Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Über die bei der Untersuchung von Gasen in Betracht kommenden Analysenmethoden sind zahlreiche Veröffentlichungen erschienen.

Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe. W. Hempel¹⁾ hat zusammenfassend über seine analytischen Erfahrungen berichtet. Bei Mischungen von Wasserstoff, Methan, Stickstoff und kleinen Äthanmengen treten leicht dadurch Differenzen auf, dass entweder das Methan unvollständig verbrennt, oder Teile des Stickstoffs oxydiert werden. Bei Verbrennung in einer Drehschmidt'schen²⁾ Kapillare kann man völlige Verbrennung erzielen durch Verwendung eines kleinen Gebläses an Stelle des Bunsenbrenners; zweckmäßig wird dabei die Platinkapillare durch eine solche aus Quarz mit hindurchgestecktem, den lichten Raum fast ausfüllendem Platindraht ersetzt. Bei Verwendung der Winkler-Dennis'schen Pipette³⁾ treten Fehler dadurch ein, dass bei hinreichend langem Erhitzen ein Teil des Quecksilbers oxydiert und also zu viel Sauerstoff verbraucht wird; auch hier bringt Verlegung der elektrisch zu heizenden Platinspirale in ein mit der Pipette verbundenes Quarzglasrohr die erwünschte Abhilfe. Die Bestimmung des Wasserstoffs neben Methan in einer mit Palladiumasbest gefüllten Kapillare nach Cl. Winkler liefert stets gute Resultate, wenn unbedingt vermieden wird, dass der Palladiumasbest ins Glühen kommt, und dadurch Methan verbrennt. Hempel vermeidet das durch Einbetten der Kapillare in ein dickes Messingstück, in dem ein Thermometer steckt; das Messingstück wird dann durch eine kleine Flamme auf nicht mehr als 400° erwärmt. Zur Kapillare nimmt man ein 12 cm langes Rohr von 1—1,5 mm lichter Weite, bringt in die Mitte eine 1 cm lange Schicht von Palladiumasbest und auf beide Seiten der-

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1841 (1912).

2) Vergl. diese Zeitschr. 35, 188 (1896).

3) Diese Zeitschr. 28, 286 (1889).

selben Platindrahtstücke von 1,5 *cm* Länge. Der Durchtritt des Gases durch die Kapillare soll langsam, 100 *ccm* in 8 Minuten, erfolgen, bei dreimaligem Durchleiten war die Verbrennung stets vollständig. Bei der Absorption des Wasserstoffs nach C. Paal und W. Hartmann¹⁾ mittels kolloidalen Palladiums in Gegenwart einer leicht reduzierbaren Substanz, Natriumpikrat, so dass das Palladium nur als Katalysator wirkt, vermeidet Hempel das unangenehme Schäumen der Lösung, indem er zwischen Kugel und Kapillare der Absorptionspipette ein 2 *cm* langes und 7 *mm* weites Glasrohr einschmelzt, das mit engmaschigem Platindrahtnetz ausgefüllt wird. Noch einfacher ist die Beseitigung des Schaumes durch Zusatz von 0,25 *ccm* Alkohol, freilich kann man dann die Absorptionsflüssigkeit nicht wieder benutzen. Hempel hält es überhaupt für das beste, die Flüssigkeit stets neu zu bereiten, da sie sich nach seinen Erfahrungen bei längerem Stehen auch im Dunkeln verändert. Er bringt 0,282 *g* kolloidales Palladium von Kalle mit 5 *ccm* dest. Wasser zusammen, lässt 24 Stunden stehen und mischt dann mit 10 *ccm* einer kalt gesättigten Lösung von Natriumpikrat. Diese 15 *ccm* genügen zur zuverlässigen Absorption von 108 *ccm* Wasserstoff.

Auch G. A. Burrell und G. G. Oberfell²⁾ berichten über ihre Erfahrungen mit dem Verfahren von Paal und Hartmann, zur Bestimmung von Wasserstoff. Die Verfasser stellten die Absorptionsflüssigkeit nach den Angaben von O. Brunck³⁾ her, indem sie 5 *g* Pikrinsäure mit 22 *ccm* n-Sodalösung neutralisierten, mit Wasser auf 100 *ccm* verdünnten und 2 *g* kolloidales Palladium hinzufügten. Die Absorption wurde in gewohnter Weise in einer Orsat'schen Gaspipette vorgenommen. Die Resultate stimmten mit den nach der Verbrennungsmethode erhaltenen gut überein. Zur Regeneration der erschöpften Lösung wurde diese tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand. Ein erheblicher Überschuss ist zu vermeiden, damit kein Palladiumsulfat gebildet wird. Das ausgefällte Palladium wurde ausgewaschen, in wenig Wasser suspendiert, tropfenweise Natronlauge zugegeben, neues Natriumpikrat hinzugefügt und dann auf 100 *ccm* aufgefüllt. Die Notwendigkeit, die Absorptionsflüssigkeit zu regenerieren, trat ein, als etwa 11,3 *ccm* Wasserstoff

¹⁾ Ber. d. deutschen chem. Ges. zu Berlin **43**, 243 (1910).

²⁾ The Journ. of Ind. a. Eng. Chem. **6**, 992 (1914).

³⁾ Chemiker-Zeitung **34**, 1313 (1910).

pro *ccm* der Lösung absorbiert waren; theoretisch war diese dadurch zwar noch nicht erschöpft, doch war die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch zu klein geworden. Die Absorptionsflüssigkeit muss vor Licht geschützt werden. Die oben erwähnte Angabe Hempel's, dass auch im Dunkeln eine allmähliche Zersetzung eintritt, fanden die Verfasser nicht bestätigt. Enthält das zu analysierende Gas Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Sauerstoff oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, so müssen diese nach den Angaben von Paal und Hartmann vorher entfernt werden, da Kohlenoxyd die Reaktion durch Beeinflussung des Katalysators verzögert, Sauerstoff in Gegenwart des Palladiums Wasser bildet und die ungesättigten Kohlenwasserstoffe Wasserstoff addieren. Bei ungereinigten Gasen versagt die Methode, offenbar infolge von Vergiftung des Katalysators.

Einen dem Hempel'schen ähnlichen Vorschlag machen Mathers und J. E. Lee¹⁾, die die Drebschmidt'sche Platinkapillare ebenfalls durch eine Quarzkapillare ersetzen, welche mit Platinschnitzeln gefüllt und durch einen Bunsenbrenner erhitzt wird. Bei dreimaligem Durchleiten war die Verbrennung stets vollständig. Zur völligen Verbrennung beigemengten Stickstoffs ist ein grosser Sauerstoffüberschuss erforderlich.

Durch die neuerdings sehr erleichterte Herstellung tiefer Temperaturen ist neben die früher gebräuchlichen Verfahren eine Reihe anderer getreten, die alle auf Kondensation der zu untersuchenden Gase durch flüssige Luft und folgende Trennung auf Grund der verschiedenen Siedepunkte beruhen. So berichten G. A. Burrell und J. W. Robertson²⁾ in einer Reihe von Arbeiten über im Bureau of Mines in Pittsburg ausgeführte Gasanalysen durch fraktionierte Destillation. Die Verfasser untersuchten Leuchtgas und arbeiteten folgendermassen. Die zu untersuchende Gasmenge wurde nach Absorption der Kohlensäure in ein durch flüssige Luft gekühltes Gefäss gebracht, dann wurde mit einer Luftpumpe verbunden und alles Gas, welches bei der Temperatur der flüssigen Luft noch einen nennenswerten Dampfdruck besass, abgepumpt. Dieses Gasgemenge wurde später nochmals destilliert und bestand dann nur aus Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan; die einzelnen Gase wurden nach dem üblichen gasanalytischen Verfahren getrennt. Das bei der

¹⁾ Chem. Engineer 18, 159 (1913); durch The Analyst 38, 341 (1913).

²⁾ The Journ. of Ind. a. Eng. Chem. 7, 17 (1915).

Temperatur der flüssigen Luft nicht flüchtige Gas wurde bei -140° , -120° und -78° in derselben Weise wiederholt destilliert, wodurch es gelang, die einzelnen Kohlenwasserstoffe im wesentlichen zu trennen. Das bei -140° abdestillierte Gas bestand aus Äthan und Äthylén; durch Verbrennung mit Sauerstoff einmal direkt und einmal nach Absorption des Äthylens mit rauchender Schwefelsäure wurden beide Gase einzeln bestimmt. Bei -120° destillierte im ganzen etwa 1 Prozent der ursprünglichen Gasmenge ab, im wesentlichen Propan und Propylen, die, ohne sie zu trennen, mit Sauerstoff verbrannt wurden. Bei -78° destillierten endlich noch 0,11 Prozent ab, im wesentlichen Butylen. Damit waren bis auf Benzol sämtliche Bestandteile, so weit sie in irgend nennenswerter Menge vorhanden waren, bestimmt. Das Benzol bestimmten die Verfasser nach einer etwas anderen Methode¹⁾. Das Gasmisch wurde auf -78° abgekühlt, alles noch flüchtige abgepumpt, dann das evakuierte Gefäß mit einem Manometer verbunden und die Kältemischung entfernt. Der nach Verdampfen des Kondensates herrschende Druck entsprach dem vorhandenen Benzol, da alle anderen Gase bei -78° abdestilliert waren. Die angegebenen Analysenzahlen zeigen, dass das Verfahren sehr befriedigend arbeitet. Die Temperaturen oberhalb der der flüssigen Luft wurden in sehr einfacher Weise dadurch erreicht, dass sogenanntes «wildes» Naturgaskondensat, welches im wesentlichen aus flüssigem Propan bestand, durch Eintauchen eines mit flüssiger Luft gefüllten Reagensglases bis zur gewünschten Temperatur abgekühlt wurde. Im Dewargefäß änderte sich die Temperatur dieser Kältemischung nur um $5-10^{\circ}\text{C}$ in der Stunde. Durch erneutes Eintauchen flüssiger Luft konnte man sie überdies stets konstant halten. Die Temperaturen wurden mit Pentanthermometern gemessen. Um bei dem ganzen Verfahren die flüssige Luft möglichst sparsam zu verbrauchen, verfährt man, wie die Verfasser später²⁾ angeben, am besten so, dass man zunächst bei der Temperatur der flüssigen Luft destilliert, dann nach jedesmaligem Wechsel der Vorlage bei immer höheren Temperaturen aus demselben Gefäß weiter destilliert, schliesslich das erste Destillat wieder mit flüssiger Luft verflüssigt, erneut abpumpt, zum Rückstand das wieder verflüssigte erste Destillat der nächsthöheren Temperatur (-140°) gibt, erneut destilliert und so fort. Das zur Benzolbestimmung verwandte Verfahren wurde auch zur Bestimmung

¹⁾ Vergl. hierzu auch The Journ. of Ind. a. Eng. Chem. 7, 669 (1915).

²⁾ The Journ. of Ind. a. Eng. Chem. 7, 210 (1915).

von Gasolindämpfen in Luft¹⁾ verwandt, mit dem Unterschied, dass zunächst mit flüssiger Luft abgekühlt wurde. Die Verfasser²⁾ weisen übrigens noch darauf hin, dass man in analoger Weise auch den Wasserdampf in Luft bestimmen, die einzelnen Teile des niedrig siedenden Petroleums trennen und andere derartige Untersuchungen ausführen könnte.

Weitere Angaben über die Analyse ähnlicher Gasgemische nach demselben Verfahren haben auch G. A. Burrell und F. M. Seibert³⁾ gemacht.

In ganz analoger Weise führten P. Lebeau und A. Damiens⁴⁾ Trennungen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe von einander und von Wasserstoff aus, über welche sie in verschiedenen Arbeiten berichten. Da Burrell und Robertson die Arbeiten der genannten französischen Forscher überall als Grundlage ihrer soeben beschriebenen Arbeit benutzt haben, und da ihr Verfahren experimentell wohl noch vervollkommen ist, begnüge ich mich mit diesem Hinweis.

Zur Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Gasgemischen benutzen P. Lebeau und A. Damiens⁵⁾ eine alkalische Kaliumjodomercuratlösung an Stelle von Brom oder ammoniakalischem Kupferchlorür, um Azetylen und Allylen zu absorbieren. Das Reagens wird hergestellt durch Lösen von 30 g Kaliumjodid und 25 g Merkurijodid in 100 ccm dest. Wasser. Nach Einbringen in die Absorptionspipette wird noch ein kleines Stück Kaliumhydroxyd hinzugegeben, um die Lösung alkalisch zu machen.

Um die Absorption des Äthylens durch rauchende Schwefelsäure zu beschleunigen, setzen die Verfasser Vanadinsäure als Katalysator zu. Ist etwa ein Prozent Vanadinsäure in der rauchenden Schwefelsäure gelöst, so ist die Absorption in ganz kurzer Zeit vollständig. Wie eine beigegebene Beleganalyse zeigt, liefert das Verfahren sehr befriedigende Ergebnisse. Sollen die genannten Kohlenwasserstoffe von einander und von Wasserstoff und gesättigten Kohlenwasserstoffen getrennt werden, so werden zuerst die vom Typus C_nH_{2n-2} durch Kaliumjodomercurat absorbiert, dann die vom Typus C_nH_{2n} mit rauchender Schwefelsäure weggenommen

1) The Journ. of Ind. a. Eng. Chem. **7**, 112 (1915).

2) The Journ. of Ind. a. Eng. Chem. **7**, 209 (1915).

3) The Journ. of the Am. Chem. Soc. **36**, 1537 (1914), **37**, 392 (1915); Chem. News **110**, 14 (1914).

4) Comptes rendus **156**, 144, 325, 797 (1913).

5) Comptes rendus **156**, 557 (1913).

und der Rest, meist wohl nur Wasserstoff und Methan, in gewohnter Weise durch fraktionierte Verbrennung bestimmt.

Kohlenoxyd. Zur Bestimmung kleiner Kohlenoxydmengen hat O. Brunck¹⁾ im Anschluss an das qualitative Verfahren von Cl. Winkler²⁾ mit Palladiumchlorür eine rasch ausführbare Methode ausgearbeitet. Das Gas wird in einen mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen verschlossenen Erlenmeyerkolben bekannten Volumens eingefüllt, hierauf werden das Einleitungs-, beziehungsweise Ableitungsrohr, ohne den Gasstrom zu unterbrechen, herausgezogen und die Bohrungen zunächst durch Glasstöpsel verschlossen. Durch eine derselben wird mittels einer Vollpipette Palladiumchlorürlösung³⁾ und hierauf etwa halb so viel 5%ige Natriumazetatlösung eingefüllt. Die entsprechende Gasmenge entweicht beim Lüften des anderen Stöpsels und ist später abziehen. Bei häufigerem Umschwenken ist nach spätestens einer Stunde die Reaktion völlig beendet; das ausgeschiedene Palladium wird abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen und kurz im Wasserstoffstrom geglüht. 1 g Pd entspricht 0,2624 g CO. Wird nach Entfernen der Flamme auch der Wasserstoffstrom sogleich abgestellt, so werden wägbare Wasserstoffmengen nicht aufgenommen. Die Beleganalysen zeigen, dass die Methode gut arbeitet. Wasserstoff und ungesättigte Kohlenwasserstoffe stören die Reaktion.

Von den auf Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlensäure beruhenden Methoden sind die beiden wichtigsten die Oxydation mit Jodpentoxyd⁴⁾ und die mit gelbem Quecksilberoxyd⁵⁾ vor kurzem ausführlich und unter Berücksichtigung früherer Arbeiten an dieser Stelle behandelt worden, so dass ich hier nicht nochmals über die vorliegenden Untersuchungen zu berichten brauche. Ein für technische Zwecke bestimmtes Verfahren hat L. A. Levy⁶⁾ beschrieben. Es werden zunächst die ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch eine Brom-Brom-

1) Zeitschr. f. angew. Chem. **25**, 2479 (1912).

2) Diese Zeitschr. **28**, 275 (1889).

3) Verwendet man eine Lösung von 4,762 g Palladium im Liter, so entspricht ein *ccm* einem *ccm* Kohlenoxyd nach der Gleichung $\text{CO} + \text{Pd Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{Pd} + 2\text{HCl}$. Das Natriumazetat dient zur Beseitigung der entstehenden freien Salzsäure.

4) V. Froboese. Diese Zeitschrift **54**, 1 (1915).

5) L. Moser und O. Schmid. Diese Zeitschrift **53**, 217 (1914).

6) Journ. of the Soc. of Chem. Industry **30**, 1437 (1911). — Vergl. auch diese Zeitschrift **53**, 519 (1914).