

### 32. C. Paal und Wilhelm Hartmann: Die gasvolumetrische Bestimmung des Wasserstoffs durch katalytische Absorption.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingeg. am 21. Dez. 1909; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. I. Koppel.)

Bekanntlich werden bei der Analyse von Gasgemischen die durch bestimmte Reagenzien absorbierbaren Gase in geeigneten Absorptionsapparaten mit dem gelösten Reagens in innige Berührung gebracht und aus der dabei stattfindenden Volumenverminderung die Menge des betreffenden absorbierbaren Gases ermittelt. Für Wasserstoff hat bisher ein flüssiges Absorptionsmittel gefehlt. Dieses Gas wird daher entweder durch Explosion mit einem gemessenen Überschuß von Sauerstoff bezw. Luft oder durch Leiten des Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisches über vorsichtig erwärmten Palladiumschwamm (W. Hempel<sup>1)</sup>) oder Palladium-Asbest (Cl. Winkler<sup>2)</sup>) oder auch des sauerstofffreien Gases über erhitztes Kupferoxyd<sup>3)</sup> in Wasser übergeführt und so bestimmt. Letztere beiden Verfahren ermöglichen auch die Analyse des Wasserstoffs neben gesättigten, gasförmigen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Methan im Leuchtgas oder Grubengas durch fraktionierte Verbrennung. Eine weitere, von W. Hempel<sup>4)</sup> angegebene Methode zur Bestimmung des Wasserstoffs für sich oder in bestimmten Gasgemischen gründet sich auf die Eigenschaft des metallischen Palladiums, große Mengen Wasserstoffs zu adsorbieren. Dieses Verfahren ist jedoch nur anwendbar, wenn die Menge des Wasserstoffs nicht zu gering ist; andernfalls muß man durch Zusatz eines gemessenen Volumens Wasserstoff seine Menge vermehren. Auch die Anwesenheit von Kohlenoxyd, Benzol- und Alkoholdämpfen verhindert die Adsorption des Wasserstoffs durch Palladium.

Wir haben nun versucht, das nach Paal-Amberger unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid dargestellte kolloidale Palladium<sup>5)</sup> für die gasvolumetrische Bestimmung des Wasserstoffs zu verwenden.

Paal und Amberger<sup>6)</sup> haben gezeigt, daß dieses Präparat in trockenem Zustande befähigt ist, beim Überleiten von Wasserstoff

<sup>1)</sup> Gasanalytische Methoden, S. 157, III. Aufl.

<sup>2)</sup> loc. cit. S. 162.

<sup>3)</sup> E. Jäger, Journ. f. Gasbeleuchtung, 1898, 764; G. v. Knorre, Chemiker-Ztg. 1909, 717.

<sup>4)</sup> Gasanalytische Methoden, S. 162.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 37, 132 [1904]; 38, 1401 [1905].

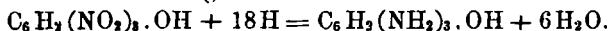
<sup>6)</sup> Diese Berichte 38, 1402 [1905].

zwischen 300—400 Volumina desselben aufzunehmen. In noch höherem Grade kommt diese Eigenschaft dem flüssigen Palladiumsol zu. Wie Paal und Gerum<sup>1)</sup> nachgewiesen haben, vermag das Hydrosol zwischen 1000—3000 Volumina des Gases zu adsorbieren. In einer hinreichend konzentrierten Lösung des Paal-Ambergerschen Palladiumsols läge also ein flüssiges Absorptionsmittel für gasförmigen Wasserstoff vor. Da jedoch nach jedem Versuch das entstandene Palladiumwasserstoffsol durch Stehen an der Luft oder Einleiten von Sauerstoff zu Palladiumsol und Wasser reoxydiert werden müßte, um es von neuem für Wasserstoff aufnahmefähig zu machen, so würde sich diese gasanalytische Methode ziemlich umständlich und zeitraubend gestalten.

Durch die Versuche des einen von uns in Gemeinschaft mit C. Amberger<sup>2)</sup>, J. Gerum<sup>3)</sup>, K. Roth<sup>4)</sup> und W. Hartmann<sup>5)</sup> ist nachgewiesen worden, daß das Paal-Ambergersche flüssige Palladiumsol ein sehr wirksamer Wasserstoff-Überträger ist. Mit Benutzung dieser Eigenschaft konnten wir mittels sehr kleiner Palladiummengen die katalytische Reduktion von organischen Nitroverbindungen, ungesättigten Säuren, Fetten, Nitrilen usw. ausführen.

Gibt man also zu dem flüssigen Palladiumsol eine leicht reduzierbare Substanz, so wird der gasförmige Wasserstoff vom Palladium aufgenommen und sofort auf den reduktionsfähigen Körper übertragen, und zwar so lange, als noch Wasserstoff und reduzierbare Substanz vorhanden sind.

Ein derartiges Gemisch stellt demnach ein Absorptionsmittel für Wasserstoff dar. Da nach unseren Erfahrungen die Nitrogruppe in organischen Verbindungen besonders leicht und rasch reduziert wird (l. c.), so schienen Nitrokörper für den genannten Zweck besonders geeignet und unter diesen wieder am brauchbarsten die drei Nitrogruppen enthaltende Pikrinsäure, welche große Mengen Wasserstoff zur vollständigen Reduktion verbraucht:



Sie bietet ferner den Vorteil, ein in Wasser und daher auch im Palladiumhydrosol relativ leicht lösliches Natriumsalz zu bilden. Wie Vorversuche lehrten, wird eine Lösung von Natriumpikrat und kolloidalem Palladium durch überschüssigen Wasserstoff zu 2.4.6-Triamido-phenol reduziert.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 808 [1908].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 1407, 2414 [1905].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **40**, 2209 [1907]; **41**, 2273 [1908]; **42**, 1553 [1909].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **41**, 2282 [1908]; **42**, 1541 [1909].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **42**, 2239, 3930 [1909].

Die Wasserstoffaufnahme geht rasch vor sich und verlangsamt sich erst, wenn mehr als  $\frac{3}{4}$  der theoretischen Menge des Gases verbraucht sind. Bei Anwendung eines Überschusses von Pikrat wird der Wasserstoff rasch und quantitativ absorbiert.

Um nun die Brauchbarkeit einer wäßrigen Lösung von Natriumpikrat und Palladiumsol zur Bestimmung des Wasserstoffs in Gasgemischen festzustellen, war ferner das Verhalten des Paal-Ambergerschen Palladiumsols ohne und mit Pikratzusatz gegen Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd und Wasserstoff und ungesättigten, gasförmigen Kohlenwasserstoffen zu prüfen.

Die Versuche von Paal und Hartmann über »Knallgas-Katalyse mit kolloidalem Palladium«<sup>1)</sup> hatten ergeben, daß Knallgas hierbei rasch und quantitativ in Wasser übergeführt wird. Wasserstoff und Äthylen (Paal und Hartmann, loc. cit.) liefern in Gegenwart des Palladiumsols Äthan. Acetylen und überschüssiger Wasserstoff geben unter denselben Bedingungen nach Versuchen des einen von uns und Chr. Hohenegger ebenfalls Äthan. Wasserstoff und Kohlenoxyd wirken dagegen in Anwesenheit von kolloidalem Palladium bei Zimmertemperatur nicht auf einander ein. Handelt es sich also um die Analyse eines Gemisches von Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Stickstoff, ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen, so wird man nach den Regeln der Gasanalyse der Reihe nach Kohlendioxyd, ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Sauerstoff durch Absorption entfernen, worauf der Wasserstoff mittels des Natriumpikrat-Palladiumsol-Gemisches bestimmt werden kann. Da Schwefelwasserstoff, Phosphor- und Arsenwasserstoff auf kolloidales Palladium als Katalysatorgifte wirken, so sind diese Gase vor der Absorption des Wasserstoffs ebenfalls zu entfernen.

#### Reduktion des Natriumpikrats mit überschüssigem Wasserstoff und kolloidalem Palladium.

Zur Überführung der Pikrinsäure in Triamidophenol sind pro Molekül 18 Atome Wasserstoff und demnach für 1 g der Säure 873.8 ccni des Gases (0°, 760 mm) erforderlich.

Um den Verlauf der Reduktion in Gegenwart überschüssigen Wasserstoffs kennen zu lernen, wurden das »Schüttelrohr«<sup>2)</sup> und die damit verbundene Gasbürette mit Wasserstoff gefüllt (Quecksilber als Sperrflüssigkeit), 0.22 g Natriumpikrat (= 0.2 g Pikrinsäure), sowie 0.049 g eines 61.33-pro-

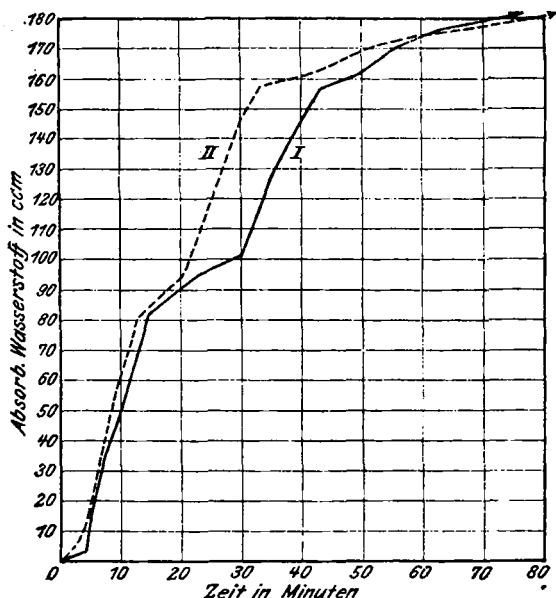
<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 80, 337 [1909].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 41, 813 [1908].

zentigen Palladiumpräparats<sup>1)</sup> ( $= 0.03 \text{ g Pd}$ ) in wenig Wasser gelöst und gemischt ( $= 12 \text{ ccm}$ ), die Lösung in das Schüttelrohr unter Vermeidung des Luftzutritts eingesaugt und dann sofort die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt. Die Aufnahme des Wasserstoffs begann mit dem Einsaugen der Mischung und steigerte sich mit dem Beginn des Schüttelns.

Bei einem zweiten Versuch wurden dieselbe Menge Natriumpikrat und  $0.055 \text{ g}$  eines im hiesigen Institut dargestellten 54-prozentigen Palladiumpräparats ( $= 0.03 \text{ g Pd}$ ) verwendet. Das Volumen der Pikrat-Palladiumlösung betrug  $14 \text{ ccm}$ .

Nebenstehende graphische Darstellung veranschaulicht den zeitlichen Verlauf der beiden Reduktionsversuche. Beim ersten Versuch



wurde während des von Zeit zu Zeit erfolgenden Ablesens der absorbierten Gasvolumina an der Bürette der Schüttelmechanismus abgestellt. Beim 2. Versuch ging das Schütteln auch während der Ablesungen weiter. Die Abflachungen der Kurven nach Absorption von  $80 \text{ ccm}$  und  $156 \text{ ccm}$  bezeichnen den Wechsel der Gasbüretten, während welcher Zeit nicht geschüttelt wurde. In den Kurven sind nicht die reduzierten, sondern die direkt abgelesenen Gasvolumina eingetragen.

<sup>1)</sup> Wir verdanken das Präparat der chemischen Fabrik Kalle & Co. in Biebrich a. Rh., welche es nach dem Paal-Ambergerschen Verfahren darstellte.

Versuch I fand bei 16.5° und 739 mm, Versuch II bei 17° und 741 mm Luftdruck statt. Bei Versuch I waren 157 ccm Gas nach 43 Minuten, bei Versuch II, während welchem ununterbrochen geschüttelt wurde (mit Ausnahme des Bürettenwechsels), das gleiche Volumen schon nach 33 Minuten absorbiert worden. Wie aus den Kurven ersichtlich ist, verlangsamt sich die Wasserstoffaufnahme gegen Ende der Versuche sehr beträchtlich. Vollständig beendet ist sie erst nach einigen Stunden. 0.2 g Pikrinsäure brauchen theoretisch 174.7 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm). Gefunden wurden bei Versuch I 173.15 ccm und bei Versuch II 171.3 ccm Wasserstoff (Norm.-Volumina). Die intensiv gelbbraun gefärbte Reduktionsflüssigkeit gab beim Stehen an der Luft die für 2.4.6-Triamido-phenol charakteristische Blaufärbung.

#### Absorption des Wasserstoffs durch überschüssiges Natriumpikrat-Palladiumsol.

Die Versuche zur Feststellung, innerhalb welcher Zeit ein gemessenes Volumen Wasserstoff durch überschüssiges Natriumpikrat in Gegenwart von Palladiumhydrosol quantitativ absorbiert würde, nahmen wir in Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltenden Gasbüretten vor. Nachdem diese mit einer bestimmten Menge Wasserstoff gefüllt worden waren, ließen wir unter Ausschluß der Luft die Mischung von Natriumpikrat-Lösung und Palladiumhydrosol einsaugen. Schon während des Einsaugens begann die Absorption des Wasserstoffs. Die Bürette wurde dann in annähernd horizontale Lage gebracht, mit der Hand geschüttelt und von Zeit zu Zeit die Abnahme des Gasvolumens abgelesen.

Bei Versuch I wurden 0.274 g Natriumpikrat (= 0.25 g Pikrinsäure) und 0.09 g eines 67-proz. Palladiumpräparats (= 0.06 g Pd) in Wasser gelöst. Volumen der Mischung = 10.2 ccm. Wasserstoff = 40.6 ccm (14°, 733 mm). Nach 21 Minuten waren 40.5 ccm Wasserstoff absorbiert.

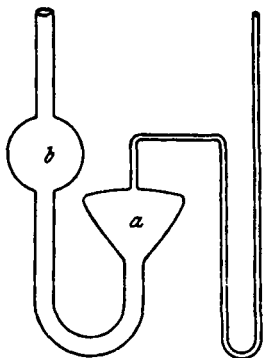
Beim II. Versuch kamen 0.22 g Natriumpikrat (= 0.2 g Pikrinsäure) und 0.088 g eines 68.22-proz. Palladiumpräparats (= 0.06 g Pd) zur Anwendung. Volumen der Lösung = 10 ccm. Wasserstoffvolumen = 52 ccm (17.5°, 730 mm.) Nach 35 Minuten waren 51.9 ccm Wasserstoff verschwunden. Die geringen Gasreste von je 0.1 ccm bestanden aus Luftstickstoff. Obwohl die Gasbürette vor dem Versuch mit Wasserstoff ausgespült und auch aus dem Wasserstoff-Entwicklungsapparat die Luft vorher nach Möglichkeit entfernt worden war, gelang es doch nie, ganz reinen Wasserstoff zu erhalten.

#### Gasvolumetrische Bestimmung des Wasserstoffs.

Auf Grund der vorstehend angeführten Versuche war anzunehmen, daß ein Gemisch aus flüssigem Palladiumhydrosol und Natriumpikrat-

lösung sich als Absorptionsflüssigkeit zur Bestimmung gasförmigen Wasserstoffs eignen würde. Allerdings ließ sich voraussehen, daß die Wasserstoffabsorption, im Gegensatz zum Verhalten anderer Gase gegen bestimmte absorbierende Lösungen, sich nicht in wenigen Sekunden oder Minuten, sondern erst in etwas längerer Zeit vollziehen würde. Doch war anzunehmen, daß bei Anwendung hinreichend konzentrierter Palladiumhydrosol, die aus den Paal-Ambergerschen Präparaten ohne Schwierigkeit zu erhalten sind, die Absorptionszeiten innerhalb der praktisch zulässigen Grenzen liegen würden. Nachdem ferner nachgewiesen war, daß die katalytische Reduktion der Pikrinsäure erst gegen Ende der Reaktion eine stärkere Verzögerung erfährt und 1 g Pikrinsäure 874 ccm Wasserstoff zur vollständigen Reduktion verbraucht, so mußte schon ein Gehalt der Absorptionsflüssigkeit von 2–3 g der Säure bzw. ihres Natriumsalzes für eine große Zahl von Wasserstoffbestimmungen hinreichen, bevor die Absorptionsfähigkeit der Lösung erschöpft sein konnte.

Als Absorptionsgefäß diente uns eine einfache Gaspipette. Um an Absorptionsflüssigkeit bzw. dem teuren Palladiumpräparat zu sparen, gaben wir dem eigentlichen Absorptionsgefäß *a* (s. die nachstehende Abbildung) nicht die übliche Kugelform, sondern die eines auf die Spitze gestellten Kegels, was den weiteren Vorteil bot, daß



bei Anwendung nicht zu großer Gas-mengen die absorbierende Oberfläche größer war, als bei einem kugelförmigen Gefäß. Die Pipette wurde in üblicher Weise an einem Holzgestell befestigt. Ohne auf die Vorversuche, welche hauptsächlich auf die Feststellung der für eine rasche Absorption erforderlichen Menge von kolloidalem Palladium gerichtet waren, einzugehen, seien nachfolgend die Analysenresultate angegeben, die wir mit 2 Absorptionsflüssigkeiten ausführten, deren eine ein altes, von uns dargestelltes Palladiumpräparat, die andere ein uns von

der chem. Fabrik Kalle & Co.<sup>1)</sup> freundlichst zur Verfügung gestelltes Palladiumsol enthielt. Letzteres zeigte eine ganz hervorragende Wirksamkeit und erwies sich unserem Präparat erheblich überlegen. Die Ausführung der Analysen geschah in der für die

<sup>1)</sup> Kolloidales Palladium in fester Form, nach dem Verfahren von Paal-Amberger dargestellt, kann von der Aktiengesellschaft Kalle & Co., chemische Fabrik in Biebrich a. Rhein, bezogen werden.

Bestimmung von Gasen mittels Absorption üblichen Weise. Als Sperrflüssigkeit in den zum Messen der Gase verwendeten Gasbüretten diente Quecksilber, auf dem sich etwas Wasser befand. Um die Diffusion von Gasen in den Wasserstoff-Absorptionspipetten während der Absorption möglichst hintanzuhalten, befand sich auf der Oberfläche der Absorptionsflüssigkeit in der Kugel *b* der Pipette (s. die Abbildung) eine 2—3 mm hohe Schicht flüssigen Paraffins. Zur Unterscheidung bezeichnen wir die Absorptionsflüssigkeit, welche unser Palladiumpräparat enthielt, mit A, die das Kallesche Präparat enthaltende Lösung mit B.

#### Versuche mit den Absorptionsflüssigkeiten A und B.

Die für die Lösung A bestimmte Absorptionspipette bedurfte zur Füllung 125 ccm Flüssigkeit. Dementsprechend lösten wir 2.74 g Natriumpikrat (= 2.5 g Pikrinsäure) und 2.2155 g eines 67.36-proz. Palladiumpräparats (= 1.5 g Pd) in Wasser und verdünnten die gemischten Lösungen auf 125 ccm. In gleicher Weise wurde die Lösung B für die zweite Pipette aus 2.74 g Natriumpikrat und 2.44 g des 61.33-proz. Kalleschen Palladiumsols (= 1.5 g Pd) hergestellt und das Volumen des Gemisches auf 130 ccm gebracht. Mit diesen Lösungen wurden, und zwar mit A innerhalb 8 Monaten, mit B innerhalb 3 Monaten, von Zeit zu Zeit Absorptionsversuche mit aus Kippschen Apparaten entwickeltem Wasserstoff ausgeführt und die Absorptionszeiten ermittelt.

Die in Gasbüretten abgemessenen Mengen Wasserstoff wurden in die Pipetten hinübergedrückt, diese zeitweilig schwach geschüttelt, wodurch die Absorption beschleunigt wird, und die Zeit bestimmt, wenn die Gasreste konstantes Volumen angenommen hatten. Eine vollständige Absorption wurde nie beobachtet, weil es uns nicht gelang, im Kippschen Apparat ganz reinen Wasserstoff darzustellen. Er enthielt stets wechselnde Mengen Luft, von der der Stickstoff unabsorbiert blieb. In der nachstehenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Zwischen den angeführten Bestimmungen dienten die Lösungen A und B zu Wasserstoffanalysen in verschiedenen Gasgemischen (s. u.). Während der Zeit, wo sie nicht gebraucht wurden, bewahrten wir die Lösungen in den Pipetten verschlossen im Dunkeln auf.

Die Absorption wurde als beendet angesehen, wenn zwei im Intervallen von 5—15 Minuten auf einander folgende Messungen des Gasrestes Volumkonstanz ergaben.

## Lösung A.

Nr.	Datum des Versuchs	Ange- wandter H ccm	Temperatur und Baro- meterstand	Absorpt.- Dauer Min.	Nicht ab- sorb. Gasrest ccm	Absorb. H ccm
1	17. 3. 1909	20	17° 729 mm	33	0.1	19.9
2	23. 3.	20	20° 730 mm	45	0.2	19.8
3	24. 3.	30	13° 732 mm	30	0.15	29.85
4	2. 8.	19	19° 736 mm	30 120	1.2 0.8	18.2
5	10. 9.	20	23° 736 mm	45	0.4	19.6
6	2. 11.	20	10° 739 mm	60 90	0.6 0.4	19.6

## Lösung B.

1	13. 9. 1909	20	20° 733 mm	10	0.08	19.92
2	14. 9.	20	18.5° 737 mm	10	0.08	19.92
3	15. 9.	20	18° 739 mm	10	0.02	19.98
4	16. 9.	20	18° 740 mm	10	0.08	19.92
5	17. 9.	25.4	18° 740 mm	10	0.18	25.22
6	18. 9.	21	18° 737 mm	10	0.15	20.85
7	1. 11.	20	17° 740 mm	15	0.18	19.82
8	27. 11.	20	16° 741 mm	20	0.4	19.6
9	11. 12.	20	16° 738 mm	15	0.4	19.6
10	18. 12.	20	15° 723 mm	25	0.15	19.85



In Versuch A 2 war nicht geschüttelt worden, daher die längere Absorptionszeit. In Versuch A 4 konnte aus äußeren Gründen die Ablesung erst nach 2 Stunden erfolgen und ebenso nach der 30. Minute nicht mehr geschüttelt werden.

Im Hinblick auf den folgenden Versuch A 5 ist anzunehmen, daß auch bei A 4 die Absorption spätestens in 45 Minuten beendet gewesen wäre.

Die unserem Präparat (A) überlegene Wirkung des Kalleschen Präparats (B) tritt deutlich in den Absorptionszeiten hervor, die um mehr als ein Drittel kürzer sind.

In beiden Versuchsreihen macht sich mit der Zeit eine Abschwächung der katalytischen Wirkung durch die Verlängerung der Absorptionszeiten bemerkbar.

Verhalten der Absorptionsflüssigkeit (A) gegen Knallgas.

Wie schon erwähnt, wird Knallgas durch das flüssige Palladiumhydrosol in Wasser übergeführt (l. c.). Es war nun von Interesse, das Verhalten des Palladiumsols gegen Knallgas auch in Gegenwart einer leicht reduzierbaren Substanz, wie sie in unserer Absorptionsflüssigkeit in Gestalt des Natriumpikrats vorhanden ist, kennen zu lernen. Hierbei konnte der vom Palladium adsorbierte Wasserstoff, ehe er mit dem Sauerstoff in Reaktion trat, möglicherweise mehr oder minder vollständig auf den Nitrokörper übertragen werden. War dies der Fall, so mußte eine entsprechende Menge Sauerstoff unabSORBIERT zurückbleiben, vorausgesetzt, daß nicht die bei vorhergehenden Wasserstoffbestimmungen entstandenen Reduktionsprodukte der Pikrinsäure infolge ihrer Oxydationsfähigkeit Sauerstoff aufzunehmen imstande waren. Ferner war denkbar, daß der Nitrokörper gar nicht in Reaktion trat und die Vereinigung des Knallgases zu Wasser normal verlief. Der Versuch wurde angestellt, nachdem die Absorptionslösung A schon  $4\frac{1}{2}$  Monate im Gebrauch gewesen und daher schon Reduktionsprodukte des Pikrats vorhanden waren.

Der für den Versuch verwendete Wasserstoff enthielt 4.8 Vol.-Proz., der Sauerstoff 1.8 Vol.-Proz. nicht absorbierbares Gas. Es wurde ein Gemisch von 20 ccm Wasserstoff und 10 ccm Sauerstoff in die Absorptionspipette A gegeben und zeitweilig geschüttelt. Die Absorption verlief auffallend langsam. Nach 200 Minuten waren noch 7.2 ccm Gas unabSORBIERT, dessen Gehalt an Sauerstoff und Wasserstoff bestimmt wurde. Es bestand aus 2 ccm Sauerstoff und 4 ccm Wasserstoff. Der unabSORBIERT Rest von 1.2 ccm setzt sich aus den Beimengungen der beiden Gase, berechnet 0.84 ccm vom Wasserstoff und 0.16 ccm vom Sauerstoff zusammen.

Wasserstoff und Sauerstoff sind also im Gasrest noch im Verhältnis von 2 : 1 wie im ursprünglichen Knallgas vorhanden. Daraus

ergibt sich, daß die Absorptionsflüssigkeit das Knallgas zu Wasser katalysiert und das Pikrat nicht mit in Reaktion tritt. Denn wenn ein Teil des Wasserstoffs zur Reduktion des Pikrats geeignet hätte, könnte im oben erwähnten Gasrest nicht mehr das ursprüngliche Mischungsverhältnis der beiden Gase vorhanden sein, sondern ein Überschuß von Sauerstoff. Nur unter der wenig wahrscheinlichen Voraussetzung, daß die in der Absorptionsflüssigkeit vorhandenen Reduktionsprodukte der Pikrinsäure den Sauerstoff genau in demselben Verhältnis absorbieren, in welchem er im Knallgas vorhanden war, könnte das Mischungsverhältnis der beiden Gase während der Absorption konstant bleiben. Nachdem in der Folge mit der Absorptionspipette A weitere Wasserstoffbestimmungen ausgeführt und dadurch die Menge der Reduktionsprodukte noch vermehrt worden war, gaben wir in die Pipette 20 ccm reinen Sauerstoff. Absorption trat nicht ein. Damit ist bewiesen, daß durch die Absorptionsflüssigkeit Knallgas in Wasser übergeführt und daher der vom Palladium adsorbierte Wasserstoff ausschließlich mit dem vorhandenen Sauerstoff, nicht aber mit dem Pikrat in Reaktion tritt.

### Wasserstoff-Bestimmungen in Gasgemischen.

#### I. Wasserstoff und Sauerstoff.

Auf Grund des vorstehend angegebenen Verhaltens der Absorptionsflüssigkeit gegen Knallgas wird man die Analyse eines beliebigen Gemisches der beiden Gase so vornehmen, daß man zuerst den Sauerstoff absorbieren läßt, worauf der Wasserstoff mittels Natriumpikrat-Palladiumsol bestimmt werden kann.

Folgende Analyse wurde mit der Absorptionsflüssigkeit B ausgeführt. Der Sauerstoff wurde mittels alkalischer Pyrogallollösung absorbiert.

Datum des Versuchs	Volumen des Gasge- misches ccm	Temperatur und Barometer- stand	Absor- bierter O ccm	Absorp- tions- zeit für H Min.	Absor- bierter H ccm	Nicht absorbierter Gasrest ccm
11. 12. 1909	H 15 O 20.8	18° 745 mm	20.4	30	14.6	0.8

Die beiden Gase enthalten je 2 Vol.-Proz. nicht absorbierbare Beimengungen. Demnach sind in den angewandten 15 ccm Wasserstoff 14.7 ccm reines Gas vorhanden. Gefunden wurden 14.6 ccm H. Die benutzte Absorptionsflüssigkeit war zur Zeit des Versuchs schon 3 Monate in Gebrauch.

## II. Wasserstoff und Stickstoff.

Bei Anwendung flüssiger Absorptionsmittel zur Analyse von Gasgemischen müssen die betreffenden Lösungen vorher mit den nach der Absorption zurückbleibenden Gasen durch Schütteln gesättigt werden. Diese Regel gilt natürlich auch für die Natriumpikrat-Palladiumlösung, wenn nach der Absorption des Wasserstoffs noch unabsorbierbare Gase vorhanden sind, da andernfalls infolge der Löslichkeit der Gasreste in der wäßrigen Lösung die Werte für Wasserstoff zu hoch gefunden würden.

## Lösung A.

Nr.	Datum des Versuchs	Volumen des Gasgemisches ccm	Temperatur und Luftdruck	Dauer der Absorption für H Min.	Nicht absorbierter Gasrest ccm	Absorbierter H ccm
1	3. 8. 1909	H 4.6 N 24.4	17° 737 mm	70	24.2	4.8
2	15. 9.	H 9 N 9	18° 739 mm	50 180	9.3 9.1	8.9
3	16. 9.	H 6 N 24	19° 739 mm	45 70	24.3 24.1	5.9
4	16. 9.	H 3 N 27	19° 739 mm	35 50	27.2 27.1	2.9

## Lösung B.

1	15. 9.	H 9 N 9	18° 739 mm	15	9.2	8.8
2	16. 9.	H 6 N 24	19° 739 mm	10 20	24.15 24.05	5.95
3	16. 9.	H 3 N 27	19° 739 mm	10 22	27.2 27.15	2.85

Wie aus der Tabelle ersichtlich, liefert die Absorptionslösung A, obwohl zurzeit der Versuche 6 Monate in Benutzung, noch immer brauchbare Resultate, wenn auch die H-Absorption ziemlich viel Zeit beansprucht. Durch zeitweiliges Schütteln der Pipette kann die Absorption erheblich beschleunigt werden, wie sich bei einem Vergleich der Versuche A 3 und A 4 mit A 2 ergibt. In letzterem Versuch war nicht geschüttelt worden. Ungleich wirksamer war die Lösung B, in welcher die Absorption des Wasserstoffs, je nachdem mehr oder minder oft geschüttelt wurde, 15—20 Minuten beanspruchte. Daß bei den Wasserstoffbestimmungen um 0.05—0.2 ccm zu wenig gefunden wur-

den, hängt mit der mehr oder minder großen Reinheit des angewandten Gases zusammen.

### III. Wasserstoff und Luft.

Die Bestimmung des Wasserstoffs erfolgte nach vorhergehender Absorption des Sauerstoffs mit alkalischer Pyrogallollösung.

#### Lösung A.

Datum des Versuchs	Volumen des Gasgemisches ccm	Temperatur und Druck	Absorbierter O ccm	Dauer der Absorption für H Min.	Absorbierter H ccm	Nicht absorbierter Gasrest = N ccm
16. 9. 1909	H 10 Luft 30	19° 739 mm	5.8	60	9.8	24.4

#### Lösung B.

16. 9.	H 10 Luft 30	19° 740 mm	6	20	9.8	24.2
--------	-----------------	---------------	---	----	-----	------

### IV. Wasserstoff und Kohlenoxyd.

Da Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumhydrosol bei Zimmertemperatur nicht auf Kohlenoxyd einwirkt, so kann ersterer in Gemischen mit Kohlenoxyd direkt durch Absorption bestimmt werden. Hierbei hat sich jedoch gezeigt, daß die Absorption langsamer verläuft, wie in Gegenwart anderer indifferenten Gase, was auf eine allerdings schwache, antikatalytische Wirkung des Kohlenoxyds hinweist. Wir haben daher in der Folge das Kohlenoxyd mittels ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbieren lassen und dann erst den Gasrest in die Wasserstoffabsorptions-Pipette übergeführt.

Das für die Versuche verwendete Kohlenoxyd stellten wir uns aus Ameisensäure und Schwefelsäure dar. Das Gas enthielt 2.5 Vol.-Proz. nicht absorbierbarer Beimengungen.

#### Lösung A.

Datum des Versuchs	Volumen des Gasgemisches ccm	Temperatur und Druck	Absorbiertes CO ccm	Dauer der Absorption für H Min.	Absorbierter H ccm	Nicht absorbierter Gasrest ccm
17. 9. 1909	H 15 CO 15	19° 740 mm	14.8	180	14.8	0.4

#### Lösung B.

17. 9.	H 15 CO 15	19° 740 mm	14.8	25	14.9	0.3
--------	---------------	---------------	------	----	------	-----

## V. Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff.

Im Gasgemisch wurde zuerst das Kohlenoxyd und dann der Wasserstoff bestimmt.

## Lösung A.

Datum des Versuchs	Volumen des Gasgemisches ccm	Temperatur und Druck	Absorbiertes CO ccm	Dauer der Absorption für H Min.	Absorbierter H ccm	Nicht absorbierter Gasrest = N ccm
18. 9. 1909	H 10 CO 10 N 10	18° 737 mm	9.7	110	10.1	10.2

## Lösung B.

18. 9.	H 10 CO 10 N 10	18° 737 mm	9.6	25	10.1	10.3
--------	-----------------------	---------------	-----	----	------	------

## VI. Wasserstoff, Kohlenoxyd und Luft.

Im Gasgemisch wurden zuerst Sauerstoff, dann Kohlenoxyd und hierauf der Wasserstoff durch Absorption bestimmt.

## Lösung A.

Volumen des Gasgemisches ccm	Temperatur und Druck	Absorbierter O ccm	Absorbiertes CO ccm	Dauer der Absorption für H Min.	Absorbierter H ccm	Nicht absorbierter Gasrest = N ccm
H 10 CO 10 Luft 10	18° 737 mm	2	9.6	80	10.1	8.3

## Lösung B.

H 10 CO 10 Luft 10	18° 737 mm	2	9.8	20	9.9	8.3
--------------------------	---------------	---	-----	----	-----	-----

## VII. Wasserstoff und ungesättigte, gasförmige Kohlenwasserstoffe.

Wie eingangs erwähnt, werden ungesättigte Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Palladiumsol und Wasserstoff zu gesättigten Kohlenwasserstoffen hydrogenisiert (loc. cit.). Auch die Natriumpikrat-Palladium-Lösung wirkt auf Gemische ungesättigter Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff, wie wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugt haben, der Hauptreaktion nach in gleichem Sinne ein. Um den Wasserstoff in derartigen Gemischen mittels Absorption zu bestimmen, muß man daher die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit rauchender

Schwefelsäure oder Bromwasser vorerst entfernen. Letzteres Absorptionsmittel erscheint besonders geeignet, da durch dieses auch eventuell vorhandene, antikatalytisch wirkende, schwefel-, phosphor- oder arsenhaltige, gasförmige Verbindungen oxydiert und dadurch unschädlich gemacht werden.

### VIII. Wasserstoff und gesättigte, gasförmige Kohlenwasserstoffe (Äthan).

Für die Versuche zur Bestimmung von Wasserstoff neben Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n+2}$  wählten wir als Repräsentanten dieser Reihe reines Äthan. Da es wie Methan in Wasser und wäßrigen Lösungen nicht unbeträchtlich löslich ist, muß die Absorptionsflüssigkeit vor der Analyse mit dem Gas bzw. dem Gasgemisch durch längeres Stehen und Schütteln vollständig gesättigt werden.

#### Lösung A.

Datum des Versuchs	Volumen des Gasgemisches ccm	Temperatur und Druck	Dauer der Absorption des H Min.	Absorbierter H ccm	Nicht absorbierter Gasrest = $C_2H_6$ ccm
18. 9. 1909	H 10 $C_2H_6$ 10	18° 737 mm	65	10.1	9.9

#### Lösung B.

18. 9. 1909	H 10 $C_2H_6$ 10	18° 737 mm	20	10.2	9.8
-------------	---------------------	---------------	----	------	-----

### IX. Wasserstoff, Äthan und Stickstoff.

#### Lösung A.

Datum des Versuchs	Volumen des Gasgemisches ccm	Temperatur und Druck	Dauer der Absorption des H Min.	Absorbierter H ccm	Nicht absorbierter Gasrest = $C_2H_6 + N$ ccm
20. 9. 1909	H 10 $C_2H_6$ 10 N 10	18° 738 mm	105	10	20
9. 11.	H 10 $C_2H_6$ 8.8 N 10.2	17° 743 mm	85	10	19

#### Lösung B.

20. 9.	H 10 $C_2H_6$ 10 N 10	18° 738 mm	20	10.2	19.8
9. 11.	H 10.6 $C_2H_6$ 9.2 N 10.4	17° 743 mm	31	10.5	19.7

## X. Wasserstoff, Äthan und Luft.

## Lösung A.

Datum des Versuchs	Volumen des Gasgemisches ccm	Temperatur und Druck	Absorbierter O ccm	Dauer der Absorption des H Min.	Absorbierter H ccm	Nicht absorbierter Gasrest = C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + N ccm
24. 9. 1909	H 10 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 10 Luft 20	18° 738 mm	4	90	10.1	25.9

## Lösung B.

24. 9.	H 10 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 10 Luft 20	18° 738 mm	4	30	10.2	25.8
--------	---	---------------	---	----	------	------

## XI. Wasserstoff, Äthan und Kohlenoxyd.

## Lösung A.

Datum des Versuchs	Volumen des Gasgemisches ccm	Temperatur und Druck	Absorbiertes CO ccm	Dauer der Absorption des H Min.	Absorbierter H ccm	Nicht absorbierter Gasrest = C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ccm
4. 11. 1909	H 10 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 10 CO 10	16° 739 mm	10	80	10.4	9.6

## Lösung B.

4. 11.	H 10 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 10 CO 10	15° 739 mm	10	25	10.2	9.8
--------	---	---------------	----	----	------	-----

## XII. Wasserstoff-Bestimmung im Leuchtgas.

Die Wasserstoff-Bestimmungen im Erlanger Leuchtgas nach vorhergehender Absorption des Kohlendioxyds mit Kalilauge, der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Bromwasser, des Sauerstoffs mit alkalischer Pyrogalllösung und des Kohlenoxyds mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung ergaben die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate. Da es uns nur darauf ankam zu zeigen, daß sich die Absorptionsmethode auch für die Bestimmung des Wasserstoffs im Leuchtgas eignet, so haben wir den in der Wasserstoff-Pipette nicht absorbierbaren Gasrest, hauptsächlich aus Methan und wenig Stickstoff bestehend, nicht weiter analysiert. Für die Wasser-

stoff-Bestimmungen diene die wirksamere Absorptionsflüssigkeit B, nachdem sie fast 3 Monate im Gebrauch gewesen war.

Datum des Versuchs	Volumen des angewandten Leuchtgases ccm	Temperatur und Druck 19° 720 mm	Absorbiertes CO <sub>2</sub> ccm	Absorbiertes C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> ccm	Absorbierter O ccm	Absorbiertes CO ccm	Absorptionsdauer für H Min.	Absorbierter H ccm	Nicht absorbiert Gasrest = CH <sub>4</sub> + N ccm
5. 12. 1909	40	19° 720 mm	1.0	2.0	0.2	5.8	35	18.7	12.3
7. 12.	50	19° 724 mm	1.4	3.0	0.2	6.8	35	24	14.6

In Vol.-Proz.:	CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	O	CO	H	CH <sub>4</sub> + N
I:	2.5	5	0.5	14.5	46.7	30.7
II:	2.8	6	0.4	13.6	48	29.2.

Schließlich sei bemerkt, daß sich die Methode der Wasserstoff-Absorption mittels Natriumpikrat und Palladiumsol auch bei präparativen Arbeiten wird anwenden lassen, wenn größere Mengen von Gasgemischen von Wasserstoff zu befreien sind. In solchen Fällen wird man, wenn es sich nicht wie bei Gasanalysen darum handelt, die Wasserstoff-Absorption in möglichst kurzer Zeit auszuführen, schon mit geringen Mengen Palladiumsol auskommen, falls nur die Menge des Pikrats hinreichend groß ist. Da sich die Wasserstoff-Absorption bei niederer Temperatur vollzieht, so könnten auf diesem Wege z. B. leicht veränderliche, wasserstoffenthaltende Gasgemische wasserstofffrei gemacht werden, wobei allerdings auf einen eventuell im Gasgemenge vorhandenen Gehalt an Sauerstoff oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen Rücksicht zu nehmen ist, da jener in Gegenwart von Wasserstoff und Palladium in Wasser übergeht, diese aber hydrogenisiert werden.