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

Kohlenoxyd. Zur Bestimmung kleiner Kohlenoxydmengen hat O. Brunck ¹⁾ im Anschluss an das qualitative Verfahren von Cl. Winkler ²⁾ 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 Palladiumchlorürlösung ³⁾ 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 Jodpentoxyd ⁴⁾ und die mit gelbem Quecksilberoxyd ⁵⁾ 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. Levy ⁶⁾ 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).

kalium-Lösung entfernt, das Gas nach Entfernung der Bromdämpfe und etwa vorhandenen Kohlendioxyds durch Kalilauge über Phosphorpentoxyd gründlich getrocknet und dann durch ein im Luftbad auf $160-180^{\circ}$ ¹⁾ erwärmtes, mit Jodpentoxyd und Asbest gefülltes U-Rohr geleitet. Zur Entfernung der mitgerissenen Joddämpfe dient ein folgendes U-Rohr mit Kupferspänen, an das sich das mit einer bestimmten Menge Barytlauge gefüllte Absorptionsgefäß anschliesst. Dasselbe besteht ähnlich wie das Winkler'sche Absorptionsgefäß aus einem schlangenförmig gewundenen Glasrohr, welches völlige Absorption gewährleistet. Es werden gemessene Gasmengen durch den Apparat gesaugt, bis die mit Phenolphthalein versetzte Baryumhydroxydlösung entfärbt ist, woraus sich dann der Kohlendioxydgehalt berechnen lässt. Die Genauigkeit beträgt nicht mehr als $0,4\%$. — Auch F. St. Sinnatt und B. J. Cramer²⁾ oxydieren mit Jodpentoxyd. Sie benutzen ein mit Schichten von Jodpentoxyd und Glaswolle gefülltes U-Rohr, das sie auf $160-180^{\circ}$ erwärmen. Zur Absorption mitgerissener Joddämpfe dient eine Quecksilber enthaltende Kugelhöhre. Die Bestimmung des Kohlendioxyds wird nach Pettenkoffer in einem vor Beginn des Versuchs evakuierten, mit einem Manometer verbundenen Kolben vorgenommen. Derselbe ist so eingerichtet, dass die Baryumhydroxydlösung ohne Luftzutritt einfließen kann. Die Menge des eingetretenen Gases wird am Manometer abgelesen³⁾.

Ausführliche Untersuchungen über die Bestimmung von Kohlendioxyd in Grubengasen stammen von E. H. Weiskopf⁴⁾, welcher auch mit der Jodpentoxydmethode die besten Erfolge erzielte. Bezüglich der Einzelheiten der benutzten Apparatur verweise ich auf das Original.

Eine volumetrische, ebenfalls auf der Oxydation mit Jodpentoxyd beruhende Methode haben J. I. Graham und Th. F. Winmill⁵⁾ angegeben. Die Verfasser leiten das Gasgemisch, von dem nur etwa 40 ccm erforderlich sind, durch das in einem Wasserbad auf $90-100^{\circ}$ gehaltene U-Rohr mit Jodpentoxyd und absorbieren das gebildete Kohlendioxyd in benachbarten, mit 45% Kalilauge gefüllten Absorptionsspipetten.

1) Nach den Erfahrungen Froboese's l. c. genügen 100° C.

2) Journ. of Gaslight **126**, 425; durch Zeitschr. f. angew. Chem. **28**, II, 9 (1915). The Analyst **39**, 163 (1914).

3) Bezüglich des Apparates vergl. auch diese Zeitschr. **53**, 316 (1914).

4) Chem. News **100**, 191, 197 (1909).

5) Journ. Chem. Soc. **105**, 1996 (1914); durch Chem. Zentralblatt **85**, II, 1287 (1914).

Vorher sind in mit Bromwasser, beziehungsweise mit 45-prozentiger Kalilauge gefüllten Pipetten die im Gemisch vorhandenen Mengen an Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und an ungesättigten Kohlenwasserstoffen absorbiert und bestimmt worden. Die beim Durchleiten durch das Jodpentoxydrohr und die Kalilaugepipetten eintretende Volumabnahme, welche nach Herstellung der Anfangstemperatur gemessen wird, ergibt daher das vorhandene Kohlenoxyd. Sind mehr als 20 % Wasserstoff im Gasgemisch enthalten, so empfiehlt es sich, um Wasserbildung sicher zu vermeiden, mit einem neutralen Gase zu verdünnen. Die Genauigkeit soll 0,02 % betragen.

Rauchgase. Zur Analyse von Rauchgasen findet neuerdings das von F. Haber und F. Löwe¹⁾ konstruierte, an dieser Stelle²⁾ schon näher beschriebene Gasinterferometer vermehrte Anwendung. Das Instrument benutzt (wie die Refraktometer) die Verschiedenheit der Brechungsexponenten bei verschiedenen Gasen. Die dadurch bedingte Verschiebung von Interferenzstreifen wird durch einen optischen Kompensator gemessen und kann nach vorheriger Eichung des Apparates mit den betreffenden Gasen zur Bestimmung der Gaszusammensetzung dienen. Für Rauchgase hat O. Mohr³⁾ eine derartige Eichung ausgeführt und gefunden, dass sich der Kohlendioxydgehalt in denselben einfach bestimmen lässt, wenn man zunächst das trockene unveränderte Gas in die Kammer des Apparates bringt und es dann nach Absorption des Kohlendioxyds mittels Natronkalks oder dergleichen nochmals hindurchschickt. Die Differenz in der Interferometeranzeige multipliziert mit dem konstanten, aus der Eichungskurve ermittelten Faktor, der angibt, wie viel Skalenteile einem Prozent Kohlendioxyd entsprechen, liefert den gesuchten Gehalt an diesem. Der Wert der zweiten Ablesung gestattet zugleich, auf Grund einer zweiten Eichungskurve für Sauerstoff-Stickstoffmischungen, zu bestimmen, ob der Sauerstoffgehalt normal ist. Ist das nicht der Fall, so ist auf Kohlenoxyd zu schliessen. Eine genaue Bestimmung kleiner Kohlenoxydmengen mittels des Interferometers ist nicht gut möglich. Bei allen Messungen wird stets in die eine Kammer des Apparates ein Vergleichsgas, in die andere das zu untersuchende gebracht. Es hat sich herausgestellt, dass es zur Erzielung konstanter und richtiger

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. **23**, 1393 (1910). Vergl. auch ebenda **23**, 2826 (1910).

²⁾ Vergl. diese Zeitschr. **54**, 179 (1915).

³⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. **25**, 1313 (1912).