

Beiträge zur technischen Gasanalyse.

Von

Clemens Winkler.

Die Fortschritte, welche im Verlaufe der letzten Jahre auf dem Gebiete der technischen Gasanalyse durch Verbesserung der Apparate sowohl, wie durch Aufstellung eines geordneten Untersuchungsganges gemacht worden sind, haben erfreulicherweise dahin geführt, dass man heute diesem früher nur mangelhaft gepflegten Zweige der analytischen Chemie die allgemeinste Aufmerksamkeit schenkt und bereits erheblichen Nutzen daraus zu ziehen beginnt. Andererseits aber hat sich auch herausgestellt, dass die jetzige Methode der technischen Gasuntersuchung in mehrfacher Hinsicht noch verbesserungsfähig, ja verbesserungsbedürftig ist, während die in Anwendung kommenden Apparate namentlich Dank den Bemühungen W. Hempel's schon jetzt einen Grad von Zweckmässigkeit besitzen, welcher in den meisten Fällen den gestellten Anforderungen zu genügen vermag. Ist man doch hinsichtlich des Ausbaues der technischen Gasanalyse überhaupt an eine gewisse Grenze gebunden, denn erste und hauptsächlichste Bedingung wird immer die thunlichst rasche Erlangung eines brauchbaren Resultates unter Anwendung einfacher, wenig kostspieliger Hilfsmittel sein, und wenn man auch verlangen muss, dass dieses Resultat der Wahrheit so nahe wie möglich komme, so darf man doch an seine Genauigkeit keine unerfüllbaren Anforderungen stellen.

Mit Nachstehendem möchte ich mir erlauben, einige Erfahrungen und Neuerungen bekannt zu geben, welche theils eine Verbesserung der jetzt gebräuchlichen gasanalytischen Methoden in sich schliessen, theils aber den Zweck haben, wirkliche Irrthümer zu beseitigen. Zweck ihrer Veröffentlichung ist insbesondere auch die Ergänzung, beziehentlich Richtigstellung, des an entsprechender Stelle in meinem »Lehrbuch der technischen Gasanalyse« Gesagten.

1. Die Bestimmung des Kohlenoxyd's.

A. Die Anwendung des Kupferchlorürs als Absorptionsmittel.

Durch W. Hempel*) wurde im vergangenen Jahre eine Beobachtung Karl Markel's bekannt gegeben, der zu Folge sich bei der Absorption des Kohlenoxydgases durch Kupferchlorürlösung bisweilen, statt einer Volumenabnahme, eine Volumenzunahme herausgestellt hatte. Gleichzeitig suchte W. Hempel diese befremdliche Erscheinung durch den Umstand zu erklären, dass Kupferchlorürlösung auch im Stande ist, Aethylen zu absorbiren, dieses Gas jedoch nur lose gebunden zurückhält, so dass bei späterem Gebrauch der Absorptionsflüssigkeit leicht ein Theil desselben wieder zur Freiheit gelangt und dergestalt den beobachteten Volumenzuwachs bedingt.

Dieser Erklärungsweise widersprach H. Drehschmidt**), indem er unter Hinweis auf frühere Angaben A. Tamm's***) durch eingehende Versuche feststellte, dass die erwähnte Abnormität auch bei völliger Abwesenheit schwerer Kohlenwasserstoffe beobachtet wird und dass dieselbe einzig auf die sehr lose Bindung des Kohlenoxyds durch Kupferchlorürlösung zurückzuführen ist. Besonders bemerkbar wird diese bei Anwendung der salzsauren Lösung, während die ammoniakalische ihre an sich schon geringere Neigung, das aufgenommene Kohlenoxyd an andere Gase wieder abzugeben, in Folge der unter Abscheidung von metallischem Kupfer sich vollziehenden Bildung von kohlensaurem Salz allmählich wieder verliert.

W. Hempel †) vermochte vorgedachter Ansicht nicht beizutreten, vielmehr suchte er den Grund für die in Rede stehende Unregelmässigkeit einzig in der physikalischen Absorption und späteren Wiederabgabe anderer vorhandener Gasarten seitens der angewendeten Flüssigkeit. Auch ist es nach Hempel von Haus aus wenig wahrscheinlich, dass eine Lösung, welche, wie diejenige des Kupferchlorürs, die Fähigkeit besitzt, pro Cubikcentimeter 4 cc Kohlenoxyd mit Leichtigkeit aufzunehmen, nach Absorption von nur etwa 1 cc Gas dasselbe später an anderweit damit zusammengebrachte Gase abgeben sollte.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin **20**, 2344; diese Zeitschrift **27**, 383.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin **20, 2752; diese Zeitschrift **27**, 383.

***) von Jüptner, Prakt. Handb. f. Eisenhütten-Chemiker, 243.

†) Ber. d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin **21**, 898.

Demgegenüber erhielt jedoch H. Drehschmidt*) seine frühere Behauptung aufrecht und wies durch Versuche im Wesentlichen Folgendes nach:

1) Für die absorptiometrische Bestimmung des Kohlenoxyds ist eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür besser geeignet, als eine salzsaure.

2) Einmalige Absorption, also die Anwendung einer einzigen Pipette, ist nicht ausreichend, vielmehr hat man sich zweier mit ammoniakalischem Kupferchlorür gefüllter Pipetten zu bedienen, deren erste zur Absorption der Hauptmenge des Kohlenoxyds bestimmt ist, während die zweite den Rest aufzunehmen hat. Nach einiger Zeit ist diese als erste und jene nach frischer Füllung als zweite zu verwenden.

3) Eine mit Kohlenoxyd beladene Kupferchlorürlösung gibt, gleichviel ob sie salzsauer oder ammoniakalisch ist, beim Schütteln mit anderen Gasen einen Theil des aufgenommenen Kohlenoxyds gasförmig wieder ab. Das abgegebene Kohlenoxyd lässt sich durch hinterherige Verbrennung mit Luft unter Vermittelung von Palladiumasbest als solches sowohl nachweisen, wie bestimmen. Je reicher eine Kupferchlorürlösung an Kohlenoxyd ist, je öfter sie also benutzt worden war, desto mehr neigt sie zur Abgabe des Gases, doch vermindert sich bei ammoniakalischer Kupferchlorürlösung diese Neigung mit der Dauer der Aufbewahrung in Folge eintretender, von Kupferabscheidung begleiteter Kohlensäurebildung, während die salzsaure Lösung dieses Verhalten nicht zeigt.

4) Der durch Aufnahme, beziehentlich Wiederabgabe, anderer, nur mechanisch absorbirbarer Gase seitens der Absorptionsflüssigkeit verursachte Fehler ist gegenüber dem durch das erwähnte Verhalten des Kohlenoxyds bedingten ein nur geringer, doch ist die von Hempel geforderte Sättigung der Kupferchlorürlösung mit diesen Gasen auf jeden Fall vorzunehmen.

Diese von H. Drehschmidt ausgesprochenen Erfahrungssätze kann ich ihrem ganzen Inhalte nach bestätigen. Insbesondere stimmen die Ergebnisse meiner Versuche über die Wiederabgabe des von Kupferchlorürlösungen aufgenommenen Kohlenoxyds an andere Gase, zum Beispiel an Wasserstoff, so vollkommen mit denen Drehschmidt's überein, dass die nochmalige Aufführung von Zahlenbelegen überflüssig erscheint. Sobald eine Kupferchlorürlösung, gleichviel ob salzsauer oder

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin, **21**, 2158.

ammoniakalisch, wiederholt zur Absorption von Kohlenoxyd gedient hat, gibt sie einen Theil desselben beim hinterherigen Schütteln mit Wasserstoffgas wieder an dieses ab, auch dann, wenn der Sättigungspunkt bei weitem nicht erreicht gewesen war. In Folge dessen erleidet der Wasserstoff eine Volumenzunahme, welche sich bei meinen Versuchen im Maximum auf 2,3 Volum-Procent belief, und dass diese wirklich durch den Hinzutritt von Kohlenoxyd herbeigeführt wird, lässt sich leicht mit Hülfe der sehr scharfen Palladiumreaction nachweisen. Zu diesem Zwecke bringt man einige Cubikcentimeter reiner salzsaurer Kupferchlorürlösung in einen engen Probecylinder, leitet das auf Kohlenoxyd zu prüfende Wasserstoffgas in langsamem Strome hindurch, verdünnt hierauf die Flüssigkeit mit etwa dem vierfachen Volumen Wasser und setzt nun, unbekümmert um die eintretende Abscheidung von weissem Kupferchlorür, einen Tropfen Natriumpalladiumchlorür zu. Beim Vorhandensein der geringsten Menge Kohlenoxyd bilden sich dann an der Einfallsstelle dunkle Wolken von ausgeschiedenem Palladium.

W. Leybold*) glaubt beobachtet zu haben, dass eine Kupferchlorürlösung, welche sich an der Luft etwas oxydirt hatte, im Stande sei, den aufgenommenen Sauerstoff wieder abzugeben, wenn man sie mit Kohlenoxyd in Berührung bringt. Dieser Annahme scheint ein Irrthum zu Grunde zu liegen, welcher wohl dadurch entstanden ist, dass Leybold die Bestimmung des Sauerstoffs im Leuchtgase unter Anwendung von Phosphor vornahm, dessen Wirkung in solchem Falle leicht bis zu gewissem Grade versagt. Wenigstens vermochte ich bei Benutzung von alkalischer Pyrogallussäure zur Sauerstoffabsorption das geschilderte erneute Auftreten von Sauerstoff nicht zu beobachten.

Von grossem Interesse ist die Beobachtung Drehschmidt's, dass eine mit Kohlenoxyd beladene ammoniakalische Kupferchlorürlösung bei längerem Stehen Kupfer abscheidet, also eine Reduction erleidet, die wohl nur durch den Uebergang des Kohlenoxyds in Kohlensäure, oder vielmehr in kohlensaures Ammonium, erklärt werden kann. Aehnliches vollzieht sich ja auch, nur viel schneller, beim Versetzen von salzsaurem Kohlenoxyd-Kupferchlorür mit Kaliumhydroxyd, indem sich dann das anfänglich zur Abscheidung gelangende Kupferoxydul im nächsten Augenblicke unter Kohlensäurebildung in fein vertheiltes schwarzes Kupfer umwandelt. Liesse sich eine Substanz ausfindig machen, welche die Fäll-

*) Chemikerztg. 1888, p. 1277.

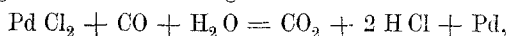
barkeit der salzsauren Kupferchlorürlösung durch Kaliumhydroxyd verhinderte, auf diese also ebenso wirkte wie beispielsweise Zucker, Glycerin und andere organische Substanzen auf die Lösungen der Kupferoxydsalze, so würde man voraussichtlich in den Besitz eines Absorptionsmittels für Kohlenoxyd gelangen, welches dieses sofort zu kohlensaurem Salz umbildete, somit eine dauernde Bindung des Gases ermöglichte und bei Vorhandensein von genügendem Kupferchlorür so lange wirksam bleiben würde, als die Sättigung des kaustischen Alkalis nicht vollendet ist. Aber leider hat sich keine organische Substanz ausfindig machen lassen, welche die Fällbarkeit der Kupferchlorürlösung durch Kaliumhydroxyd verhinderte.

So bleibt denn für's Nächste nichts weiter übrig, als sich nach wie vor einer der bisher im Gebrauche gewesenen Kupferchlorürlösungen zur absorptiometrischen Bestimmung des Kohlenoxydgases zu bedienen, dabei aber nach H. Drehschmidt's Vorschrift zwei Absorptionspipetten anzuwenden, von denen die zweite möglichst frische Füllung enthalten muss. Ebenso kann es im Hinblick auf die Untersuchungen Drehschmidt's keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die ammoniakalische Kupferchlorürlösung der salzsauren vorzuziehen ist, wiewohl letztere geringere Veränderlichkeit zeigt und sich angenehmer handhaben lässt, als erstere. Dagegen erscheint es bei Anwendung eines so stark ammoniakalischen Absorptionsmittels fast unerlässlich, das Gas vor der Ableseung in einer besonderen Pipette mit verdünnter Schwefelsäure durchzuschütteln, um es von seinem Ammoniakgehalte zu befreien. Vielleicht liesse sich diese immerhin lästige und aufhältliche Nachbehandlung durch Anwendung einer schwach ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür in Ammonium- oder Natriumchlorid umgehen, was noch durch Versuche festgestellt werden muss.

B. Das Verhalten des Kohlenoxyd-Kupferchlorürs gegen Palladiumlösung.

Die Auflösung des Palladiumchlorürs wird durch eine solche von reinem Kupferchlorür weder in der Kälte noch beim Erwärmen verändert, war aber die Kupferchlorürlösung kohlenoxydhaltig, so tritt unter gewissen Verhältnissen Reduction ein, und zwar gibt sich diese durch eine sehr deutlich erkennbare Abscheidung von fein zertheiltem, tief-schwarzem Palladium zu erkennen. In Folge dieses Verhaltens wird eine Auflösung von Palladium- oder besser Natriumpalladiumchlorür zum

empfindlichen Reagens auf Kohlenoxyd, ja sie vermag unter Umständen sogar als Absorptionsmittel für dieses Gas behufs volumetrischer Bestimmung desselben zu dienen. Das Kohlenoxyd geht hierbei in Kohlen-säure über, gemäss der Gleichung:



so dass also auf je 1 g abgeschiedenes Palladium 0,2641 g = 211 cc Kohlenoxyd zur Oxydation gelangen.

Im freien Zustande wirkt das Kohlenoxydgas nur sehr träge auf Palladiumlösungen ein und deshalb ist die vermittelnde Gegenwart des Kupferchlorürs unerlässlich. Aber nicht jede Kupferchlorürlösung ist für den in Rede stehenden Zweck tauglich, wie aus den nachstehenden Versuchen hervorgeht. Zu denselben dienten gesättigte Lösungen von reinstem Kupferchlorür in verschiedenen Lösungsmitteln, welche wiederum bis zur Sättigung mit Kohlenoxydgas behandelt worden waren.

a) Lösung von Kohlenoxyd-Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure von 1,10 spec. Gew. Die unverdünnte Lösung, mit Natriumpalladiumchlorür in wechselnden Mengen versetzt, bewirkte keine Abscheidung von Palladium, ebensowenig erfolgte eine solche bei darauffolgender Verdünnung und längerem Stehen. Wurde dagegen die Lösung des Kohlenoxyd-Kupferchlorürs vorher mit dem 4- bis 5fachen Volumen Wasser verdünnt, wobei Kupferchlorür zur Abscheidung gelangte, so bewirkte ein Tropfen der Palladiumlösung an der Einfallsstelle sofort die Bildung schwarzer Wolken von fein zertheiltem Palladium. Die durch das abgeschiedene Kupferchlorür verursachte weisse Trübung beeinträchtigte das Hervortreten der Reaction nicht im Mindesten.

Wurde die Lösung des Kohlenoxyd-Kupferchlorürs, statt mit Wasser, mit dem 4- bis 5fachen Volumen Chlorwasserstoffsäure verdünnt, so trat keine Kupferchlorürausscheidung, aber auch keine Reduction von Palladium ein. Nahm man nun die weitere Verdünnung der Lösung im oben genannten Verhältnisse mit Wasser vor, so wurde ebenfalls kein Palladium abgeschieden. Gegenwart von viel Chlorwasserstoffsäure beeinträchtigt mithin die Palladiumreaction.

b) Lösung von Kohlenoxyd-Kupferchlorür in Ammoniak von 0,90 spec. Gew. Bei Zusatz von Natriumpalladiumchlorür entstand ein brauner Niederschlag, der sich sofort schwärzte. Versetzte man die Palladiumlösung vorher mit Ammoniak und erwärmte bis zum Wiederauflösen des anfänglich gebildeten Niederschlages, so erhielt man eine Flüssigkeit, der gegenüber sich das ammoniakalische Kohlenoxyd-

Kupferchlorür vollkommen wirkungslos verhielt. Ebensowenig beobachtete man Palladiumabscheidung, wenn man eine kohlenoxydfreie Lösung von Kupferchlorür in Ammoniak mit einer ammoniakalischen Palladiumchlorürlösung mischte und das Gemisch mit Kohlenoxyd behandelte. Dieses Verhalten erklärt sich aus der vorgängigen Bildung einer nicht reducirbaren Palladaminverbindung.

c) Lösung von Kohlenoxyd-Kupferchlorür in gesättigter Ammoniumchloridlösung. Die Lösung des Kupferchlorürs in Salmiak ist farblos, bleibt es auch an der Luft, scheidet aber unter deren Einfluss grünes Oxychlorid ab. Sie vermag leicht und reichlich Kohlenoxyd zu absorbiren und gibt dann mit Natriumpalladiumchlorür einen bräunlichen Niederschlag, der in wenigen Augenblicken in schwarzes Palladium übergeht.

d) Lösung des Kohlenoxyd-Kupferchlorürs in gesättigter Natriumchloridlösung. Die ebenfalls farblose, an der Luft grünes Oxychlorid abscheidende Lösung gibt mit Natriumpalladiumchlorür nicht sofort, wohl aber nach kurzem Stehen, eine Fällung von Palladium, während sämtliches darin enthaltene Kohlenoxyd in Kohlen säure übergeht, deren Entweichen in Gasgestalt man beim Arbeiten mit nicht zu kleinen Flüssigkeitsmengen deutlich wahrnehmen kann. Die Gegenwart von viel Kochsalz verlangsamt oder verhindert den Eintritt dieser Reaction, ein Verhalten, welches sich dem des Chlorwasserstoffs (siehe oben a) zur Seite stellt. Fügt man demgemäss der erwähnten Lösung von Kohlenoxyd-Kupferchlorür ihr mehrfaches Volumen Kochsalzlösung zu, so vermag sie Palladiumchlorür nicht mehr — auch bei langem Stehen oder hinterherigem Verdünnen nicht — zu reduciren. Schwächt man dagegen die Wirkung des Kochsalzes durch vorherige Verdünnung der Lösung mit dem 4- bis 5fachen Volumen Wasser ab, so wird umgekehrt die Palladiumreaction zu hoher Empfindlichkeit gesteigert. Ein Tropfen Natriumpalladiumchlorür, welchen man in die durch Kupferchlorürausscheidung weiss getrübte Flüssigkeit einfallen lässt, verursacht dann augenblicklich die Entstehung einer schwarzen Wolke von fein zertheiltem Palladium. Handelt es sich um den Nachweis kleiner Kohlenoxydmengen, so muss man sogar hinsichtlich des Zusatzes der Palladiumlösung behutsam zu Werke gehen, damit deren gelbe Farbe nicht überwiege, sondern durch die eintretende Reduction möglichst vollkommen zum Verschwinden gelange. Am besten ist es, die zu prüfende Flüssigkeit in einem Probircylinder mit etwa dem 4fachen

Volumen Wasser zu mischen, sodann einen einzigen Tropfen Natriumpalladiumchlorür-Lösung einfallen zu lassen und nun zu beobachten, ob die anfängliche Gelbfärbung einer Schwärzung Platz macht. Ist die Menge des vorhandenen Kohlenoxydes nicht eine sehr geringe, so tritt diese Schwärzung sofort ein.

Aus Vorstehendem wird ersichtlich, dass eine Auflösung von Kupferchlorür in gesättigter Kochsalzlösung das geeignetste Absorptionsmittel für Kohlenoxyd ist, falls es sich um den Nachweis dieses Gases handelt. Man setzt derselben zweckmässig wenige Tropfen Salzsäure zu, um ihr, unbeschadet ihrer Brauchbarkeit, die Neigung, an der Luft Oxychlorid abzuscheiden, einigermaassen zu benehmen.

Die Empfindlichkeit der Palladiumreaction auf Kohlenoxyd wurde auf die Weise zu ermitteln gesucht, dass man in einer Hempel'schen Bürette einige Cubikcentimeter Kohlenoxyd zur Abmessung brachte, dieselben in bekanntem Verhältniss mit viel Wasserstoff verdünnte und die Verdünnung mit einem gemessenen Theilbetrage des Gemisches in einer zweiten Bürette fortsetzte, worauf der Büetteninhalt durch ein zur feinen Capillare ausgezogenes Rohr in langsamem Strome durch eine kleine Quantität der in einem Probircylinder befindlichen Kochsalz-Kupferchlorürlösung geführt und so das vorhandene Kohlenoxyd wenigstens der Hauptmenge nach zur Absorption gebracht wurde. Man nahm sodann die Verdünnung der Lösung mit dem 4fachen Volumen Wasser vor und fügte einen Tropfen Natriumpalladiumchlorür zu.

1) Angewendet: 99,6 cc Gas, 0,4941 cc Kohlenoxyd enthaltend. Vorgelegt: 3 cc Kochsalz-Kupferchlorürlösung. Nach vorgenommener Verdünnung bewirkte ein Tropfen zugesetzten Natriumpalladiumchlorürs eine reichliche Ausscheidung von schwarzem Palladium.

2) Wiederholung des vorstehenden Versuchs. Zur Prüfung wurde bei gleichem Verdünnungsgrad nur der dritte Theil der vorgelegten Flüssigkeit, entsprechend 0,1647 cc Kohlenoxyd, verwendet. Starke Reaction.

3) Angewendet: 98,9 cc Gas, 0,0306 cc Kohlenoxyd enthaltend. Vorgelegt: 3 cc Kochsalz-Kupferchlorürlösung. Die Prüfung wurde mit einer bis zur hellen Gelbfärbung verdünnten Palladiumlösung vorgenommen; ein einfallender Tropfen derselben erzeugte eine deutlich erkennbare dunkle Wolke.

4) Wiederholung des vorstehenden Versuchs. Zur Prüfung wurde bei gleichem Verdünnungsgrad nur der dritte Theil der vorgelegten

Flüssigkeit, entsprechend 0,0102 cc Kohlenoxyd verwendet. Schwache, aber noch erkennbare Reaction.

Man kann somit annehmen, dass sich mit Hülfe der beschriebenen Prüfungsmethode bei einigermaassen umsichtigem Arbeiten noch 0,01 cc = 0,0000125 g Kohlenoxyd nachweisen lässt.

Auch die volumetrische Bestimmung des Kohlenoxydgases mittelst einer Kupferchlorür-Palladiumchlorürlösung ist möglich. Löst man einestheils Kupferchlorür, anderentheils Natriumpalladiumchlorür in gesättigter Kochsalzlösung und mischt beide Flüssigkeiten, so erhält man eine braungelbe Lösung, welche Kohlenoxyd mit Leichtigkeit zu absorbiren vermag, dasselbe aber gleich darauf in Gestalt von Kohlensäure wieder abgibt, während eine entsprechende Menge Palladium metallisch zur Ausscheidung gelangt. Wenn man nach Vollzug dieser Reaction die entstandene Kohlensäure durch Kalilauge wegnimmt, so erhält man eine Volumenverminderung, welche genau dem vorhanden gewesenen Kohlenoxyd entspricht, und es würde somit diese Art der Kohlenoxydbestimmung den oben besprochenen, in der zu lösen Bindung des Gases begründeten Fehler gänzlich ausschliessen.

Eine Hempel'sche Pipette wurde mit 200 cc Kochsalz-Kupferchlorür- und 80 cc Kochsalz-Palladiumchlorür-Lösung gefüllt. Letztere enthielt 2,72 g Palladium und würde somit 574 cc Kohlenoxyd in Kohlensäure überzuführen im Stande gewesen sein. Der Absorption unterworfen wurde ein Gemisch von Kohlenoxyd und Luft, dessen Sauerstoffgehalt man jedesmal vorher durch feuchten Phosphor entfernt und bestimmt hatte. Nach dem Einfüllen eines gemessenen Volumens des Kohlenoxyd-Stickstoffgemenges in die Pipette trat mit beginnendem Umschwenken rasch Absorption und gleichzeitig Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein, aber nach 1 bis 2 Minuten beobachtete man an Stelle der anfänglichen Volumenverminderung eine Volumenvermehrung, hervorgerufen durch die Bildung der sich in Gestalt zahlreicher kleiner Bläschen aus der Flüssigkeit entwickelnden Kohlensäure. Ein Theil des abgeschiedenen Palladiums setzte sich hierbei als spiegelnder Beleg an die Innenwand der Pipette ab. Da ein Theil der entstandenen Kohlensäure sich in der Flüssigkeit löste und es ziemlich lange dauerte, bis das Perlen aufhörte, so konnte die Zurückfüllung des Gases in die Bürette erst nach etwa einer halben Stunde vorgenommen werden, aber auch dann sammelten sich in Folge der eingetretenen Druckverminderung immer noch einige Kohlensäurebläschen in der Pipette, durch deren Freiwerden

das Resultat selbstverständlich nicht beeinflusst werden konnte. In der That ergab die Messung des in der Kalipipette von Kohlensäure befreiten, aus reinem Stickstoff bestehenden Gasrestes nicht allein übereinstimmende, sondern auch richtige Gehalte:

Gefunden:					
	1.	2.	3.	Mittel	
CO . . .	62,4	62,4	62,2	62,33	Volumproc.
O . . .	7,8	7,9	7,9	7,87	«
N . . .	29,8	29,7	29,9	29,80	«

Hieraus berechnet sich der Sauerstoffgehalt der im Gasgemenge enthalten gewesenen Luft zu 20,89 Volumprocent, es war also alles Kohlenoxyd absorbirt und zu Kohlensäure umgebildet worden.

Trotz dieses an sich zufriedenstellenden Ergebnisses lässt sich der vorbeschriebenen Absorptionsmethode praktische Brauchbarkeit kaum zusprechen. Denn Palladiumchlorür ist nicht nur ein theures Reagens, es lässt sich auch bei seiner Anwendung der damit verbundenen Kohlensäureentwicklung halber der Endpunkt der Reaction nicht scharf und bestimmt erkennen, so dass man, um sicher zu gehen, zu viel Zeit aufwenden muss. Ausserdem macht sich hinterher die Beseitigung der entstandenen Kohlensäure in der Kalipipette nöthig, es bedarf also unter allen Umständen zweier Absorptionen und da ist es denn wohl einfacher, die Entfernung des Kohlenoxyds aus einem Gasgemenge nach Drehschmidt's Vorschlag mit zwei Kupferchlorürpipetten vorzunehmen.

Aber noch ein anderer Umstand ist es, welcher die Anwendung der erwähnten Methode bedenklich erscheinen lässt oder sie doch stark beschränkt. Gleich dem Kohlenoxyd vermögen nämlich auch noch andere Gase reducirende Wirkung auf Palladiumchlorür zu äussern, und von diesen kommt ganz besonders der in kohlenoxydhaltigen Gasgemengen häufig auftretende Wasserstoff in Betracht. Allerdings ist die Volumenabnahme, welche Wasserstoff bei längerer Berührung mit der erwähnten Kupferchlorür-Palladiumchlorürlösung erleidet, keine grosse, sie betrug zum Beispiel wenn nicht geschüttelt wurde nach

1 Stunde	1,3	Volumproc.
2 Stunden	1,7	«
3 « 	1,9	«
24 « 	2,8	«

immerhin aber ist sie gross genug, um die Anwendbarkeit der Methode in Frage zu stellen, so dass dieselbe keinesfalls befürwortet werden soll.

2. Die Bestimmung schwerer Kohlenwasserstoffe.

Die gasvolumetrische Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe ist neuerdings wiederholt Gegenstand der Erörterung gewesen. H. Drehschmidt*) hat dargethan, dass die zuerst von Berthelot**) in Vorschlag gebrachte Trennung des Aethylens und seiner Homologen vom Benzol durch auf einander folgende Absorption mittelst Bromwassers und rauchender Salpetersäure als unrichtig zu verwerfen und man nach wie vor auf die Ermittlung des Gesamtgehaltes eines Gases an schweren Kohlenwasserstoffen unter Anwendung von rauchender Schwefelsäure angewiesen ist. Zu gleichem Ergebniss haben die Untersuchungen von F. P. Treadwell und H. N. Stokes***) geführt, aus denen überdies hervorgeht, dass die bei der Anwendung von Berthelot's Absorptionsmethode beobachteten Unregelmässigkeiten sich bis zu gewissem Grade aus der oxydirenden Wirkung erklären, welche die rauchende Salpetersäure auf Kohlenoxyd äussert.

Die Wahrnehmung, dass rauchende Salpetersäure in auffallendem Maasse oxydirend auf Kohlenoxyd einwirkt, muss ich zunächst bestätigen. Allerdings hat es mir bei Anwendung von käuflicher rauchender Salpetersäure nicht gelingen wollen, eine so rasche und vollständige Absorption des Kohlenoxyds herbeizuführen, wie F. P. Treadwell und H. N. Stokes sie beobachtet haben, doch ist es recht wohl möglich, dass diese Verschiedenheit des Ergebnisses ihren Grund in einer verschiedenen Concentration der beiderseitig angewendeten Säure hat.

Ein Gemenge von Kohlenoxyd und Luft wurde zunächst durch alkalisches Pyrogallol von seinem Sauerstoffgehalte befreit, hierauf in der Hempel'schen Bürette zur Abmessung gebracht und in der Absorptionspipette wiederholt und verschieden lange mit rauchender Salpetersäure in Berührung gelassen, wobei man zeitweilig sanft durchschüttelte. Die eingetretene Volumenveränderung wurde einmal ohne Weiteres, ein zweites Mal nach vorheriger Entfernung des dem Gase beigemengten sauren Dampfes in der Kalipipette ermittelt. Der verbliebene Rest von Kohlenoxyd wurde durch zweimalige Absorption mit ammoniakalischem Kupfer-

*) Jul. Post, chemisch-techn. Analyse, 2. Aufl., Bd. 1, Lief. 1, p. 108.

**) Compt. rend. 83, 1255.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin 21, 3131.

chlorür, der vorhandene Stickstoff aus der Differenz bestimmt. Der Ausfall mehrerer unter sich nahezu übereinstimmender Versuche ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Dauer der Behandlung	Angewendetes Gasvolumen cc	Volumen nach der Behandlung cc	Volumen nach Entfernung des Säuredampfes cc	Volumen- abnahme in Procenten
—	81,4	—	—	—
5 Min.	—	79,2	72,4	11,0
weitere 15 "	—	66,3	60,2	15,0
" 30 "	—	53,6	48,6	14,2
" 60 "	—	42,4	38,0	13,1
" 18 Stund.	—	27,2	24,4	16,7
		Verblieben CO =	1,4	1,7
		" N =	23,0	28,3

Während also Treadwell und Stokes, welche übrigens der Entfernung des Säuredampfes durch Kalilauge nicht Erwähnung thun, schon nach Ablauf von 12 Minuten die vollständige Absorption des Kohlenoxyds durch rauchende Salpetersäure feststellten, fand ich, dass selbst nach 18 stündiger Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf das Kohlenoxyd noch ein kleiner Rest desselben unverändert übrig geblieben war. Immerhin stellte sich die Wirkung als eine so kräftige dar, dass ein Zweifel über die Nichtanwendbarkeit der rauchenden Salpetersäure als Absorptionsmittel bei der Analyse kohlenoxydhaltiger Gasgemische gar nicht mehr aufkommen kann.

Auf Wasserstoff wirkte rauchende Salpetersäure nicht ein; Methan erlitt bei einstündigem Verweilen in der Salpetersäure-Pipette eine 0,7 Volumprocent betragende Volumenverminderung, welche sich wohl dadurch erklärt, dass es sehr schwierig ist, vollkommen reines, von minder beständigen Kohlenwasserstoffen freies Methan darzustellen.

Das oben erwähnte Absorptionsverfahren Berthelot's ist auch von mir längere Zeit hindurch angewendet, in mein »Lehrbuch der technischen Gasanalyse« aufgenommen, später aber, als zu unsicher, wieder verlassen worden. Erwähnen möchte ich nur, dass bei Leuchtgasuntersuchungen, wie sie in meinem Laboratorium alljährlich und gleichzeitig von einer grösseren Anzahl Praktikanten zur Durchführung gelangen, befriedigend übereinstimmende und der Wahrheit wohl auch ziemlich nahe kommende Resultate erhalten wurden, wenn man sich zur Absorption des Aethylens und seiner Homologen eines mit dem doppelten Volumen

Wasser verdünnten Bromwassers bediente und hierauf das Benzol durch drei Minuten langes Verweilen des Gases in der Salpetersäurepipette zu entfernen suchte, wobei weder in dem einen noch dem andern Fall geschüttelt wurde. Dass aber auch die Anwendung dieses rein empirischen Verfahrens keine Gewähr für die Erlangung wirklich richtiger Gehalte darbietet, ergibt sich am besten aus den nachstehend beschriebenen, schon vor einiger Zeit durchgeführten Versuchen, mit deren Veröffentlichung nun nicht mehr zurückgehalten werden soll, obwohl sie in mancher Hinsicht noch der Vervollständigung bedürfen.

A. Die Bestimmung des Aethylens.

Das zur Anwendung gelangende Aethylen war durch Einleiten von Alkoholdampf in erhitzte Schwefelsäure und sehr sorgfältiges, wiederholtes Waschen mit Kalilauge und Wasser dargestellt worden. Es war nicht frei von Luft, konnte aber im Uebrigen als rein betrachtet werden.

a) Verhalten des Aethylens gegen rauchende Schwefelsäure.

Rauchende Schwefelsäure, eben noch flüssig, aber beim Abkühlen Krystalle von Pyroschwefelsäure absetzend, absorbirt das Aethylen unter Bildung von Aethionsäure mit grosser Leichtigkeit. Brachte man das Gas in eine damit gefüllte Pipette, so verschwand es mit beginnendem Umschwenken fast augenblicklich, einen nach der Behandlung mit Kalilauge geruchlosen, aus Luft bestehenden Gasrest zurücklassend. Die Absorption war nach drei Minuten mit Sicherheit beendet. So wurden gefunden:

Angewandetes Gas	Volumen nach der Absorption	Gefundenes Aethylen	
cc	cc	cc	Volumproc.
99,8	10,4	89,4	89,58
99,8	10,4	89,4	89,58
99,7	10,4	89,3	89,56
		Mittel .	89,57

Die Absorption des Aethylens durch rauchende Schwefelsäure gibt somit übereinstimmende und, wie die Beschaffenheit des verbliebenen Gasrestes zeigt, auch richtige Resultate.

b) Verhalten des Aethylens zu rauchender Salpetersäure.

In Berührung mit rauchender Salpetersäure von 1,52 spezifischem Gewichte erlitt das Aethylen ebenfalls eine rasche Volumenverminderung und nach 3 Minuten hatte diese, auch wenn nicht geschüttelt wurde, ihr Ende erreicht. Der verbliebene, in der Kalipipette von anhaftendem Säuredampf befreite Gasrest zeigte schwachen Geruch.

Bei Anwendung eines Gases, dessen durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure ermittelter Aethylengehalt 89,57 Volumprocent betrug, erhielt man folgende Volumenverminderung:

Angewendetes Gas	Volumen nach der Absorption	Gefundenes Aethylen	
		cc	Volumproc.
99,8	11,2	88,6	88,77
99,8	11,0	88,8	88,97
99,6	11,0	88,6	88,95
		Mittel .	88,89

Die Absorption des Aethylens mit rauchender Salpetersäure gibt somit zwar unter sich übereinstimmende, aber im Vergleich mit den unter Anwendung von rauchender Schwefelsäure erhaltenen um etwas (0,76 %) zu niedrige Resultate.

c) Verhalten des Aethylens zu Bromwasser.

Gesättigtes Bromwasser, mit seinem doppelten Volumen Wasser verdünnt, lässt noch genug Brom abdunsten, um ein in die damit gefüllte Pipette übergeführtes Gas gelb zu färben. Die Anwendung stärkeren Bromwassers ist deshalb, was übrigens auch durch den Versuch festgestellt worden ist, zwecklos. In Berührung mit Aethylen macht der Bromdampf sofort seine kräftige Einwirkung auf dasselbe geltend, so dass, selbst wenn nicht geschüttelt wird, rasch Volumenabnahme eintritt und die Absorption nach wenigen Minuten ihr Ende erreicht hat. Das oben erwähnte Gasgemenge, welches an rauchende Schwefelsäure 89,57 % seines Volumens abgab, erlitt bei Behandlung mit Bromwasser und hinterheriger Wegnahme des Bromdampfes in der Kalipipette eine wesentlich geringere Volumenabnahme, und zwar betrug diese im Maximum:

Angewendetes Gas	Volumen nach der Absorption	Gefundenes Aethylen	
		cc	Volumproc.
99,9	19,5	80,4	80,48
99,7	19,0	80,7	80,94
99,7	19,2	80,5	80,74
		Mittel .	80,72

Es entspricht dies einem Fehlbetrage von 9,88 %. Man möchte hieraus schliessen, dass das aus Alkohol und Schwefelsäure dargestellte Aethylengas entweder noch andere, zwar durch rauchende Schwefelsäure, nicht aber durch Brom angreifbare Kohlenwasserstoffe enthält, oder dass die Dampfspannung des entstandenen Aethylenbromids ihren Einfluss in so weitgehendem Grade geltend macht. Da indessen der Siedepunkt des Aethylenbromids bei 129° liegt, so ist Letzteres kaum denkbar, wiewohl andererseits erwähnt werden muss, dass der verbliebene nicht absorbirbare Luftrest einen ausgesprochen aromatischen Geruch besass. Jedenfalls lässt der Ausfall der vorstehend aufgeführten Versuche die Anwendung von Bromwasser zur Absorption des Aethylens als nicht zulässig erscheinen, vielmehr wird man sich für dieselbe ausschliesslich der rauchenden Schwefelsäure zu bedienen haben.

B. Die Bestimmung des Benzols.

Um eine Gasmischung von bekanntem oder doch gleichbleibendem Benzolgehalte zu bereiten, wurde ein Glasgasometer mit Wasserstoff gefüllt, auf das darin verbliebene Sperrwasser eine Schicht reinen, aus Benzoesäure dargestellten Benzols aufgegossen und das Ganze längere Zeit stehen gelassen. So erhielt sich das Wasserstoffgas stetig mit Benzoldampf gesättigt und man hatte nur für die Innehaltung gleichmässiger Temperatur Sorge zu tragen. Minder befriedigend war der Erfolg, wenn man das Wasserstoffgas durch mit Benzol getränkte Baumwolle leitete und es dann im Gasometer zur Aufsammlung brachte; der Benzolgehalt zeigte in diesem Falle grosse Veränderlichkeit.

a) Verhalten des Benzoldampfes gegen rauchende Schwefelsäure.

Rauchende Schwefelsäure wirkt lebhaft absorbirend auf Benzoldampf ein und führt ihn, selbst wenn man nicht schüttelt, schon im Verlaufe von 5 Minuten sicher in nicht flüchtige Benzolsulfonsäure über, so dass nach Ablauf dieser Zeit die Volumenabnahme Constanz erreicht hat. Trotzdem zeigt der durch Kalilauge vom Säuredampf befreite Gasrest selbst nach langem Verweilen in der Schwefelsäurepipette stets noch schwachen Benzolgeruch.

Bekannte Volumina mit Benzoldampf gesättigten Wasserstoffgases wurden, ohne umzuschütteln, verschieden lange mit rauchender Schwefelsäure in Berührung gebracht, hierauf in der Kalipipette von anhaften-

dem Säuredampf befreit und endlich behufs Ermittlung der eingetretenen Volumenabnahme auf's Neue in der Gasbürette zur Messung gebracht:

Dauer der Behandlung	Angewendetes Gas	Volumen nach der Absorption	Gefundenes Benzol	
			cc	Volumproc.
1 Minute	99,7	95,8	3,9	3,91
5 «	99,8	95,2	4,6	4,60
10 «	99,8	95,2	4,6	4,60
15 «	99,8	95,3	4,5	4,50
30 «	99,8	95,3	4,5	4,50
1 Stunde	99,8	95,3	4,5	4,50
2 Stunden	99,6	95,0	4,6	4,60
24 «	99,8	95,2	4,6	4,60

Man erkennt, dass die Absorption des Benzoldampfes durch rauchende Schwefelsäure, auch wenn man nicht schüttelt, nach 5 Minuten beendet ist.

b) Verhalten des Benzoldampfes gegen rauchende Salpetersäure.

Mit Benzoldampf gesättigtes Wasserstoffgas, dessen Benzolgehalt mittelst rauchender Schwefelsäure zu 4,6 Volumprocent bestimmt worden war, wurde in der Gasbürette zur Abmessung gebracht und hierauf verschieden lange Zeit und wiederum ohne Umschütteln in einer Absorptionspipette mit rauchender Salpetersäure von 1,52 specifischem Gewichte in Berührung gelassen. Nach Entfernung des anhaftenden Säuredampfes in der Kalipipette wurde die eingetretene Volumenabnahme durch erneute Messung bestimmt. Der nicht absorbirbare Gasrest zeigte stark und deutlich den Geruch nach Nitrobenzol. Gefunden wurden:

Dauer der Behandlung	Angewendetes Gas	Volumen nach der Absorption	Gefundenes Benzol	
			cc	Volumpro
1 Minute	99,7	95,8	3,9	3,91
5 «	99,4	95,4	4,0	4,02
10 «	99,8	95,7	4,1	4,10
15 «	99,8	95,3	4,5	4,50
60 «	99,6	95,4	4,2	4,21

Abgesehen davon, dass die Constanz der erlangten Ergebnisse zu wünschen übrig lässt, steht auch der gefundene Benzolgehalt beträchtlich hinter dem mit rauchender Schwefelsäure ermittelten zurück, viel-

leicht weil das entstandene Nitrobenzol doch eine gewisse Dampfspannung ausübt, obwohl es erst bei 220° siedet. Jedenfalls muss nach Vorstehendem die Brauchbarkeit der rauchenden Salpetersäure als Absorptionsmittel für Benzoldampf sehr zweifelhaft erscheinen.

c) Verhalten des Benzoldampfes gegen Bromwasser.

Als Absorptionsmittel diene gesättigtes, mit seinem doppelten Volumen Wasser verdünntes Bromwasser. Mit demselben wurde das Gemenge von Benzoldampf und Wasserstoffgas in einer Absorptionspipette verschieden lange und ohne Umschütteln in Berührung gebracht, worauf man ihm den anhaftenden Bromdampf durch Kalilauge entzog und die eingetretene Volumenabnahme bestimmte. Der Benzolgehalt des angewendeten Gases war durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure zu 4,7 Volumprocent gefunden worden:

Dauer der Behandlung	Angewendetes Gas	Volumen nach der Absorption	Gefundenes Benzol	
			cc	Volumproc.
1 Minute	99,8	98,1	1,7	1,70
5 Minuten	99,6	97,9	1,7	1,70
10 "	99,6	97,9	1,7	1,70
15 "	99,7	97,0	2,7	2,70
60 "	99,8	96,9	2,9	2,90

Man erkennt, dass die Einwirkung des Broms auf Benzol ziemlich träge verläuft und selbst die im Maximum erreichte Volumenabnahme weit hinter dem wirklichen Benzolgehalte zurücksteht. Diese grosse Differenz kann unmöglich durch die Entstehung des zwar flüchtigen, aber doch erst bei 155° siedenden Monobrombenzols verursacht werden, eher deutet sie auf eine unvollkommene Bromirung des Benzols hin. Allerdings war der nicht absorbirbare Gasrest, der nur aus Wasserstoff hätte bestehen sollen, merklich mit einem fremden flüchtigen Product beladen und zeigte in Folge dessen stechenden, zum Niesen reizenden Geruch.

Aus dem vorbeschriebenen Verhalten der schweren Kohlenwasserstoffe gegen verschiedene Absorptionsmittel ergibt sich Folgendes:

1) Rauchende Schwefelsäure ist in gleichem Grade geeignet zur volumetrischen Bestimmung des Aethylens, wie zu derjenigen des Benzols. Sie bewirkt die Absorption dieser Kohlenwasserstoffe und jedenfalls auch die ihrer Homologen rasch und vollkommen, doch gestattet

in Folge dieses Gleichverhaltens ihre Anwendung selbstverständlich keine Trennung beider, sondern nur deren Gesamtbestimmung.

2) Rauchende Salpetersäure steht bezüglich ihrer absorbirenden Wirkung auf Aethylen der rauchenden Schwefelsäure nur wenig nach; auch auf Benzol wirkt sie kräftig, aber doch nicht rasch und vollkommen genug ein, um dessen Entfernung aus einem Gasgemisch sicher zu ermöglichen. Ausserdem verbietet sich ihre Anwendung als Absorptionsmittel für schwere Kohlenwasserstoffe durch den Umstand, dass sich ihr Angriff auch auf das selten fehlende Kohlenoxyd erstreckt.

3) Bromwasser wirkt rasch und kräftig auf Aethylen ein, aber die Absorption ist keine vollkommene. Viel trägere, aber noch immer sehr beträchtliche Wirkung äussert es auf Benzol, so dass es weder zur Einzelbestimmung der genannten Kohlenwasserstoffe, noch zu ihrer Trennung benutzt werden kann.

4) Auf die gesonderte Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe der Aethylen- und der Benzolreihe muss bis auf Weiteres verzichtet werden. Man ist nach wie vor auf deren Gesamtbestimmung unter Anwendung von rauchender Schwefelsäure als Absorptionsmittel angewiesen.

3. Die Bestimmung des Methans.

Die Bestimmung des Methans durch Verbrennung desselben mit Luft und Kupferoxyd, Auffangen der entstandenen Kohlensäure in titrirtem Barytwasser und Rückmessung des verbliebenen Barytüberschusses mit Oxalsäure bildet die einzige Methode, welche ich seiner Zeit in mein »Lehrbuch der technischen Gasanalyse« aufgenommen habe. Sie hat sich im Laufe der Jahre als vorzüglich, ja als unersetzbar, erwiesen in allen den Fällen, wo es sich, wie bei der Untersuchung der Grubenwetter, um die Bestimmung so niedriger Methangehalte handelt, dass das anzuwendende Gas nicht nach Cubikcentimetern, sondern nach Litern bemessen werden muss; dagegen aber erweist sich diese Methode als zu umständlich, ihre Anwendung als zu zeitraubend, wenn Gasgemische von verhältnissmässig hohem Methangehalte vorliegen, wie das bei der Analyse des Leucht- und Heizgases der Fall zu sein pflegt.

Wenn ich die Bestimmung des Methans durch Verpuffung in der Explosionspipette nach W. Hempel nicht in gedachtes Lehrbuch aufgenommen habe, so geschah dies einzig deshalb, weil diese Methode, namentlich aber der dazu verwendete Apparat, damals an Vollkommen-

heit noch viel zu wünschen übrig liessen und ich ausserdem die Zmischung von Knallgas und die Explosionsprocedur am liebsten aus der technischen Gasanalyse verbannt gesehen hätte. Letztgedachter Grund ist es auch, der mich, trotz der inmittelst durch W. Hempel vorgenommenen Vervollkommnung seiner Explosionspipette, noch immer bestimmt, dem im Nachfolgenden beschriebenen, seit längerer Zeit mit durchaus befriedigendem Erfolg gehandhabten Verbrennungsverfahren den Vorzug zu geben.

Es stimmt dieses Verfahren seinem Wesen nach mit dem von J. Coquillion*) angegebenen, früher ebenfalls nicht genügend vollkommenen überein und beruht gleich diesem auf der Verbrennung eines Methan-Luftgemisches bei Berührung desselben mit einer elektrisch glühenden Spirale von Palladiumdraht. Nur ziehe ich es vor, die sehr wenig haltbare, auch leicht abschmelzende Palladiumspirale durch eine Spirale aus Platindraht zu ersetzen, welche bei vollkommen gleicher Wirkung weit grössere Dauerhaftigkeit zeigt.

Coquillion hat bei seinem Grisoumeter die Anordnung beobachtet, dass ein die Verbrennungsspirale enthaltendes, fingerhutähnliches Glasgefäss zwischen Bürette und Pipette eingeschaltet wird. Hieraus erwächst die Unbequemlichkeit, dass es sehr lange dauert, bevor dieses Gefäss sammt seinem Luftinhalte sich nach vollzogener Verbrennung wieder genügend abgekühlt hat, um zur Bestimmung der entstandenen Volumenverminderung schreiten zu können. Diesem Uebelstand hat nach brieflicher Mittheilung vom 25. März 1888 bereits A. Schondorff dadurch abzuhelpen gesucht, dass er die Verbrennungsspirale in ein senkrecht stehendes, vollständig mit Wasser gefülltes Glasgefäss von Cylinder- oder Birnenform verlegte, in welches dann das zu verbrennende Gas von oben eingeführt wurde, so dass, sobald das Sperrwasser bis zur Blosslegung der Spirale verdrängt war, diese in's elektrische Glühen gerieth und nun das Methan zur Verbrennung gelangte. Ferner traf Schondorff die wichtige Abänderung, dass er das Gasgemenge während der Dauer der Verbrennung nicht an der Spirale hin- und herführte, sondern es in ruhiger Berührung mit derselben liess. Die Folge hiervon war eine verminderte Abkühlung des glühenden Drahtes und demgemäss eine schnellere Verbrennung.

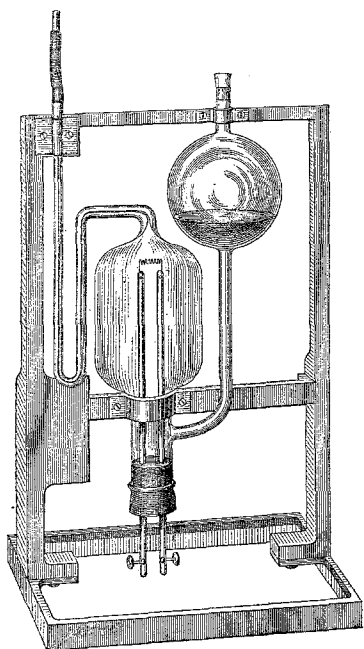
In ganz ähnlicher Weise habe ich, ohne von Schondorff's nicht

*) Comptes rendus 1877, 84, 458; diese Zeitschrift 17, 330.

zur Veröffentlichung gelangten Arbeiten Kenntniss zu besitzen, den Coquillion'schen Verbrennungsapparat und seine Handhabung umgestaltet.

Als Verbrennungsapparat benutzte ich eine Hempel'sche tubulirte Pipette (Fig. 12), in welche mittelst eines doppelt durchbohrten Kautschukstopfens zwei Elektroden aus lackirtem Messing von 175 mm Länge und 5 mm Dicke eingesetzt sind. Diese tragen am unteren Ende Oeffnungen

Fig. 12.



zur Aufnahme der Leitungsdrähte, am oberen Ende sind sie mit Einschnitten versehen, in welche man mit Hilfe kleiner Schrauben die beiden Enden einer Platinspirale einklemmt; diese Spirale fertigt man, indem man Platindraht von 0,35 mm Stärke in etwa sechs Windungen über eine Stahlnadel von 1,3 mm Stärke wickelt, worauf die etwa centimeterlangen Enden in die erwähnten Schlitzte eingesetzt und festgeschraubt werden. Vorher koppelt man die beiden Elektroden durch einen bis etwa zur Mitte darüber geschobenen, doppelt durchbohrten Kork zusammen, der in der Abbildung nicht angegeben ist, und verhindert dadurch die sonst leicht eintretende Verschiebung derselben. Die Einführung der Electroden in die Pipette erfolgt so weit, dass sie von der oberen Wölbung 2 bis 2,5 cm

abstehen. Die Pipette selbst wird hierauf vollkommen mit Wasser gefüllt und während der Aufbewahrung in gewohnter Weise verschlossen gehalten.

Handelt es sich nun darum, mit Hilfe des beschriebenen Apparates den Methangehalt eines Gasgemenges, zum Beispiel denjenigen des Leuchtgas, zu bestimmen, so entfernt und bestimmt man zunächst durch auf einander folgende Absorption Kohlensäure durch Kalilauge, schwere Kohlenwasserstoffe durch rauchende Schwefelsäure, Sauerstoff durch alkalisches Pyrogallol, Kohlenoxyd durch ammoniakalisches Kupferchlorür; sodann

mischt man das übrig gebliebene, aus Wasserstoff, Methan und Stickstoff bestehende Gas, oder auch nur einen Theil desselben, mit einem zur Verbrennung des darin enthaltenen Wasserstoffs mehr als ausreichenden Volumen Luft und führt das Gemenge behufs Bestimmung des Wasserstoffs über gelinde erhitzten Palladiumasbest. Aus der eingetretenen Contraction erfährt man durch Division mit 3 das Volumen des zur Verbrennung des Wasserstoffs erforderlich gewesenenen und somit auch dasjenige des verbliebenen Sauerstoffs. Das Volumen des Luftstickstoffs ist bekannt, eine Differenzrechnung ergibt somit das Volumen des nicht verbrannten Gasbestandtheils. Letzteren betrachtet man als reines Methan und gibt nun erforderlichenfalls noch so viel Luft zu, dass auf 1 Volumen Methan mindestens 2 Volumen Sauerstoff entfallen.

Um nun die Verbrennung des Methans herbeizuführen, verbindet man die Gasbürette mit der gänzlich mit Wasser gefüllten Verbrennungspipette, schliesst den Strom und lässt das Gas langsam in die Pipette übertreten. Sowie dasselbe das in dieser enthaltene Wasser bis zur Blosslegung der Spirale verdrängt hat, geräth diese in's helle Glühen und die Verbrennung vollzieht sich, wenn man den Rest des Gases allmählich nachfüllt, ruhig und gefahrlos. Lässt man das Gas sehr schnell Zutreten oder füllt man es zuerst in die Pipette und schliesst dann erst den Strom, so kann eine kräftige Explosion eintreten, welche den Pfropfen sammt den Elektroden nach unten, das Sperrwasser aus der seitlichen Kugel der Pipette nach oben herausschleudert. Die Stärke des Platindrahtes und die Zahl seiner Windungen, also seine Länge, müssen der Stärke des Stromes angepasst sein. Die oben gemachten Angaben beziehen sich auf einen Strom, wie zwei kleine Grove'sche Elemente ihn liefern. Ist der Draht zu dünn, so schmilzt er ab, ist er zu dick, so wird er nicht heiss genug, doch lassen sich die richtigen Verhältnisse sehr leicht treffen.

Die Verbrennung selbst nimmt nur kurze Zeit in Anspruch und ist in einer Minute sicher beendet. Man unterbricht den Strom, lässt die im oberen Theile ziemlich heiss gewordene Pipette sich etwas abkühlen und füllt endlich das Gas in die Bürette zurück. Man hat es jetzt nur noch in der Kalipipette von Kohlensäure zu befreien und dann zur Messung zu bringen; durch Division der beobachteten Contraction mit 3 erfährt man das Volumen des vorhanden gewesenenen Methans.

Freiberg, Sachsen, Laboratorium der Königl. Bergakademie,
den 25. November 1888.
