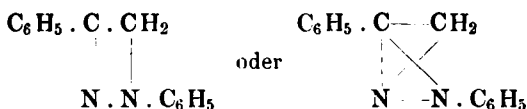


zu der Verbindung $C_{14}H_{12}N_2$ zusammentreten, die in gelben Nadeln krystalligirt. Er hat dieselbe nicht genauer untersucht, glaubt aber, dass sie etwa die Constitution:



besitzen werde.

Nach dem Obigen liegt es nahe, in dieser Verbindung ebenfalls einen Azokörper zu vermuthen. Das Verhalten der Substanz gegen Reductionsmittel wird ein Mittel gewähren, über die Richtigkeit dieser Annahme zu entscheiden.

573. H. Drehschmidt: Ueber die Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchlorür.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor Kurzem machte Hr. Hempel ¹⁾ darauf aufmerksam, dass bei der Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchlorürlösung zuweilen statt einer Verringerung eine Vermehrung des Gasvolumens eintrete, und erklärte diese Erscheinung dadurch, dass in der Absorptionsflüssigkeit enthaltenes Aethylen durch Kohlenoxyd ausgetrieben werde. Wenn nun auch eine solche Wirkung des Aethylens möglich ist, so ist die gegebene Erklärung in den meisten Fällen nicht ausreichend und sogar irrthümlich. Entfernt man nämlich vor dem jedesmaligen Gebrauch der Kupferchlorürlösung die schweren Kohlenwasserstoffe sorgfältig durch rauchende Schwefelsäure, so dass also die Möglichkeit einer Austreibung von Aethylen gar nicht vorliegt, so zeigt sich trotzdem, wie ich bei sehr häufigen Gasuntersuchungen Gelegenheit hatte, zu beobachten, statt der erwarteten Abnahme nicht selten eine Zunahme des Gasvolums, namentlich wenn die Menge des vorhandenen Kohlenoxyds nur gering ist. Da Kohlenoxyd von Kupferchlorür nur sehr lose gebunden wird, z. B. kann es durch nicht sehr starkes Erwärmen wieder ausgetrieben werden, so lag der Gedanke sehr nahe, dass in einem solchen Falle von der Lösung früher absorbirtes Kohlenoxyd wieder abgegeben werde. Eine weitere Untersuchung des Gasrestes, ausgeführt durch Verbrennung mittelst Palladiumasbest oder

¹⁾ Diese Berichte XX, 2344.

Explosion, bestätigte diese Vermuthung ohne jegliche Ausnahme. Ebenso zeigte sich, dass für gewöhnlich nicht das gesammte Kohlenoxyd von Kupferchlorür aufgenommen wird. Die Grösse des nicht absorbirten Restes hing ab von der Gesammtmenge des bereits absorbirten Kohlenoxyds und dem Volumen der nicht absorbirbaren Gase. Eine vollständige Absorption war nur mit noch nicht gebrauchter Lösung zu erreichen. Besonders bemerkbar war dieser Uebelstand bei der salzsauren Lösung, welche von Cl. Winkler ausschliesslich in seinem Lehrbuche der technischen Gasanalyse empfohlen wird.

Wie ich später aus einer Angabe von Jüptner¹⁾ ersah, sind von Tamm²⁾ an mir nicht zugänglicher Stelle Versuche veröffentlicht worden, welche zu demselben Resultate zu kommen scheinen.

Die Notiz des Hrn. Hempel veranlasste mich nun, nochmals Versuche anzustellen, um zu zeigen, dass die von ihm erwähnte Fehlerquelle bei Gasanalysen nicht nur von Aethylen herbeigeführt sein kann, sondern auch bei sorgfältigem Arbeiten sehr häufig auftritt. Zur Ausführung wurden die von Hempel beschriebenen Apparate zur technischen Gasanalyse benutzt.

Durch Erhitzen von Kaliumeisencyanür mit concentrirter Schwefelsäure wurde Kohlenoxyd dargestellt und in Absorptionspipetten nach einander mit Kalilauge, pyrogallussaurem Kali und rauchender Schwefelsäure behandelt, so dass dasselbe ausser einer geringen Menge Stickstoff keine fremden Bestandtheile und namentlich kein Aethylen enthielt. Zur Absorption des Kohlenoxyds wurden zwei verschiedene, frisch bereitete Kupferchlorürlösungen verwandt, eine ammoniakalische nach Hempel³⁾ und eine salzsaure nach Winkler⁴⁾. Nach Aufnahme einer bestimmten Menge Kohlenoxyd wurden die Lösungen in den Absorptionspipetten in gewissen Zwischenräumen mit je 85 ccm Wasserstoff, welcher keine chemische Wirkung ausüben konnte, während $1\frac{1}{2}$ Minuten durchgeschüttelt und das Gas nach Befreiung von Ammoniak- oder Salzsäuredämpfen in der Bürette gemessen. Es wurde dann eine neue Menge Kohlenoxyd zur Absorption gebracht und das vorige Verfahren wiederholt. Der Wasserstoff wurde in einer Hempel'schen Pipette aus Zink und verdünnter Schwefelsäure dargestellt und vor der Verwendung mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Aus der folgenden Tabelle ist ersichtlich, wie gross die Volumzunahme des Wasserstoffs war.

¹⁾ Praktisches Handbuch für Eisenhüttentechniker 244, 265.

²⁾ Jern Kontorets Annales Vol. XXXV, Leobener Jahrbuch 1884.

³⁾ Neue Methoden zur Untersuchung der Gase, 40.

⁴⁾ Anleitung zur Untersuchung der Industriegase I, 38.

		Ammoniakalische Lösung								Salzsaure Lösung		
		Procente								Procente		
Absorbirtes Kohlenoxyd		93.10	92.70	91.55	91.60	97.15	12.10	85.90	97.10	92.70	92.60	91.75
Zunahme von 85 ccm Wasserstoff, nachdem seit der Absorption von Kohlenoxyd verflossen war:	1/4 Std.	—	—	0.50	1.25	1.20	1.35	1.80	1.45	—	—	3.05
	1 1/2 Std.	0.30	0.90	0.40	—	—	—	—	—	0.65	1.85	—
	16 Std.	—	0.10	—	0.10	—	—	0.50	0.70	—	1.80	3.05

Bei der salzsauren Lösung wächst die Volumenvermehrung stärker an wie bei der ammoniakalischen und bleibt auch gleich, ob man $\frac{1}{4}$ Stunde oder 16 Stunden oder selbst mehrere Tage nach der Absorption des Kohlenoxyds den Versuch wiederholt. Wurde das Wasserstoffgas nach der Behandlung mit einer der Kupferchlorurlösungen der Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure unterworfen, so blieb die Volumenzunahme unverändert bestehen, so dass auch schon deshalb nicht von einer Wirkung des Aethylens, sondern nur von einer Abgabe von Kohlenoxyd die Rede sein kann. Zum weiteren Beweise, dass nur in Letzterem die Ursache zu suchen sei, wurden 79.3 ccm reines Stickgas in die Pipette mit salzsaurer Lösung übergeführt. Nach dem Durchschütteln betrug die Zunahme 2.50 ccm. Nach Hinzufügung von 17.25 ccm Luft und circa 35 ccm Knallgas wurde das Gasmisch in der Explosionspipette explodirt. Nach Absorption der gebildeten Kohlensäure betrug die Gesamtcontraction 3.80, während der Sauerstoffverbrauch sich auf 1.30 stellte. Unter der Annahme, dass die Volumenvermehrung von 2.50 durch Kohlenoxyd herbeigeführt sei, berechnen sich die entsprechenden Zahlen zu 3.75 und 1.25.

Die ammoniakalische Kupferchlorurlösung zeigt ein wesentlich anderes Verhalten wie die salzsaure. Die Volumenvermehrung ist im Ganzen geringer, ist am stärksten direct nach der Absorption des Kohlenoxyds, nimmt allmählich ab und ist nach 16 Stunden beinahe ganz verschwunden, wenigstens wenn noch nicht sehr viel Kohlenoxyd aufgenommen ist. Die Erklärung für diese auffallende Erscheinung ist darin zu suchen, dass das Kohlenoxyd nicht als solches in der Lösung bestehen bleibt, denn die blaue Farbe der Lösung, welche durch darin vorhandenes Kupferchlorid hervorgerufen wird, verblasst allmählich, verschwindet schliesslich ganz und es bedeckt sich dann die innere Oberfläche der Pipettenkugel mit einer glänzenden Kupferhaut. Es findet also eine Reduction der Kupferlösung auf Kosten

des Kohlenoxyds statt. Cl. Winkler¹⁾ giebt an, dass Kaliumhydroxyd in Lösungen von Kohlenoxyd in Kupferchlorür einen anfänglich gelben, jedoch sogleich schwarz werdenden Niederschlag aus fein zertheiltem metallischem Kupfer hervorruft unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure. Dieselbe Reaction scheint auch hier einzutreten, wenn auch bedeutend langsamer, da Ammoniak eine viel schwächere Basis wie Kali ist.

Dem Umstande, dass die Volumenvermehrung bei der ammoniakalischen Lösung nach gewisser Zeit verschwindet, ist es wohl auch zuzuschreiben; dass Hr. Hempel, welcher vorzugsweise eine solche Lösung verwendet und wahrscheinlich seltener in die Lage kommt, eine fortlaufende Reihe von Kohlenoxydbestimmungen auszuführen, Aethylen, dessen Wirkung jedenfalls bestehen bleibt, als die Ursache der Volumenvermehrung betrachtet, während doch in der Regel, sorgfältiges Arbeiten vorausgesetzt, wieder abgegebenes Kohlenoxyd den Uebelstand herbeiführt.

Behandelt man ein nicht auf Kupferchlorür einwirkendes Gas mit einer solchen Lösung, so hängt die Volumenvermehrung ab von der Gesamtmenge des absorbirten Kohlenoxyds und von dem Volumen des unabsorbirbaren Gases. Während z. B. 85 ccm Wasserstoff durch salzsaure Lösung eine Zunahme von 3.05 ccm erfuhren, betrug dieselbe unter Anwendung von 42.5 ccm Wasserstoff nur 1.45.

Aus den angeführten Versuchen geht ausserdem hervor, dass die salzsaure Kupferchlorürlösung am wenigsten geeignet ist zur Absorption des Kohlenoxyds, namentlich wenn man dieselbe häufiger verwenden will, wie dieses bei den sehr gebräuchlichen Apparaten von Hempel und von Orsat geschieht. Die Volumenzunahme wäre noch viel grösser ausgefallen, wie oben angegeben, wenn man noch mehr Kohlenoxyd von der noch immer sehr reactionsfähigen salzsauren Lösung hätte absorbiren lassen. Bei gasanalytischen Untersuchungen kann nur in dem Falle eine Volumenvermehrung eintreten, wenn Kohlenoxyd nur in geringer Menge vorhanden ist, und es empfiehlt sich dann, die Bestimmung dieses Gases unter Anwendung von frischer oder wenig gebrauchter ammoniakalischer Lösung auszuführen, oder dasselbe durch Luft, vermittelt erwärmten Palladiumasbestes zu verbrennen. Ist die Menge des Kohlenoxyds gross, so wird ein Theil desselben nicht von Kupferchlorür absorbirt, und dieser Rest muss auf einem der eben angegebenen Wege ermittelt werden.

Berlin. Städtische Gaswerke, 10. October 1887.

¹⁾ Industriegase I, 91.