

Ich bin einigermaßen stolz darauf, daß wir in unserem kleinen und nicht schönen Institut nach primitiveren Methoden in zwei Fällen genau das gleiche gefunden haben wie das vorbildlich eingerichtete Bureau of Standards, in drei Fällen nur um 1 bis 3 Promille anders.

Ein Kapitel für sich ist die Thermochemie verdünnter Lösungen von starken Elektrolyten, wo spezifische Wärmen, Lösungs- und Verdünnungs- und Neutralisationswärmen an verschiedenen Stellen in Amerika und Deutschland mit äußerster Genauigkeit gemessen worden sind, meist unter Verwendung von Adiabasie und sehr vielen (bis 2000) Thermoelementen. Man ist bis zu Verdünnungen vorgedrungen, die man früher fälschlich als X, aq bezeichnete, d. h. als so verdünnte Lösungen, daß die Verdünnungswärme als Null angenommen werden konnte. Das ist eine Fiktion. Wenn man auf Milliontel Grade mißt, ergeben sich stets noch Verdünnungswärmen und zwar ganz individueller Art. Nur sind sie theoretisch noch nicht einwandfrei zu deuten. Ich erinnere daran, daß die klassische Thermochemie bei den Neutralisationswärmen und den Ausnahmen vom Gesetz der Thermoneutralität der verdünnten Lösungen vor einem Rätsel stand, das die Elektrochemie lösen konnte, daß die Elektrochemie aus Verdünnungs-, Neutralisations- und Verdrängungswärmen vielfach ziemlich die gleichen Dissoziationswärmen mittelstarker und schwacher Säuren und Basen ableiten konnte wie aus dem Temperaturgang der Dissoziationskonstanten. Thermochemie und Elektrochemie hängen auf das engste zusammen und haben sich gegenseitig geholfen. Aber es geht überall so: mit der Verfeinerung der Methoden tritt nicht Klärung ein, sondern neue Probleme tauchen auf, das Bild entwirrt sich nicht, sondern kompliziert sich.

Und so ist es speziell bei der thermochemischen Behandlung der modernen Theorie der starken Elektrolyte.

Es bleiben noch genug Probleme zu lösen, auch wenn die Thermochemie, die mit der präparativen anorganischen und organischen Chemie nicht Schritt gehalten hatte, im letzten Jahrzehnt stark aufgeholt hat. Aber es muß betont werden, daß nur wirklich exakte Werte von Nutzen sind, denn meist handelt es sich um kleine Differenzen großer Zahlen, wo jeder Fehler lawinenartig anschwellen kann. Thermometerklopfen und Rühren allein tut's freilich nicht, jede Apparatur muß in der anorganischen Thermochemie ad hoc konstruiert und durchdacht werden. Es gibt kein allgemein brauchbares Calorimeter, so wenig wie es einen „Normalanzug“ gibt, der jedem paßt. Vor allem sei man kritisch bei der Benutzung älterer Literaturwerte. Zahlen, die wie ein rocher de bronze feststehen, kann man an den zehn Fingern abzählen. Kritik gegenüber den vorhandenen Werten ist ebenso nötig — und ebenso selten wie gegen die eigenen Messungen. Daneben muß in der anorganischen Thermochemie die Röntgen-Untersuchung stets das entstandene Produkt identifizieren; denn es entstehen oft unerwartete Modifikationen, z. B. beim Abbrennen von Silicium mit Paraffinöl nicht Quarz, sondern α -Cristobalit, und die Umwandlungswärme der einen Modifikation in eine andere ist oft beträchtlich, aber nicht immer genau bekannt.

Wirklich exakte Thermochemie ist nicht Handwerk, sondern mindestens Kunsthandwerk, wobei Apparatekenntnis, physikalische Exaktheit, in der anorganischen Chemie analytische Erfahrung, in der organischen beste Präparierkunst erforderlich sind, wenn man wirklich brauchbare Daten schaffen will. Und da ist noch viel zu tun.
[A. 90.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Eine neue katalytische Bestimmung des Wasserstoffs mit Hilfe von Kontaktkerzen.

Von Prof. Dr. E. BIESALSKI und H. GIEHMANN,

Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 3. September 1932.)

Die wichtige und ungemein häufige Bestimmung des Wasserstoffs, wie sie z. B. am Ende einer normalen Gasanalyse meist zusammen mit der Bestimmung von Stickstoff, Methan oder Äthan vorgenommen werden muß, hat zur Ausarbeitung folgender Apparate und Verfahren geführt, welche wir in Kürze vorweg erwähnen, um unsere neue Methode abzugrenzen und zu bewerten:

1. Explosionspipette, 2. Drehschmidt'sche oder Winckler-Dennis'sche Kapillare, 3. Verbrennung am Kupferoxyd, 4. Absorption durch kolloides Palladium, 5. Bestimmung nach Bosshard und Fischli mit Nickelmetall und Natriumoleatlösung, 6. Paal'sche Bestimmung mit kolloidem Palladium und Natriumpikrat, 7. Chloratpipette von K. A. Hofmann, 8. Bestimmung nach Hein und Daniel mit Silberpermanganat, 9. Feinschaummethode.

Bei 1 und 2 muß Sauerstoff zugefügt werden, bei 3 tut man dies meist, wodurch unerwünschte Gasverdünnung und Fehler eintreten können.

Hier schneidet die Explosionspipette am schlechtesten ab, da je nach der Zusammensetzung des Gasgemisches und der dadurch bedingten Explosionstemperatur mehr oder weniger Stickstoff mitreagieren kann¹⁾, insbesondere muß bei wenig Wasserstoff eine Anreicherung desselben vorgenommen werden,

um ein explodierendes Gemisch zu erreichen²⁾. Methan und Äthan neben Wasserstoff zu bestimmen, ist auf diesem Wege unmöglich.

Auch die Benutzung der Drehschmidt'schen oder Winckler-Dennis'schen Platin-Palladium-Capillare gestattet, wie schon von anderer Seite früher einmal geurteilt wurde, nur sehr gut eingearbeiteten Analytikern eine einwandfreie Trennung des Wasserstoffs vom Methan, da infolge der bei der Knallgasreaktion frei werdenden Reaktionswärme die Temperatur des Platinkontaktes zu hoch wird und dann auch die Kohlenwasserstoffe mitverbrennen.

Die Verbrennung am Kupferoxyd³⁾ führt wohl bis zur Genauigkeit von Molekulargewichtsbestimmungen, ist aber für die normale Bestimmung des Wasserstoffs in der Technik zu umständlich.

In vielem günstiger erschien die direkte Bindung des Wasserstoffs, wie Paal und Mitarbeiter⁴⁾ zeigen konnten, die kolloides Palladium benutzten, von dem 1 g 100 bis 200 cm³ Wasserstoff bis zur völligen Sättigung absorbieren soll. Dem entsprechen aber nicht die praktischen Resultate, auch muß häufiger mit Sauerstoff aufgefrischt werden, so daß eine Einbürgerung dieses Verfahrens nicht stattfand; erst recht nicht bei der Methode von Bosshard und Fischli⁵⁾, die mit

²⁾ Winckler-Brunck, Lehrb. d. techn. Gasanalyse, Leipzig 1924, S. 164.

³⁾ W. A. Noyes u. a., s. a. Gmelin-Kraut 2, 66 [1927].

⁴⁾ Paal u. Gerrum, Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 805 [1908].

⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 28, 365 [1915].

¹⁾ Armand Gautier, Chem.-Ztg. 1900, 586.

umständlich herzustellendem Nickelmetall und Natriumoleat arbeiteten.

Vielversprechend war dann die Wendung, die fast gleichzeitig Zengheli⁶⁾ sowie Paal⁷⁾ und Mitarbeiter dem Thema zu geben versuchten, indem sie den durch Edelmetalle aktivierten Wasserstoff unter Heranziehung sauerstoffabgebender Verbindungen oxydieren wollten. Insbesondere fand Beachtung die Arbeitsweise von Paal mit einer konzentrierten Natriumpikratlösung sowie etwa 2 g kolloidem Palladium. Leider entwickelt sich nach einiger Zeit aus solchen Lösungen Kohlenoxyd in meßbaren Mengen; auch zeigten sich andere Mängel, die zahlreiche Verbesserungen nach sich zogen, aber schließlich keinen praktisch durchschlagenden Erfolg erbrachten⁸⁾.

Bestechend in der Idee, einfach in der Ausführung ist dann die Chloratpipette von K. A. Hofmann, in der die sauerstoffübertragende Wirkung der Osmiumoxyde mit der Wasserstoffaktivierung an Platin-Palladium-Kontakten vereinigt ist. Es können hier durch eine verdünnte Natriumchloratlösung von reinem Wasserstoff 80 cm³ in 10 min oxydiert werden, die letzten 20 cm³ restlos aber erst in 30 bis 50 min⁹⁾. Der sinkende Partialdruck des Wasserstoffs sowie die ständige Verkleinerung der Oberfläche wirken bei wasserstoffarmen Gemischen verzögernd.

Hein und Daniel¹⁰⁾ verbrennen erfolgreich den Wasserstoff mit einer konzentrierten Lösung von Silberpermanganat-Silbernitrat unter Benutzung von Silicagel. Die Entfernung geringer Mengen Sauerstoff, die sich aus dem Manganat entwickeln, die Anwendung einer besonderen Absorptionspipette sowie der Gebrauch einer Schüttelapparatur¹¹⁾ erscheinen aber noch nicht einfach und billig genug.

Bei dem Feinschaumverfahren von Biesalski und Mitarbeitern¹²⁾ wird Wasserstoff mit Sauerstoffgas durch eine Verteilerröhre als feinste Schaumbläschen in eine kolloide Palladiumlösung gedrückt, um dort restlos zur Reaktion zu gelangen.

Trotzdem die Reaktionsgeschwindigkeiten hier die höchsten sind, ist auch dies Verfahren durch Verwendung palladinerter Verteilerröhren noch einfacher zu gestalten. Wie der eine von uns in Gemeinschaft mit A. Wacker feststellen konnte¹³⁾, läßt sich auf diesem Wege eine restlose Bestimmung des Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisches u. a. mit sogen. Filterkerzen¹⁴⁾, in kurzer Zeit durchführen. Im Anschluß an dieses letztere Verfahren gingen wir zur Verwendung massiver Stäbe keramischer Natur mit hoher und gleichmäßiger Porosität über, die, mit einer gasdichten Glasur versehen, so daß nur oben und unten Eintritt und Austritt der Reaktionsteilnehmer erfolgt, die einfachste Form unserer neuen „Kontaktkerzen“¹⁵⁾ ergeben. Solche Kontakte sind, wie demnächst in einer anderen Mitteilung gezeigt werden soll, durch ihre besondere Natur sehr geeignet, im allgemeinen Katalysen zu bewerkstelligen, die sich durch Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und Herabsetzung der Reaktionstemperatur auszeichnen.

Bei ihrer Herstellung leiteten uns folgende Gedanken: Eine der wichtigsten Voraussetzungen für den günstigsten Verlauf einer Katalyse ist sicherlich das Vorhandensein einer sehr großen Oberfläche und die damit verbundene Aufteilung des Katalysators auf keramischer Unterlage; diese Trägermasse muß kristallin,

kantig, rau und immer wieder gebrochen die Ausbildung von Aktivierungszentren oder aktiven Kraftfeldern und dadurch den Ablauf der hier in Frage kommenden Wärmetönungen begünstigen. Wesentlich ist dabei der durch den gasdichten Überzug gebildete Zwangsweg, auf dem jede Kapillare des Innern auch vom letzten Atom unter engster Berührung durchwandert werden muß. Diese Geschlossenheit und der nicht unterbrochene Zusammenhang des Ganzen muß aber die erwähnten Eigenschaften der inneren Oberfläche sowie ihre Ausnutzung mehr steigern als bei den bisher üblichen, zusammenhanglosen Kontaktmassen.

Daher wird man auch die in manchem neuartigen Feststellungen dieser Untersuchung meist auf die besondere physikalische Beschaffenheit unseres Kontaktes zurückführen müssen. Die feinporigen Stäbe besitzen nach der Einteilung von Manegold¹⁶⁾ ein unregelmäßiges Kapillarsystem mit Gerüststruktur und eine größte Porenweite, gemessen nach der Bechholdschen Blasendruckmethode, von etwa 200 μ , durchschnittlich von etwa 100 μ . Bestimmungen der Oberfläche, die wir nach Paneth¹⁷⁾ bzw. Schwab und Schultes ausführten, ergaben Werte von etwa 60 000 cm² bei einem Kontaktvolumen von etwa 30 cm³.

Unter diesen besonderen physikalischen Bedingungen werden Katalysator, Gas und Flüssigkeit, also alle drei Phasen, so außerordentlich aufgeteilt, wie es bei den bisher bekannten gasanalytischen Bestimmungen nicht bekannt ist.

Wir gingen nunmehr daran, den Sauerstoff aus Verbindungen wie Vanadinpentoxyd, Kupferoxyd oder Mangandioxyd am Palladium- oder Platinkontakt zu entnehmen. Da dies nur beim Vanadinpentoxyd einigermaßen gelang, zogen wir auch sauerstoffreiche Verbindungen hinzu, deren gesättigte Lösungen uns als Sperrwasser dienen. Nach Erproben mancher praktisch hier nicht brauchbarer Oxydationsmittel¹⁷⁾ erwies sich schließlich das Natriumchlorat als unersetzbar, von dem der Kontakt so viel aufnahm, daß, wie wir vorwegnehmen wollen, 1000 cm³ Wasserstoff oxydiert werden konnten.

Noch glaubten wir ohne Aktivatoren wie die erwähnten Oxyde nicht auskommen zu können, die meist bei nunmehr 80° im Verein mit Platin oder Palladium und dem Chlorat 100 cm³ Wasserstoff in 15 Minuten restlos verbrannten. Da aber auch Zusätze wie Osmiumoxyd, Perrheniumsäure oder der Wechsel der Reaktion der Flüssigkeit keine Verbesserung erbrachte, mußte der am Edelmetall aktivierte Wasserstoff ganz allein die Chloratreduktion bewirken und den Oxyden fiel nur bei Zimmertemperaturen eine gewisse Rolle zu.

Palladium allein mit Chlorat bei gewöhnlicher Temperatur (20–22°) war tatsächlich nur etwa 20% schlechter als im Gemisch mit Vanadiumpentoxyd, um schließlich bei 80° völlige Gleichheit zu erreichen, Platin allein tat dies schon bei Zimmertemperatur.

Inzwischen war die Herstellung von Kontaktkerzen gelungen, die den Durchgang von Gasen und Flüssigkeiten durch Handhabung zweier gewöhnlicher Einstellbirnen zuließen. Die Erreichung eines solchen keramischen Körpers ist eine Geduldsprobe in zeitlicher und geldlicher Hinsicht. Wir danken seine Verwirklichung besonders der Staatl. Porzellanmanufaktur Berlin, in erster Linie Dr. G. Müller, der uns auch freundlicherweise einige Konstanten übermittelte.

¹⁵⁾ Kolloid-Ztschr. 56, 142; 57, 23 [1931].

¹⁶⁾ Paneth, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1221 [1924]. Schwab u. Schultes, Angew. Chem. 45, 341 [1932].

¹⁷⁾ Insbes. Nitrat, Nitrit und Perchlorat, über deren Verhalten wir mit anderem gesondert berichten wollen.

⁶⁾ Paal u. Hartmann, Ztschr. analyt. Chem. 49, 729 [1910].

⁷⁾ Brunck, Chem.-Ztg. 34, 1313 [1910]. Hempel, Ztschr. angew. Chem. 25, 1841 [1912]. Burrell u. Oberfell, Ind. Engin. Chem. 6, 992 [1914]. Petschek, Dissertation, Dresden, u. a.

⁸⁾ K. A. Hofmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 1650, 1663 [1916].

⁹⁾ Hein u. Daniel, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 181, 78 [1929]; Chem. Fabrik 4, 381 [1931].

¹⁰⁾ Rassow u. Wolf, Chem. Fabrik 4, 407 [1931].

¹¹⁾ Biesalski, v. Kowalski u. Wacker, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1698 [1930]. ¹²⁾ Nicht veröffentlicht.

¹³⁾ Filterwerk Meißen.

¹⁴⁾ D. R. P. 509 054; referiert Chem. Fabrik 5, 451 [1932].

Es lassen sich also zusammenfassend ohne jede Schütteltätigkeit in der nachfolgenden einfachen Apparatur mit größter Zuverlässigkeit in etwa 10–20 Minuten 100 cm³ reiner oder sehr verdünnter Wasserstoff auch im Gemisch mit Stickstoff, Methan oder Äthan quantitativ bestimmen.

Der Chloratvorrat einer Bürette reicht normalerweise sicher für 60 l Wasserstoff (theoretisch für 130), Zahlen, die für besondere Fälle außerordentlich gesteigert werden können durch Vergrößerung der Chloratkonzentration oder der Kontaktkerzen. Außer für die Laboratoriumsanalyse eignet sich dieses Verfahren auch zur laufenden Bestimmung von Stickstoff-Wasserstoff-Gemischen, von Crackgasen und für Leuchtgasanalysen sehr gut, denn es stören 0,2 cm³ Kohlenoxyd gerade nicht mehr. Je länger die Kerzen bei uns in Benutzung waren, um so besser katalysierten sie. Gegebenenfalls empfiehlt sich eine Behandlung mit Knallgas oder verdünnter

Lauge, darauf mit Säure und einer 3%igen Wasserstoffsperoxydlösung, was in 10 Minuten bewerkstelligt ist.

Apparatur¹⁹⁾,
Kontakttherstellung,
Durchführung
einer Bestimmung.

Die Apparatur (Abbildung 1) besteht aus 2 je 100 cm³ fassenden Büretten A und B mit den zugehörigen Einstellbirnen a und b und zwei 100 cm³ langen Gummischläuchen. A und B haben einen seitlichen Einlaßhahn E₁ bzw. E₂, auch ist A geeicht. Die Bürettenansätze sind Kapillaren, ebenso wie die Verbindung r, die mit A durch Druckschlauch verbunden ist. Mit Hilfe je eines Kappenstopfen S aus Gummi, in dessen Öffnungen einmal der Kontakt,

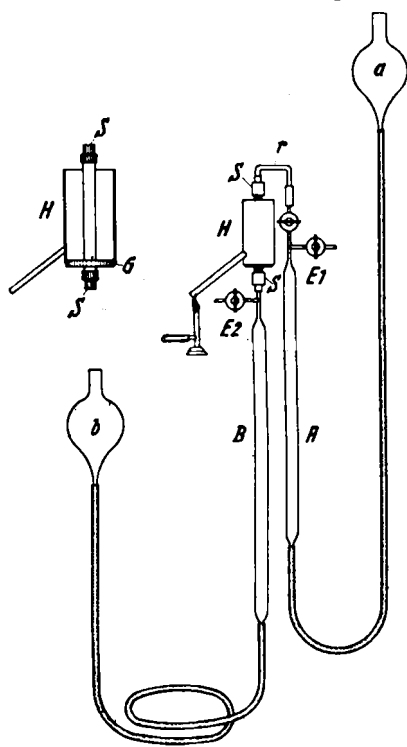


Abb. 1.

zum anderen die Kapillaren passen, wird ersterer angeschlossen. Das Heizbad H ist ein offenes, 13 cm

¹⁹⁾ Bezug dieser und anderer Ausführungen durch Dr. Heinrich Göckel, Berlin NW, Luisenstr. 21.

langes, 4 cm weites Messingrohr mit seitlichem Erhitzungsansatz. Man zieht über den Kontakt einen Gummiring G bis etwa zum unteren Kappenstopfen (siehe die Zeichnung) und über diesen Ring das untere durchlochte Ende des Bades, das oben offen ist.

Nach Einfüllen der 25%igen Natriumchloratlösung erwärmt man das Heizbad mit kleiner Flamme auf 80–90°, drückt das eingefüllte Gas aus der Bürette A mit der Einstellbirne durch den Kontakt, bei tiefgestellter zweiter Birne, bis in der betr. Ansatzkapillare die nachrückende Flüssigkeit erscheint, und so wieder zurück, worauf meist nach etwa 6 Durchgängen die Volumveränderung aufhört. Zur Abkürzung der Analysendauer beträgt der günstigste Höhenunterschied zwischen den Einstellbirnen 1,20–1,50 m.

Zur Präparierung der Kontaktkerze (Länge 15 cm, Durchmesser 2 cm) werden etwa 0,3 g Platinchlorwasserstoffsäure mit Natronlauge neutralisiert und auf etwa 20 cm³ Lösung gebracht. 10 cm³ werden vorsichtig vorerst an einem Ende der Kerze eingesaugt, diese darauf bei 150° im Trockenschrank mit schräg nach oben gestellter Einsaugseite getrocknet. Dann wird noch heiß am Wasserstoff-Kipp bis zum Erkalten reduziert. Nach sinngemäßer Behandlung des anderen Kerzenendes ist der Kontakt fertig und kann gegebenenfalls mit Knallgas überprüft werden.

Zur besseren Veranschaulichung lassen wir noch einige Bestimmungsergebnisse folgen:

Tabelle 1.

cm ³ Gas	Zahl der Durchgänge	Zeit in min	Rest
100 H ₂	6	13	0,1
100 H ₂	6	9	0,1
100 H ₂	6	10	0,2
100 H ₂	6	7	0,1
100 H ₂	8	8	0,1
60 H ₂ + 40 N ₂	4	15	40,2
60 H ₂ + 40 N ₂	6	18	40,1
55 H ₂ + 41 N ₂	6	16	41,0
30 H ₂ + 70 N ₂	4	18	70,2
30 H ₂ + 70 N ₂	4	20	70,0
10 H ₂ + 86 N ₂	4	20	86,0
10 H ₂ + 85 N ₂	4	22	85,2
2 H ₂ + 48 N ₂	4	15	48,1
1 H ₂ + 49 N ₂	4	15	49,0
50 H ₂ + 50 CH ₄	6	22	50,0
60 H ₂ + 10 CH ₄ + 30 N ₂	6	21	60,1
40 H ₂ + 10 CH ₄ + 50 N ₂	6	23	40,1

Da insbesondere für die Herstellung zweckmäßigen keramischen Materials uns Mittel der Notgemeinschaft zur Verfügung gestellt waren, danken wir ihr auch an dieser Stelle gebührend. [A. 87.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

The Faraday Society.

General Discussion on the Colloid Aspects of Textile Materials and Related Topics.

Manchester (Universität), 21.–23. September 1932.

Präsident: Sir Robert Mond.

Zu der von etwa 150 Teilnehmern besuchten Tagung waren aus dem Auslande u. a. erschienen: Prof. Büchner und Prof. Katz, Amsterdam; Dr. Mathieu und Prof. Roehrich, Paris; Prof. Mark, Wien; Prof. Elöd, Karlsruhe, Prof. Herzog, Berlin-Dahlem, Prof. Kraus, Dresden, Prof. Staudinger, Freiburg i. Br.

Prof. H. Mark, Ludwigshafen: „Die Feinstruktur und die mechanischen Eigenschaften von Fasern¹⁾.“ —

Prof. W. N. Haworth und M. Hirst, Birmingham: „Molekularstruktur von Cellulose, Stärke und ähnlichen Polysacchariden.“ (Vorgetr. von Hirst.)

¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 45, 212 [1932].

Bestimmung der mittleren Kettenlänge der Moleküle von Cellulose, Stärke, Glykogen und Inulin aus der Menge des bei der Hydrolyse des vollständig methylierten Kohlehydrats gebildeten Tetramethylderivates²⁾ ergibt für die untere Grenze des Molekulargewichtes folgende Werte: Cellulose 100–200, Amylose und Amylopektin 24–30 und Glykogen 12 Glucopyranose-Einheiten; Inulin 30 Fructofuranoseeinheiten. Da Stärke und Glykogen trotz ihres niedrigen Molekulargewichtes nicht reduzieren, liegt bei ihnen vielleicht die zweite endständige Gruppe in nicht reduzierender Form vor. Die Zuverlässigkeit der Methode und das Fehlen eines Abbaus während der Methylierung wurde durch Anwendung derselben Methode auf Celloextrine bewiesen, deren Kettenlänge auch mittels der Jodzähl von Bergmann und Machamer ermittelt werden kann; die so erhaltenen Werte stimmen mit den durch Hydrolyse der Methylderivate gefundenen vorzüglich überein. — Die Diskussion bezieht sich vor allem auf die Frage, inwieweit bei der Acetylierung und Methylierung

²⁾ Vgl. Haworth, Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, A 43 [1932].