Die Autobürette »Karat« ist zu beziehen durch die Firma J. & H. Lieberg, Cassel.

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.

Zum Nachweis des Methans lassen O. Hauser und H. Herzfeld¹⁾ ozonisierten Sauerstoff auf das zu untersuchende Gas einwirken. Bei Gegenwart von Methan bildet sich dann Formaldehyd im Sinne folgender Gleichung:

Der Nachweis des gebildeten Formaldehyds bietet keine Schwierigkeit. Bei Anwesenheit irgend wesentlicher Mengen von Methan verrät sich der gebildete Formaldehyd sofort durch seinen Geruch. Die Reaktion geht bei Zimmertemperatur vor sich. Stehen grössere Mengen des zu untersuchenden Gasgemisches zur Verfügung, so mischt man es, nach Entfernung der absorbierbaren Bestandteile, mit ozonisiertem Sauerstoff. An der Stelle, wo das methanhaltige Gas mit dem ozonisierten Sauerstoff reagiert, treten feine Nebel auf. Das Reaktionsgemisch wird durch ein Rohr mit feuchter Glaswolle geleitet, die dann mit wenig Wasser in ein Becherglas gespült wird. Zur Identifizierung des gebildeten Formaldehyds benutzen Hauser und Herzfeld die Reaktion mit Morphin-Schwefelsäure, wie sie Fendler und Mannich²⁾ angegeben haben.

Da Methan der einzige Kohlenwasserstoff ist, der mit Ozon in glatter Reaktion Formaldehyd bildet, lässt sich der Nachweis auf diesem Wege leicht führen. Ein an Methan armes Gasgemisch reichert man durch Kondensation mit flüssiger Luft an, ehe man die Prüfung vornimmt.

Dass Methan mit elektrolytisch dargestelltem Sauerstoff leichter verbrennt als mit anders gewonnenem Sauerstoff, hat schon Gréhant³⁾

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **45**, 3515.

²⁾ Arb. aus d. Pharmaz. Inst. d. Univers. Berlin 1906, S. 8, diese Zeitschrift **50**, 593 (1911).

³⁾ Comptes rendus **145**, 625: diese Zeitschrift **47**, 434 (1908).

beobachtet. Dass aber der Ozongehalt des Sauerstoffs die Ursache hierfür ist, hat er nicht erkannt.

Mit Versuchen, die quantitative Bestimmung des Methans unter Verwendung ozonisierten Sauerstoffs zu vereinfachen, sind Hauser und Herzfeld zur Zeit beschäftigt.

Die Bestimmung des Stickoxyds auf gasanalytischem Wege¹⁾ lässt sich durch Absorption mittels einer konzentrierten Lösung von Ferrosulfat bequem und genau durchführen; an die Stelle der Ferrosulfatlösung kann auch eine saure Kaliumpermanganatlösung oder eine alkalische Natriumsulfatlösung treten. Bei Gegenwart anderer in Wasser löslicher Gase war man bisher auf die Verbrennungsanalyse angewiesen. O. Baudisch und G. Klinger²⁾ haben neuerdings eine Methode ausgearbeitet, die eine einfache und genaue Bestimmung des Stickoxyds neben anderen Gasen gestattet.

Leitet man atmosphärische Luft zu Stickoxyd, das über festem Kaliumhydroxyd aufbewahrt wird, so bildet sich Stickstofftrioxyd, das von dem anwesenden Kaliumhydroxyd unter Bildung von Kaliumnitrit sofort absorbiert wird im Sinne folgender Gleichungen:

beziehungsweise

und

Somit verbrauchen 4 Volumina Stickoxyd 1 Volum Sauerstoff, $\frac{4}{5}$ der Kontraktion entsprechen daher dem Volum des ursprünglich vorhandenen Stickoxyds.

Stickstoffdioxyd entsteht bei dieser Reaktion nicht. Baudisch und Klinger benutzen den von H. Fuller³⁾ konstruierten Gasanalysierapparat und verfahren folgendermaßen: Eine Pipette, in der sich ein wenig festes Stangenkali befindet, wird luftleer gemacht; dann wird das zu untersuchende Gas abgemessen (G) und in die Pipette übergeführt, also in Berührung mit dem Kaliumhydroxyd gebracht. Sobald eine abgemessene Menge kohlenäurefreier Luft (L) in die Pipette gedrückt ist, geht die Reaktion vor sich. Das verbleibende Gas wird wieder abgesaugt und sein Volum (V) gemessen. Die Kontraktion (K) ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$K = G + L - V.$$

¹⁾ Siehe L. Moser, diese Zeitschrift **50**, 401 (1911).

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **45**, 3231.

³⁾ Dissertation, Zürich 1912.