim Gebrauch derselben in ihrer ursprünglichen Gestalt ergab sich der Nachteil, daß bei Verbrennung der letzten Wasserstoffportionen, wenn also bereits das dem Gas folgende Quecksilber in die Capillarrohre zwischen Bürette und Platincapillare eintritt, infolge erhöhter Reibungswiderstände trotz vermehrter Druckenwendung die Flamme leicht erlischt, also ein vollständiges Verbrennen nicht einwandfrei zu kontrollieren ist. Um diese Fehlermöglichkeit herabzusetzen, wurde das zwischen dem Bürettenhahn und der Pt-Capillare liegende Capillarstück weitmöglich durch Verlegung des T-Abzweiges verkürzt, wie es die Skizze der abgeänderten Dietzschschen Pipette angibt (Abb. 5). Bei den  $H_2$ -Analysen wurden Wasserstoff und Sauerstoff feucht angewandt; gef. 99,8% und 99,9%  $H_2$ . Diese Bestimmungsmethode muß als die genaueste angesehen werden, da bei ihr relativ große Mengen  $H_2$  verbrannt werden können — im Gegensatz zur Arbeit mit der Hempelschen Explosionspipette, wo bei angewandten 12–15 ccm  $H_2$  die unvermeidlichen Bürettenablesefehler von 0,1–0,2 ccm relativ viel größere Abweichungen bewirken können.

### III. Die Bestimmung des Stickoxyduls.

#### 1. Durch thermische Aufspaltung.

##### a) In der Glühpipette.

Das Prinzip der Winklerschen Bestimmungsmethode<sup>27)</sup> wurde in veränderter apparativer Gestalt durchgeführt. Statt einer Glaskapillare mit elektrisch aufgeheiztem Palladiumdraht benutzten wir eine neu-konstruierte Glühpipette, welche einmal genügend widerstandsfähig gegen die auftretenden Temperaturdifferenzen zu sein hatte, anderseits ausreichende Berührung der glühenden Drahtfläche mit dem aufzuspaltenen Gase gestatten mußte. (Abb. 6.)

Der Glühkörperträger mit Stromzuleitungen wird durch einen Gummistopfen von unten in dem Pipettengefäß fixiert. Er besteht aus einem Glasschaft mit zwei eingeschmolzenen, im Durchmesser 0,4 mm starken Platindrähten, zwischen deren zu

Ösen ausgebildeten Enden ein Quarzstab befestigt ist. An Stelle eines Palladiumdrahtes wählten wir aus Gründen besserer Haltbarkeit einen Platindraht von 0,1 mm Durchmesser, der straff auf den Quarzstab aufgewickelt und durch Drähte mittlerer Stärke (0,3 mm Durchmesser) mit den beiden Ösen leitend verbunden wurde.

Bei Benutzung der Pipette wird durch die Capillare von oben zunächst nur der zylindrische Teil mit Gas gefüllt, so daß das Quecksilber eben unterhalb des Glühkörpers steht, dann heizt man den Glühdraht auf und drückt das Gas langsam in die Pipette und wieder zurück in die Gasbürette. Im Pipettenraum oberhalb der Kugel beläßt man so lange noch Gas, bis nach Ausschalten des Heizstromes Glühkörper und zylindrische Glaswände voll ausgekühlt sind.

Vorversuche an Mittelgas lehrten, daß

1. zur Aufspaltung des  $N_2O$  eine genügend hohe Temperatur erforderlich ist; bei Rotglut geht sie nur langsam vor sich, ungleich schneller bei Gelbglut und Weißglut, wenschon dann der Glühdraht bei Schwankungen in der Netzspannung leicht durchschmelzen kann;
2. die Gase sich mehr oder weniger braun färbten ( $NO_2$ - bzw.  $N_2O_5$ -Nachweis nebenher am Geruch und durch Einleiten in Jodkalistärkelösung!), und daß mit der Zeit unter langsamem Rückgang der Braunfärbung die Quecksilberoberfläche angegriffen wurde.

Wenn auch neben der Hauptreaktion:  $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$  eine Begleitreaktion (die noch an späterer Stelle zu begründen ist!):  $2N_2O \rightarrow 2NO + N_2$ , an sich noch keine Abweichung vom erwarteten Volumenzuwachs zur Folge hat, so führen doch die Oxydation des Stickoxydes und die Reaktion der nitrosen Gase mit Quecksilber zu Volumenverminderungen, so daß die gefundenen Volumenzunahmen hinter den halben eingewandten  $N_2O$ -Mengen zurückbleiben mußten.

<sup>27)</sup> Cl. Winkler, Analyse der Industriegase, S. 427.

Auf Grund dieser Erfahrungen wurde auf weitere Versuche mit hochprozentigem Stickoxydul in der Glühpipette verzichtet; es lohnte nur mehr zu untersuchen, ob und innerhalb welcher Grenzen diese Methode für stickoxydularme Gase taugt. Als Verdünnungsmittel dienten Stickstoff oder Sauerstoff. Wir führen in Tabelle 1 Messungen mit Stickoxydul(Reingas)-Stickstoff-Gemischen an; solche mit Sauerstoff als Verdünnungsgas (nicht wiedergegeben) zeigten kein wesentlich anderes Bild.

Tabelle 1.  
N<sub>2</sub>O (Reingas) + N<sub>2</sub> in der Glühpipette

Angewandt			Gef. Rest- gas	Volumen vergrößerung	N <sub>2</sub> O		% N <sub>2</sub> O			Strom- stärke	Glühdauer
N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O + N <sub>2</sub>			ge- fun- den	Diffe- renz	an- fangs vor- handen	ge- fun- den	Diffe- renz		
ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm				Amp.	Min.
0,0	80,6	80,6	80,7	0,1	0,2	+0,2	0,0	0,2	+0,2	1,60	8
0,4	63,7	64,1	64,3	0,2	0,4	±0,0	0,6	0,6	±0,0	1,60	8
0,7	64,7	65,4	65,8	0,4	0,8	+0,1	1,1	1,2	+0,1	1,60	7
2,4	76,2	78,6	79,8	1,2	2,4	±0,0	3,1	3,1	±0,0	1,64	4
4,3	68,6	72,9	75,0	2,1	4,2	-0,1	5,9	5,8	-0,1	1,70	5
6,2	65,6	71,8	74,8	3,0	6,0	-0,2	8,6	8,4	-0,2	1,70	6
8,4	68,7	77,1	81,1	4,0	8,0	-0,4	10,9	10,4	-0,5	1,70	6

Aus diesen und zahlreichen anderen Versuchen geht hervor, daß Stickoxydul in Gasgemischen bis zu 5% N<sub>2</sub>O-Gehalt sehr wohl in der neuen Glühpipette zu bestimmen ist; als Analysenfehler dürfen mit Hinblick darauf, daß bei der Auswertung die Volumenzunahme verdoppelt in Rechnung gesetzt wird, ± 0,2 ccm in Kauf genommen werden. Bei Gehalten zwischen 5 und 10% N<sub>2</sub>O, aber nicht darüber hinaus, ist die Methode noch einigermaßen brauchbar, wenngleich dann schon die Bildung nitroser Gase und eine Verschmutzung des Quecksilbers merklich werden.

#### b) In der Quarzcapillare.

Stickoxydul wurde zur thermischen Aufspaltung durch eine in einem zweckmäßig hergerichteten Hempelofen von außen durch Bunsen- oder Gebläseflamme zum Glühen erhitzte Quarzcapillare mehrfach hindurchgedrückt und daraufhin seine Volumenvergrößerung festgestellt. (Die benutzte Apparatur wird an späterer Stelle noch kurz zu skizzieren sein.)

In einer leeren Capillare wurde erst von 800° ab die Aufspaltung meßbar; bei eingeschobenem Platin- oder Palladiumdraht als Katalysator beginnt sie schon, wenn auch unvollständig verlaufend, bei 600°. Bei der als erforderlich erkannten hohen Temperatur und langen Reaktionszeit nimmt die nitrose Gase liefernde Nebenreaktion solchen Umfang an, daß dies Verfahren gegenüber Gasen mit hohem N<sub>2</sub>O-Gehalt ganz ungeeignet ist; für stark verdünnte versprach es keine besseren Ergebnisse als die vorbeschriebene Methode in der Glühpipette.

Mit der von Hempel beschriebenen Verbrennungs-capillare<sup>28)</sup> wurden an N<sub>2</sub>O keine Versuche angestellt, weil sich diese im Prinzip wenig von der Glühpipette unterscheidet.

#### c) Durch Knallgasexplosion nach Heymann.

Diese von Heymann<sup>29)</sup> in der Hempelschen Explosionspipette geübte Methode, bei welcher die Reaktionswärme einer Knallgaszündung den Zerfall des Stickoxyduls auslöst, führt nach kritischer Untersuchung von J. Richter<sup>30)</sup> in Gasgemischen von mehr als 20% N<sub>2</sub>O-Gehalt zu Fehlern, indem bei der hohen Reaktions Temperatur des Knallgases Stickstoff zu NO und weiter dann zu höheren Oxyden oxydiert wird, welche letzteren das Sperrquecksilber angreifen.

Zur Nachprüfung dieser Angelegenheit empfahl es sich, zunächst festzustellen, unter welchen Bedingungen bei der Knallgasexplosion in der Explosionspipette — unter Ausschluß des Stickoxyduls — einmal in Gegenwart verdünnenden Stickstoffs oder Sauerstoffs die Verbrennung vollständig ist, d. h. die Kontraktion der ausgänglichen Knallgasmenge entspricht. Im Falle des Stickstoffs scheint bei wechselnden Mischverhältnissen das Zurückbleiben der Kontraktion um 0,1–0,2 ccm gegenüber der erwarteten auf eine nicht ganz vollständige Verbrennung hinzuweisen, während die Sauerstoff-Knallgas-Versuche nahezu theoretische Werte ergeben (der Sauerstoffüberschuß begünstigt die Verbrennung des Wasserstoffs!). In Gegenwart von Luft sinkt freilich nach Zündung und Abkühlung das Endvolumen immer mehr unter dasjenige der angewandten Luftmenge infolge Bildung nitroser, im Kondenswasser löslicher Gase, sofern das Mischverhältnis Knallgas : Verdünnungsluft 50% überschreitet<sup>31)</sup> (vgl. Tab. 2). Auf

Tabelle 2.  
Knallgasverbrennung.

Ver-dünnungs-gas	Ver-dünnungs-gas ccm	Knall-gas ccm	Gas-ge-misch ccm	Rest-gas ccm	Diffe-renz ccm	Verh. Knallgas Ver-d.-Gas in %
Luft	75,8	25,1	100,9	75,8	±0,0	33
"	55,0	30,3	85,3	54,9	-0,1	55
"	54,9	42,3	97,2	53,5	-1,4	77

Grund dieser Feststellungen wurde bei den anschließenden Analysen (Tab. 3) mit stickstoffverdünntem N<sub>2</sub>O-Reingas diese Mischgrenze mit Fleiß eingehalten.

Die günstigen Befunde von Heymann und Richter an dieser Knallgasmethode konnten durch die Versuche der Tab. 3 nur in beschränktem Umfang bestätigt werden. Nur bis zu 5% N<sub>2</sub>O im Stickstoff-Stickoxydulgemisch liefert sie innerhalb ± 0,2 ccm Fehlergrenze brauchbare Werte; bei höheren Gehalten bringen die gebildeten Stickoxyde wachsende Fehler mit sich. So ließ sich beispielsweise bei den unstimmen Versuchen dieser Reihe eine Verschmutzung des Quecksilbers beobachten und weiterhin im Kondenswasser der Explosions-

Tabelle 3.  
N<sub>2</sub>O (Reingas) + N<sub>2</sub> + Knallgas nach Heymann.

N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O + N <sub>2</sub>	Rest- gas	Volumen- vergrößerung	N <sub>2</sub> O		% N <sub>2</sub> O			Knallgas	Verh. Knallgas N <sub>2</sub> in %
					ge- fun- den	Diffe- renz	be- rech- net	ge- fun- den	Diffe- renz		
ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm				ccm	
0,4	72,7	73,1	73,3	0,2	0,4	±0,0	0,5	0,5	±0,0	29,7	41
0,7	53,9	54,6	54,9	0,3	0,6	—0,1	1,3	1,1	—0,2	19,2	36
2,8	71,8	74,6	75,9	1,3	2,6	—0,2	3,7	3,5	—0,2	30,8	43
4,0	71,7	75,7	77,6	1,9	3,8	—0,2	5,3	5,0	—0,3	25,9	36
			77,2	1,6	8,0	—1,0		4,0	—1,3		
7,3	65,4	72,7	75,2	2,5	5,0	—2,3	10,0	6,9	—3,1	13,8	21

pipette salpetrige Säure durch Jodkalistärkepapier nachweisen. Auch der Rückgang der Volumina bei einer zweiten Bürettenablesung (tiefgestellte Zahlen der Tabelle, Spalte Restgas!) rührt von zunehmender Lösung nitroser Gase in den kleinen Wassermengen über dem Sperrquecksilber her.

<sup>28)</sup> Gasanalytische Methoden, S. 112.

<sup>29)</sup> Diss. Dresden 1906, S. 57.

<sup>30)</sup> Diss. Dresden 1909, S. 39.

<sup>31)</sup> Ähnliche Zahlenverhältnisse sind schon früher von Bunsen aufgefunden worden. Bunsen, Gasometrische Methoden 1857, S. 101.

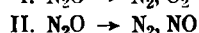
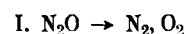
d) Anmerkungen zur Methode der thermischen Aufspaltung<sup>32)</sup>.

Das bei den vorstehenden Versuchen beobachtete Verhalten des Stickoxyduls ist unschwer aus den theoretischen Gleichgewichtsbedingungen zwischen  $N_2O$  und seinen Zerfallsprodukten heraus zu verstehen.

$N_2O$  hat eine hohe negative Bildungswärme ( $-20,6$  Kcal nach Berthelot); das Gleichgewicht:  $2N_2O \rightleftharpoons 2N_2 + O_2$  liegt, wie eine Abschätzung an Hand der Nernstschen Annäherungsformel zeigt, selbst bei Temperaturen von 2000 oder 3000° noch stark nach Seite der Zerfallsprodukte verschoben. Eine genügend hohe Erhitzung des Gases ist erforderlich, damit der bei tiefen Temperaturen erst recht zu erwartende, aber unter 500° äußerst träge verlaufende Zerfall meßbare Geschwindigkeit annimmt.

Schon Briner, Meiner und Rothen<sup>33)</sup> haben bei der thermischen  $N_2O$ -Aufspaltung mit steigender Temperatur, von 700° ab, eine zunehmende NO-Bildung festgestellt. Dieses Stickoxyd kann keine Zwischenstufe des  $N_2O$ -Zerfalls in seine Elemente sein, dann müßten gerade bei tieferen Temperaturen, also bei verminderter Zerfallsgeschwindigkeit von  $2NO$  in  $N_2$  und  $O_2$ , vermehrte NO-Beträge auftreten. Noch weniger kann das Stickoxyd durch Synthese aus den Elementen unterhalb 1500° entstehen, da bis dahin nach Jellineck<sup>34)</sup> die Bildungsgeschwindigkeit von NO äußerst gering ist, im Gleichgewicht nach Nernsts<sup>35)</sup> Berechnungen aber nur minimale NO-Mengen vorhanden sind. Briner<sup>33)</sup> und Mitarbeiter nehmen daher neben dem exothermen Hauptvorgang  $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$ , die schwach endotherme Begleitreaktion  $2N_2O \rightarrow 2NO + N_2$   $-1,8$  Kcal an, deren Gleichgewicht sich, wie eine Annäherungsrechnung über die Nernstsche Formel ersehen läßt, mit steigender Temperatur nach der Stickoxydseite verschiebt.

Diese Feststellungen dürfen in gleicher Weise für die Vorgänge bei unseren analytischen Versuchen gelten, wenn man im Anschluß an die Reaktionen:



noch die Umsetzung der Zerfallsprodukte  $O_2$  und NO zu  $NO_2$ ,  $N_2O_3$  und weiter zu  $N_2O_4$  im Abkühlungsgebiet (Bildung nitroser Gase) in Betracht zieht. Die Versuche in der Quarzcapillare zeigen mit der Temperatursteigerung wachsende NO- (und damit  $NO_2$ -)Mengen. Die Glühpipette erlaubt bei Temperaturen wohl nicht über 1000° dank der wirksamen Platinoberfläche eine genügend rasche Aufspaltung in  $N_2$  und  $O_2$ , ohne daß — bei hinreichender

<sup>32)</sup> Ausführlicheres darüber, ebenso über die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten, ist zu ersehen in der Diplomarbeit Kretzschmar, Dresden 1927.

<sup>33)</sup> Helv. chim. Acta 9, 634 [1926].

<sup>34)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 49, 272 [1906].

<sup>35)</sup> Ebenda 49, 226 [1906].

Verdünnung des Stickoxyduls — seine andere Zerfallsreaktion (II) zu Stickoxyd wesentlich in Erscheinung tritt. Bei der Aufspaltung mittels Knallgas nach Heymann werden freilich beträchtlich höhere Temperaturen erzeugt, die den Zerfall (II) in  $N_2$  und NO begünstigen müssen, während NO seinerseits infolge der raschen Abkühlung sich nicht mehr in  $O_2$  und  $N_2$  zurückbilden kann. Womöglich geht bei Temperaturen der Knallgasflamme noch die direkte NO-Synthese aus den Elementen nebenher. Aus alledem erklären sich die Fehler der Knallgasmethode bei mehr als 5%  $N_2O$  in den Gasen.

## 2. Durch Reduktion mit Wasserstoff.

## a) In der Explosionspipette nach Bunsen.

Wir beabsichtigten, durch unsere Versuche die einander entgegenlaufenden Beurteilungen dieser Bunsenschen Methode durch W. Hempel einerseits, Lunge, Thomsen, Kemp u. a. auf der anderen Seite nachzuprüfen. Anfangs benutzten wir ein  $N_2O$ -Mittelgas und trocknen Wasserstoff und begegneten merklichen Differenzen zwischen gefundenen Kontraktionen und angewandten Stickoxydulmengen. Eine eingehende Diskussion aller in Frage stehenden Fehlerquellen (NO- oder  $NH_3$ -Bildung, Anwesenheit von  $O_2$  im Wasserstoff oder Stickoxydul, Spuren  $SO_2$  im Wasserstoff, unvollständige Trocknung des letzteren) und die Nachprüfung ihrer möglichen Einflüsse auf die Analysenergebnisse zeigten, daß die Unstimmigkeiten lediglich von ungenügender Beachtung der Wasserdampfension im Wasserstoff herrührten. Sie wurden behoben, sobald wir die Messungen an Reingas und mit durch Kalilauge gereinigtem und durch Wasser angefeuchtetem Wasserstoff durchführten.

Die endgültigen Versuche sind in Tab. 4 zusammengestellt; sie wurden an 100%igem Stickoxydul und weiter an  $N_2O$ - $N_2$ -Gemischen mit sinkendem  $N_2O$ -Gehalt vorgenommen. Bei ungünstigem Mischverhältnis mit Wasserstoff wurde zur Auslösung der Explosion nach dem Vorgang von Bunsen Knallgas zugesetzt. Abweichend von Hempels Angaben zeigte es sich, daß der Wasserstoffzusatz bei reinem Stickoxydul nur das 1,8–2,5fache des  $N_2O$ -Volumens ausmachen durfte. Bei größerem Überschuß, schon bei 2,6fachem, blieb bereits die Explosion aus. Je niedriger der  $N_2O$ -Anteil im  $N_2O$ - $N_2$ -Gemisch war, um so kleiner mußte auch der Wasserstoffzusatz bemessen werden: bei etwa 80%  $N_2O$  war das Verhältnis  $H_2:N_2O = 2,2:1$ , bei 50%  $N_2O = 1,6:1$  zu wählen.

Das Knallgas wurde innerhalb der von Bunsen angegebenen Grenzen (26–64% vom unverbrennlichen Gas, also von Stickstoff) zugesetzt. Jedoch machten sich bei etwas größeren Zugaben an Knallgas und an Wasserstoff in den Analysen  $N_2O$ -armer Gase noch keine Fehler bemerkbar.

Tabelle 4. Reingasversuche nach Bunsen.

$N_2O$ ccm	$N_2$ ccm	$N_2O + N_2$ ccm	$H_2$ ccm	$N_2O + N_2 + H_2$ ccm	Restgas ccm	Kon- traktion ccm	Differenz Kontr. — $N_2O$ ccm	% $N_2O$			Verh. $\frac{H_2}{N_2O}$	Knallgas, ccm	Verh. $\frac{Knallgas}{N_2}$ in %
								be- rechnet	ge- funden	Diffe- renz			
32,9	0,0	32,9	65,6	98,5	65,6	32,9	$\pm 0,0$	100,0	100,0	$\pm 0,0$	2,0	0,0	0
30,7	0,0	30,7	64,5	95,2	64,5	30,7	$\pm 0,0$	100,0	100,0	$\pm 0,0$	2,1	0,0	0
15,4	0,0	15,4	49,1	64,5	49,2	15,3	$- 0,1$	100,0	99,4	$- 0,6$	3,2	11,0	$\infty$
30,5	3,0	33,5	71,9	105,4	74,9	30,5	$\pm 0,0$	91,1	91,1	$\pm 0,0$	2,4	0,0	0
25,9	11,0	36,9	63,1	100,0	74,0	26,0	$+ 0,1$	70,2	70,4	$+ 0,2$	2,4	5,7	52
18,5	24,4	42,9	43,3	86,2	67,6	18,6	$+ 0,1$	43,1	43,3	$+ 0,2$	2,3	11,9	49
9,6	38,8	48,4	22,0	70,4	60,6	9,8	$+ 0,2$	19,8	20,2	$+ 0,4$	2,3	14,9	38
3,4	48,1	51,5	11,7	63,2	59,8	3,4	$\pm 0,0$	6,6	6,6	$\pm 0,0$	3,4	35,7	74
0,6	29,2	29,8	3,1	32,9	32,3	0,6	$\pm 0,0$	2,0	2,0	$\pm 0,0$	5,2	21,8	74
0,2	49,5	49,7	3,2	52,9	52,7	0,2	$\pm 0,0$	0,4	0,4	$\pm 0,0$	16,0	34,9	70

Mit Ausnahme eines Versuches weisen alle anderen der Tabelle 4 keine größeren Abweichungen zwischen gefundener und erwarteter Kontraktion als  $\pm 0,1$  ccm auf. Dieser Fehlerbetrag liegt aber bei der Benutzung von 100-ccm-Gasbüretten innerhalb der Ablesegenauigkeit, zumal im Hinblick auf die Benetzung von Glaswänden und Quecksilber durch Kondenswasser! Durch unsere Versuche konnte also die Eignung der Bunsen'schen Methode sowohl für reines Stickoxydul als auch für Stickoxyd-Stickstoffgemische von jeglichem Mischverhältnis bestätigt werden.

#### b) In der Dietzsch'schen Platincapillarpipette.

Versuche mit der Dietzsch'schen Pipette, wobei diese zunächst mit Wasserstoff gefüllt und hierauf Stickoxydul durch die Platincapillare gegen die Funkenstrecke eingeblasen wurde, verliefen negativ. Teils blieb die Zündung überhaupt aus, meist erlosch die sehr kleine  $N_2O$ -Wasserstoffflamme sehr leicht. Ähnliche Unregelmäßigkeiten zeigte übrigens auch die Verbrennung von Sauerstoff in Wasserstoff in der Dietzsch'schen Pipette. Vermutlich verhindert die starke Wärmeableitung seitens des Wasserstoffs die Ausbildung einer beständigen Flamme.

#### c) In der Quarzcapillare.

Nach dem Vorgang von W. Hempel wurde die  $N_2O-H_2$ -Verbrennung statt in Drehschmidt'scher Platincapillare, wie sie das Winkler-Brunksche Buch empfiehlt, in einer Quarzcapillare vorgenommen.

Die Apparatur wird durch Abb. 7 wiedergegeben. Der Dreiwegehahn E verbindet die Bürette A über die übliche Hahnbrücke sowohl mit der Kugel B als mit der Quarzcapillare C, welche in einem Hempelofen F durch einen Teclubrenner von außen geheizt wird; dabei ist ihre Temperatur durch ein Thermoelement G am Millivoltmeter abzulesen. Trockenes  $N_2O$  und feuchter Wasserstoff werden zunächst in die Kugel B eingebracht, in der sie sich gut vermischen. Nach Anheizung der Quarzcapillare C auf die gewünschte Temperatur wird dann das Gasgemisch von B aus durch die Capillare C nach der Kugel D herübergedrückt und nach B zurückgenommen. Nach Abkühlung in Kugel B wird das Restgas in die „feuchte“ Bürette A herübergeholt und abgelesen. — Fehler infolge des Eigenvolumens der Quarzcapillare suchten wir zu vermeiden, indem wir vor jedem Versuch dieselbe mit reinem Stickstoff ausspülten, das Quecksilber stets auf die gleiche Entfernung von der Heizzone brachten und den vor und nach einem Versuch in der Capillare vorhandenen Gasanteil unter Atmosphärendruck hielten.

Vorversuche ergaben, daß selbst bei mehrmaligem Hin- und Herleiten des  $N_2O-H_2$ -Gemisches durch die leere

Capillare bei Temperaturen zwischen  $400^\circ$  und  $800^\circ$  die Umsetzung noch unvollständig bleibt. Deshalb wurde fortan in die Capillare als Oberflächenkatalysator ein Platindraht (105 cm von 0,1 mm Durchmesser, entspr.  $3,3 \text{ cm}^2$  Oberfläche!) eingeschoben.

In den folgenden Versuchen ließen wir das Gasgemisch zweimal hin- und herpassieren; etwa  $500^\circ$  erwiesen sich zur quantitativen Verbrennung als ausreichend. Unbedingt geboten ist es, den ersten Durchgang, bei dem die hauptsächlichliche Umsetzung stattfindet, sehr langsam vorzunehmen, andernfalls durch die Eigenwärme der Reaktion das Platin zur hellen Glut erhitzt wird und dadurch Fehler (etwa durch Bildung von Ammoniak, wie es in einem Falle qualitativ nachzuweisen war) entstehen können. Der Wasserstoffzusatz ist hier nicht so sehr, wie bei der Explosionsmethode nach Bunsen, an bestimmte Grenzen gebunden; er wechselte bei reinem  $N_2O$  zwischen dem 1,7- und 9,8fachen des  $N_2O$ -Volumens.

Die Reduktion von stickstoffverdünntem  $N_2O$  verläuft ebenso glatt wie in der Explosionspipette, ohne daß ein Knallgaszusatz bei ungünstigen Mischverhältnissen zur Einleitung der Reaktion erforderlich ist.

Die Analysen der Tabelle 5 kennzeichnen die Brauchbarkeit der Methode sowohl für reines wie für

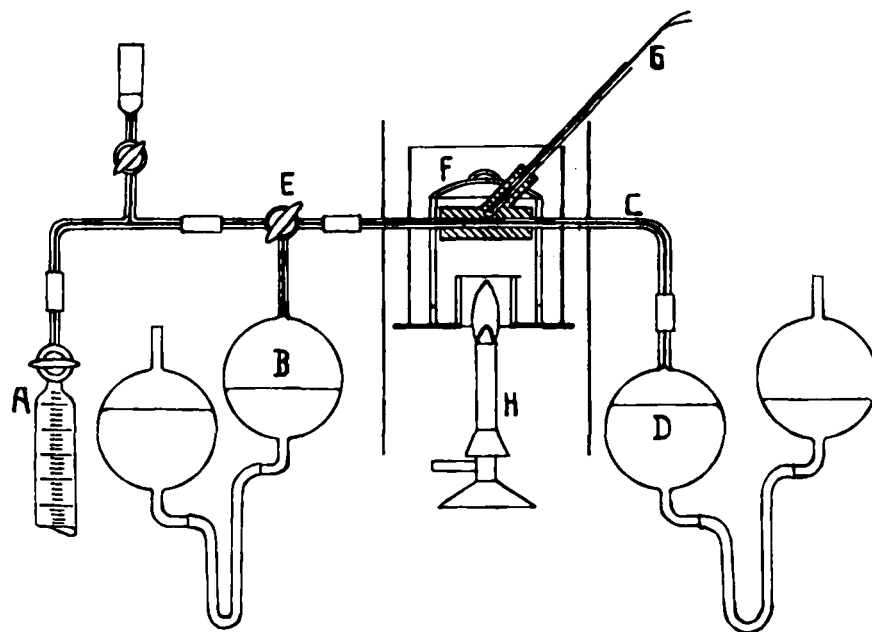


Abb. 7. Verbrennung in der Quarzcapillare.

verdünntes Stickoxydul, wensschon zufolge des toten Raumes in der Capillare die Versuchsfehler etwas größer sein können als beim Explosionsverfahren nach Bunsen.

Tabelle 5. Reingasversuche in der Quarzcapillare mit Platin.

$N_2O$ ccm	$N_2$ ccm	$N_2O + N_2$ ccm	$H_2$ ccm	$N_2O + N_2 + H_2$ ccm	Restgas ccm	Kon- traktion ccm	Differenz Kontr. — $N_2O$ ccm	% $N_2O$			Verh. $H_2$ $N_2O$	Tempe- ratur $^\circ C$	Zeit Min
								be- rechnet	ge- funden	Diffe- renz			
29,3	0,0	29,3	65,5	94,8	65,5	29,3	$\pm 0,0$	100,0	100,0	$\pm 0,0$	2,2	695—715	7
34,1	0,0	34,1	57,0	91,1	57,2	33,9	$- 0,2$	100,0	99,4	$- 0,6$	1,7	490—500	8—9
31,7	0,0	31,7	63,1	94,8	63,1	31,7	$\pm 0,0$	100,0	100,0	$\pm 0,0$	2,0	490—500	7—8
19,1	0,0	19,1	82,8	101,9	82,9	19,0	$- 0,1$	100,0	99,4	$- 0,6$	4,3	490—500	7—8
7,4	0,0	7,4	72,6	80,0	72,6	7,4	$\pm 0,0$	100,0	100,0	$\pm 0,0$	9,8	490—500	8—9
20,8	15,4	36,2	52,8	89,0	68,2	20,8	$\pm 0,0$	57,5	57,5	$\pm 0,0$	2,5	495—515	7
13,2	27,2	40,4	47,6	88,0	74,7	13,3	$+ 0,1$	32,7	32,9	$+ 0,2$	3,6	510—540	7
3,0	47,5	50,5	15,6	66,1	63,1	3,0	$\pm 0,0$	5,9	5,9	$\pm 0,0$	5,2	510	7
0,2	48,8	49,0	6,6	55,6	55,4	0,2	$\pm 0,0$	0,4	0,4	$\pm 0,0$	33,0	500 510	7



## d) Anmerkung zu den Reduktionsmethoden mit Wasserstoff.

Die Reaktion:  $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  hat eine hohe positive Wärmetönung (nach Thomsonschen Daten zu + 75,5 Kcal. für Wasser dampf berechnet); das Gleichgewicht liegt, wie eine Berechnung der Konstanten nach der Nernstschen Näherungsformel zeigt (vgl. Näheres in der Diplomarbeit Kretzschmar, Dresden 1927), mit sinkenden Temperaturen außerordentlich stark auf der Wasserdampf-Stickstoffseite. Bei geeignetem Mischverhältnis  $\text{N}_2\text{O} : \text{H}_2$  lösen in der Explosionspipette der elektrische Funken (ev. nach Knallgaszusatz) in der platingefüllten Quarzcapillare unter langsamem Durchleiten der Gase die andauernde, relativ mäßige Anheizung auf etwa 500° im Gasgemisch leicht die quantitative Umsetzung aus.

Ob von anderen theoretisch möglichen Reaktionen ( $\text{N}_2\text{O}$ -Zerfall nach  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$  oder  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  und anschließende Reduktion von  $\text{NO}$  oder  $\text{O}_2$  durch den Wasserstoff, Ammoniakbildung aus  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  oder  $\text{NO}$ ), sofern sie nach Temperatur- und Geschwindigkeitsbedingungen überhaupt in Frage kommen, diese oder jene unter Umständen den Hauptvorgang  $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  begleitet und die bisweilen abweichenden Ergebnisse verursacht, kann aus unserem analytischen Versuchsmaterial nicht sicher erkannt werden.

IV. Die Bestimmung des Sauerstoffs in  $\text{N}_2\text{O}$ -haltigen Gasen und das Verhalten des Stickoxyduls in der Phosphorpipette.

Diese Fragen interessierten uns im Zusammenhang mit dem Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchungen, der Analyse der thermischen Zersetzungsprodukte des Ammonitrats. Hierbei muß nämlich aus dem Gasgemisch erst der Sauerstoff absorbiert werden, ehe das Stickoxydul in der Explosionspipette oder Glühcapillare mit Wasserstoff bestimmt werden kann.

Heymann<sup>20)</sup> entfernte und bestimmte den Sauerstoff aus Gasen von geringem  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehalt in der gewöhnlichen Phosphorpipette mit Wasser als Absperrmittel; bei raschem Arbeiten und bei kleinem Partialdruck des Stickoxyduls, der nur eine geringe Absorption desselben im Sperrwasser bedingt, sollen noch brauchbare Werte bei der anschließenden  $\text{N}_2\text{O}$ -Bestimmung erhalten werden; freilich nimmt H. dabei gewisse  $\text{N}_2\text{O}$ -Verluste durch die Phosphorpipette (z. B. 0,3 ccm von 5,3 ccm  $\text{N}_2\text{O}$ ) in Kauf.

Wir wiederholten diese Versuche an Gemischen von etwa 10,1 ccm  $\text{N}_2\text{O}$  und 69,5 ccm Luft und begegneten nach fünf Minuten Verweilen in der Phosphorpipette (die zur  $\text{O}_2$ -Absorption erforderlich sind) einen Rückgang der  $\text{N}_2\text{O}$ -Menge um 1,5 ccm, der nach abermaligem Aufenthalt des Gases in der Pipette weiter zunahm.

Es mußte demnach das Sperrwasser in der Phosphorpipette nach Möglichkeit vermieden und durch Quecksilber ersetzt werden; die geringen, von der Wasserfüllung her den Glaswänden und Phosphorstangen anhaftenden Wasseranteile reichten zur Aufnahme der Oxydationsprodukte des Phosphors aus. Parallelversuche mit  $\text{CO}_2$ -freier Luft bzw. Bombensauerstoff in der üblichen Phosphorpipette und in einer solchen mit Quecksilber als Sperrmittel erwiesen einwandfrei die Eignung der letzteren zur Sauerstoffabsorption.

Nunmehr wurden zunächst  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{N}_2$ -Gemische in die Phosphor-Quecksilberpipette eingebracht. Von reinem Stickoxydul wurde durch die geringe restliche Wasser-

menge tatsächlich noch bei längerem Stehen ein merklicher Betrag (z. B. 0,9 von 34,0 ccm) gelöst; nach Zusatz des etwa 1,1fachen Volumens Stickstoff, also nach Verdünnen des Oxyduls, und erneutem Überführen in die Phosphorpipette gab freilich das wenige Sperrwasser, dem verringerten  $\text{N}_2\text{O}$ -Partialdruck entsprechend, wieder etwas  $\text{N}_2\text{O}$  an das Gas ab, das Volumen wuchs um 0,3 ccm wieder an, und zum Schluß wurden im Gasgemisch (durch Explosion mit  $\text{H}_2$  und Knallgas) statt der ausginglichen 34,0 ccm  $\text{N}_2\text{O}$  nicht die erwähnten 34,0 — 0,9 = 33,1 ccm, sondern 33,4 ccm  $\text{N}_2\text{O}$  bestimmt.

Bei Versuchen mit  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{O}_2$ -Gemischen (Tab. 6) wurde von reinem Stickoxydul wiederum ein gewisser Betrag von der Sperrflüssigkeit absorbiert; nach Zumischen von Sauerstoff wurde dieser in der Phosphor-Quecksilberpipette quantitativ und ohne Störung absorbiert; die geringen Stickstoffanteile des Bombensauerstoffs traten genau zum Restgas hinzu, und in diesem wurde schließlich auf  $\pm 0,1$  ccm genau der  $\text{N}_2\text{O}$ -Betrag wiedergefunden, der vor dem Sauerstoffzusatz vorgelegen hat. War aber das Wasser in der Pipette von vornherein mit  $\text{N}_2\text{O}$  vom Partialdruck einer Atmosphäre (100%iges  $\text{N}_2\text{O}$ ) gesättigt, so war bei erneutem Einbringen reinen Stickoxyduls keine weitere Absorption mehr zu verzeichnen (vgl. Tabelle 6, Vers. II). Jedenfalls wird  $\text{N}_2\text{O}$  vom Phosphor selbst bei der Sauerstoffabsorption nicht angegriffen.

Tabelle 6.  $\text{N}_2\text{O} + \text{O}_2$ .

Versuch I	Versuch II
27,5 ccm $\text{N}_2\text{O}$ (Reingas)	18,5 ccm $\text{N}_2\text{O}$ (Reingas)
[Pipette!]	[in $\text{N}_2\text{O}$ -gesättigte Pipette des vorigen Versuches!]
27,0 ccm; 0,5 ccm absorbiert, dazu 7,0 ccm Bombensauerstoff, entspr.	18,5 ccm, dazu 9,7 ccm Bombensauerstoff, entspr.
6,8 ccm $\text{O}_2 + 0,2$ ccm $\text{N}_2$	9,5 ccm $\text{O}_2 + 0,2$ ccm $\text{N}_2$
34,0 ccm Gemisch (darin 20,2 % $\text{O}_2$ )	28,2 ccm Gemisch (darin 33,7 % $\text{O}_2$ )
[Pipette!]	[Pipette!]
27,2 ccm (27,0 ccm $\text{N}_2\text{O} + 0,2$ ccm $\text{N}_2$ )	18,7 ccm (18,5 ccm $\text{N}_2\text{O} + 0,2$ ccm $\text{N}_2$ )
[mit $\text{H}_2 + \text{Knallgas}$ explodiert]	[mit $\text{H}_2 + \text{Knallgas}$ explodiert]
26,9 ccm $\text{N}_2\text{O}$ gefunden	18,5 ccm $\text{N}_2\text{O}$ gefunden
0,1 ccm Fehler	0,0 ccm Fehler

Versuche endlich mit  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  (Tab. 7) bestätigten die vorstehenden Erfahrungen: geringe Auflösung von  $\text{N}_2\text{O}$  im Sperrwasser,  $\text{N}_2\text{O}$ -Abgabe aus diesem nach Verdünnen des Gases und die Möglichkeit der genauen  $\text{O}_2$ -Bestimmung. Wenn aber die geringe Wassermenge in der Phosphor-Quecksilberpipette von Anfang an mit  $\text{N}_2\text{O}$  gesättigt ist nach Maßgabe des  $\text{N}_2\text{O}$ -Partialdruckes in dem zu analysierenden Gasgemisch (man gibt zunächst

Tabelle 7.  $\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{O}_2$ .

Versuch III	Versuch IV
15,0 ccm $\text{N}_2\text{O}$ (Reingas)	18,9 ccm $\text{N}_2\text{O}$ (Reingas)
dazu 20,6 ccm $\text{N}_2$	dazu 21,6 ccm $\text{N}_2$
35,6 ccm Gemisch (darin 42,0 % $\text{N}_2\text{O}$ )	35,5 ccm Gemisch (darin 39,2 % $\text{N}_2\text{O}$ )
[Pipette!]	
35,7 ccm, — — 0,1 ccm $\text{N}_2\text{O}$ von Pipette abgegeben.	
dazu 26,9 ccm Bombensauerstoff, enthaltend 0,6 ccm $\text{N}_2$	dazu 27,7 ccm Bombensauerstoff, enthaltend 0,6 ccm $\text{N}_2$
62,6 ccm Gemisch (darin 42,0 % $\text{O}_2$ )	63,2 ccm Gemisch (darin 42,9 % $\text{O}_2$ )
[Pipette!]	[Pipette!]
36,6 ccm Gas, also 0,3 ccm $\text{N}_2\text{O}$ von Pipette*) abgegeben	36,3 ccm Gas, also 0,2 ccm $\text{N}_2\text{O}$ von Pipette abgegeben
[mit $\text{H}_2 + \text{Knallgas}$ explodiert!]	[mit $\text{H}_2 + \text{Knallgas}$ explodiert!]
15,4 ccm $\text{N}_2\text{O}$ gefunden	18,9 ccm $\text{N}_2\text{O}$ gefunden
0,4 ccm Fehler	0,0 ccm Fehler

<sup>20)</sup> Diss. Dresden 1906, S. 55.\*) Pipette war vorher in Berührung mit 100%igem  $\text{N}_2\text{O}$ , daher auch der Fehler (Zuwachs) 0,4 ccm  $\text{N}_2\text{O}$ .



eine Portion des vorgelegten Gases in die Pipette hinein, verwirft sie und führt die Bestimmung mit einer weiteren Menge durch!), so ist im Anschluß an die Sauerstoffbestimmung auch ohne weiteres der  $N_2O$ -Gehalt innerhalb der üblichen gasanalytischen Genauigkeit zu ermitteln.

#### Zusammenfassung.

Mit reinem Stickoxydul aus Ammonnitrat, das auf chemischem Wege zu 99,4%  $N_2O$ -Gehalt (= Mittelgas) gereinigt, und aus dem durch Verflüssigung und fraktioniertes Absieden der restliche Stickstoff entfernt wurde (= Reingas von 100,0%  $N_2O$ ), konnten die gasanalytischen  $N_2O$ -Bestimmungsmethoden zu folgenden Ergebnissen durchgeprüft werden:

1. Die von Cl. Winkler vorgeschlagene, unter Benutzung einer neubeschriebenen Glühpipette modifizierte Methode der thermischen Aufspaltung ist bei  $\pm 0,2$  ccm Fehler für Gase mit höchstens 10%  $N_2O$ -Gehalt brauchbar; darüber hinaus entstehen wachsende Mengen nitroser Gase, die Quecksilber angreifen und damit die Ablesung der Gasvolumina über diesem Sperrmittel unmöglich machen.

2. Die von Heymann angewandte thermische Aufspaltung durch Knallgasexplosion liefert nur bis zu 5%  $N_2O$ -Anteil der Gase gültige Werte; bei höheren Gehalten treten wiederum nitroser Gase auf.

3. Die auf Bunsen zurückgehende Reduktion des Stickoxyduls durch Wasserstoff führt bei Einhaltung der von ihm und von W. Hempel angegebenen Bedingungen in Gasen mit einem  $N_2O$ -Gehalt zwischen 0,4 und 100,0% sowohl in der Explosionspipette wie in der platingefüllten Quarzcapillare innerhalb der mit den benutzten gasanalytischen Apparaten überhaupt erreichbaren Genauigkeit von  $\pm 0,1$  ccm zu richtigen Ergebnissen.

4. Die thermische Aufspaltung des Stickoxyduls in der Quarzcapillare und seine Reduktion durch Wasserstoff in der Dietzsch'schen Platincapillarpipette sind zur  $N_2O$ -Bestimmung unbrauchbar.

5. Sauerstoff läßt sich in  $N_2O$ -haltigen Gasen mittels einer Phosphorpipette mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit und nur äußerst wenig Wasser genau bestimmen, und anschließend im Restgas das Stickoxydul nach einer der vorbeschriebenen Reduktionsmethoden, sobald sich die geringe Wassermenge der Phosphorpipette von vornherein im Sättigungsgleichgewicht mit einem Gasgemisch gleichen  $N_2O$ -Gehaltes befindet.

Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Dr.-Ing. F. Foerster sprechen wir für viele liebenswürdige Beratung und Unterstützung bei unseren Versuchen unseren verbindlichsten Dank aus.  
[A. 199.]

## Über den Stil in den deutschen chemischen Zeitschriften.

Von Prof. Dr. EDMUND O. VON LIPPMANN, Halle a. d. S.

(Eingeg. 3. Januar 1929.)

#### 7. Fortsetzung.

Auf S. 893 des Jahrgangs 1928 dieser Zeitschrift sagt kein Geringerer als F. Haber: „Das schwerwiegendste Zeugnis für die Allgemeinbildung des Menschen . . . ist seine Sprache. Wer ein paar Jahrzehnte unter den richtigen Spezialisten der Chemie gelebt und unter den schrecklichen Darstellungen gelitten hat, die sie, unter der Behauptung deutsch zu schreiben, als Schilderungen ihrer Ideen und Versuche von sich geben, der . . .“ Solche Worte geben mir den Mut, in meinen Bestrebungen nach Abhilfe fortzufahren; daß diese sehr allgemein gebilligt werden, zeigt mir die dauernd zunehmende Anzahl von Beiträgen, die mir aus weiten Kreisen und von mir persönlich ganz Unbekannten zugesandt werden. Ich gebe im nachstehenden nur eine Auswahl, und zwar wiederum, der Raumersparnis wegen, in möglichster Verkürzung.

#### I. Wortungeheuer („Ersparnis“ von Bindestrichen).

1. Sauer gelbereichsgrenze.
2. Phtaleineinkristall, Orceineinkristall.
3. Arsenatanionabspaltung.
4. Maischbeimpfbazillen.
5. Tensidensimeterbestimmung.
6. Das Reaktantenkomplex.
7. Hintereinanderberechnungssalze.
8. Laugschnitzelfütterungsversuch.
9. Gleichaltrigstoffwechselgesunde.
10. Wheatstonzuckeraschenbrücke.
11. Hochtemperaturlaboratoriumsofen.
12. Bodenbasenaustauschuntersuchung.
13. Gerinnungszeitmüllabkonzentrationskonstante.
14. Flüssigluftsprengstoffunfallstatistik.
15. Blausäuremühlenentwesungsunglück.
16. Kartoffelstärkesuspensionaltverkleisterung.
17. Wiesenböddendürfutteraschebestimmung.
18. Kaltmilchsäurebakteriensäuerungsversuche.
19. Fischnebenproduktindustrieproduktionsstatistik.
20. Kesselspeisewasseranalyse-darstellungsmethode.

#### II. Grobgrammatische Fehler (Verbindungen von Ein- und Mehrzahl und dgl.).

1. Trefflich ist in dem Buch die rein chemischen Teile, . . . weiter werden besprochen die Bedeutung der Ergebnisse auf die Technik, . . . hiermit erreicht die Neuausgabe seinen Abschluß.
2. Die Angabe stammt von N., eines sonst zuverlässigen Forschers.
3. Die Verbindung, nach der ich und andere längst suchte, zeigt durch seine Zusammensetzung . . .
4. Hoffentlich gelingt es, die sich dort angesammelten Schwierigkeiten zu klären.
5. So erklärt sich die abweichenden Befunde, . . . der Apparat ist angeführt, die Produkte nicht.
6. Es wird eine neue mit Hilfe einfacher Titration Methode beschrieben.
7. Es kann nur zwei Verbindungen in Frage kommen, also die früheren Gesetze nicht gelten.
8. Es werden die Entstehung der Linien kritisiert, wo aus dem Spektrum zu entnehmen ist.

#### III. Falsche und absonderliche Wortbildungen; entstellte und falsch gebrauchte Fremdworte.

1. Bunsen, der niemals Organist war (= Organiker).
2. N., ein großer Forscher und wirklich qualitativer Mensch (= von . . . Qualitäten).
3. Verf. bleibt abermals ein vergeblicher Theorieapologet (sic!).
4. N. sieht hierbei in Gegenwart und Zukunft, wie der doppeltgeköppte Hermes (!!) (= Janus).
5. Schon nach Arrhenius ist das Leben kosmetischen Ursprunges, wo er aber die Kosmetik überschätzt.
6. Die gravidimetrische Bestimmung, . . . die solutoide Lösung, . . . die gefocussierten Elektronen.
7. Der verstorbene, auch vielfach patentierte Chemiker; . . . seine vielfach reklamierten Verfahren.

1) Diese Gruppe ist leider die zahlreichste, gar nicht zu erschöpfend!