

13. Diphenyl- β -naphthyl-carbinol, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)_2C.OH$.

Nach den Angaben von Acree³¹⁾, der das isomere Diphenyl- α -naphthyl-carbinol herstellte, wurden 9.1 g Benzophenon und 10.3 g β -Brom-naphthalin in 50 g wasser-freiem Äther gelöst und bei Gegenwart von 2.5 g Natrium in Drahtform 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Zur Aufarbeitung, die nach einer Vorschrift von Frey³²⁾ erfolgte, wurde das Reaktionsgemisch zunächst zur Entfernung des nicht angegriffenen Natriums mit Wasser versetzt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers erhielten wir ein gelbes Öl, das mit Wasserdampf destilliert wurde, wobei 2 g oder 31.2% Naphthalin gewonnen wurden. Als Destillations-Rückstand blieb eine feste, gelbe Masse, die aus Benzin umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 114.5⁰ hatte und als Diphenyl- β -naphthyl-carbinol erkannt wurde. Ausbeute: 10.2 g Reinprodukt oder 66.2%; mithin betrug die Gesamt-Umsetzung 97.4%.

0.1094 g Sbst.: 0.3570 g CO₂, 0.0582 g H₂O.

C₂₃H₁₈O. Ber. C 89.0, H 5.8. Gef. C 89.0, H 5.96.

Die Bestimmung des Broms in der wäßrigen Lösung nach Volhard ergab quantitative Umsetzung von β -Brom-naphthalin mit Benzophenon. Das Diphenyl- β -naphthyl-carbinol wurde bereits von Ullmann und Anna Mourawiew-Winigradoff³³⁾ durch Einwirkung von β -Phenyl-naphthylketon auf Brombenzol-magnesium hergestellt.

60. W. Manchot und O. Scherer: Über quantitative Bestimmung von Kohlenoxyd durch Titrieren mit Silber-Lösung.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1926.)

Bei meinen Arbeiten über Kohlenoxyd-Verbindungen machte sich Bedarf nach einer bequemen und handlichen Methode der Kohlenoxyd-Bestimmung geltend, und wir haben deshalb Versuche angestellt, um eine solche Methode auszuarbeiten. Die bisher benutzten Methoden zur Kohlenoxyd-Bestimmung sind nicht gerade bequem. Kupferchlorür in salzsaurer oder ammoniakalischer Lösung hat den Nachteil, daß das Kohlenoxyd nur in umkehrbarer Form gebunden wird und daher der Partialdruck des Kohlenoxydes eine Rolle spielt. Man trifft häufig in der Literatur Verstöße gegen dieses Prinzip an, dessen Vernachlässigung nur dann zulässig ist, wenn man einen großen Überschuß von CuCl anwendet. Manchot und Friend¹⁾ haben früher ca. 8 g CuCl auf je 20 ccm CO vorgeschlagen. Da das Kupferchlorür im Handel meist nur in recht minderwertiger Qualität zu haben ist, muß man es immer wieder selber herstellen; denn es ist wegen der Umkehrbarkeit der CO-Bindung prinzipiell falsch, einmal benutzte Lösungen überhaupt wieder zu gebrauchen²⁾. Außerdem kommt noch in Betracht, daß die Dampfspannung der stark salzsauren, namentlich aber der ammoniakalischen Kupferchlorür-Lösungen von der des Wassers merklich abweicht und hierdurch ziemliche Fehler entstehen können, oder aber eine Überführung in

³¹⁾ C. 1903, II 197.

³²⁾ B. 28, 2516 [1895].

³³⁾ B. 38, 2218 [1905].

¹⁾ A. 359, 100 [1908].

²⁾ vergl. Manchot und Friend, a. a. O.

andere Büretten notwendig wird, was wiederum zu Fehlern Veranlassung gibt. Ferner sind diese Lösungen für Luft-Mischungen, sowie für äthylenhaltiges Gas nicht direkt anwendbar, weil Äthylen zufolge der Untersuchung von Manchot und Brand³⁾ ebenfalls von CuCl gebunden wird. Außerdem muß man bei allen absorbierenden Agenzien sehr intensiv schütteln, um völlige Bindung zu erreichen und den Endpunkt der Absorption sicherzustellen, und bei umkehrbarer Gasbindung eigentlich auch auf Einhaltung einer bestimmten Temperatur Bedacht nehmen. Die so sehr in Gebrauch gekommenen Hempel'schen Kugel-Pipetten sind deshalb im Prinzip unvorteilhaft, weil sie meist entweder kein oder nur mäßiges Umschütteln der Absorptions-Flüssigkeit mit dem Gas gestatten und die für umkehrbare Gasbindung wichtige Einhaltung einer bestimmten Absorptions-Temperatur bei ihnen kaum möglich ist. Hieraus erklärt sich das Bestreben, die absorbierenden Agenzien möglichst konzentriert zu machen, um rasche und völlige Aufnahme durch das ruhende oder nur mäßig bewegte Reagens sicherzustellen⁴⁾, was wiederum viel CuCl erfordert.

Als sehr genaue titrimetrische Methode empfohlen wird die Bestimmung von Kohlenoxyd durch Oxydation mit Jodpentoxyd nach Nicloux⁵⁾ und Gautier⁶⁾. Das Verfahren ist umständlich und langwierig, weil es notwendig ist, das Gas langsam durch das erhitzte Jodpentoxyd hindurchzuleiten, weniger weil letzteres selbst langsam reagiert, was sich durch genügend hohes Erhitzen des Jodpentoxydes verbessern läßt, als vielmehr, weil es unumgänglich notwendig ist, das zu analysierende Gasgemisch völlig zu trocknen, da andernfalls auch Jod-Abscheidung durch spontane Zersetzung der entstehenden Jodsäure eintritt. Auch ist das Berechnungsverhältnis ziemlich ungünstig, indem auf 1 Atom freiwerdendes Jod $2\frac{1}{2}$ Mol. CO kommen. Ein Fehler von 0.1 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod bedeutet also einen Fehler von 0.56 ccm Kohlenoxyd.

Wir haben deshalb nach anderen, etwas bequemeren Bestimmungsmethoden Umschau gehalten und namentlich die Frage untersucht, ob nicht die Reduktion von Metalloxyden zur praktischen Bestimmung des Kohlenoxydes verwendbar ist.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Goldtrichlorid-Lösung.

Im Anschluß an die Arbeit von Manchot und Gall⁷⁾ über eine Kohlenoxyd-Verbindung des Goldes haben wir zunächst die Reaktion zwischen Goldtrichlorid und Kohlenoxyd untersucht. Von einer Goldlösung, enthaltend 0.0350 g Au in 10 ccm, wurde das etwa Zwei- bis Dreifache der erforderlichen Menge mit CO bei $60-70^{\circ}$ unter häufigem Umschütteln zusammengebracht (Ausführung vergl. unten). Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. hatte sich das Gold vollkommen abgesetzt und wurde von der überstehenden, vollkommen klaren Lösung abfiltriert, gegläht und gewogen. Statt das Gold zu wägen, kann man auch die überschüssige Goldlösung mit Ferrosulfat zurücktitrieren, indem man den Überschuß des FeSO_4 mittels Permanganats unter Zusatz von etwas Phosphorsäure ermittelt. Vergleichende Versuche mit Goldlösungen, deren Goldgehalt gravimetrisch oder mit Ferro-

3) A. 370, 286 [1909].

4) vergl. Moser, Ztschr. analyt. Chem. 67, 448 [1926].

5) Compt. rend. Acad. Sciences 126, 746 [1898].

6) Compt. rend. Acad. Sciences 126, 793 [1898].

7) B. 58, 2175 [1925].

sulfat titrimetrisch bestimmt war, ergaben übereinstimmende Werte; z. B. gef. gravimetr. 0.0700 g Au, titrimetr. 0.0698 g Au.

Angew. 0.0210 g CO, entspr. 16.80 ccm CO (red.); gef. 0.0963 g Au, entspr. 0.0205 g CO oder 16.41 ccm CO (red.). — Angew. 0.0193 g CO, entspr. 15.42 ccm CO (red.); gef. 0.0878 g Au, entspr. 0.0187 g CO oder 14.96 ccm CO (red.). — Angew. 0.0225 g CO, entspr. 18.0 ccm CO (red.); gef. 0.1030 g Au, entspr. 0.0219 g oder 17.51 ccm CO (red.).

Die Versuche zeigen, daß die Reaktion $2 \text{AuCl}_3 + 3 \text{CO} + 3 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Au} + 3 \text{CO}_2 + 6 \text{HCl}$ quantitativ verläuft und ergänzen nach dieser Richtung die Versuche von Manchot und Gall.

Ergebnisse gleicher Art erhielt man mit Gemischen von Kohlenoxyd und Methan. Durch Äthylen wird die Goldlösung reduziert. Mit einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff fielen auffallenderweise die Werte viel zu niedrig aus (gef. z. B. nur 12.0 ccm statt 17.5 ccm CO). Der Wasserstoff wirkt also hemmend auf die Reduktion des Goldchlorides durch Kohlenoxyd. Den Grund dieser Erscheinung können wir nicht angeben. Sie erinnert an die eigentümliche Beobachtung von Gautier⁸⁾, nach welcher Äthylen die Oxydation von Kohlenoxyd durch Jodpentoxyd verhindert.

Hierdurch wird die Anwendbarkeit der Reaktion, deren Genauigkeit vielleicht noch verbesserungsfähig wäre, natürlich bedeutend beeinträchtigt. Es kommt hinzu, daß die Wiedergewinnung des Goldtrichlorids umständlich und zeitraubend ist, weil man stets auf die trockne Chlorierung des Metalls zurückgreifen muß und nicht etwa das letztere in Königswasser auflösen kann. Goldchlorwasserstoffsäure und ihre Alkalisalze werden nämlich von Kohlenoxyd viel schwieriger reduziert als AuCl_3 allein.

Bestimmung von Kohlenoxyd mittels Silber-Lösung.

Wir haben weiter versucht, ob die Reduktion von Silber-Lösung durch Kohlenoxyd zu einer quantitativen Bestimmung des Kohlenoxyds ausgebaut werden kann. Unsere Versuche mit alkalisch-ammoniakalischer Silber-Lösung lieferten jedoch keine befriedigenden Resultate⁹⁾. Die Werte waren meist zu niedrig. Wenngleich es nun denkbar wäre, durch genaues Abstimmen des Verhältnisses von Silber zu NaOH und NH_3 genügend genaue und reproduzierbare Werte für CO zu erhalten, haben wir diese Versuche zunächst doch nicht weiter verfolgt.

Versuche, das Ammoniak in dem Reaktionsgemisch durch ein anderes Amin zu ersetzen, haben den gewünschten Erfolg bequemer und schneller herbeigeführt. Es gelang durch Vermischen von Silber-Lösung mit etwas Natronlauge und Pyridin ein brauchbares Reagens zu bekommen, welches zur quantitativen Bestimmung des Kohlenoxydes geeignet ist.

Man vermischt z. B. 50 ccm $1/10$ - AgNO_3 mit 50 ccm 0.15-n. NaOH und so viel Pyridin, daß das ausgefallene AgOH sich vollkommen wieder auflöst, was etwa 50 ccm Pyridin erfordert. Der Zusatz von Ätznatron ist durchaus notwendig, weil Mischungen von Silbernitrat und Pyridin allein mit Kohlenoxyd auch in der Wärme praktisch kaum reagieren. Andererseits darf man nicht beliebige Mengen von Lauge anwenden, weil das ausgefallene

⁸⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **126**, 794 [1898].

⁹⁾ vergl. Habermann, Ztschr. angew. Chem. **5**, 324 [1892].

Silberoxyd in dem Pyridin sich sonst nur unvollkommen auflöst. Letzteres ist auch dann meist der Fall, wenn die gleiche Menge Ätznatron aber in konzentrierter Lösung angewendet wird. Offenbar spielt die Teilchengröße des Silberoxydes hierbei eine Rolle. Eine klare Lösung erhält man auch, wenn zunächst Lauge und Pyridin zusammengebracht werden und diese Mischung zur Silber-Lösung gegeben wird. In diesem Falle kann man die gleiche Menge Ätznatron auch in weniger Wasser gelöst anwenden.

Das alkalische Silber-Pyridin-Reagens wird von Kohlenoxyd sogleich geschwärzt. Die Schwärzung nimmt beim Schütteln rasch zu. Zur Vervollständigung der Reaktion und um Filtrierbarkeit des Silber-Niederschlages zu erzielen, wurde dann noch ca. 30 Min. im Wasserbad auf ca. 65° erwärmt. Dauer und Temperatur des Erwärms sind namentlich für die gute Filtrierbarkeit des Silber-Niederschlages von Bedeutung. Die Filtration muß sich in 10–20 Min. erledigen lassen. Hierfür ist auch ein wiederholtes, kräftiges Umschütteln der Reaktionsflüssigkeit zu empfehlen. Ein Teil des Silbers setzt sich allmählich als Spiegel ab. Man hat jetzt die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Silber durch Filtration zu befreien, um die unverbrauchte Silber-Lösung zurücktitrieren zu können.

Die ersten Versuchsreihen, bei welchen man die Filtration direkt mit der alkalischen Pyridin-Lösung ausführte, gaben durchweg um etwa 0.5–1.0 ccm CO zu niedrige Werte. Es liegt dies daran, daß bei der Filtration ein wenig von dem fein verteilten Silber mit durch das Filter geht und beim späteren Ansäuern mit Salpetersäure sich wieder auflöst, wodurch man zu viel Silber zurücktitriert.

Eine Vermeidung dieses Übelstandes ließ sich dadurch erzielen, daß man vor dem Filtrieren die Flüssigkeit zunächst mit Essigsäure schwach ansäuerte, nachdem man sie zuvor auf das doppelte bis dreifache Volumen verdünnt hatte. Für das obige Reaktionsgemisch sind etwa 5–10 ccm 20-proz. Essigsäure erforderlich. Ein beliebiger Zusatz starker Essigsäure ist zu vermeiden, weil dann die Resultate etwas zu niedrig ausfallen können. Vermutlich bewirkt starke Essigsäure zumal bei Luft-Zutritt eine geringe Wiederauflösung des fein verteilten Silbers.

Die essigsäure Lösung wird vollständig wasserhell filtriert und läßt sich ohne Schwierigkeit zurücktitrieren. Für das Austitrieren ist es notwendig, ziemlich viel Salpetersäure zuzugeben, um die Wirkung des Pyridins zu kompensieren. Andernfalls wurde gelegentlich ein unscharfer Farben-Umschlag beobachtet, was sich aber durch genügenden Zusatz von starker Salpetersäure — etwas mehr als 1 Mol. HNO₃ auf 1 Mol. Pyridin — glatt vermeiden läßt.

Als Reaktionsgefäß haben wir es bequem gefunden, eine Flasche von etwa 300–500 ccm, nach Bedarf auch größer, zu verwenden, welche durch einen eingeschliffenen Glasstopfen mit aufgesetztem Glashahn verschlossen wird (vergl. die Fig. auf S. 330). Man gibt das Reaktionsgemisch in die Flasche, evakuiert, verbindet mit der Bürette und saugt das Gas über. Hierfür fanden wir es vorteilhaft, dem auf den Stöpsel aufgesetzten Glasrohr und Hahn capillares Lumen zu geben, weil man dann leichter bei dem Überdrücken des Gases das Nachlaufen der Sperrflüssigkeit aus der Bürette verfolgen kann und vermeidet, daß mehr als ein paar Tropfen mit übergelien, was natürlich nur dann eine Bedeutung hat, wenn die Sperrflüssigkeit starke Lauge und nicht chlor-frei ist. Das Übergelien von ein paar Tropfen 50-proz. Lauge erwies sich übrigens praktisch auch bezüglich des Chlor-Gehaltes belanglos.

Hieraus ergibt sich folgende Arbeitsweise: Man gibt in das Reaktionsgefäß (vergl. Fig.) zunächst 50 ccm $\frac{1}{10}$ -Silber-Lösung, dann 50 ccm 0.15-n. Natronlauge (chlor-frei) und sofort anschließend unter Umschütteln 50 ccm



Pyridin, wobei der zuerst ausfallende Niederschlag sich wasserklar auflösen muß. Man kann auch zu der Silber-Lösung das Gemisch von Ätznatron und Pyridin unter Umschwenken zugeben. Hierauf setzt man den Stopfen auf und evakuiert die Flasche, verbindet sie mit der Gasbürette und läßt das abgemessene Gas durch Öffnen des Glashahns in das Reaktionsgefäß eintreten, wobei man die Sperrflüssigkeit aus der Bürette so weit nachfließen läßt, bis die Hahnbohrung des Reaktionsgefäßes gerade gefüllt ist. Man schüttelt energisch um und erwärmt dann noch ca. $\frac{1}{2}$ Stde. unter öfterem Umschütteln auf ca. 65° . Hierauf kühlt man ab, gießt den Flascheninhalt aus und spült mit Wasser nach, wobei es natürlich gleichgültig ist, ob in dem Gefäß Silber hängen bleibt. Man verdünnt dann auf im ganzen etwa 300 ccm und säuert mit etwa 5–10 ccm 20-proz. Essigsäure an, bis die Flüssigkeit sauer reagiert, filtriert durch ein Papierfilter, säuert mit Salpetersäure stark an und titriert mit Ferri-ammonium-sulfat und Ammoniumrhodanid in bekannter Weise das Silber zurück. Für kleinere CO-Mengen kann man natürlich das obige Reaktionsgemisch auch in geringerer Menge zur Anwendung bringen.

Nachstehend einige Resultate: Der Fehler braucht bei einiger Übung 0.1–0.2 ccm Kohlenoxyd nicht zu überschreiten. Auch Werte mit 0.3 ccm CO-Differenz dürften für viele Zwecke genügen, da 0.11 ccm CO nur 0.00014 g CO bedeuten. Als Fehlerquelle kommt wahrscheinlich eine geringe Wiederauflösung des ausgeschiedenen Silbers in dem Reaktionsgemisch in Betracht, weil der Fehler fast immer negativ ist. Andererseits spielen die nicht in dem Prinzip des Verfahrens gelegenen Fehler beim Abmessen und Überführen des Gases eine wesentliche Rolle und wirken meist auch im negativen Sinne. Das Berechnungs-Verhältnis ist günstig. 0.1 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃ entspricht 0.00014 g CO oder 0.112 ccm CO (red.).

Von besonderer Bedeutung war es für diese Versuche, einen geeigneten Standard für die zur Analyse gebrachte Menge Kohlenoxyd zu finden. Wir haben für diesen Zweck einerseits Mischungen von Kohlenoxyd und Luft benutzt, welche durch organische Elementaranalyse (Verbrennung mit Kupferoxyd) auf ihren Kohlenoxyd-Gehalt analysiert waren, andererseits benutzten wir Formiate, deren Zusammensetzung durch Verbrennungs-Analyse und nach einem von Hrn. Dr. F. Oberhauser im hiesigen Institut gefundenen und von ihm demnächst zu publizierenden bromometrischen Verfahren genau bestimmt war. Wir verdanken Hrn. Dr. Oberhauser auch den Hinweis auf die besondere Brauchbarkeit des Bariumformiat für quantitative Versuche, welches letztere schön krystallisiert und mit vorzüglicher Reinheit darstellbar ist. Das Formiat wurde mit konz. Schwefelsäure durch Erwärmen zersetzt, das entwickelte Kohlenoxyd durch einen Kohlen-säure-Strom ausgetrieben und über Kalilauge aufgefangen. Das erhaltene

Gas wurde teils direkt analysiert, teils nachdem es zuvor mit anderen Gasen in verschiedenen Verhältnissen vermischt worden war.

Die Gegenwart von Wasserstoff beeinflußt das Resultat nicht. Mischungen von Kohlenoxyd und Wasserstoff gaben die gleichen Werte wie Kohlenoxyd allein. Das gleiche gilt für Mischungen von Kohlenoxyd mit Methan, sowie für Mischungen von Kohlenoxyd und Äthylen.

Kohlenoxyd.

0.1590 g Ba-Salz, ber. CO 0.03915 g = 31.32 ccm; gef. CO 0.03897 g = 31.18 ccm. — 0.1439 g Ba-Salz, ber. CO 0.0354 g = 28.35 ccm, gef. CO 0.0354 g = 28.35 ccm. — 0.1488 g Ba-Salz, ber. CO 0.03664 g = 29.31 ccm, gef. CO 0.03689 g = 29.51 ccm. — 0.1462 g Ba-Salz, ber. CO 0.0360 g = 28.80 ccm, gef. CO 0.0359 g = 28.73 ccm. — 0.1296 g Ba-Salz, ber. CO 0.03191 g = 25.53 ccm, gef. CO 0.03196 g = 25.57 ccm. — 0.1282 g Ba-Salz, ber. CO 0.03157 g = 25.26 ccm, gef. CO 0.0314 g = 25.12 ccm. — 0.1547 g Ba-Salz, ber. CO 0.0381 g = 30.48 ccm, gef. CO 0.0379 g = 30.34 ccm. — 0.1250 g Ba-Salz, ber. CO 0.03081 g = 24.65 ccm, gef. CO 0.03068 g = 24.55 ccm. — 0.1069 g Ba-Salz, ber. CO 0.0263 g = 21.05 ccm, gef. CO 0.0261 g = 20.89 ccm. — 0.1334 g Ba-Salz, ber. CO 0.0328 g = 26.28 ccm, gef. CO 0.0328 g = 26.28 ccm.

Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Ber. CO 0.0310 g = 24.8 ccm, gef. CO 0.03088 g = 24.7 ccm. — Ber. CO 0.0351 g = 28.10 ccm, gef. CO 0.0352 g = 28.16 ccm. — Ber. CO 0.0339 g = 27.19 ccm, gef. CO 0.0338 g = 27.11 ccm.

Kohlenoxyd und Methan.

Ber. CO 0.02566 g = 20.53 ccm, gef. CO 0.02576 g = 20.61 ccm. — Ber. CO 0.02807 g = 22.46 ccm, gef. CO 0.02800 g = 22.40 ccm.

Kohlenoxyd und Äthylen.

Ber. CO 0.0303 g = 24.32 ccm, gef. CO 0.0305 g = 24.42 ccm. — Ber. CO 0.0243 g = 19.49 ccm, gef. CO 0.0244 g = 19.56 ccm.

Kohlenoxyd mit Wasserstoff und Methan.

Ber. CO 0.02526 g = 20.21 ccm, gef. CO 0.02507 g = 20.05 ccm.

Kohlenoxyd mit Wasserstoff und Äthylen.

Ber. CO 0.03034 g = 24.27 ccm, gef. CO 0.03025 g = 24.20 ccm. — Ber. CO 0.0248 g = 19.89 ccm, gef. CO 0.0249 g = 19.93 ccm.

Kohlenoxyd mit Wasserstoff, Methan und Äthylen.

Ber. CO 0.03039 g = 24.31 ccm, gef. CO 0.03034 g = 24.27 ccm. — Ber. CO 0.0233 g = 18.66 ccm, gef. CO 0.0234 g = 18.77 ccm. — Ber. CO 0.02375 g = 19.00 ccm, gef. CO 0.0238 g = 19.04 ccm. — Ber. CO 0.0226 g = 18.10 ccm, gef. CO 0.0225 g = 18.02 ccm. — Ber. CO 0.0265 g = 21.31 ccm, gef. CO 0.0264 g = 21.24 ccm.

Kohlenoxyd mit Luft.

Laut Elementaranalyse: 42.2 % CO; gef. 42.1, 42.2, 42.3, 42.1, 42.2, 42.3, 42.2. — laut Elementaranalyse: 57.24 % CO; gef. 57.3, 57.2, 57.3.

Für sehr kohlenoxyd-armes Gas muß man natürlich eine größere Gasprobe zur Analyse bringen und ein größeres Reaktionsgefäß benutzen. Die Genauigkeit hängt dann in erster Linie von der Art ab, wie man die Messung und Handhabung einer solchen Gasprobe bewerkstelligt, wobei übrigens nicht allzu große Fehler in der Gasmessung das prozentuale Ergebnis eben wegen der großen Menge nur wenig beeinflussen. Für die Prüfung der Methode bei sehr kohlenoxyd-armem Gas sind wir so verfahren, daß wir das aus abgewogenem Formiat entwickelte Kohlenoxyd auf verschiedene Verdünnungen

brachten und dann die Gesamtmenge des verdünnten Gases zur Analyse benutzten. Bei Verwendung von 2 l ließ sich auch ein 0.2-proz. Kohlenoxyd-Luft-Gemisch gut analysieren.

8.19 ccm Kohlenoxyd (aus Formiat) wurden mit Luft auf 400 ccm verdünnt, entspr. 2.05 %, und die gesamte Mischung zur Analyse gebracht. Gef. 8.0 ccm, entspr. 2.0 %. — 3.15 ccm Kohlenoxyd wurden mit Luft auf 2 l verdünnt, entspr. 0.16 % Kohlenoxyd, und das Ganze zur Analyse verwendet. Gef. 3.5 ccm Kohlenoxyd, entspr. 0.17 %.

Man kann also diese Kohlenoxyd-Bestimmung außer bei Gegenwart von Luft auch bei Gegenwart von Wasserstoff, Methan und Äthylen ausführen und sie auch auf ein Gemenge dieser Gase anwenden.

Leerversuche, bei welchen das Silber-Pyridin-Reagens mit Wasserstoff, Methan, Äthylen, Luft einzeln, sowie mit Gemischen dieser Gase entsprechend der obigen Vorschrift behandelt wurde, bestätigten dies. Die angewandte Silber-Lösung wurde dabei quantitativ zurückgemessen. Bei den Versuchen mit Äthylen wurde eine ganz geringfügige Reduktion der Silber-Lösung beobachtet, welche erst beim Filtrieren als sehr geringer Niederschlag deutlich sichtbar wurde, dessen Menge der Größenordnung nach auf ein paar Hundertstel ccm $\frac{1}{10}$ -Silberlösung zu schätzen war. Gef. z. B. 24.98 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃, statt 25.00 ccm. Es hat also das Äthylen eine gewisse Einwirkung auf das Reagens, die aber unter den angewandten Bedingungen jedenfalls so minimal ist, daß sie vernachlässigt werden kann.

Es liegt auf der Hand, daß man über die anzuwendenden Bedingungen der vorstehenden Reaktion noch eine Reihe von Studien ausführen könnte, mit welchen wir, da die Resultate uns für viele Zwecke genügend erschienen, uns bisher noch nicht eingehender beschäftigt haben, zumal wir durch andere Arbeiten in Anspruch genommen wurden.

Es liegt z. B. nahe, anstatt die unverbrauchte Silber-Lösung zurück zu titrieren, das vom Kohlenoxyd ausgefällte Silber durch Auflösen und Titrieren zu bestimmen. Nach einigen Tastversuchen scheint diese Variante ebenfalls brauchbar zu sein, und es nur darauf anzukommen, was man für praktischer hält. In diesem Fall haben wir in letzter Zeit Haldenwangersche Porzellanfilter-Tiegel (Marke HB und M) mit Vorteil verwendet. Man könnte ferner das Mischungsverhältnis der Reaktionsflüssigkeit variieren. Man könnte weiter über Einwirkungsdauer und -temperatur noch Studien anstellen, und man könnte andere Vorrichtungen ersinnen, um das Gas mit dem Silber-Pyridin-Reagens in Berührung zu bringen. Auf die Qualität des Pyridins scheint es nach den bisherigen Erfahrungen nicht besonders anzukommen; wir haben auch mit den billigeren Handelssorten keine Schwierigkeiten gehabt.

Vorstehende Resultate sind von Assistenten und Studierenden des hiesigen Laboratoriums bestätigt worden.

Meinem Assistenten Hrn. Dr. J. König, welcher eine große Anzahl von Ergänzungsversuchen und Nachprüfungen ausgeführt, sowie verschiedene Varianten ausprobiert hat, danke ich bestens für die ausgezeichnete Hilfe.