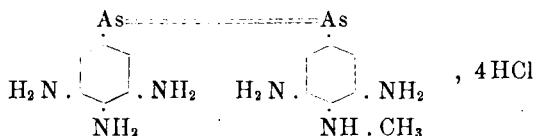


dung hierauf durch Eisessig ausgefällt. Die der Formel entsprechende gemischte Arsenoverbindung:



gibt eine stabile, haltbare Carbaminsäurelösung¹⁾, woraus hervorgeht, daß kein symmetrisches Hexaamino-arsenobenzol mehr vorhanden sein kann. Dieses gibt, wie ich früher erwähnte, eine nur wenige Augenblicke haltbare Carbaminsäurelösung.

Ich möchte darauf hinweisen, daß wir infolge dieser neuen Darstellungsmethode unsymmetrischer Arsenoverbindungen den Reaktionsverlauf bei der Bildung unsymmetrischer Arsenoverbindungen durch gemeinschaftliche Reduktion zweier Arsinsäuren oder Arsenoxyde nicht mehr als eindeutig betrachten können. Denn es liegt auf der Hand, daß wir die Möglichkeit ins Auge fassen müssen, daß das Gemisch der zwei verschiedenen Arsinsäuren symmetrisch reduziert wird, d. h. daß sich zuerst symmetrische Arsenoverbindungen bilden, die dann durch doppelte Umsetzung nach dem oben beschriebenen Reaktionsschema in unsymmetrische übergehen. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten wird sich wohl kaum je eindeutig entscheiden lassen.

178. K. A. Hofmann: Volumetrische Bestimmung von Wasserstoff durch Oxydation mittels aktivierter Chloratlösung; Beseitigung von Kohlenoxyd durch Quecksilberchromat.

[Mitteilung aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 22. Juni 1916.)

In der III. Mitteilung über Aktivierung von Chloratlösungen durch Osmium haben K. A. Hofmann und Otto Schneider²⁾ eine neue Methode zur Bestimmung des Wasserstoffs empfohlen, die auf der Oxydation dieses Gases durch aktivierte Chloratlösung an einem aus Platin und Palladium kombinierten Kontakt beruht und vor der bisher üblichen Verbrennung des Wasserstoffs durch Sauerstoff in der Explosionspipette oder in der Palladiumcapillare die Vorzüge besitzt, daß sie keine Verdünnung des Gases durch Luft oder Sauerstoff er-

¹⁾ B. 47, 2279 [1914].

²⁾ B. 48, 1585 [1915].

fordert (die bekanntlich für die nachfolgende Methanbestimmung bei kleinen Mengen Methan sehr störend wirkt) und daß sie bei richtig beschickter Pipette ohne besondere Übung sich ebenso bequem handhaben läßt wie eine Sauerstoffbestimmung. Man braucht das Gas nur aus der Meßbürette in die Pipette überzutreiben und von Zeit zu Zeit die eingetretene Volumverminderung abzulesen.

Die früher von uns gemachten Angaben sind indessen noch unvollständig sowohl hinsichtlich der Vorschrift, wie die Pipette beschickt werden muß, als auch hinsichtlich des störenden Einflusses, den bei mangelhafter Entfernung des Kohlenoxydes die verbliebenen Reste dieses Gases ausüben. Auch fehlte bis jetzt noch die wissenschaftliche Aufklärung des Vorganges, durch den der Wasserstoff in der Chloratpipette oxydiert wird.

Diese Ergänzungen werden in der hier folgenden Mitteilung gegeben. Zum Verständnis des Vorganges muß man vor allem darüber klar sein, daß die Beschleunigung der Reaktion zweier Stoffe, wie hier des Wasserstoffs und des Chlorat-Sauerstoffs, die Aktivierung beider Stoffe erfordert.

Es genügt keineswegs, nur das Oxydationspotential¹⁾ des Chlorats von dem schwankenden Potential = 0.1—0.15 V. durch den Zusatz von Osmiumtetroxyd auf 0.34 V. zu erhöhen, um damit den gasförmigen molekularen Wasserstoff zu oxydieren (loc. cit. 1666), sondern man muß diesen in die reaktionsfähige »metallisierte«, d. h. elektromotorisch wirksame Form bringen.

Dies könnte man am einfachsten durch Zusatz von fein vertheiltem Palladium erreichen, das ja wegen seiner Wasserstoff-aktivirenden Wirkung seit langer Zeit bekannt ist und neuerdings durch Paal zu zahlreichen wissenschaftlich und praktisch wichtigen Reduktionen herangezogen wurde.

Aber das fein vertheilte Palladium wird von der aktivierten Chloratlösung oxydiert und das Oxyd wie auch seine Salze vermögen nicht den Wasserstoff zu metallisieren.

So kommt es, daß in einer Hempel-Pipette, in die zur Vergrößerung der Oberfläche eine weite Röhre aus porösem Ton gestellt war, die Geschwindigkeit der Oxydation von Wasserstoff auch in Gegenwart von 0.04 g Palladiumchlorür auf 5 g Natriumbicarbonat, 25 g Natriumchlorat, 0.02 g Osmiumtetroxyd und 300 ccm Wasser nicht über 2 ccm in 10 Minuten stieg.

Die Oxydation des metallischen Kontaktes läßt sich nun verzögern oder fast ganz ausschließen, wenn man geglühtes Palladium

¹⁾ Hofmann, Ehrhart und Schneider, B. 46, 1662 [1913].

oder metallisch festes Platin verwendet, was man am einfachsten dadurch erreicht, daß man die poröse Tonröhre in eine Palladiumchlorür- oder in eine Platinchlorid-Lösung eintaucht und dann stark glüht.

Es zeigte sich aber, daß auch so die Geschwindigkeit der Wasserstoffoxydation sehr gering blieb, weil die metallisch zusammenhängende Oberfläche des Palladiums oder Platins nicht ausreicht, um genügende Mengen Wasserstoff in der Zeiteinheit zu adsorbieren und zu metallisieren.

Wendet man aber fein verteiltes Palladiumoxyd und dichtes Palladiummetall in Form von glühend palladinierten Tonröhren vereint an, so erhält man Geschwindigkeiten von mehr als 50 ccm Wasserstoffabnahme in 10 Minuten. Doch zeigen solche Pipetten, in denen nur Palladium, also lockeres und festes, zur Wasserstoff-Aktivierung dient, den Nachteil, daß sie bei Gemischen, die wenig Wasserstoff enthalten, beispielsweise 80 ccm N_2 und 20 ccm H_2 zunächst auffallend langsam wirken und daß dieser Fehler sich auch bei höherem Wasserstoffgehalt bemerklich macht, wenn die Pipette längere Zeit hindurch mit der Chloratlösung gefüllt war.

Die Ursache dieser Verzögerung läßt sich schon an der Färbung der Kontaktröhren und des Palladiumschlammes erkennen; denn diese erscheint braun infolge der Bildung von Palladiumoxyd, wenn die Chloratlösung lange auf dem Kontakt gestanden hat, und schwarz, wenn dieser wiederholt mit Wasserstoff bedeckt worden ist. Im letzteren Falle ist die Oxydationsgeschwindigkeit für den Wasserstoff sehr groß, im ersteren zunächst klein. Die Bildung von Oxyd sowohl auf dem fein verteilten Palladium als auch auf dem zusammenhängenden Palladium der Röhre hindert also die rasche Metallisierung des Wasserstoffs.

Deshalb nimmt man am besten Röhren, die durch Eintauchen in 5-prozentige Platinchloridlösung und nachfolgendes Glühen mit einem gegen die aktivierte Chloratlösung widerstandsfähigen Platinüberzug versehen sind. Dieser metallisiert den Wasserstoff zwar langsamer als ein solcher aus metallischem Palladium, aber doch genügend rasch, um zunächst aus dem darauf sitzenden Palladiumoxyd feinst verteiltes Palladium frei zu machen, das dann erst die volle Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme und damit die Vorbedingung für die schließliche Oxydation des metallisierten Wasserstoffs durch die Verbindung Osmiumtetroxyd-Chlorat schafft. Während der Bedeckung des Kontaktes mit der Flüssigkeit oxydiert sich das feinst verteilte Palladium wieder, nicht aber das Platin.

Die Frage, ob man die Reaktion der Flüssigkeit besser schwach sauer oder schwach alkalisch halten soll, ist von uns empirisch zu-

gunsten der schwach alkalischen, d. h. bicarbonatalkalischen Reaktion entschieden worden. Wissenschaftlich läßt sich dies leicht begründen; denn das Potential des an Platin oder Palladium absorbierten Wasserstoffs ist bekanntlich nach der Formel $\epsilon = \frac{0.0002}{2} T \log \frac{k \text{ CH}_2}{(\text{CH})^2}$ abhängig von der Konzentration der Wasserstoffionen im Elektrolyten und zwar in dem Sinne, daß saure Reaktion erniedrigend, alkalische erhöhend wirkt. Man wird deshalb zur Steigerung der Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffs saure Reaktion vermeiden, doch darf man nicht zu entschieden alkalischer Reaktion übergehen, weil sonst umgekehrt das Oxydationspotential der Osmiumtetroxyd-Chlorat-Verbindung zu sehr herabgedrückt würde. Am besten genügt beiden entgegenstehenden Forderungen eine Bicarbonatlösung.

Die zweckmäßige Beschickung der Chloratlösung ergibt sich danach wie folgt.

Man füllt eine gewöhnliche Hempel-Pipette mit unterem Tubus möglichst vollständig mit glühend platinieren Röhren oder Stäben aus porösem Ton, so daß diese bis an die obere Decke der Pipette, also bis an die Stelle, wo die Capillare für die Gaszu- und -abfuhr mündet, reichen, saugt dann in die umgekehrt gestellte Pipette 5 ccm einer 1-prozentigen Palladiumchlorürlösung durch die Capillare ein und läßt diese über einer kleinen Flamme so eintrocknen, daß sich das Palladiumchlorür möglichst vollständig an den oberen Enden der Röhren und an der oberen Kuppe der Pipette in nächster Nähe der Capillare ansetzt. Dann füllt man in die wieder aufrecht gestellte Pipette eine Lösung von 5 g Natriumbicarbonat, 35 g Natriumchlorat, 0.01 g Osmiumdioxid auf 250—300 ccm Wasser und leitet wiederholt reinen Wasserstoff zu.

Die volle Wirksamkeit der Pipette stellt sich nicht sofort ein, sondern erst nachdem 200—300 ccm Wasserstoff aufgenommen worden sind. Sie soll bei einem Anfangsvolumen von 100 ccm Wasserstoff für die ersten 10 Minuten mindestens 60—70 ccm betragen. Erreicht man dies nicht, so saugt man durch die Capillare noch 2 ccm einer 1-proz. Palladiumchlorürlösung zu und wiederholt die Wasserstofffüllung.

Wenn man das Eindringen typischer Kontaktgifte, wie Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Phosphordämpfe oder Ammoniak vermeidet, bleibt die Geschwindigkeit für mehr als 100 Bestimmungen auf dem anfänglichen Wert. Diese Kontaktgifte kommen aber bei richtigem Innehalten des Ganges einer Gasanalyse in dem zur Wasserstoffbestimmung gelangenden Gase nicht mehr vor, auch wird ihr schädigender Einfluß durch die oxydierende Chloratlösung bald wieder behoben. Über die Hemmung durch Kohlenoxyd wird weiter unten berichtet werden.

Datum	Zusammensetzung des Gases in cem	Temperatur	Anfangs- volumen	Volumen in cem nach				
				5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.	3 Stdn.
10. 3. 16	82.4 N ₂	20.4°	98.1	—	82.6	—	82.6	—
10. 3. 16	71.8 »	22.8°	96.3	—	72.1	—	—	—
11. 3. 16	79.8 »	21.3°	99.0	—	80.4	—	80.4	—
11. 3. 16	57.6 »	21.6°	97.0	—	58.0	—	58.0	—
11. 3. 16	57.4 »	22.2°	96.0	59.0	57.4	57.4	—	—
11. 3. 16	79.9 »	22.5°	96.0	—	81.2	—	81.2	—
15. 3. 16	58.0 »	21.6°	95.6	—	57.8	—	57.8	—
15. 3. 16	55.8 »	22.4°	96.8	—	56.0	55.8	55.8	—
15. 3. 16	57.8 »	22.8°	100.0	59.6	58.5	58.6	58.5	58.5
16. 3. 16	Reines Methan	23.7°	88.2	—	88.4	—	88.4	88.3
17. 3. 16	62.7 CH ₄	22.8°	96.0	62.9	62.4	62.4	62.4	—
17. 3. 16	44.0 N ₂	23.7°	97.2	46.2	43.9	43.9	—	—
17. 3. 16	85.6 »	23.7°	98.6	86.4	86.0	86.0	—	—
18. 3. 16	62.5 CH ₄	24.3°	97.4	—	62.8	—	62.7	—
18. 3. 16	85.7 N ₂	24.3°	97.4	—	86.1	—	86.3	—
18. 3. 16	59.1 »	24.7°	95.0	—	59.6	—	59.4	—
18. 3. 16	Reiner Wasserstoff	24.7°	100.0	—	10.8	—	5.0	0.3
25. 3. 16	87.0 N ₂	22.5°	102.0	—	87.4	—	87.2	—
28. 3. 16	45.0 CO ₂	22.0°	92.0	—	—	—	0.4	nicht
29. 3. 16	51.3 »	24.2°	97.0	—	—	—	0.6	brennbar
27. 4. 16	80.0 N ₂	23.0°	100.0	—	90.2	—	84.0	80.0
1. 5. 16	81.6 »	22.6°	100.2	—	81.8	—	81.6	81.6
9. 5. 16	78.0 »	22.8°	95.2	—	77.7	—	77.8	—
9. 5. 16	81.0 »	23.1°	99.0	—	81.0	—	81.0	—
22. 5. 16	78.8 »	21.0°	99.8	—	80.2	—	80.0	—
22. 5. 16	80.0 »	20.0°	98.0	—	80.2	—	80.1	—
6. 6. 16	Reiner Wasserstoff	21.0°	97.2	—	15.6	—	7.4	—

Um die von der Bicarbonatlösung abgegebene Kohlensäure zu beseitigen, wird das Sperrwasser der Bürette 5—10 % ätzalkalisch gehalten.

Ausdrücklich muß noch betont werden, daß dem Gas kein Sauerstoff zugemischt werden darf, weil dieser an dem Platin-Palladiumkontakt sofort vom Wasserstoff verbraucht wird und so ebenfalls eine Volumenverminderung bewirkt, die sich zu der vom Wasserstoff herührenden hinzuaddiert, wodurch das Resultat mehrdeutig wird.

Als Beleg für die Brauchbarkeit der Chloratpipette diene die vorstehende Zusammenstellung der Ergebnisse, wie sie mit einer zuvor schon monatelang gebrauchten Pipette erzielt wurden.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß die Chloratpipette Gemische von Wasserstoff mit nicht weniger als 40 % Stickstoff binnen 5—10 Minuten in Bezug auf den Wasserstoff vollkommen absorbiert und so eine überaus schnelle und sichere Wasserstoffbestimmung ermöglicht, auch wenn man fünf solcher Analysen unmittelbar hintereinander ausführt. Dabei ist ihre Haltbarkeit außerordentlich hoch, was leicht verständlich wird, wenn man bedenkt, daß die in der Flüssigkeit vorhandenen 35 g Natriumchlorat genügen, um 22 l Wasserstoffgas zu Wasser zu oxydieren. Bis jetzt ist eine Abnahme der Wirksamkeit bei dieser Pipette und bei den in derselben Weise beschickten anderen Chloratpipetten im Laufe von mehr als 100 Analysen nicht beobachtet worden.

Eine vorübergehende Verminderung der Wirksamkeit tritt nur nach sehr lange währendem Nichtgebrauch ein, wie die Analyse vom 27. 4. 16 zeigt. Sie beruht darauf, daß in der langen Ruhezeit durch die aktivierte Chloratlösung der Palladium-Platinkontakt mit einer gegen den Wasserstoff wenig wirksamen Oxydschicht bedeckt wurde. Diese verschwindet beim Gebrauch wieder und damit kehrt die frühere Geschwindigkeit der Wasserstoffoxydation zurück. Binnen wenigen Minuten kann man diese Hemmung beseitigen durch Einfüllen von reinem Wasserstoff, der vermöge seiner hohen Konzentration die Oxydschicht so schnell reduziert, daß er bis auf die Grenzen der Meßbarkeit mit derselben Schnelligkeit oxydiert wird, als bei der in normalem Gange gehaltenen Pipette.

Methan stört auch bei sehr bedeutender Konzentration die Wasserstoffbestimmung nicht; denn es wird selbst nicht angegriffen und verzögert auch die Geschwindigkeit der Wasserstoffoxydation keineswegs (siehe Analyse 16. 3. 16 ff.).

Reiner Wasserstoff verschwindet mit der ganz erstaunlichen Geschwindigkeit von 80—90 ccm in 10 Minuten, was um so inter-

essanter ist, als ja durch die Gegenwart von Wasser die Temperatur ganz nahe an der Zimmertemperatur gehalten wird. Dennoch eignet sich diese Pipette nicht ohne weiteres für genaue Analysen von Gasen mit 90 und mehr Volumprozenten Wasserstoff; denn nachdem die Hauptmenge des Wasserstoffs aufgenommen worden ist, braucht der Rest noch 30–50 Minuten zur vollständigen Absorption. Diese Frist ist aber bei Analysen von hochprozentigem Wasserstoff, wie sie bei der Untersuchung von Ballongasen in größter Zahl vorgenommen werden müssen, für praktische Anforderungen zu groß. Doch gelingt es leicht, diesen Mangel zu beseitigen.

Der Grund dafür, daß die letzten Anteile des reinen Wasserstoffs so langsam oxydiert werden, liegt in der Verminderung der wirksamen Oberfläche, die naturgemäß eintreten muß, weil mit der Abnahme des Gasvolumens die Flüssigkeit an Stelle des Gases tritt und so die freie Oberfläche der Röhren immer mehr von der Lösung bedeckt wird. Ist verhältnismäßig viel Stickstoff (40 und mehr Prozent) zugegen, so bleibt der Gasraum groß genug, um eine genügend große Oberfläche der Röhren von der Flüssigkeit frei zu halten, so daß die letzten Reste von Wasserstoff schnell oxydiert werden können.

Dasselbe erreicht man nun durch Zumischen von 40–50 Volumprozenten Kohlendioxyd zu dem Wasserstoff, wie die Analyse vom 28. 3. 16 lehrt. Saugt man dann das Gas in eine mit verdünnter Kalilauge gefüllte Bürette oder führt man dieses in eine Absorptionspipette für Kohlensäure über, so wird die Kohlensäure wieder weggenommen und man hat in 10–20 Minuten auch die Bestimmung von hochprozentigem Wasserstoffgas erledigt.

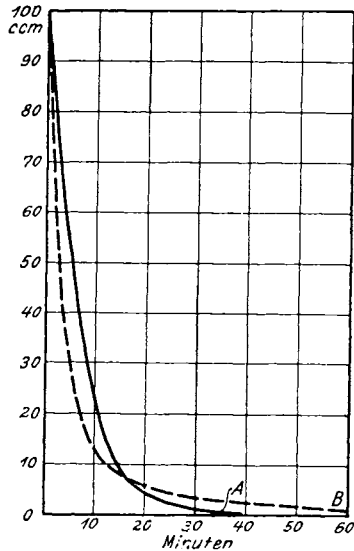
Will man den Zusatz von Kohlendioxyd zum wasserstoffreichen Gas vermeiden, so muß man von vornherein dafür sorgen, daß auch den letzten Gasresten im obersten Teil der Absorptionspipette noch eine möglichst große wirksame Oberfläche geboten wird. Dies erreicht man teilweise dadurch, daß man die platinieren Röhren so hoch stellt, daß sie die obere Wölbung der Pipette berühren und weiterhin vollständig dadurch, daß auch die Glaswand des Gefäßes am obersten Ablauf der Kuppe mit einem dünnen Überzug von Palladium überzogen wird. Hierzu braucht man nur in die mit den Stäben und Röhren gefüllte Pipette vor dem Einfüllen der aktivierten Chloratlösung in umgekehrter Stellung, also mit dem Gasableitungsrohr nach unten 5 ccm einer einprozentigen Palladiumchlorürlösung einzusaugen, den Ablauf verschließen und dann durch gelindes Erwärmen die Palladiumchlorürlösung eindampfen und auf 300–350° zu erhitzen. Dann scheidet sich an der Glaswand der obersten

Kuppe¹⁾ so viel Palladium ab, daß auch diese bei der Beseitigung der letzten Spuren von Wasserstoff mitwirkt.

Bei dieser Anordnung erreicht man die vollständige Oxydation von 99-prozentigem Wasserstoff in 30–40 Minuten auch ohne den Zusatz von Kohlendioxyd.

Am deutlichsten sieht man den Einfluß, den die Art der Verteilung des Palladiums ausübt, an den graphisch dargestellten Messungsergebnissen zweier Pipetten. Die auf den Ordinaten befindlichen Zahlen bedeuten die in den auf der Abszissenachse eingetragenen Zeiten noch vorhandenen ccm Wasserstoff, dessen Anfangsvolumen zur Zeit $t=0$ 100 ccm war.

Die glatt gezeichnete Kurve *A* entspricht einer in der zuletzt angegebenen Weise oben palladinierten Pipette. Sie zeigt, daß nach 10 Minuten nur noch 21 ccm, nach 20 Minuten 4 ccm, nach 30 Minuten 1 ccm vorhanden waren und daß nach 40 Minuten die Absorption zu Ende gelangte. Die gestrichelte Kurve *B* entspricht einer Pipette, die nach der früher²⁾ gegebenen Vorschrift beschickt war und dieselbe Menge Palladium, Platin usw. enthielt. Man sieht, daß die anfängliche Geschwindigkeit von *B* größer ist als von *A*, weil das Palladiumoxyd auch die tieferen Teile der Röhren bedeckt. Beim Nachsteigen der Flüssigkeit infolge der Wasserstoffabsorption werden aber diese unteren Teile bedeckt und ausgeschaltet, so daß dann nur noch die obersten Stellen der Röhren und die Kuppe der Pipette wirken können. Hier kommt dann die Überlegenheit von *A* zur Geltung, weil das Palladium vollkommener auf die obersten Teile konzentriert ist.



Allerdings nimmt eine Wasserstoffbestimmung nach unserer Methode, namentlich bei sehr hohen Wasserstoffkonzentrationen, etwas mehr Zeit (ungefähr 20–30 Minuten) in Anspruch, als wenn man wie bisher den Wasserstoff nach Zumischen von überschüssiger Luft mit der Palla-

¹⁾ besonders sicher dann, wenn man diesen Teil der Pipette vorher mit etwas Flußsäure angeätzt hat.

²⁾ B. 48, 1585 [1915].

diumasbest-Capillare verbrennt, aber man kann gleichzeitig, wie es die Praxis erfordert, eine größere Anzahl von Analysen neben einander ausführen, weil die Chloratpipette keine weitere Handhabung erfordert als das Überführen des Gases in die Pipette und das Zurücksaugen in die Meßbürette. Auch wird der schließlich noch auf Methan zu prüfende Gasrest nicht verdünnt, da man weder Sauerstoff noch Luft zur Oxydation des Wasserstoffs braucht, und so die Genauigkeit der Methanbestimmung erhöht. Schließlich ist noch zu erwähnen, daß die Bestimmung von Wasserstoff neben erheblichen Mengen Methan mittels der Palladiumasbest-Capillare eine sehr sorgfältige Innehaltung der Temperatur erfordert; denn sowie der Palladiumasbest aufglüht, was bei einigermaßen schnellem Durchtreiben des Gas-Luftgemisches sehr oft geschieht, verbrennt auch das Methan. Diese nur von einem geübten Analytiker zu vermeidende Schwierigkeit fällt bei Anwendung der Chloratpipette natürlich fort, da man ja stets bei Zimmertemperatur arbeitet.

Bestimmung von Wasserstoff mit der Chlorat-Pipette in Kohlenoxyd-haltigen Gasen.

Nach dem Vorausgehenden bietet die volumetrische Bestimmung von Wasserstoff im Gemisch mit Stickstoff und Methan oder auch von praktisch reinem Wasserstoff mit der nach Vorschrift beschickten Chloratpipette keine Schwierigkeiten und sie ist ebenso leicht und genau auszuführen als eine Sauerstoffbestimmung auf dem Wege der Absorption in einer Hempelschen Pipette. Doch treten Störungen ein, wenn man im Laufe der vorausgehenden Behandlung des Gases nach dem analytischen Gang der Gasanalyse das Kohlenoxyd nicht vollkommen entfernt hat, indem schon sehr geringe Mengen von Kohlenoxyd wie 0.2% die Geschwindigkeit der Wasserstoffoxydation außerordentlich verlangsamen.

Dieser hemmende Einfluß des Kohlenoxydes ist so stark, daß man mit der Chloratpipette noch die letzten Spuren von Kohlenoxyd in einem wasserstoffhaltigen Gasmisch an der Verzögerung nachweisen kann, welche die Wasserstoffoxydation erleidet.

Die folgende Abhandlung gibt über diese Erscheinung genaueren Aufschluß. Hier kommt es zunächst darauf an, diese Störung zu beseitigen, da ja die Mehrzahl der Wasserstoff-Industriegase auch namhafte Mengen Kohlenoxyd enthält.

Man sollte zunächst annehmen, daß die Störungen der Wasserstoffbestimmungen durch das Kohlenoxyd beim Innehalten des vorschrittmäßigen Ganges der Gasanalyse wegfallen, weil man ja vor der Wasserstoffbestimmung das Kohlenoxyd durch salzsaure oder am-

moniakalische Kupferchlorürlösung entfernen muß. Die Erfahrung lehrt aber, daß diese Absorptionsmittel ihren Zweck nur sehr unvollkommen erfüllen. Denn es bildet sich nur eine lockere Anlagerungsverbindung zwischen dem Kohlenoxyd und dem Kupferchlorür, die auch bei Zimmertemperatur und in Lösung schon einen merklichen Dissoziationsdruck besitzt. H. Drehschmidt¹⁾ hat gezeigt, daß beim Schütteln einer Lösung, die irgendwie erhebliche Mengen von Kohlenoxyd aufgenommen hat, dieses Gas an eine kohlenoxydfreie Atmosphäre wieder abgegeben wird.

Deshalb empfiehlt W. Hempel²⁾, zur Absorption von Kohlenoxyd zwei Pipetten anzuwenden, von denen die eine schon gebrauchte, die andre ganz wenig benutzte Kupferchlorürlösung enthält.

Wir fanden, daß man bei dieser Anordnung zwar ziemlich bald Volumkonstanz erreicht, daß aber dann immer noch 0.1—0.2 ccm Kohlenoxyd im Gasraume verbleiben, die nachher die Oxydation des Wasserstoffs beträchtlich verlangsamen. Noch größer wird der Fehler in der Kohlenoxydbestimmung und die Hemmung, wenn die zweite Kupferchlorürlösung (gleichgültig ob salzsauer oder ammoniakalisch) nicht ganz frisch ist, eine Bedingung, die bei der Erledigung vieler Analysen recht lästig empfunden wird.

Die Empfindlichkeit unserer Chloratpipette gegen einen Kohlenoxydgehalt des auf Wasserstoff zu untersuchenden Gases kann auf den ersten Blick hin als ein Nachteil angesehen werden, besonders deswegen, weil die bisher übliche Bestimmung des Wasserstoffs durch Oxydation am Palladiumasbest bei 200° viel weniger unter der Gegenwart geringer Kohlenoxydmengen leidet. Sie hat aber den unseres Erachtens sehr großen Nutzen, daß sie zur wirklich vollständigen Entfernung des Kohlenoxydes zwingt, ehe man zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan weiterschreitet. Begnügt man sich, wie es zumeist geschieht, mit den scheinbar befriedigenden Kohlenoxydbestimmungen, die man in einer salzsauen oder ammoniakalischen Kupferchlorürlösung erreicht, so kann das Kohlenoxyd später einen Methangehalt des Gasrestes vortäuschen, indem es gleich diesem bei der schließlichen Verbrennung als Kohlendioxyd zum Vorschein kommt. Bei Verwendung der Chloratpipette zur Bestimmung des Wasserstoffs ist dieser Irrtum ausgeschlossen, weil die auffallende Verlangsamung der Reaktion durch das Kohlenoxyd dessen Gegenwart unverkennbar offenbart.

¹⁾ B. 20, 2344, 5752 [1887]; 21, 2158 [1888].

²⁾ Gasanalytische Methoden, 3. Aufl. (Braunschweig. Vieweg & Sohn), S. 185.

Da man aber auch mit zwei Kupferchlorürpipetten die vollständige Absorption des Kohlenoxydes meist nicht erreicht, muß nach einem Mittel gesucht werden, das auch die letzten Spuren dieses Gases sicher entfernt.

Zu diesem Zwecke haben wir besondere Versuche angestellt, die im folgenden Abschnitte beschrieben werden.

Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur.

Mitbearbeitet von Hrn. Gerhard Schmitt.

Nach Berthelot¹⁾ reduziert Kohlenoxyd eine ammoniakalische Silbersalzlösung schon bei Zimmertemperatur, aber die Geschwindigkeit ist nach unsern Versuchen viel zu gering, als daß sie hier in Betracht käme. Denn eine Lösung von 15 g Silbernitrat, 25 ccm konzentriertem Ammoniak in 200 ccm Wasser nimmt in einer Hempelschen Absorptionspipette an reinem Kohlenoxyd in je 10 Minuten nur 0.3/0.16/0.15/0.14 ccm fort, indem sie dieses zu Kohlensäureoxydiert.

Nach V. Meyer²⁾ und v. Recklinghausen absorbiert eine mit Schwefelsäure angesäuerte Kaliumpermanganatlösung Kohlenoxyd, indem gleichzeitig Sauerstoff entwickelt wird, was Engler³⁾ und Wild auf intermediäre Superoxydbildung zurückführen.

Wir fanden, daß auch diese Oxydation des Kohlenoxydes für praktische Zwecke viel zu langsam erfolgt, daß man sie aber durch Zusatz von metallischem Silber ganz bedeutend steigern kann.

Man tränkt zu diesem Zwecke Stücke aus porösem Ton oder Röhren aus diesem Material mit einer 10-prozentigen Silbernitratlösung, trocknet und glüht in reduzierender Atmosphäre, bis alles Nitrat zu metallischem Silber zersetzt ist. Diese Stücke oder Röhren füllt man, gemischt mit Flittern von echtem Blattsilber, in eine Hempelpipette und saugt diese mit einer Lösung von 5 g Kaliumpermanganat und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf 300 ccm Wasser voll.

Diese Pipette oxydiert von reinem Kohlenoxyd in 10 Minuten durchschnittlich 10 ccm Kohlenoxyd, von reinem Wasserstoff in derselben Zeit 2—3 ccm, und sie nimmt die letzten Spuren Kohlenoxyd aus einem mit der Kupferchlorürpipette vorbehandelten Gasgemisch binnen 30 Minuten so vollkommen weg, daß danach die Chloratpipette dem Wasserstoff gegenüber ihre volle Wirksamkeit entfaltet. Man könnte also auf diese Weise die oben besprochene Störung (durch die im Gase verbliebenen Kohlenoxydreste) beheben, nur müßte man

¹⁾ A. ch. [6] 24, 132. ²⁾ B. 29, 2549 [1896]. ³⁾ l. c. 30, 1669 [1897].

die in der Silber-Permanganat-Pipette eintretende Volumenverminderung nach Abzug von 0.2 ccm Kohlenoxyd, die erfahrungsgemäß vom Kupferchlorür nicht mehr aufgenommen werden, als absorbierten Wasserstoff dem schließlich in der Chloratpipette gemessenen Wasserstoff hinzuzählen, weil ja die Permanganatpipette auch schon merklich Wasserstoff oxydiert.

Störenderweise wird aber aus dem Permanganat gasförmiger Sauerstoff frei, den man vor der Behandlung des Gasrestes in der Chloratpipette fortnehmen muß, da er sich in dieser auch an der Oxydation des Wasserstoffs beteiligt und somit die abzulesende Volumenverminderung in nicht kontrollierbarer Weise beeinflusst.

Aus diesem Grund entschlossen wir uns, nach einem andern Oxydationsmittel für Kohlenoxyd zu suchen, das keinen freien Sauerstoff abgibt.

Nach Ludwig¹⁾ wird Kohlenoxyd durch eine mäßig konzentrierte Chromsäurelösung schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch zu Kohlensäure oxydiert, und er gründete hierauf ein Verfahren zur Trennung von Wasserstoff und Methan. Allein die so erzielten Reaktionsgeschwindigkeiten befriedigen die Ansprüche der technischen Gasanalyse keineswegs. Wir konnten aber durch Zusatz von Quecksilberchromat die Leistungsfähigkeit gegenüber dem Kohlenoxyd so weit steigern, als dies unser Zweck erforderte.

Man füllt eine tubulierte Hempel-Pipette mit Scherben von porösem Ton, bringt auf diese 10 ccm einer Paste von frisch gefälltem Quecksilberoxyd und füllt dann die Lösung von 25 g Chromsäureanhydrid in 250—300 ccm Wasser nach, so daß das Mercurichromat möglichst im oberen Teile der Pipette, da wo das Gas eintreten soll, die Tonscherben bedeckt.

Diese Pipette oxydiert in je 10 Minuten 15—20 ccm Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd, so daß 100 ccm Kohlenoxyd in 1 Stunde beseitigt sind. Von reinem Wasserstoff werden für je 10 Minuten 0.9—1 ccm zu Wasser oxydiert, ohne daß nachweisbare Mengen von gasförmigem Sauerstoff auftreten. Reines Methan wird binnen 1—2 Stunden nicht merklich angegriffen, was natürlich von großer Wichtigkeit ist, weil ja dieses Gas erst nach dem Wasserstoff bestimmt werden soll.

Damit ist nun der Weg gefunden, auf dem man die letzten Reste Kohlenoxyd, die der Absorption von seiten der Kupferchlorürpipette entgehen, wegnehmen kann, um für Wasserstoff und dann für Methan richtige Werte zu erhalten.

¹⁾ A. 162, 47.

Gang der Analyse von Gemischen aus Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan, wie solche nach der Absorption von Kohlensäure, Sauerstoff und ungesättigten Kohlenwasserstoffen hinterbleiben.

Man läßt das Gas in einer möglichst frischen Salzsäure- oder Ammoniak-Kupferchlorür-Pipette bis zur Volumkonstanz verweilen: Volumenabnahme = CO. Den Rest hält man 30—45 Minuten lang in der Quecksilberchromat-Pipette: Volumenabnahme = 0.2 ccm CO + Wasserstoff (1). Dann wird in der Chlorat-Pipette bis zur Volumkonstanz behandelt: Volumenabnahme = Wasserstoff (2). Durch Addition von (1) und (2) erhält man die Wasserstoffmenge des angewendeten Gases.

Es hinterbleiben Stickstoff und Methan, von denen letzteres nach Zumischen von Sauerstoff in der Drehschmidtschen Capillare verbrannt wird.

Analysen:

I. Angewandte ccm . . .	CO 13.5	H ₂ 80.0	N ₂ 2.0
Gefundene » . . .	» 13.2	» 80.2	» 2.2
II. Angewandte ccm . . .	CO 35.7	H ₂ 62.8	
Gefundene » . . .	» 35.9	» 63.0	
III. Angewandte ccm . . .	CO 41.8	H ₂ 54.6	
Gefundene » . . .	» 41.6	» 54.8	
IV. Angewandte ccm . . .	CO 25.7	H ₂ 67.5	
Gefundene » . . .	» 25.9	» 67.3	
V. Angewandte ccm . . .	CO 25.5	H ₂ 66.3	
Gefundene » . . .	» 25.6	» 66.0	

Man kann demnach in der angegebenen Weise auch in kohlenoxydhaltigen Gasen den Wasserstoff mit der Chlorat-Pipette genau bestimmen, wenn man an Stelle der von Hempel vorgeschriebenen zweiten Kupferchlorür-Pipette die Quecksilberchromat-Pipette einschaltet.

Da wir, wie oben ausführlich mitgeteilt worden ist, durch die vom Kohlenoxyd in der Chlorat-Pipette verursachte Störung gezwungen wurden, nach rasch wirkenden Oxydationsmitteln für dieses Gas zu suchen, haben wir umfangreiche Versuche in dieser Richtung angestellt, die über den hier gegebenen Zweck hinausgehend, die schnelle Beseitigung dieses giftigen Gases aus der Atmungsluft ermöglichen sollen, können aber unter den jetzigen Umständen nicht darüber berichten. Für die oben gestellte, lediglich analytische Aufgabe genügt, wie gezeigt wurde, die Quecksilberchromat-Pipette vollkommen. Man kann ihre Wirksamkeit noch beträchtlich steigern, wenn man sowohl die Menge des Quecksilberoxydes als der Chromsäure erhöht.

Die Herstellung der hier beschriebenen Apparate hat die Gesellschaft Ados, Aachen, übernommen.