



Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000298846

# DIE CHEMISCHE ANALYSE

I/4.

# Die chemische Analyse

Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem  
Gebiete der chemischen, technisch-chemi-  
schen und physikalisch-chemischen Analyse

Herausgegeben

unter Mitwirkung vieler Fachgenossen von

**WILHELM BÖTTGER**

HANNOVER

**XXXIX. Band**

FERDINAND ENKE VERLAG STUTTGART

# GASANALYSE

METHODEN DER ARBEITSPRAXIS  
UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER PHYSIOLOGISCHEN  
WIRKUNGEN DER GASE

VON

DR. FRITZ BAYER

ZWEITE UMGEARBEITETE AUFLAGE

MIT 122 ABBILDUNGEN  
UND 50 TABELLEN



1 · 9 · 4 · 1

FERDINAND ENKE VERLAG STUTT GART



III - 306674

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG, VORBEHALTEN  
COPYRIGHT 1941 BY FERDINAND ENKE, PUBLISHER, STUTTGART  
PRINTED IN GERMANY

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA  
KRAKÓW

III 15969

24846

Druck der Hoffmannschen Buchdruckerei Felix Kraus, Stuttgart

BPK B-410/2017

Akc. Nr. 599 / 150

## **Vorwort zur zweiten Auflage**

Das Interesse, mit dem dieses Buch aufgenommen worden ist, in Verbindung mit der Kritik haben mich ermuntert, die zweite Auflage einer gründlichen Umarbeitung und Erweiterung zu unterziehen. Vor allem wurde die überaus wichtige klassische Gasanalyse mit aufgenommen, in der ja die Grundgedanken der meisten weiteren Methoden enthalten waren. Nicht zuletzt dadurch wurde eine größere Einheitlichkeit erzielt und konnte dem Werke eine geschlossener Form gegeben werden. Um dieser Einheitlichkeit willen wurde auch eine Reihe Methoden aufgenommen, die, wenn sie auch nicht als neu bezeichnet werden können, wegen ihrer Brauchbarkeit allgemein Eingang in die Industrie gefunden und sich bis heute behauptet haben.

Das Kapitel über die Kohlenwasserstoffe wurde auch erheblich erweitert, da gerade heute diese eine immer größere Rolle in der Technik spielen. Damit wurde auch die Technik der Tiefkühl- und Hochvakuumverfahren eingehender besprochen. Auch das Kapitel über die Mikroanalyse wurde erheblich erweitert, da Spurenbestimmungen ebenfalls eine wachsende Bedeutung gewinnen. Das kann man auch von der Bestimmung von Gasen in Metallen und im Glas sagen, welches letzteres Kapitel ganz neu aufgenommen worden ist.

Was die Systematik betrifft, so muß dazu gesagt werden, daß diese nicht ganz leicht ist, daß es aber so gehalten wurde wie in der ersten Auflage, wo die Methoden nach den einzelnen Gasen angeführt sind; ein Fortschritt wurde in der Hinsicht erzielt, daß die Zusammenfassung der einzelnen Kapitel strenger gehandhabt wurde. Obschon für die meisten Methoden auch die Apparate angegeben worden sind, so kann der Gasanalytiker leicht auch eine Auswahl unter den Apparaten vornehmen und wird sich nicht an die angegebenen Vorschriften unbedingt halten müssen; auch neue Kombinationen von Apparaten, die einem besonderen Zweck besser entsprechen, wird er leicht ausführen können. Mein Bestreben war, einige Grundtypen auszuwählen, in denen gute Gedanken verwirklicht sind.

Das Kapitel über die physiologischen Wirkungen der Gase wurde von Herrn Dr. Beck vom Pharmakologischen Institut der Universität

Bern durchgesehen und verbessert, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke. Die Analyse der Kriegsgase wurde ganz weggelassen, weil das ein besonderes Fachgebiet ist und Sache eines eigenen Werkes bleiben muß; einige allgemeine Anmerkungen über Kriegsgase und Gasschutz wurden jedoch belassen.

Der Verfasser verhehlt es sich nicht, daß das Werk heute noch nicht Anspruch auf Vollständigkeit erheben kann und daß es Lücken aufweist, die der Fachmann für einzelne Gebiete leicht feststellen kann; es wird jedoch sein Bemühen bleiben, diese Lücken nach und nach zu schließen, in dem Maße, als die Erprobung der Methoden das gestattet. In diesem Sinne dankt der Verfasser für Anregungen und gründliche Kritik.

An dieser Stelle möchte ich noch Herrn Prof. Dr. Signer vom Chemischen Institut der Universität Bern meinen besten Dank für die gestattete Benützung der Bibliothek aussprechen.

Suberg/Bern, Herbst 1940

F. Bayer



## **Vorwort zur ersten Auflage**

Da die Entwicklung der Technik und Industrie immer größere Anforderungen an die Genauigkeit der Gasanalyse stellt, werden vom Gasanalytiker schnelle und genaue Bestimmungen verlangt. Die Unterschiede zwischen exakter und technischer Gasanalyse verschwinden immer mehr und werden in diesem Buche nicht mehr berücksichtigt. Es ist ein Querschnitt durch die neueren Methoden mit einer kritischen Auswahl derselben. Selbstverständlich kann es nicht alle brauchbaren Methoden enthalten, aber darauf kann man verzichten, wenn man die wichtigsten Methoden kennt.

Die klassische Gasanalyse, die mit den Namen K. Winkler, W. Hempel und K. Bunte verbunden ist, wird als bekannt vorausgesetzt, so daß auf die vielen Hinweise der Arbeitspraxis verzichtet werden konnte. Die Mikrogasanalyse wird in ihren Grundzügen dargestellt.

Es erschien wohl richtig, nicht nur speziell das Gebiet der Gasanalyse zu behandeln, sondern darüber hinaus noch etwas über die physiologischen Wirkungen der Gase zu sagen, weil das Arbeiten mit Gasen oft mit beträchtlichen Gefahren verbunden ist. Außerdem wurde noch ein Kapitel Gasschutz eingefügt. Die Kriegsgase werden in ihren Grundzügen behandelt, denn auch diese gehören zum Arbeitsgebiet des Gasanalytikers.

Mit diesem Buche hoffe ich dem Chemiker in der Industrie sowie auch im Laboratorium eine brauchbare Zusammenstellung gasanalytischer Methoden und einen Beitrag zum Umgang mit Gasen gegeben zu haben.

Ich möchte nicht verfehlen, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Robert Müller von der Montanistischen Hochschule in Leoben (Steiermark) meinen Dank auszusprechen, da ich an seinem Institute diese Arbeit beginnen durfte, ebenso Herrn Prof. Dr. Wilhelm Böttger in Leipzig, für seine wertvollen Ratschläge in der Gesamtkonzeption, und nicht zuletzt den Vereinigten Aluminiumwerken A. G. Lautawerk, wo ich die Arbeit beenden konnte.

Der Verfasser



## Inhalt

	Seite
<b>Vorwort zur zweiten Auflage</b> . . . . .	V
<b>Vorwort zur ersten Auflage</b> . . . . .	VII
<b>Gasanalytische Apparate</b> . . . . .	1
Probenahme der Gase . . . . .	1
Sperrflüssigkeiten für Gasanalyse . . . . .	7
Gasometer . . . . .	9
Gasentwickler für Laboratoriumsbedarf . . . . .	12
Die Hempelschen Gaspipetten . . . . .	13
Buntes Gasbürette . . . . .	15
Absorptionsgefäße . . . . .	17
Apparate zur Verbrennung von Gasen . . . . .	26
Zusammengesetzte Analysenapparate (Orsatapparate) . . . . .	33
Gasgesetze . . . . .	36
Das Messen der Gase . . . . .	38
Die Gasbürette . . . . .	39
<b>Bestimmung von Kohlendioxyd</b> . . . . .	47
Absorption von Kohlendioxyd durch Alkalilauge . . . . .	47
Bestimmung der Kohlensäure in der Luft . . . . .	47
Bestimmung der Kohlensäure neben Acetylen . . . . .	53
Kohlendioxydbestimmung durch Leitfähigkeitsmessung . . . . .	54
Bestimmung der Kohlensäure durch Potentiometrie . . . . .	57
<b>Sauerstoff</b> . . . . .	58
Absorptionsmittel für Sauerstoff . . . . .	58
Bestimmung des Sauerstoffs im Leuchtgas . . . . .	63
Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in wäßrigen Lösungen . . . . .	67
Bestimmung von Sauerstoff durch Verbrennung . . . . .	70
<b>Kohlenwasserstoffe</b> . . . . .	73
Absorptionsmittel für ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Olefine) . . . . .	73
Schwefelsäure . . . . .	73
Die Bestimmung von Äthylen, Propylen und Butylen . . . . .	75
Bromwasser gesättigt . . . . .	83
Kaliumpermanganat . . . . .	84
Absorptionsmittel für Acetylen ( $C_2H_2$ ) . . . . .	84
Bestimmung von Luft in Acetylen . . . . .	85
Bestimmung der Aromaten in Kohlenwasserstoffgemischen . . . . .	86
Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu gesättigten . . . . .	86

	Seite
Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit einem Bromid-Bromatgemisch . . . . .	87
Untersuchung von Industriegasen, insbesondere der Kohlenwasserstoffe nach den „Tiefkühlverfahren“ . . . . .	88
1) Destillation der verflüssigten Gase bei normalem Druck . . . . .	89
2) Destillation im Hochvakuum . . . . .	91
2 a) Trennung von Kohlenwasserstoffen durch fraktionierte Verdampfung im Hochvakuum . . . . .	92
2 b) Trennung von Kohlenwasserstoffen durch fraktionierte Kondensation . . . . .	95
3) Trennung der an Aktiv-Kohle adsorbierten Kohlenwasserstoffe durch fraktionierte Desorption im Vakuum . . . . .	95
Benzolbestimmungsapparat nach dem A-Kohle-Verfahren . . . . .	104
Benzolnachweis im Dräger-Schröter-Gerät . . . . .	105
Die Bestimmung von Methan und Äthan . . . . .	105
Untersuchung von Koksofengas . . . . .	106
<b>Kohlenoxyd</b> . . . . .	<b>108</b>
Absorption . . . . .	108
Verbrennung von Kohlenoxyd mittels Metalloxyden . . . . .	120
Die Verbrennung von Kohlenoxyd mit Jodpentoxyd . . . . .	124
Bestimmung von Kohlenoxyd durch Titration mit Silberlösung . . . . .	129
Bestimmung von Kohlenoxyd durch katalytische Reduktion . . . . .	131
Bestimmung von Kohlenoxyd in Äthylen . . . . .	133
<b>Wasserstoff</b> . . . . .	<b>136</b>
Absorptionsmittel für Wasserstoff . . . . .	136
Die fraktionierte Verbrennung von Gasen . . . . .	143
Bestimmung von Wasserstoff, Methan, Äthan und Stickstoff im nicht-absorbierten Gasrest . . . . .	148
Kohlenstoffbestimmung im Wasserstoff . . . . .	149
Bestimmung kleiner Mengen Wasserstoff in Stickstoff als Chlorwasserstoff . . . . .	150
Volumetrische Elektroanalyse von Wasserstoff neben Methan . . . . .	151
<b>Schwefel</b> . . . . .	<b>153</b>
Bestimmung des Gesamtschwefels in Gasen, insbesondere Generator- und Koksofengas . . . . .	153
Bestimmung von organischem Schwefel in Gasen . . . . .	158
Reduktion von Schwefel zu Schwefelwasserstoff . . . . .	160
Bestimmung von Schwefeltrioxydnebeln in Röst- und Kontaktgasen neben Schwefeldioxyd (K r a u s) . . . . .	161
SO <sub>2</sub> -Bestimmung in der Luft zur Untersuchung von Rauchschäden . . . . .	164
Bestimmung größerer Schwefelwasserstoffmengen in Schwelgasen . . . . .	169
<b>Ozonbestimmung in der Luft</b> . . . . .	<b>176</b>
Bestimmung von Ozon in Sauerstoff . . . . .	178
Bestimmung von Ozon und Stickstoff(IV)-oxyd in der Luft . . . . .	178
<b>Stickstoff</b> . . . . .	<b>179</b>
Bestimmung von Stickstoff in technischem Wasserstoff . . . . .	182
Herstellung von sauerstofffreiem Stickstoff . . . . .	183

	Seite
<b>Bestimmung von Stickoxyd (NO)</b> . . . . .	184
<b>Wasserdampf in Gasen</b> . . . . .	190
<b>Bestimmung von Jod in der Luft</b> . . . . .	195
Nachweis von Chlor und Brom in der Luft und in Gasgemischen . . . . .	196
Der Ammoniaknachweis in der Luft nach Korenmann . . . . .	196
Bestimmung brennbarer Gase in Luft oder Rauchgasen . . . . .	197
Bestimmung des Gesamtoxydationswertes der Luft mit dem Rohr von Cauer . . . . .	199
<b>Naphthalin</b> . . . . .	200
<b>Bestimmung von Blausäure</b> . . . . .	202
<b>Bestimmung von Quecksilberdämpfen in der Luft</b> . . . . .	206
Colorimetrische Methode zur Bestimmung des Quecksilbers . . . . .	209
Quecksilbernachweis mit dem Dräger-Schröter-Gerät . . . . .	211
<b>Bestimmung von Phosphorwasserstoff</b> . . . . .	211
<b>Bestimmung kleiner Mengen von Arsen und Phosphorwasserstoff</b> . . . . .	212
<b>Bestimmung von Gasen in Glas</b> . . . . .	213
Untersuchung von Gasblasen in Glas . . . . .	217
<b>Bestimmung von Gasen in Metallen</b> . . . . .	219
Bestimmung von Sauerstoff in Metallen . . . . .	219
Gase in Eisen . . . . .	220
Bestimmung von Stickstoff in Metallen . . . . .	226
<b>Edelgase</b> . . . . .	227
Bestimmung von Helium in Gasen . . . . .	227
Zur schnellen Bestimmung von Helium und Neon nach E. Schröer . . . . .	230
Bestimmung von Argon-Stickstoff-Mischungen, insbesondere zur Unter- suchung von Lampenfüllungen nach Liempt und Wijk . . . . .	232
Technische Edelgasanalyse (Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon) nach K. Peters . . . . .	233
<b>Mikrogasanalyse</b> . . . . .	235
Die Mikrogasbürette nach A. Krogh-Timiriazeff . . . . .	236
Mikroorsatapparat nach Schenk und Dingmann . . . . .	239
Apparat von Ph. A. Guye und F. E. German . . . . .	242
Der Apparat von A. Schmidt . . . . .	244
Mikroanalyse von Gasen nach F. E. Blacet und Mitarbeitern . . . . .	250
Mikrogasanalysenapparat nach C. H. Prescott . . . . .	255
Bestimmung von Äthylen nach B. E. Christensen, E. Hansen und V. H. Cheldelin . . . . .	260
Mikrobestimmung von Kohlenwasserstoffen . . . . .	261
Mikromethode zur Bestimmung der Gasdichte nach E. W. Blank . . . . .	265
<b>Automatische Gasanalyse</b> . . . . .	266
Apparate zum Nachweis von Gasen und Dämpfen in der Luft . . . . .	266
Bestimmung der Gase durch Wärmetönung . . . . .	271
Gasanalyse durch Messung des Wärmeleitvermögens . . . . .	273

	Seite
<b>Die physiologischen Wirkungen der Gase</b> . . . . .	277
Einteilung der Atemgifte, Flury . . . . .	277
Spezieller Teil . . . . .	279
<b>Der Gasschutz</b> . . . . .	291
A. Die Sauerstoffgeräte . . . . .	292
B. Die Schlauchgeräte . . . . .	293
C. Die Filtergeräte . . . . .	293
Behandlung der Gasmaske . . . . .	297
<b>Die chemischen Kampfstoffe</b> . . . . .	298
Allgemeiner Teil . . . . .	298
Die physiologischen Eigenschaften der chemischen Kampfstoffe . . . . .	300
<b>Löslichkeit von Gasen in Wasser</b> . . . . .	303
<b>Sättigungsdruck des Wasserdampfes</b> . . . . .	304
Gasnormale Lösungen zur Titration . . . . .	305
Entzündungstemperaturen von Gasen nach Coward . . . . .	305
<b>Diagramm zur Umrechnung von Gasen auf den Normalzustand</b> . . . . .	306
<b>Namenverzeichnis</b> . . . . .	307
<b>Sachverzeichnis</b> . . . . .	311

# Gasanalytische Apparate

## Probenahme der Gase

Die Probenahme der Gase erfolgt meist durch Absaugen, wenn das Gas nicht unter Druck steht. In allen Fällen muß man darauf achten, daß die Leitungen luftfrei bzw. mit dem Gas gut durchspült sind, was dann der Fall ist, wenn etwa das fünffache Volumen Gas von dem der Leitungen durch diese gesaugt worden ist. Das Durchsaugen geschieht entweder mittels Aspirator, einer Saugpumpe aus Kautschuk, oder auch mittels einer Wasserstrahlpumpe, die aber seltener zur Anwendung kommen wird, weil nicht überall Wasser dazu vorhanden ist.

Als Saugrohr zum Absaugen des Gases aus dem Ofen oder der Gaskammer muß man stets Rohre aus einem Material verwenden, das von keinem der in Betracht kommenden Gase angegriffen wird. Rohre aus Glas, Porzellan und Quarz sind wohl die geeignetsten in chemischer Hinsicht, aber oft sind diese wegen ihrer leichten Zerbrechlichkeit in Betrieben nicht anwendbar. Man verwendet in solchen Fällen Metallrohre und kühlt die Gase gut ab, damit kein chemischer Angriff erfolgt. Das Abkühlen ist auch darum zu empfehlen, damit die Schlauchenden, Korke usw. nicht zu heiß werden und die Gase kalt in die Aufbewahrungsgefäße kommen; es wird dadurch vermieden, daß sie sich nach der Einfüllung abkühlen, ein Unterdruck entsteht und dadurch Luft eingesaugt wird. Ein mit Wasser gekühltes Probenahmerohr nach Drehschmidt (1) zeigt Abb. 1. *a* ist ein Kupferrohr zur Gasentnahme, *b* der Kühlmantel, *c* der Wasserzulauf und *d* der Wasserablauf. Ist die Ofenatmosphäre zu heiß, dann kann man das herausragende Ende des Kupferrohrs sehr kurz machen, so daß es fast in der ganzen Länge gekühlt wird. Es ist einfach, sich Absaugrohre je nach Bedarf selbst herzustellen.

Hat man viel Staub oder Ruß im Gas, dann schaltet man in das Entnahmerohr ein Staubfilter aus Glas- oder Asbestwolle; man kann auch Gasfilter aus Carborundum einbauen, die dann lange Zeit halten und den Staub gut filtrieren. Unglasierte Tonrohre sind nicht gasdicht und sollen nicht verwendet werden.

1) Drehschmidt, s. Post, Chem. techn. Analyse, 3. Aufl., S. 110.

Die Stelle, an der die Gasprobe entnommen wird, ist oft sehr wichtig, um eine richtige Durchschnittsprobe zu erhalten. Im allgemeinen nimmt man die Gasproben an den engeren Stellen und nicht zu weit weg von der Gasquelle. Bei Feuerungen nimmt man sie meist in der Mitte des letzten Kesselzuges oder des Fuchses. Jedenfalls soll man beachten, ob in der Gegend der Entnahmestelle nicht schon Luft eintreten konnte. Um einen guten Durchschnitt zu erzielen, ist es nach Winkler (2) am besten, wenn man einen größeren Hauptstrom abzweigt und aus diesem Hauptstrom mittels T-Stück einen Nebenstrom zur Probenahme benützt. Dem Saugrohr einen Schlitz oder mehrere Löcher zu geben, bringt keinen Vorteil, weil die Gaswiderstände verschieden sind und durchaus keine Durchschnittsprobe zustande kommt. Will man sehr sicher über

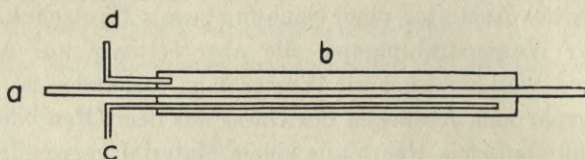


Abb. 1. Probenahmerohr

den Durchschnitt der Gaszusammensetzung orientiert sein, dann nimmt man am besten mehrere Proben und untersucht diese einzeln.

#### Apparate zum Absaugen und zur Aufbewahrung der Gase

Die einfachsten und leichtesten Apparate zum Absaugen der Gase sind die Kautschukpumpen, die mit der Hand betätigt werden. Man kann mit diesen etwa 12—20 l Gas pro Minute ansaugen und andererseits einen Druck von etwa 2—3 m WS. erreichen. Will man eine Berührung des Gases mit der Kautschukpumpe vermeiden und hat man keinen nennenswerten Druck zu überwinden, dann eignet sich auch die Luftstrahlpumpe nach Voigt (3), Abb. 2, welche nach dem Injektorprinzip arbeitet. Muß man längere Zeit hindurch größere Mengen Gas absaugen, dann ist eine Wasserstrahlpumpe wohl angebracht, falls

2) a) Cl. Winkler: Winkler-Brunck, Techn. Gasanalyse, 5. Aufl., S. 6 (1927). — Siehe auch: b) Treadwell, Quantit. Analyse, S. 636 (1937). — c) Offerhans, J. f. Gasbel. 53, 806 (1910). — d) Wilhelmi, Angew. Chem. 24, 870 (1911). — e) Müller u. Friedrichs, Angew. Chem. 38, 724 (1925). — f) Jofinow, Chemiker-Ztg. 49, 657 (1925). — g) Agde, Schmitt u. v. Lyneker, Chemiker-Ztg. 41, 393 (1927).

3) Voigt-Offerhans, s. 2c Offerhans.



Wasser in der Nähe ist. Mit dieser kann man ein Vakuum erzeugen, welches nahezu dem Dampfdruck des Wassers bei der betreffenden Temperatur entspricht. Wasserstrahlpumpen aus Metall werden z. B. von K ö r t i n g, Hannover, geliefert, oder solche aus Glas von jeder Glasbläserei. Häufig wird es genügen, wenn man die Gasbürette selber als Ansaugvorrichtung nimmt und dann gleich an Ort und Stelle das Gas untersucht.

Hat man öfter größere Mengen von Gas abzusaugen (z. B. wenn ein größerer Vorlauf wegen langer Entnahmeleitungen vorhanden ist), dann hat sich im Betriebe eine Saugflasche bestens bewährt. Abb. 3 *A* und *B* sind 1—2-Literflaschen mit einem Ausfluß am Boden seitlich. *C* ist eine

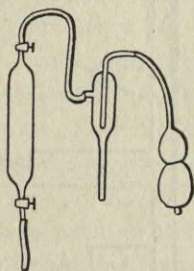


Abb. 2  
Luftstrahlpumpe  
nach Voigt

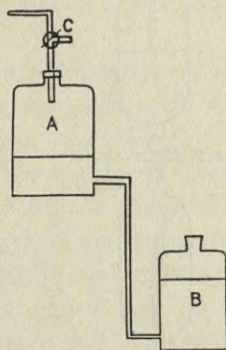


Abb. 3  
Gasabsaugvorrichtung

Kapillarverzweigung mit Dreiweghahn. Die Flasche *A* steht auf dem Tisch und ist mit Sperrflüssigkeit gefüllt. Die Flasche *B* nimmt man in die Hand und senkt sie. Es wird Gas abgesaugt. Nun stellt man den Dreiweghahn um, hebt *B* und läßt das Gas ins Freie. Wenn man so genügend Vorlauf genommen hat, füllt man *A* nochmals mit Gas und drückt es durch Heben von *B* in die Bürette oder das Aufbewahrungsgefäß. Die Sperrflüssigkeit sättigt sich bald mit den Gasen, so daß Absorptions- und Desorptionsfehler klein werden.

Der Doppelaspirator von R. M u e n c k e dient zum öfteren Abnehmen von ähnlichen Mengen Gasproben und ist zugleich als Gasometer verwendbar. Abb. 4 erklärt das weitere, *a* ist eine Achse an einem Stativ befestigt, um die beide Gasflaschen drehbar sind.

Wenn man kleinste Mengen an Gasbestandteilen (z. B. Industriegase

in der Luft) untersuchen will, dann benötigt man sehr große Gasmengen und kann die üblichen Probegefäße nicht mehr anwenden. Zur Förderung großer Gasmengen für solche Fälle, wenn kein Strom oder Wasser vorhanden ist, hat Kölliker (4) ein neues Gerät konstruiert, den sog. Preßluftinjektor (gebaut von der Hanseatischen Apparatebaugesellschaft Kiel). Mit diesem kann man Luftmengen bis zu 200 l/min gegen einen Widerstand von 2600 mm WS. fördern. Dieses Gerät in Verbindung mit den neuen Waschflaschtypen von Schott u. Gen., Jena, Typ 169, 170, 171 ermöglicht bei geringem Gegendruck und großen

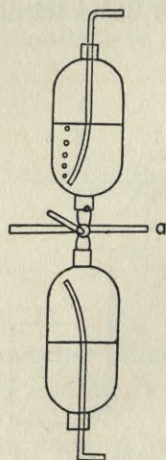


Abb. 4  
Doppelaspirator  
von Muenke

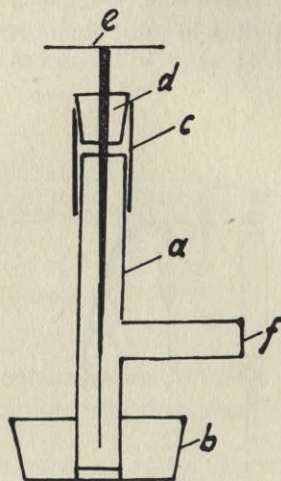


Abb. 5  
Apparat zur Probenahme  
von Gasen aus verlöteten  
Blechgefäßen

Strömungsgeschwindigkeiten die Bestimmung von Industriegasen in der Luft. Für alle Fälle der Absorption genügen 2 Waschflaschen dieser neuen Type, die gemeinsam mit Praußnitz u. Dwilling entwickelt wurden. Um rationell arbeiten zu können, wurden verschiedene Injektoren entwickelt, von denen jeder einem bestimmten Arbeitsbereich angepaßt ist.

#### Apparat zur Entnahme von Gasen aus verlöteten Weißblechgefäßen

Man stellt sich am besten zwei Apparate her, die gleichartig konstruiert sind, wie Abb. 5 zeigt. Ein T-Stück am Glaskapillarrohr *a* mit

4) A. Kölliker, Chem. Fabrik 5, 1 (1932); 6, 299 (1933).

etwa 2—3 mm lichter Weite wird unten in einen großen weichen Gummistopfen *b* gesteckt, so daß der Glasrand des Kapillarrohres etwa 4—5 mm vom unteren Rand entfernt ist, damit beim Aufdrücken des Gummistopfens der Glasrand die Unterlage noch nicht berührt. Am oberen Ende ist ein Gummischlauchstück *c* angesetzt, in dem wiederum ein Gummistopfen *d* steckt. Dieser Gummistopfen *d* hat zentral eine Bohrung, durch die eine Stahlnadel *e* geführt wird, welche in eine Spitze ausläuft. Drückt man den Gummistopfen *b* auf das Blech des Probegefäßes und stößt mit der Nadel ein Loch, dann kann man an der Abzweigung *f* das Gas entnehmen. Wenn man alle Luft vermeiden will, füllt man die Kapillaren erst mit Wasser. Die zweite gleichartige Vorrichtung setzt man ebenfalls an das Gefäß an, läßt aber hier durch die Abzweigung *f* Wasser oder Sperrflüssigkeit in das Gefäß einfließen und verdrängt das Gas.

Auch von Mohler (5) wurde ein Entnahmeapparat konstruiert.

Z. v. Marikovsky (6) hat einen Apparat zur Probenahme und zugleich zur Aufbewahrung von Gasen konstruiert, der den Vorteil hat, daß das Gas während der Aufbewahrung durch Quecksilber völlig abgeschlossen ist. Der Apparat ist in Abb. 6 dargestellt und besteht aus zwei Glasgefäßen, die stark genug sind, um Quecksilber zu tragen. Zur Probenahme wird *a* mit der Gasquelle verbunden und *A* gesenkt, so daß das Gas nach *B* strömt. Dreht man *B* um, so daß die Spitze oben ist, dann wird das Gas abgeschlossen und kann lange aufbewahrt werden.

### Behälter zum Transport der Gase

Allgemein soll man, wenn möglich, die Gase in trockene Gefäße einleiten, was, wie schon erwähnt, etwa das fünffache Volumen Gas benötigt, als das Gefäß Inhalt hat, damit sicher alle Luft verdrängt ist. Muß man aber doch mit Sperrwasser arbeiten, dann achte man darauf, daß dieses möglichst vollständig aus dem Gefäß entfernt wird. Das Wasser, das an den Wandungen hängt, löst einzelne Gase bevorzugt auf und verfälscht dadurch die wirkliche Zusammensetzung des Gases. Dies ist um so mehr der Fall, wenn gar Wasser im Gefäß verbleibt.

Gefäße aus Kautschuk sind nicht zu empfehlen, weil dieses Gase durchläßt, ganz abgesehen davon, daß Kautschuk auch chemisch nicht besonders widerstandsfähig ist und schließlich brüchig wird. Am besten

5) H. Mohler u. J. Hartnagel, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **26**, 68 (1935).

6) Z. v. Marikovsky, Chem. Fabrik **9**, 448 (1936).

haben sich immer noch Gefäße aus Glas bewährt besonders dann, wenn man nach erfolgter Einfüllung des Gases die Enden zuschmilzt. So wird man vorgehen, wenn es sich um sehr genaue Bestimmungen handelt, oder die Proben einen langen Transport überstehen müssen. Zur Entnahme schiebt man einen Kautschukschlauch über das zugeschmolzene Ende, füllt ihn mit Sperrflüssigkeit und bricht das Rohrende unter dem Schlauch ab. Die Form solcher Probegefäße ist in Abb. 7 dargestellt. Statt der zugeschmolzenen Enden kann man bei weniger empfindlichen Proben auch Kautschukschläuche oder geschliffene Glashähne verwenden. Man achte beim Füllen dieser Probegefäße darauf, daß das Gas

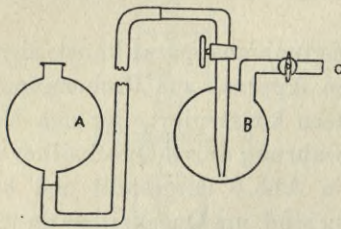


Abb. 6  
Apparat zur Probenahme  
nach Marikovsky

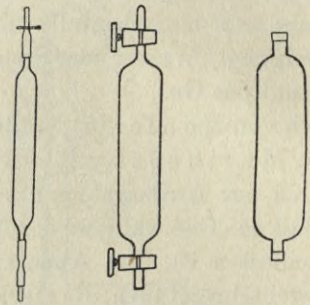


Abb. 7  
Transportgefäße  
für Gase

nicht warm eingefüllt wird, so daß bei Abkühlung Unterdruck entsteht und die Gefahr des Einsaugens von Luft besteht. Richtig abgefüllte Proben erkennt man daran, daß sie beim Öffnen des Gefäßes Gas abgeben, also unter Überdruck standen. Will man sehr vorsichtig sein, dann öffnet man die Gefäße unter etwas erwärmtem Wasser. Glasgefäße zum Versand von Gasproben werden bis zu einem Inhalt von 10 l angefertigt und mit einem Gummistopfen verschlossen. Solche Gefäße, in eine dafür angefertigte Kiste verpackt, haben sich bestens bewährt. Die Verwendung von Zinkblech ist noch auf S. 9 erwähnt. Hat man Gase, die das Zink nicht angreifen, wie z. B. Luft in Kohlegruben, dann sind Zinkgefäße sehr vorteilhaft. Man füllt sie mit Wasser und läßt dieses am Ort der Probenahme ausfließen. Wird die Gasprobe in größerer Tiefe genommen, dann steht es unter Überdruck und die Stopfen müssen gut geschlossen bzw. mit Bindfaden angebunden werden, damit sie beim Heben der Probe nicht herausgepreßt werden.

### Sperrflüssigkeiten für Gasanalyse

In der gasanalytischen Praxis verwendet man als Sperrflüssigkeiten entweder Quecksilber oder Wasser bzw. wäßrige Lösungen.

Reines Quecksilber ist entschieden die beste Sperrflüssigkeit und kann für genaues Arbeiten nicht entbehrt werden. Vor allem ist es in der Mikrogasanalyse nicht zu ersetzen.

Die Reinigung des Quecksilbers geschieht zuerst durch Filtration durch ein feines Tuch oder dünnes Leder, wobei es von allen mechanischen Verunreinigungen befreit wird; dann muß es entweder destilliert oder mit Säure gereinigt werden. Zur Reinigung mit Säure verwendet man eine 10%ige Mercuronitratlösung, die man salpetersauer macht; das Quecksilber wird in feiner Verteilung durch diese Lösung gewaschen, wobei das Fallrohr um so kürzer sein kann, je feiner die Verteilung des Quecksilbers ist. Es wird hernach mit destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet und aufbewahrt. Ein Apparat zur Quecksilberwäsche wurde u. a. von K. Klein (7) gebaut.

Da die Handhabung des Quecksilbers etwas umständlich ist und außerdem wegen seiner Giftigkeit peinlichste Sauberkeit erfordert, ersetzt man es womöglich durch andere Sperrflüssigkeiten. Vor allem muß verhindert werden, daß Quecksilber verspritzt wird, indem man für solche Arbeiten einen eigenen Tisch bereitstellt, der eine erhöhte Umrandung hat. In sehr vielen Fällen kommt man übrigens mit einer wäßrigen Sperrflüssigkeit aus.

An eine Sperrflüssigkeit werden folgende Anforderungen gestellt:

1. sie darf von den vorhandenen Gasen keinen Bestandteil in wesentlichen Mengen lösen oder sich mit ihm verbinden;
2. sie muß billig und leicht ersetzbar sein;
3. sie darf nicht zu zäh sein, da sie dann zu lange an den Wänden der Meßgefäße nachläuft.

In erster Linie wird an die Sperrflüssigkeit die Forderung gestellt, daß sie keine Kohlensäure aufnimmt, da die andern Gasbestandteile bei den meisten Gasen nicht oder nur wenig wasserlöslich sind.

Nach A. Kobe (8) besteht die beste Sperrflüssigkeit aus 20% Natriumsulfat-Lösung mit 5% Schwefelsäure. Die Löslichkeit verschiedener Gase ist in folgender Tabelle zusammengestellt.

7) a) K. Klein, Chem. Fabrik **10**, 150 (1937). — Siehe auch: b) Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. **10**, 94 (1938). — c) P. H. Prausnitz, Chemiker-Ztg. **63**, 54 (1939).

8) a) K. A. Kobe u. Williams, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**, 37 (1935). — b) K. A. Kobe u. F. H. Kenton, Ibid. **10**, 76 (1938).

Tabelle 1

a = ml Gas bei 25° 760 mm in 1 ml Lösung bei 25° gelöst.  
 b = ml " " 0° 760 " " 1 " " " 25° "

	a	b		a	b
SO <sub>2</sub> . . . . .	13,6	12,5	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	0,0108	0,0099
CO <sub>2</sub> . . . . .	0,270	0,247	H <sub>2</sub> . . . . .	0,0073	0,0067
N <sub>2</sub> O . . . . .	0,159	0,146	CO . . . . .	0,0039	0,0036
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> . . . . .	0,343	0,324	O <sub>2</sub> . . . . .	0,0089	0,0081
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	0,024	0,022	N <sub>2</sub> . . . . .	0,0049	0,0045
CH <sub>4</sub> . . . . .	0,0093	0,0085			

Bei Gasgemischen entspricht die Löslichkeit der schwer löslichen Gase ungefähr ihrem Partialdruck. Ein Nachteil der Natriumsulfatlösung liegt darin, daß man die Lösung unter 16° C nicht mehr anwenden kann, da bei 15° das Dekahydrat ausfällt.

Ebensogut ist nach Hoffmann (9) eine Kochsalzlösung, die aus 22 Gew.-T. Kochsalz in 78 Gew.-T. Wasser besteht. Ein Ansäuern dieser Lösung bringt für die Absorption keine Vorteile, denn:

1. die Löslichkeit von Kohlensäure in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure ist ebensogroß wie in Wasser;
2. die Löslichkeit von Kohlensäure nimmt ab mit zunehmender Konzentration des Salzes, ob Säure zugegen ist oder nicht;
3. die Löslichkeit von Kohlensäure nimmt in Salzlösungen zu, wenn viel Salzsäure zugegen ist. — Über die Bedeutung eines Zusatzes von Säure vgl. nächsten Absatz.

Gesättigte Chlorcalciumlösungen nehmen noch weniger Kohlensäure auf, sie haben aber eine größere Viskosität und eignen sich höchstens für Gas Aufbewahrungsgefäße. Diese Lösungen werden bereitet, indem man 50 g Wasser auf 30° erwärmt, mit 50 g Calciumchlorid mischt und erkalten läßt. Es scheidet sich Calciumchlorid aus, bis der Sättigungsgrad erreicht ist. Die Lösung wird schwach angesäuert, aber nicht mit Schwefelsäure (wegen Gipsbildung). In Meßgefäßen ist diese Lösung nicht verwendbar, weil sie zu zähflüssig ist und die Ablesedauer verlängert. Am vorteilhaftesten ist die obengenannte Kochsalz- oder Natriumsulfatlösung, die man schwach schwefelsauer macht, weil doch öfter alkalische Absorptionsmittel mit ins Sperrwasser kommen. Um sicher zu sein, daß die Lösung nicht alkalisch wird, setzt man einige Tropfen Methylorange zu.

Hat man Gase vorliegen, die keine Kohlenwasserstoffe enthalten, dann kann man auch Anilin als Sperrflüssigkeit nehmen. Anilin bildet

9) F. G. Hoffmann, Angew. Chem. 39, 23 (1926).

einen flachen Meniskus, es bleiben keine Tröpfchen an den Wandungen haften und die Löslichkeit von Sauerstoff und Kohlensäure in Anilin ist sehr gering.

### Gasometer

Die Aufbewahrung der Gase geschieht in Gasometern, die als Sperrflüssigkeit eine wäßrige Lösung oder Quecksilber enthalten. Nach Möglichkeit aber soll man Gasproben überhaupt nicht aufheben oder versenden, sondern am besten an Ort und Stelle oder gleich nach der Entnahme untersuchen. Müssen Gasproben aufbewahrt werden, dann sollen sie mit dem Sperrwasser so wenig als möglich in Berührung kommen, aber keinesfalls durch dasselbe hindurchgeleitet werden, weil dadurch eine erhöhte Löslichkeit der Gase im Sperrwasser bewirkt wird. Als Gasometer kommen eigentlich nur Glasgefäße in Frage, weil diese die größte Widerstandsfähigkeit gegen alle Gase und Lösungen haben.

Man hat gelegentlich auch Gasometer und insbesondere Transportgefäße aus Zinkblech verwendet, aber diese sind nur dann einwandfrei, wenn sie innen nicht korrodiert sind und der Säuregehalt der Gase (auch Kohlensäure) nicht zu hoch ist. Diese haben den Vorteil, daß sie zum Transport gut geeignet sind.

Eine sehr zweckmäßige Konstruktion von Gasometern hat Czako (10) gefunden, die ich etwas anders ausgeführt habe. Abb. 8 zeigt ihn im Längsschnitt. *a* ist ein Hartholzbrett mit einer daran befestigten runden, etwa 80 mm dicken und 300 mm hohen Hartholzstange *b*. Das Glasgefäß *c* hat die aus der Abbildung ersichtliche Form und wird über die Holzstange gestülpt, wodurch der ganze Apparat Halt bekommt. Die Gasglocke *d* hat ein Kapillarrohr mit Hahn *e* angeschmolzen und wird in das Gefäß *c* hineingeschoben. Das Gefäß *c* wird mit Quecksilber gefüllt. Füllt man Gas bei *e* ein, dann wird die Glocke *d* gehoben und mittels der Wandungen von *c* geführt. Will man Gas aus diesem Gasometer entnehmen, dann kann man Bleiringe über *e* auf die Glocke *d* legen und dadurch Überdruck erzeugen. Wenn man Gase irgend welcher Art lange aufbewahren will, z. B. besonders gereinigte Gase zu Versuchszwecken, dann ist es zweckmäßig, stets einen kleinen Überdruck in der Glocke zu halten, damit auf keinen Fall Luft angesaugt wird, wenn etwa der Hahn *e* nicht völlig gasdicht ist. Schmilzt man unter *e* an der Krümmung ein Glasrohr an, versieht es mit einem Vakuumschlauch *f* und verschließt diesen mit einem Glasstab, dann kann man völligen Gasabschluß

10) a) E. Czako, Diss. Karlsruhe 1912. — Siehe auch: b) M. Bodenstein, Ber. dtsch. chem. Ges. 51, 1643 (1918).

dadurch erreichen, daß man *f* mit Quecksilber füllt und den Glasstab soweit nach oben schiebt, daß das austretende Quecksilber die Kapillare verschließt. Solche Gasometer habe ich jahrelang verwendet, ohne daß je ein Bruch eingetreten wäre.

Eine andere Form für das Laboratorium ist in Abb. 9 dargestellt. Die beiden Glasbehälter sind aus starkem Glas gefertigt, um das Quecksilber zu tragen. Der angeschmolzene U-förmige Rohrteil ist so ausgebildet, daß der Teil *a* etwas verengt ist, gegenüber den beiden Schenkeln. Wird in *a* nur soviel Quecksilber eingefüllt, daß dieses das Gas

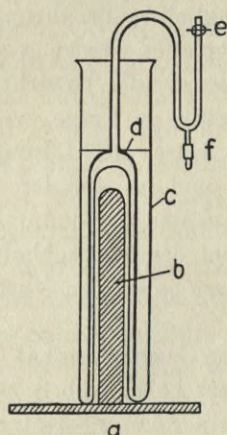


Abb. 8  
Gasometer  
nach J. Bayer

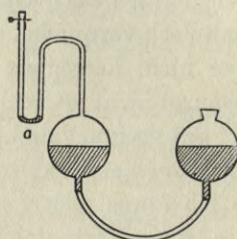


Abb. 9  
Gasometer

durchläßt, ohne daß die ganze Quecksilbersäule gehoben wird, dann wird nur tropfenweise Quecksilber in die Schenkel hochgerissen, fällt aber beim Aussetzen des Gasstromes wieder nach *a* zurück und verschließt den Gasometer automatisch.

#### Gasentnahme unter konstantem Druck

Das Gassammelgerät (Abb. 10) nach Allner (11) hat den Vorteil, daß anfallende Gasmengen stets unter gleichem Druck aufgefangen werden, was insbesondere für Schwelanalysen wichtig ist. Das aus der Retorte kommende Gas wird zuerst mit Kalilauge gewaschen, dadurch von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff befreit und hierauf in das Gassammelgefäß *a* über Wasser geleitet. Die Menge des Gases kann am

11) W. Allner, Chem. Fabrik 9, 70 (1936).



Wasserstandglas *St* abgelesen werden. *b* ist ein Ablaufgefäß, *c* ein Hochbehälter, beide haben den gleichen Durchmesser. Der Ablauf aus *a* (Tauchrohr) geht über ein bewegliches Niveaugefäß *d* nach *b*. Das Niveaugefäß hängt über Rollen an einem Schwimmer. Es fließt nun das verdrängte Wasser über *d* nach *b*. Im gleichen Maße, wie der Schwimmer gehoben wird, senkt sich *d* und hält dadurch das Ablaufniveau stets in gleicher Höhe mit dem Niveau in *a*. Wenn man einen neuen Versuch beginnt, dann setzt man bei *P* Unterdruck an, hebt das Wasser von *b* nach *c* und füllt wieder *a*.

Zur Bestimmung der Kohlensäure wird die Kaliwaschflasche gewogen; in einem Teil davon wird der Schwefel bestimmt.

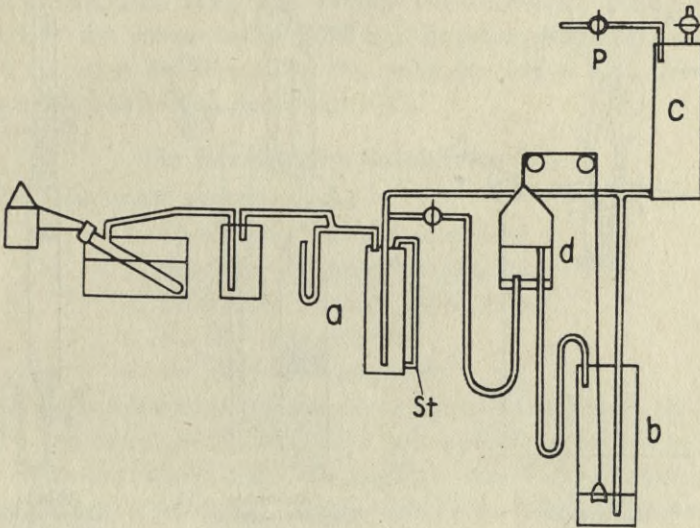


Abb. 10. Gassammelvorrichtung

### Gasbehälter mit Normalschliff

Die bisherigen Formen sind vereinfacht worden, weil ein Normalschliff für alle Größen angefertigt wurde und damit die Teile austauschbar gemacht wurden. In Abb. 11 ist solch ein Gefäß nach Herbert (12) dargestellt. In den Behälter *a* fließt durch das Rohr *b* Wasser zu und durch *c* ab. So wird das Niveau konstant gehalten. Damit der Gasdruck im Behälter *d* vom Wasserstand unabhängig bleibt, ist das Trichterende vom Einfülltrichter kurz abgeschnitten und endet in einem Überlauf *R*. So kann man bis zuletzt unter konstantem Druck Gas

12) W. Herbert, Chem. Fabrik 2, 328 (1929).

entnehmen. Die Anfertigung erfolgt in den Größen 4, 6, 8 und 10 l durch die Firma Greiner u. Friedrichs (13).

### Gasentwickler für Laboratoriumsbedarf

Ein Gasentwickler, an dem man die gewünschte Gasmenge zugleich ablesen kann, wurde von Herbst (14) konstruiert. In Abb. 12 ist dieser dargestellt, aus welcher Abbildung alles weitere ersichtlich ist. Zur Gasentnahme ist ein Dreiweghahn *A* angebracht, welcher gestattet, das Gas direkt abzuleiten oder dasselbe in das Meßgefäß überzuführen. Der Apparat wird von der Firma Fahrenholz (15) geliefert.

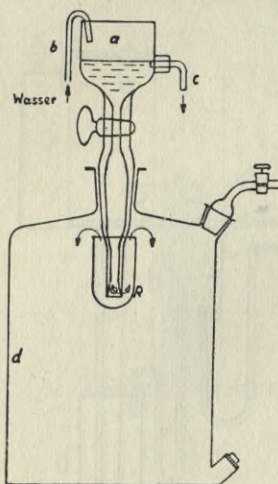


Abb. 11  
Gasbehälter

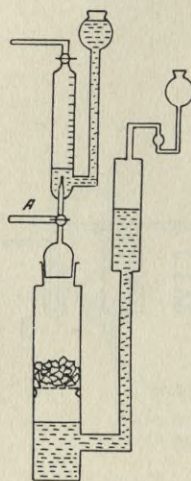


Abb. 12  
Gasentwicklungs-  
apparat

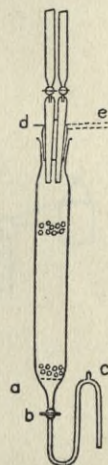


Abb. 13  
Gasentwickler  
nach Seidel

Ein Gasentwickler nach Seidel (16) gestattet eine gleichmäßige Gasentwicklung aus zwei Flüssigkeiten oder aus einer Flüssigkeit und einem körnigen Material. Es werden hierbei Konzentrationsänderungen sowie Schichtenbildungen der Flüssigkeiten und damit zusammenhängend stoßweises Entbinden der Gase verhindert. Die Ausbeuten der reagierenden Substanzen sind gut, auch kann man in diesem Apparat die Reaktionswärme gut regeln.

Der Apparat (Abb. 13) hat folgende Anordnung: ein Glasrohr von

13) Greiner u. Friedrichs, G.m.b.H. Stützerbach i. Th.

14) H. Herbst, Chemiker-Ztg. 50, 579 (1926).

15) W. Fahrenholz, Jena.

16) W. Seidel, Chem. Fabrik 11, 408 (1938).

etwa 50 mm l. W. und 250 mm Länge ist unten etwas verjüngt und trägt eine Siebplatte *a*, auf der sich Glasperlen in einer etwa 200 mm hohen Schicht befinden. Zweckmäßig nimmt man unten feinere Perlen als oben, etwa von 2—5 mm Durchmesser. Unten endet das Reaktionsrohr in ein doppelt gebogenes Rohr mit einem Hahn *b* und einer Öffnung *c*, welche letztere sich in der Höhe der Siebplatte *a* befindet. Oben ist mittels Schliff eine Kappe *d* angesetzt, die ein Ansatzrohr *e* zur Gasentnahme und zwei Einfülltrichter für die Reaktionsflüssigkeiten trägt.

Im Gebrauch werden beide Flüssigkeiten zugleich abgelassen. Sie mischen sich auf ihrem Weg durch die Glasperlen gut und geben das Gas ab. Hält man zunächst Hahn *b* geschlossen, bis das Rohr mit Flüssigkeit voll ist, dann kann man luftfreie Gase erzeugen. Will man eine Flüssigkeit mit einem festen Stoff zur Reaktion bringen, dann verwendet man statt der Glasperlen den gekörnten festen Stoff. Das Reagenzgemisch fließt durch den Hahn *b* ab.

### Die Hempelschen Gaspipetten (17)

In der Hauptsache sind diese:

1. die einfache Absorptionspipette,
2. die doppelte Absorptionspipette,
3. die Pipette für feste Substanzen,
4. die Explosionspipette,
5. die Verbrennungspipette.

Die einfache Absorptionspipette besteht aus zwei Glaskugeln (Abb. 14) *a* und *b*, von denen die Kugel *a* etwa 200 ml und *b* etwa 150 ml faßt. Von *a* führt eine doppelt gebogene Kapillare zum Verbindungsschlauch und zur Bürette. *a* und *b* sind durch eine einfache Röhre verbunden. Die ganze Pipette wird auf einem Holzrahmen mittels Messingklammern befestigt. Da die Pipetten selten genau gleich gearbeitet werden, empfiehlt es sich, bei Anlage des Stativs darauf zu achten, daß man auch etwas abweichende Gläser noch befestigen kann.

Gefüllt werden die Pipetten durch das Rohrende bei *b*, indem man an einen Trichter einen dünnen Schlauch befestigt, diesen in *b* einführt und die Absorptionsflüssigkeit einfließen läßt. Wenn man an der Kapillare etwas saugt, geht das Füllen schneller. Am Kapillarende wird ein Vakuumschlauch angesetzt, der bei Aufbewahrung der Pipette mit einem Glasstab verschlossen wird. Im Gebrauch verwendet man einen Quetschhahn. Das Rohr bei *b* wird mit einem Stopfen verschlossen, den man vor Gebrauch abnehmen muß, oder man verwendet die bekannten

17) W. H e m p e l, Gasanalytische Methoden, 4. Aufl., 1913.

Gummisäcke. Zur Analyse wird das Gas durch die Kapillare nach *a* gedrückt, wobei die Absorptionsflüssigkeit nach *b* ausweichen kann. Da *a* etwa 200 ml faßt und die Bürette nur 100 ml, bleiben immer noch 100 ml Absorptionsflüssigkeit zurück, mit der man das Gas durch Schütteln auswaschen kann. Da die Gasbürette viel höher ist als die Pipette, stellt man die Pipette auf einen Tisch, der in seiner Höhe verstellbar ist. Am linken Rand der Tischplatte wird ein Eisenblech so gebogen, daß man das Holzbrett der Pipette etwa 3 cm einschieben kann; damit erhält die Pipette die nötige Standfestigkeit während der Operationen.

2. Die doppelte Pipette. Abb. 15 zeigt ihre Konstruktion. Sie dient zum Schutze der Absorptionsflüssigkeit vor Berührung mit Luft und

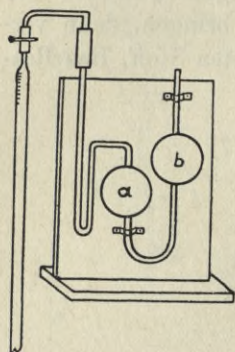


Abb. 14  
Einfache Gaspipette  
nach Hempel

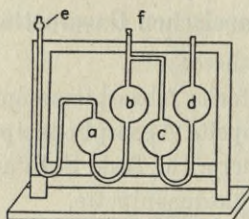


Abb. 15  
Doppelpipette  
nach Hempel

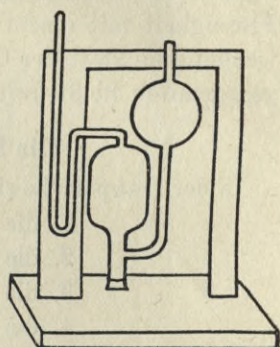


Abb. 16  
Pipette für feste  
Substanzen  
nach Hempel

ersetzt das sonst gebrauchte Gummisäckchen. Die Kugel *c* wird mit Wasser gefüllt, jedoch nicht ganz bis zum Rohransatz, da es z. B. bei Pyrogalllösung vorkommt, daß aus der Luft in *b* der Sauerstoff beim Stehen absorbiert wird, dadurch ein Unterdruck in *b* entsteht und dieser Wasser aus *c* hinübersaugen würde. Ist *c* nicht ganz mit Wasser gefüllt, so wird solange Luft durch das Wasser nach *b* gezogen werden, bis in *b* reiner Stickstoff ist. Die Handhabung ist wie bei der einfachen Pipette. *e* zeigt die Modifikation von Lucas (18), durch die verhindert wird, daß beim Zurückziehen des Gases Flüssigkeit durch die Kapillare in die Bürette gelangt. Es ist eine einfache kugelförmige Erweiterung der Kapillare. *f* ist eine Abänderung von Fleißner (19), da die ursprüngliche Hempelpipette zwischen *b* und *c* einen einfachen Glasbogen hatte,

18) Geo H. W. Lucas, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 1, 79 (1929).

19) H. Fleißner, Chem. Ztg. 32, 770 (1908).

wodurch das Füllen erschwert war. Bei *f* bleibt das Rohr geschlossen, während das Rohr ober *d* stets offen bleibt. Diese Form der Pipette ist wohl die am meisten angewandte.

Das Ansetzen der Bürette an die Pipette geschieht mittels einer zweimal gebogenen Kapillare, wie es Abb. 14 zeigt.

Man drückt das Gas aus der Bürette in die Pipette, bis das Sperrwasser der Bürette in der Kapillare ist. Ist alles Gas in der Pipette, dann schüttelt man diese, läßt das Gas zurück in die Bürette und wiederholt den Vorgang, bis keine weitere Kontraktion stattfindet. Die Ablesung an der Bürette darf erst nach dem Abfließenlassen des Sperrwassers geschehen, und es sollen stets die gleichen Wartezeiten eingehalten werden.

3. Die Pipette für feste Substanzen. Sie ist wie die anderen Pipetten, nur hat sie am Boden eine weite Einfüllöffnung für das feste Absorptionsmittel, z. B. Phosphor (Abb. 16).

### Buntes Gasbürette (20)

Diese besteht, wie Abb. 17 zeigt, aus einem zylindrischen Rohr *A* mit einem Inhalt von 100 ml, welches in  $\frac{1}{5}$  ml geteilt ist. Unter der Nullmarke faßt das Rohr noch etwa 10 ml und schließt mit einem Hahn ab. Oben endet das Rohr mit einem Patenthahn von Greiner u. Friedrichs (21) (Abb. 18) und darauf sitzt ein trichterförmiger Aufsatz *B*, der eine Marke hat. Die Bürette ist mit einer Niveauflasche *C* verbunden. Zu dieser Gasbürette gehört noch eine Nutschflasche *D*, eine Wasserflasche *E* und eine Schale *F* für das Absorptionsmittel.

Die obere 100-ml-Marke fällt bei der Bürette mit dem Hahnabschluß zusammen, oder die Bürette endet mit einem kurzen Kapillarrohr, auf dem der 100-ml-Strich ist, weil die Kapillare doch mit Wasser gefüllt bleibt. Verschiedentlich sind Änderungen des oberen Hahnes vorgeschlagen worden, wie z. B. von Ubbelohde (22) oder der ursprüngliche Winklersche „Schwanzhahn“.

E. Czako (23) beschreibt eine Bunte-Bürette mit zwei Teilungen zur titrimetrischen Bestimmung von Gasen.

Weitere Abänderungen wurden von Bleier (24), Schuhmacher (25) und Karlik (26) vorgeschlagen.

20) K. Bunte: s. W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 4. Aufl., S. 73, 1913.

21) Greiner u. Friedrichs, Z. analyt. Chem. 28, 49 (1887).

22) Ubbelohde, J. f. Gasbel. 54, 813 (1911).

23) E. Czako, J. f. Gasbel. 62, 483 (1919).

24) O. Bleier, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 2423 (1895).

25) H. Schuhmacher, Chemiker-Ztg. 29, 365 (1905).

26) V. Karlik, Zeitschr. Zuckerind. Böhm. 4, 233 (1905).

Zur Handhabung der Bürette befestigt man sie an einem Stativ und füllt sie mit Hilfe der Niveauflasche bis zur Marke am Trichteraufsatz mit Wasser oder Sperrflüssigkeit. Nun löst man den Schlauch zum Niveaugefäß und setzt am oberen Glashahn den mit Gas gefüllten Schlauch an, öffnet den unteren Glashahn und saugt das Gas an, indem Wasser ausfließt. Es ist vorteilhaft, die Bürette gleich mit der Wasserflasche *E* zu verbinden und das Wasser in diese fließen zu lassen. Hat man etwa 105 ml Gas eingefüllt, dann schließt man den oberen Hahn und bläst in die Wasserflasche, damit das Wasser bis etwa 5 ml über der Nullmarke steht und das Gas in der Bürette komprimiert ist. Nun öffnet man den unteren Hahn ganz vorsichtig und läßt Wasser ausfließen,

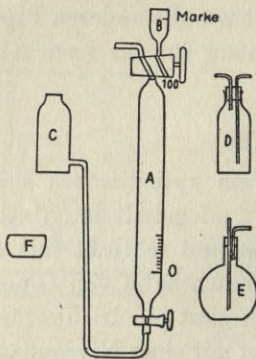


Abb. 17  
Bunte-Bürette

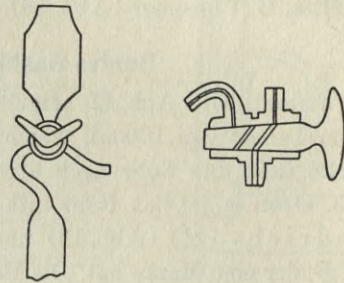


Abb. 18  
Hahn  
nach Greiner-Friedrichs

bis es in der Bürette genau auf der Nullmarke steht. (Alle diese Operationen geschehen unter dauernder Verbindung der Bürette mit der Wasserflasche, weil dann die Gewähr dafür gegeben ist, daß durch Verbinden oder Lösen keine Luft in die Bürette dringt.) Zur Beseitigung des Überdruckes in der Bürette öffnet man den oberen Hahn einen Augenblick und entläßt das Gas durch den Trichteraufsatz. Nun steht das Gas unter Luftdruck plus Wassersäule im Trichteraufsatz.

Zur Absorption eines Gases saugt man mit der Wasserflasche das Wasser aus der Bürette bis zum unteren Hahn, löst die Verbindung mit der Wasserflasche und läßt aus der Schale *F* das Absorptionsmittel einsaugen. Bei geschlossenen Hähnen wird nun die Bürette in die Hand genommen und etwas geschwenkt. Durch den Unterdruck läßt man aufs neue Absorptionsmittel einsaugen und wiederholt die Operation, bis kein Absorptionsmittel mehr aufgenommen wird. Nun gibt man die Bürette

wieder in das Stativ, gießt Wasser in den Trichteraufsatz und läßt es in die Bürette fließen. Hierauf saugt man das Absorptionsmittel ab und verwendet die Nutschflasche *D*, die man vorher evakuiert hat. Dann reinigt man die Bürette, indem man oben Wasser einfließen läßt und unten den Hahn öffnet. Man achte darauf, daß man nicht zuviel Wasser benötigt, weil dieses Gase löst. Diese Operationen macht man in der Reihenfolge mit anderen Absorptionsmitteln.

Die Bunte-Bürette hat den Vorzug, daß die Gasmenge ein für allemal in derselben verbleibt, so daß Gasverluste oder Luftzuwachs bei der Einführung in Absorptionspipetten vermieden wird. Verwendet man mehrere Nutschflaschen, die man zugleich als Aufbewahrungsgefäße für die Absorptionsmittel benützen kann, dann kann der Verbrauch an Absorptionsmitteln auf ein Minimum eingeschränkt werden.

### Absorptionsgefäße

Ein gutes Absorptionsgefäß muß folgende Anforderungen erfüllen: 1. es soll einfach sein, 2. es darf nicht teuer sein, 3. es muß eine große Berührungsfläche zwischen Gas und Absorptionsmittel geben, 4. es muß ermöglichen, daß auch viel Absorptionsflüssigkeit mit dem Gas in Berührung kommt, 5. es soll in kürzester Zeit die Absorption ermöglichen. Allgemein muß man alle schädlichen Räume so klein wie möglich halten, wenn auch enge Kapillaren die Zeitdauer einer Analyse etwas vergrößern. Man muß unbedingt an den Anschlüssen Glas auf Glas haben. Die Flüssigkeit soll stets unter der Gummiverbindung bleiben.

Die älteren Pipetten sind mit Glasröhren gefüllt, um die Oberfläche zu vergrößern. Man muß hier darauf achten, daß die Glasröhrchen nicht unmittelbar auf dem Boden der Pipette aufsitzen, sondern durch eine Drahteinlage in geringer Höhe über dem Verbindungsrohr gehalten werden. Es kommt sonst bei schnellem Arbeiten leicht vor, daß beim Hinüberdrücken des Gases aus der Meßbürette in die Pipette der Flüssigkeitsspiegel in den Röhrchen nicht gleichmäßig sinkt und durch die mittleren Röhrchen Gasblasen in das Ausgleichsgefäß hinübergedrückt werden.

Bei der besprochenen Anordnung der Absorptionspipette kommt das in dieselbe eingeführte Gas nur mit der Oberfläche der Absorptionsflüssigkeit und den an den Wandungen des Gefäßes und der Glasröhrchen haften gebliebenen Mengen derselben in Berührung. Da die Absorption bei dieser Art der Berührung häufig sehr träge ist, sind Pipetten anderer Bauart hergestellt worden, bei denen das in die Pipette ein-

geführte Gas gezwungen wird, die Absorptionsflüssigkeit zu durchdringen. Das Absorptionsgefäß von *Kleine* (27) (Abb. 19) ist derart ausgeführt, daß das Gas durch ein angeschmolzenes Glasrohr fast bis auf den Boden der Absorptionspipette hindurchgeführt wird, dort in die Flüssigkeit eintritt und durch diese hindurchperlt. Eingeschmolzene kleine Glasventile dienen dazu, das Gas durch die Rohrleitung zu führen und zu verhindern, daß die Flüssigkeit zurücksteigt. Die Ventile müssen aber gut eingeschliffen sein und besonders sauber gehalten werden; zumal wenn mit konzentrierten Absorptionsflüssigkeiten gearbeitet

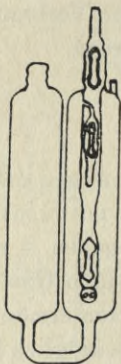


Abb. 19  
Absorptionsgefäß  
nach *Kleine*

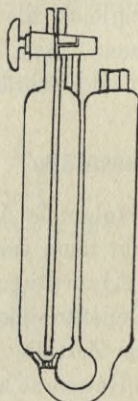


Abb. 20  
Absorptionsgefäß  
nach *Hankus*



Abb. 21  
Absorptionsgefäß  
nach *Heinz*

wird, bei denen leicht ein teilweises Aussalzen eintritt, kommt es häufig vor, daß die Ventile nicht dicht schließen und infolge Unachtsamkeit in der Handhabung die Flüssigkeiten übertreten. Da diese Pipetten besonders sauber gehalten werden müssen, kommen sie eigentlich nur dann in Betracht, wenn die Apparate dauernd gebraucht und in Ordnung gehalten werden. Bei Apparaten, die nur gelegentlich für Untersuchungen benutzt werden, sollte man von der Verwendung derartiger Pipetten absehen.

Bei der Pipettenkonstruktion von *E. Hankus* (28) (Abb. 20) tritt das Gas durch ein Kapillarrohr bis auf den Boden der Pipette, wird dort über einem Trichterchen verteilt und perlt durch die Flüssigkeit nach oben. Es wird auf diese Weise die gleiche innige Berührung des Gases mit der Flüssigkeit erzielt wie bei den Pipetten nach *Kleine*.

27) *Kleine*, *Stahl und Eisen* 26, 1385 (1906).

28) *Hankus*, *Stahl und Eisen* 23, 261 (1903).



Zur Rückführung des Gases aus der Pipette in die Meßbürette ist es nur erforderlich, den Hahn der Pipette um  $180^{\circ}$  zu drehen, damit der obere Teil der Pipette zur Gasentnahme mit dem Anschlußstutzen verbunden wird. Bei der Konstruktion nach C. Heinz (29) (Abb. 21) wird das Gas ebenfalls durch ein Kapillarrohr bis unten in die Absorptionspipette geführt, es perlt aber nicht ohne weiteres durch die Flüssigkeit hoch, sondern wird in ein Schlangenrohr geleitet, in welchem die Gasblasen, indem sie hochsteigen, die Absorptionsflüssigkeit mitreißen und

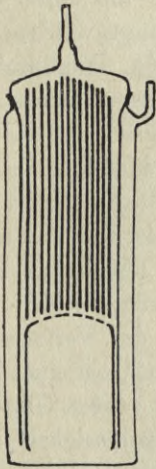


Abb. 22  
Absorptionsgefäß  
des Deutzer  
Gasanalysen-  
apparates

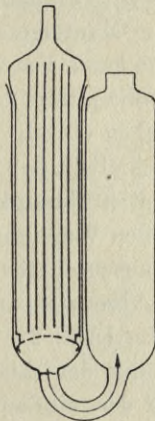


Abb. 23  
Absorptionsgefäß  
nach Aschof

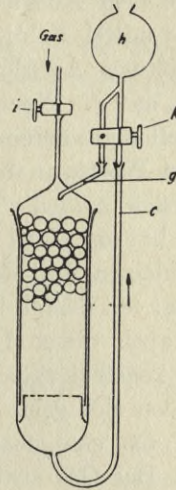


Abb. 24  
Absorptionsgefäß  
nach Bayer

dadurch in innige Berührung mit ihr kommen. Die Hahnordnung ist die gleiche wie bei der Anordnung nach H a n k u s.

Diese Apparate sind im Hinblick auf Absorption gut, erfordern aber Geschicklichkeit und Übung bei der Handhabung. Sie sind schwer reinzuhalten bzw. schwer von Verstopfungen durch Absätze und Salzausscheidungen aus den Absorptionsflüssigkeiten zu reinigen.

Eine von diesen Übelständen freie Form zeigt die von der Gasmotorenfabrik in Köln-Deutz bei ihrem Gasanalysenapparat angebrachte Absorptionspipette:

Das für flüssige und feste Reagenzien geeignete Absorptionsgefäß besteht aus zwei zylindrischen, mittels Schliffes ineinandergesetzten Glasgefäßen (s. Abb. 22). Der Vorteil dieser Pipette besteht darin, daß

29) C. H e i n z, Aachen.

sie auseinandergenommen und gut gereinigt werden kann. Die Durchgänge in dem die Glasröhrchen tragenden Boden müssen groß genug gemacht werden, damit besonders bei dickflüssigem Absorptionsmaterial keine Gasbläschen in den Bodenöffnungen hängen bleiben.

Aschof (30) hat, um die Vorteile der verschiedenen Formen der Absorptionspipetten ausnutzen zu können und die Nachteile der schwierigen Reinigung zu vermeiden, eine abgeänderte Form der Absorptionspipette (Abb. 23) vorgeschlagen. Dabei ist das Absorptionsgefäß nicht fest mit dem Ausgleichgefäß verbunden, sondern als unten offener Zylinder mittels Schliffs in ein Mantelgefäß eingehängt, welches seinerseits mit dem Ausgleichgefäß in Verbindung steht. Hierdurch wird erreicht, daß die Pipette aus dem Mantelgefäß herausgenommen und in allen Teilen gut gereinigt werden kann. Um zu erreichen, daß die Kapillaren der Pipette an die Anschlußkapillare des Verbindungsrohres dicht anschließen, sind die Glasröhrchen einzeln verstellbar gelagert. Diese Pipette hat nur einen Mangel, nämlich, daß auch hier das Gas nur mit einem kleinen Teil der Absorptionsflüssigkeit in Berührung kommt, und zwar mit dem Teil, der an den Wandungen haften bleibt.

Um auch diesen Umstand auszuschalten, hat der Verfasser eine Pipette konstruiert, bei der die Absorption im Gegenstrom eines Rieselturmes vor sich geht. Die Pipette (Abb. 24) ist mit großen Glaskugeln gefüllt, um eine gute Verteilung der Absorptionsflüssigkeit zu bewirken. Das Gas strömt durch den einfach gebohrten Hahn *i* in die Pipette und verdrängt die Flüssigkeit in den Behälter *h*. Bei diesem Vorgang ist das Rohr *g* gesperrt. Wenn alles Gas in der Pipette ist, dann dreht man den Hahn *k* um 90°. Der Gasweg bei *i* bleibt offen. Rohr *g* ist jetzt offen, aber *c* ist geschlossen, so daß die Flüssigkeit nur durch das Rohr *g* abfließen kann, sich über die Glaskugeln verteilt und das Gas verdrängt. Während die Flüssigkeit über die Glaskugeln fließt, strömt das Gas von unten durch die fortwährend frisch benetzten Kugeln nach oben. Man achte nur darauf, daß die Schliifverbindungen gut gefettet sind, weil man sie nicht durch Drehen dichten kann.

Die Pipette mit doppelter Waschwirkung der Firma Ströhlein u. Co., Düsseldorf, ist in Abb. 25 gezeigt: *a* ist ein Karlsruherhahn, an dem sich eine Kapillare mit Ventil *b* anschließt. (Dieses Ventil bewirkt keinen Abschluß, sondern nur eine Bremsung der Absorptionsflüssigkeit). Das Gas tritt in den oberen Teil *c* des Absorptionsgefäßes und gelangt durch ein Rohr mit Bohrungen *f* in den Behälter *e*. Die Behälter

30) H. Aschof, Stahl und Eisen **41**, 1406 (1921). Siehe auch: J. F. Getz, Sawodskaja Lab. russ. **5**, 284 (1936) (C. 1936 II, 1210).

*e* und *e* sind durch ein heberförmiges Röhrchen *g* miteinander verbunden. Beim Einfüllen des Gases fließt durch *g* Absorptionsflüssigkeit an die Wandungen von *e*, während beim Zurücknehmen des Gases dieses bei *g* noch einmal durch die Absorptionsflüssigkeit perlt. Der in den Behälter *e* eingebaute traubenförmige Glasteil bleibt mit der Flüssigkeit gut benetzt und bewirkt daher eine Vergrößerung der absorbierenden Oberfläche.

Automatische Absorptionspipette  
nach C. M. Blair und J. H. Purse (31)

In Abb. 26 ist *A* eine Zug- und Druckpumpe, die bei einem Stoß Druck und beim nächsten Stoß Zug erzeugt. Sie wird durch den Motor

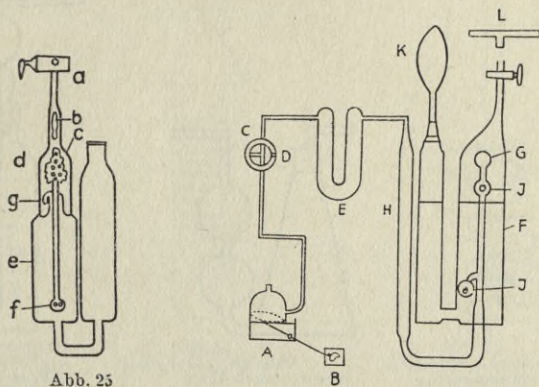


Abb. 25  
Absorptions-  
gefäß nach Köhler  
der Firma  
Ströhlein,  
Düsseldorf

Abb. 26  
Automatische  
Absorptionspipette nach  
C. M. Blair und J. H. Purse

*B* angetrieben. Über Hahn *C* werden die Luftstöße in das zur Hälfte mit Quecksilber gefüllte U-Rohr geleitet, von wo sich die Stöße nach dem Zerstäuberrohr *H* übertragen. Das Zerstäuberrohr endet in der Kugel *G*, die oben 7 Löcher hat, aus denen die Absorptionsflüssigkeit herausspritzt. Kommt ein Luftstoß von *E*, dann wird das untere Kugelventil *J* durch den Druck geschlossen, während das obere Ventil *J* geöffnet wird und die Flüssigkeit herausspritzt. Kommt Vakuum von *E*, dann ist *J* unten geöffnet und saugt die Flüssigkeit an usw. *K* ist eine Gummiblase, wie sie bei den Orsatapparaten zum Schutz der Absorptionsmittel gebraucht wird. Wird Hahn *C* um  $90^\circ$  im Sinne des Uhr-

31) a) C. M. Blair u. J. H. Purse, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 166 (1939). — Siehe auch: b) M. J. Kleiber, Biol. Chem. **101**, 583 (1933). — c) G. Weydanz, Arch. Wärmewirt. **17**, 242 (1936). — d) C. F. Winchester, Rev. Sci. Instruments **9**, 134 (1938) und Science **78**, 607 (1933).

zeigers gedreht, dann wird *E* entlüftet und zugleich kann die Pumpe für eine andere Pipette frei gemacht werden. 100 ml Sauerstoff z. B. werden mit Pyrogallol in 2 Minuten vollständig absorbiert.

Abb. 27 zeigt die Absorptionsschlange von Winkler (32), Abb. 28 den Absorptionskolben von Fresenius (33) und Abb. 29 die Drechselsche (34) Waschflasche.

### Absorptionswaschflasche von Brenner und Poland (35)

Der Apparat in Abb. 30 ist 45 cm hoch und hat am unteren Ende einer 37,5 cm langen Glasspirale eine Glasfrittenplatte *A* zur Verteilung

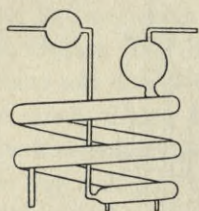


Abb. 27  
Absorptionsschlange  
nach Cl. Winkler

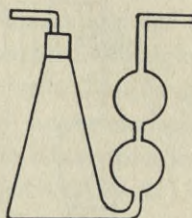


Abb. 28  
Absorptionskolben  
von Fresenius

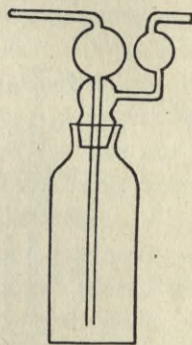


Abb. 29  
Waschflasche  
nach Drechsel

des Gases eingekittet. Diese Glasfrittenplatte entspricht einer Jenaer Nr. 1. Der untere Flüssigkeitsbehälter hat ein Seitenrohr *B*. Der Abstand der Fritte soll weniger als 1 cm vom Boden des Glases betragen. Der abnehmbare Kopf *C* mit Seitenrohr wird durch Schliiff angesetzt und durch Stöpsel verschlossen. Das Spiralrohr hat eine lichte Weite von 8—9 mm. Das Volumen des Reservoirs für die Flüssigkeit zwischen *A* und *B* soll genügen, um die innere Spirale fast voll zu füllen. Durch Einstellen des Niveaus im Reservoir kann man die Höhe der Flüssigkeit in der Spirale festlegen. Auf diese Weise kann der Weg des Gases zwischen 12 und 250 cm reguliert werden.

Zum Betrieb wird die Absorptionsflüssigkeit bis nahe an *B* ein-

32) Cl. Winkler, Z. analyt. Chem. **23**, 545 (1882).

33) H. Fresenius, Ibid. **16**, 332 (1875).

34) Drechsel, siehe W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 4. Aufl., S. 86 (1913).

35) M. M. Brenner und G. L. Poland, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 480 (1937).

gefüllt, dann wird das Gas durch Saugen bei *C* oder durch Drücken bei *B* durch die Flüssigkeit gelassen. Das fein verteilte Gas steigt durch die Flüssigkeit auf, wobei es gut gewaschen wird. Bei flüchtigen Lösungsmitteln wird die Spirale durch einen Wassermantel gekühlt. Das Optimum der Gasgeschwindigkeit wurde mit Wasser als Absorptionsflüssigkeit mit 60 l/h, bei anderen Absorptionsmitteln mit 80 l/h gefunden. Ein Vergleich der Berührungsdauer ergab bei der Milli-

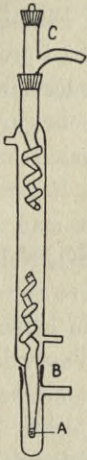


Abb. 30. Absorptionswaschflasche nach M. M. Brenner und G. L. Poland

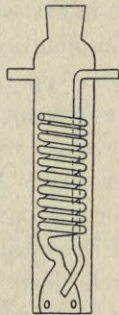


Abb. 31  
Spiralwaschflasche

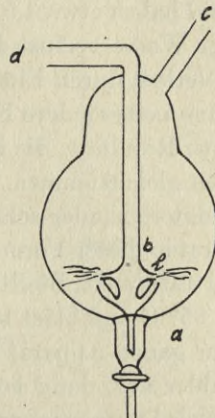


Abb. 32  
Absorptionsapparat nach Lamm

gan-Flasche (36) 0,7 Sek. und hier 5—6 Sek. bei 60 l/h Durchströmungsgeschwindigkeit.

#### Absorptionseffekt von Gaswaschflaschen

Ein Vergleich von Spiralwaschflaschen (Abb. 31) mit den Drechselschen Waschflaschen ergibt bei Absorption von  $\text{CO}_2$  nach Corson (37 a) folgende Werte:

Gew. % KOH	Effekt Drechsel	Spiral
15	96,2	99,9
5	90,3	99,9
4	87,5	99,9
3	82,0	98,7
2	61,9	81,3

36) L. H. Milligan, Ind. Engng. Chem. **16**, 889 (1924).

37) a) B. B. Corson, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 646 (1938). — Siehe auch: b) Friedrichs, Chem. Fabrik **4**, 203 (1931).

### Gasabsorptionsapparat nach dem Zerstäubungsprinzip

Will man aus großen Gasmengen in kurzer Zeit und durch wenig Absorptionsmittel einen Gasbestandteil herausnehmen, dann kann man das sehr gut in dem Zerstäuber nach Lamm (38) durchführen. In Abb. 32 befindet sich die Flüssigkeit bei *a*. Wenn bei *c* kräftig gesaugt wird, strömt das Gas durch die 4 Löcher *l*, reißt die Flüssigkeit hoch und zerstäubt sie nach 4 Richtungen. Die Flüssigkeit sammelt sich wieder und fließt zurück nach *a*. In *a* sind etwa 3 ml Flüssigkeit, die Löcher bei *l* haben etwa 1,5 mm  $\varnothing$ . Das Gas strömt mit 1 l pro Sekunde durch. Der Wasserverlust durch Verdunstung muß berücksichtigt werden. Der Verlust durch Flüssigkeitsstaub hingegen ist sehr gering.

Man kann insbesondere Fremdgase in der Luft bestimmen und erhält sehr genaue Resultate, die in ihrer Empfindlichkeit den Reagenzpapier-Reaktionen gleichkommen. Von diesen Apparaten kann man zwei oder mehrere hintereinander schalten. Zur Absorption von  $\text{SO}_3$ -Nebeln kann der Apparat in dieser Form nicht verwendet werden, da er nur 40—60% der Nebel aufnimmt. Stellt man aber diesen Apparat in heißes Wasser von etwa 95° C und bläst bei *D* außer der Luft noch Wasserdampf ein, so daß der ganze Apparat stets voll Wasserdampf ist und setzt bei *C* einen Kühler auf, dann können durch einen Apparat schon 70—80% der  $\text{SO}_3$ -Nebel aufgenommen werden, welche man als Schwefelsäure im Kühlerkondensat und bei *a* findet. Schaltet man einen zweiten Apparat nach und erwärmt diesen auf die gleiche Temperatur, dann kann man ohne weiteren Dampfzusatz die  $\text{SO}_3$ -Nebel nach dem zweiten Kühler fast quantitativ herausbekommen.

### Absorptionsgefäß für geringe Mengen Absorptionsmittel

Es besteht nach Shaw (39) aus einem mit Glaskugeln gefüllten Rohr, in dem die Absorptionsflüssigkeit in einem Kreislauf über die Kugeln fließt (Abb. 33). Das Ganze ist ein geschlossenes System. Das Gas tritt bei *A* ein. Im Apparat ist am Rohr *A* eine Abzweigung *B* angeschmolzen. Durch diese Abzweigung tritt das Absorptionsmittel in das Rohr *A* ein und wird vom Gas hochgetragen und oben über die Glaskugeln verteilt. Es rinnt wieder herab und sammelt sich bei *B* usw. Man kann auf diese Weise mit einer sehr geringen Menge Absorptionsflüssigkeit auskommen (ca. 5 ml). Der Apparat ist leicht zu füllen

38) O. Lamm, Kolloid-Z. 70, 273 (1935).

39) J. A. Shaw, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6, 479 (1934).

und auszuwaschen; man kann auch am oberen Teil einen Gummi- oder Glasstopfen anbringen.

Die Waschgefäße nach Cauer (40) (Abb. 34) bestehen aus einem Waschrohr mit Filterplatte aus Jenaer Sinterglas. Nr. 1 = 100 bis

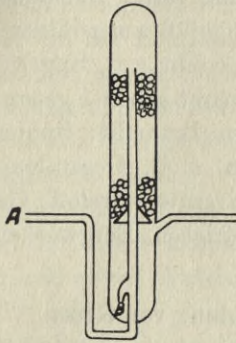


Abb. 33  
Absorptionsgefäß nach Shaw

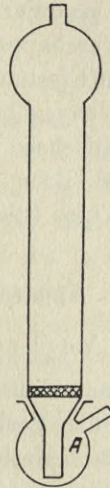


Abb. 34. Absorptionsrohr nach Cauer

120  $\mu$ , Nr. 2 = 40—40  $\mu$ , Nr. 3 = 20—30  $\mu$ , Nr. 4 = 5—10  $\mu$  Porenweite. 1 und 2 sind für Gasuntersuchungen, 3 und 4 für Schwebstoffe. Es werden 7 verschiedene Rohre hergestellt.

Tabelle 2

Nr.	Länge cm	D cm	Filter D cm	Wasch- geschwindigkeit		Absorptions- mittel ml
				l/min	cbm/Std.	
1	35	5,0	2,0	2,5	0,150	3—5
2	45	5,0	1,6	2,5	0,150	3—5
3	45	8,5	3,0	5,0	0,300	10
4	75	11,0	6,0	66,0	4,00	50
5	75	16,0	8,5	120,0	8,00	100
6	75	5,0	2,0	2,5	0,150	30
7	75	11,0	8,5	45,0	2,700	50

Vor Gebrauch kommt die Flüssigkeit in das Gefäß A, wird über die Filterplatte hochgesaugt und bildet dann einen Schaum. Dieser Schaum soll etwa  $\frac{1}{3}$  des Rohres einnehmen und damit ist die Gasgeschwindigkeit

40) a) H. Cauer, Z. Analyt. Chem. **103**, 166 (1935). — Siehe auch: b) O. Hackl, Ibid. **104**, 359 (1936). — c) Moldawsky (Abb. 91).

keit gegeben. Die Absorptionsfähigkeit in diesem Schaum ist bei geringster Absorptionsflüssigkeitsmenge sehr groß.

Das Waschen des Rohres kann beiderseitig durch Durchsaugen von Wasser geschehen. Das Kölbchen *A* dient dann zum Titrieren oder sonst zur Analyse. Für die Bestimmung fester Substanzen kann der Kolben *A* als graduiertes Zentrifugengefäß ausgebildet werden. Mit Hilfe dieses Waschapparates gelingt es sehr gut, Spuren von Fremdgasen in der Luft festzustellen, der Apparat arbeitet genau und einfach.

Als Anwendungsgebiete kommen in Betracht: Spurenanalyse bei chemisch-klimatischen Untersuchungen, z. B. Gesamtoxydationswert, Ozon,  $\text{CO}_2$ , Jod, Brom, Chlor,  $\text{H}_2\text{S}$ , Arsenwasserstoff, Giftgase, Auspuffgase von Autos (nicht  $\text{CO}$ !), in Betrieben, Bergwerken usw.

## Apparate zur Verbrennung von Gasen

### A. Verbrennung mit Katalysatoren

Es ist bekannt, daß eine Reihe von Metallen, insbesondere die der Platingruppe, die Verbrennung von brennbaren Gasen begünstigen. Der Vorteil dieser Methode liegt insbesondere darin, daß die Katalysatoren die Verbrennung meist schon weit unter der normalen Entzündungstemperatur einleiten, um so mehr, je feiner der Katalysator verteilt ist. Da die Entzündungstemperaturen der Gase sehr weit auseinanderliegen können, ergibt sich daraus die Möglichkeit einer getrennten Verbrennung der einzelnen Gase, der sog. fraktionierten Verbrennung. Zu dieser fraktionierten Verbrennung verwandte W. Henry (41) zuerst schwammiges Platin. Cl. Winkler (42) hat später die Methode mit Palladiumasbest ausgearbeitet, die wohl am meisten Eingang in die Praxis gefunden hat. Bunte (43) verwandte Palladiumdraht und Hempel (44) oberflächlich oxydierten Platinschwamm.

Die Entzündungstemperatur der Gase und Gasgemische mit Luft und anderen inerten Gasen ist noch nicht soweit untersucht worden, daß man vollkommen einheitliche Zahlen erhalten kann. Die Schwierigkeit liegt auch darin, daß fast jeder Katalysator während der Verbrennung eine etwas andere Temperatur hat als außen gemessen wird. Leitet

41) W. Henry, *Annals of Philosophy* **25**, 428 (1875).

42) Cl. Winkler, *Anleit. z. chem. Unters. d. Industriegase*, 2. Abt. 257.

43) H. Bunte, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **11**, 1123 (1878).

44) W. Hempel, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **12**, 1006 (1879).

Siehe auch: (45, 46, 47).

45) V. Njesmelow, *Z. analyt. Chem.* **48**, 232 (1909).

46) O. Brunk, *Z. angew. Chem.* **16**, 695 (1903).

47) W. Hempel, *Z. angew. Chem.* **25**, 1841 (1912).



man z. B. Wasserstoff über Palladiumasbest, so beginnt schon bei ganz langsamem Gasstrom irgendein Punkt in dem Palladiumasbest zu glühen, während man „bei Zimmertemperatur“ verbrennt. Naturgemäß ändern sich hier alle Verhältnisse mit der Konzentration der brennbaren Gase mit der Außentemperatur und mit der Geschwindigkeit des Durchleitens. Gerade von der Beachtung dieser Punkte hängt sehr viel vom Trenneffekt ab, den man erreichen will.

Der Verbrennungsapparat von W i n k l e r besteht aus einer einfachen Glaskapillare, in die man Palladiumasbest einschiebt. Die Darstellung des Palladiumasbestes geschieht wie folgt: 1 g Palladium löst man in Königswasser auf, dampft zur Trockne ein und löst das Chlorid in wenig Wasser. Zu dieser Lösung gibt man einige ml ges. Natriumformiatlösung und soviel Natriumcarbonat, daß die Lösung alkalisch wird. Nun gibt man etwa 1 g feinsten langfaserigen Asbest in die Lösung und verrührt zu einem dicken Brei. Hierauf trocknet man langsam und zum Schluß auf dem kochenden Wasserbad. Jetzt haftet das metallische Palladium am Asbest und man kann den Asbest mit warmem Wasser auswaschen, bis keine Salzreaktion mehr wahrnehmbar ist. Nach dem Trocknen ist der Asbest gebrauchsfertig und enthält 50% Palladium. Verwendet man Platin, dann genügt es, wenn der Asbest etwa 15% Platin enthält.

Die Verbrennungskapillare besteht aus einem Kapillarrohr mit etwa 1 mm innerer, 4—5 mm äußerer Weite und 16—18 cm Länge. Den Palladiumasbest rollt man mit dem Finger zu einem dünnen Faden aus (etwas befeuchten!) und schiebt diesen mit einer Pinzette in die Kapillare. Mit einem dünnen Draht kann man etwas nachhelfen, wenn man sehr vorsichtig nachschiebt, so daß der Asbest durch den Draht nicht blockiert wird. Wenn der Asbest in der Mitte des Rohres ist, dann biegt man beide Enden in einer Länge von 3—4 cm rechtwinklig ab. Der Verbrennungsapparat hat dann dieselbe Form wie die Verbindungskapillaren für die Bürette. Vor Gebrauch trocknet man den Asbest im Rohr.

Zum Gebrauch wird die Palladiumkapillare einfach zwischen Bürette und Pipette geschaltet und das Gas langsam hin und her gedrückt, bis keine Volumänderung mehr eintritt. Für Verbrennungen bei höherer Temperatur, z. B. für die Methanverbrennung, stellt man unter die Kapillare einen Bunsenbrenner mit einem Schmetterlingsaufsatz. Hat man vorher Wasserstoff verbrannt, dann befindet sich in der Kapillare immer Wasser und man muß das Wasser erst vorsichtig verdampfen, bevor man höher erhitzt, damit die Kapillare nicht zerspringt. Bei der Wasserstoffverbrennung neben Methan oder Kohlenoxyd kontrolliert man die

Mitverbrennung dadurch, daß man das Gas in eine Kalipipette bringt. Dabei darf keine Kontraktion stattfinden.

### B. Die Explosionspipette

Sie ist in Abb. 35 dargestellt. Da die Explosion über Quecksilber ausgeführt wird, müssen die Glaskugeln entsprechend stärker gebaut sein. Oberhalb der Kugel *a* befindet sich eine Erweiterung, in die zwei Platindrähte eingeschmolzen sind. Außen haben die Platindrähte eine Öse, in welche die Anschlußdrähte eines Funkeninduktors gehängt werden. Die Niveaueugel ist getrennt angeordnet. Unten hat die Kugel *a* ein Glasventil.

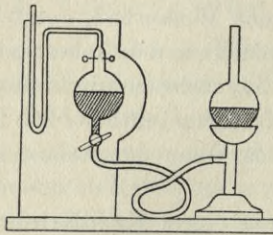


Abb. 35  
Explosionspipette

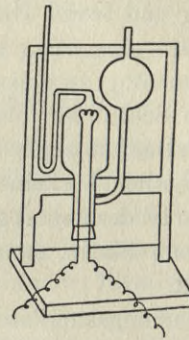


Abb. 36  
Verbrennungspipette

Zur Ausführung einer Explosionsverbrennung muß man zuerst wissen, ob das Gasgemisch innerhalb der Explosionsgrenzen liegt. Wenn nicht, dann fügt man reinen Wasserstoff zum Gas dazu. Weiters muß genügend Sauerstoff bzw. Luft beigemischt werden. Schließlich soll man nicht den gesamten Gasrest nehmen, wenn dieser reich an brennbaren Gasen ist, weil die Explosion zu heftig wird. Am besten ist es, wenn man das Gas schon in der Bürette mit Luft mischt und das fertige Gemisch in die Pipette leitet. Hat man aber zuviel Gas, dann füllt man das Gas in die Pipette, senkt die Niveaueugel, so daß Unterdruck entsteht und läßt langsam Luft ein. Vor der Entzündung des Gemisches schließt man den Schlauch an der Kapillare, erzeugt noch Unterdruck, schließt dann den Hahn unter *a* und führt die Explosion im Vakuum durch. Nach der Verbrennung drückt man das Gas wieder in die Bürette und liest die Kontraktion ab. Will man ganz sicher sein, daß genügend Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung vorhanden war, dann macht

man im Verbrennungsgas eine flüchtige Sauerstoffbestimmung, oder leitet es über Phosphor und sieht sofort an der Nebelbildung, ob noch Sauerstoff zugegen ist.

### C. Die Verbrennung mit glühendem Platin

Weitaus vorteilhafter als die Explosionsmethode ist die der Verbrennung der Gase mittels glühendem Platin. Abb. 36 zeigt eine Verbrennungspipette; sie sieht aus wie die Pipette für feste Stoffe, mit dem Unterschied, daß man unten einen Stopfen einsetzt, der zwei Elektroden trägt, die mit einer Platinspirale verbunden sind. Die Platinspirale wird elektrisch zum Glühen gebracht, wobei man einen Vorschaltwiderstand benützt.

Es sei hier vermerkt, daß bei allen Arbeiten mit glühendem Platin darauf zu achten ist, daß Platin wegen seiner guten Leitfähigkeit in kaltem Zustand anfangs sehr viel Strom aufnehmen kann und dann beim Glühen leicht durchbrennt, wenn man nicht mit einem Regulierwiderstand arbeitet.

Bei der Verbrennung eines Gases geht man so vor, daß man die Luft oder den Sauerstoff in die Pipette gibt, die Platinspirale zu schwachem Glühen bringt und hierauf das Gas langsam in die Pipette drückt. So ist man vor einer Explosion sicher und die Verbrennung verläuft glatt und vollständig, wenn man etwa 1—5 Minuten lang, je nach dem Gasgehalt, geglüht hat. Bei mehr brennbarem Gas glüht man kürzer, bei geringeren Gasgehalten länger. Da bei dieser Verbrennung der obere Teil der Pipette ziemlich heiß werden kann, muß man vor dem Zurücknehmen des Gasrestes in die Bürette etwas warten, damit die Pipette nicht zerspringt.

Eine vorzügliche Konstruktion der Verbrennungspipette hat Augustin durchgeführt (Abb. 58). Hier befindet sich das Verbrennungsgefäß unter Wasser in einem Glasbecher. Drückt man das Gas bei *G* in die Pipette, dann steigt das Wasserniveau außen im Becher, weil dieses durch die Löcher der Pipette nach außen dringt. Diese Pipette ist sehr handlich und nimmt nur wenig Platz ein. Über die Kapillare *G* wird ein Deckel mit zentraler Bohrung gegeben, um einerseits die Verdunstung des Wassers zu vermindern und hauptsächlich um der Pipette oben auch Halt zu geben.

Nach einem Vorschlag von Nelson (48) [s. auch (49)] (Abb. 37)

48) G. H. Nelson, H. D. Weihe und D. F. J. Lynch, Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. **11**, 164 (1939).

49) H. C. Barley, Can. J. Research. **7**, 680 (1932).

wird die Pipette aus Pyrexglas hergestellt, aus dessen Verbrennungsraum *A* zwei seitliche Ausstülpungen geblasen und durch die zwei Wolframdrähte geführt werden. An den Wolframdrähten sind Platindrähte mit Ösen *B* und *E* befestigt. An den Ösen hängt die auswechselbare Platinspirale *F*. Dieser Verbrennungskopf ist in die Hauptpipette mittels gutem Schliff eingepaßt. Zum Schutz vor Explosion stellt man ein Drahtgitter vor die Pipette. Der Kopf wird durch Drahtspiralen an der Pipette festgehalten. Zur Verbrennung wird Sauerstoff vorgelegt und

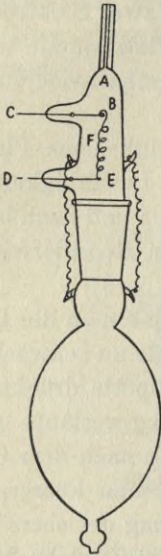


Abb. 37. Verbrennungspipette nach Nelson

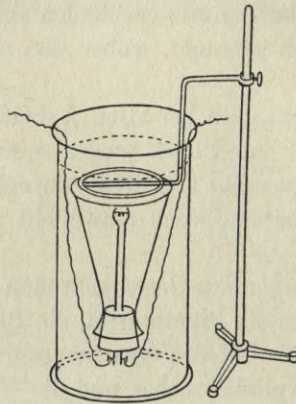


Abb. 38. Verbrennung von Methan nach Winkler

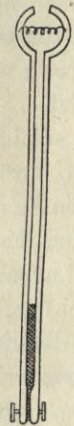


Abb. 39. Elektrode nach Brunck

dann das Gas bei glühender Platinspirale mit einer Geschwindigkeit von 10—20 ml pro Minute eingesaugt. Weitere Konstruktionen von Verbrennungspipetten wurden von J. Coquillon (50), A. C. Fieldner (51), M. P. Matuszak (52) und D. J. Porter und D. S. Cryder (53) angegeben.

Zu den ältesten Apparaten gehört der Grisometer von J. Coquillon (54), dann der Apparat von Schondorff (55) und einige Änderungen. Diese Apparate dienen hauptsächlich zur Untersuchung der

50) J. Coquillon, C. R. Acad. Sci. Paris **83**, 394 (1876); **84**, 458, 1503 (1877).51) A. C. Fieldner, U. S. Bureau of Mines, Techn. Paper **320** (1935).

52) M. P. Matuszak, S. 80.

53) D. J. Porter u. D. S. Cryder, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**, 191 (1935).54) J. Coquillon, C. r. **84**, 458 (1877).

55) A. Schondorff, s. Winkler-Brunck, Lehrbuch der techn. Gasanalyse, 5. Aufl. 1927, S. 179.

Grubengase. Ein sehr einfacher Apparat zur Bestimmung der Grubenwetter ist der von Cl. Winkler (56) (Abb. 38). Eine etwa 2 l fassende Flasche wird mit dem Gas gefüllt, mit dem Gummistopfen ein Elektrodenpaar mit Platinspirale eingeführt, das Gefäß zur Ableitung der entstehenden Wärme unter Wasser getaucht und dann das Gas verbrannt. Bei solchen Methanmengen, wie sie in Wettern meistens in Frage kommen, erfordert die Verbrennung etwa 20 Minuten. Bei dieser Verbrennung muß man darauf achten, daß die verbrennenden Gase mit dem Kautschukstopfen nicht in Berührung kommen. Das verhindert man, indem man etwa 10 ml Wasser durch eine Bohrung des Stopfens einfließen läßt. Diese Bohrung verschließt man während der Verbrennung mit einem Glasstab. Nach der Verbrennung wird der Stopfen unter Wasser gegen einen anderen mit zwei Bohrungen ausgetauscht, die Flasche nach Abkühlung herausgenommen und die entstandene Kohlensäure mit Bariumhydroxyd titriert (S. 48). Nach Umrechnung auf den Normalzustand kann man den Methangehalt sehr genau ermitteln.

Die dazu verwendete Elektrode hat am besten die von Bruck (55, S. 187) angegebene Form (Abb. 39,  $\frac{1}{4}$  d. nat. Gr.). Die Elektroden bestehen aus vernickeltem Messing (ohne Lackanstrich!), die mit Hartgummi voneinander isoliert sind. Die Platinspirale wird mittels Schrauben befestigt.

In der Verbrennungspipette nach Johnson (57) befinden sich zwei Glühkörper aus Platindraht, die auf hochschmelzenden Stäbchen aus keramischer Masse aufgewickelt sind. Zwei Enden der Glühkörper sind gemeinsam an einer Stromzuführung angeschlossen, so daß beim Durchbrennen des einen Glühkörpers die Analyse mit dem zweiten Glühkörper weitergeführt werden kann. Bei dieser Anordnung wird auch das Durchhängen der glühenden Platindrähte verhindert.

Kobe (58) (Abb. 40) verwendet eine gewöhnliche Verbrennungspipette und baut den Elektrodenhalter kürzer, so daß eine längere Strecke glühender Pt-Draht entsteht.

Hat man sehr kleine Mengen von brennbarem Gas in einem Gasgemisch durch glühendes Platin zu bestimmen, so kann man die lange Dauer der Verbrennung, die bis zu 20 Minuten sein kann, wesentlich durch die hier beschriebene Verbrennungsröhre (Abb. 41) abkürzen.

Diese besteht nach Steacie (59) aus einem 50—75 cm langen Glasrohr von 1—2 cm Durchmesser und enthält einen axial angeordneten,

56) Cl. Winkler, Z. analyt. Chem. **30**, 286 (1889).

57) A. H. Johnson u. J. R. Green, Instruments **2**, 363 (1929).

58) K. A. Kobe, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **3**, 159 (1931).

59) E. W. R. Steacie, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2811 (1930).

an beiden Enden eingeschmolzenen Platindraht von 0,15 mm Durchmesser. Das untere Ende der Pipette ist mit einem Quecksilberniveaugefäß verbunden, das obere Ende mündet in eine Kapillare aus. Zwecks Kühlung ist die Pipette fernerhin von einem dünnen Ölmantel umgeben. Die große Länge des Platindrahtes bewirkt bereits nach sehr kurzer Dauer (2 Minuten) vollständige Verbrennung, wobei die Heizung des Drahtes mit 110 Volt unter Vorschaltung eines äußeren Widerstandes erfolgt.

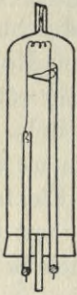


Abb. 40  
Verbrennungspipette  
nach Kobe

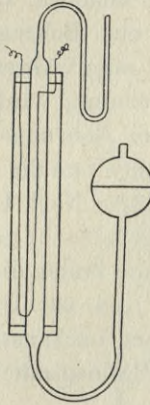


Abb. 41  
Verbrennungsrohr  
nach W. R. Steacie

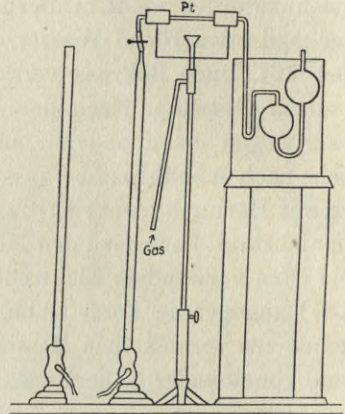


Abb. 42  
Verbrennung mit der Platin-  
kapillare nach Drehschmidt

### Die Platinkapillare von Drehschmidt (2a)

In Abb. 42 ist sie im Gebrauch dargestellt. Sie besteht aus einer Platinkapillare von 0,7 mm l. W. und 200 mm Länge. An beiden Enden befinden sich Kupfergefäße, die zur Kühlung der Enden mit Wasser gefüllt werden. Zur Erhitzung auf eine größere Strecke benützt man einen Schwalbenschwanzbrenner. Wie schon gesagt, wird das Platin von außen erhitzt, um die Verbrennung herbeizuführen. Sonst ist der Vorgang wie bei der Palladiumkapillare, nur liegen die Verbrennungstemperaturen der Gase viel höher (s. S. 145).

Man kann die Platinkapillare auch durch Quarz ersetzen und nur Platindrähte einschieben, welche die katalytische Wirkung des Platinrohres haben. Sowohl die Platinkapillare als auch das Quarzrohr muß auf Dichtigkeit geprüft werden.

### Zusammengesetzte Analysenapparate (Orsatapparate)

Während für das Forschungslaboratorium in erster Linie die Gasanalysenapparate von *Hempel* sowie die vielen zusammensetzbaren Apparate in Frage kommen, verlangt die Industrie und speziell das Betriebslaboratorium fertige Apparate, die dem gewünschten Zweck entsprechen. Fast alle diese Apparate sind, soweit sie nicht mechanisch-automatisch funktionieren, Abänderungen und Verbesserungen des Orsatapparates.

Die Meßbüretten der gebräuchlichen Orsatapparate (60) zeigen meist die Form eines oben erweiterten Zylinders, an den sich unten ein engerer geteilter Zylinder anschließt. Diese Meßbüretten ermöglichen einen verhältnismäßig kurzen Bau des ganzen Apparats, so daß er handlicher wird. Diese Form genügt z. B. bei Abgasanalysen, bei welchen eine Absorption von höchstens 40 ml in Frage kommt.

Werden die Büretten aber in Apparaten benutzt, welche die Bestimmung von Wasserstoff und Methan durch Verbrennung ermöglichen sollen, so ist die Bürette mit oberer Erweiterung nicht zweckmäßig; vielmehr ist dann eine rein zylindrische Bürette mit gleichmäßiger Teilung vorzuziehen, da für die Verbrennungen, zumal bei Analysen von Koks und Leuchtgas meist nur Gasrestvolumina von etwa 15 ml für eine Bestimmung in Betracht kommen, deren Abmessung in dem erweiterten Teil der Bürette natürlich zu ungenau würde.

Kommt nur, wie bei einfacher Abgasuntersuchung, die Bestimmung von Kohlenoxyd, Sauerstoff und Kohlendioxyd in Frage, so genügt eine Anordnung mit drei bzw. vier Absorptionspipetten. Ist in den Gasen aber auch Wasserstoff und Methan zu erwarten, so kommt man mit derartig einfachen Apparaten nicht aus, sondern muß für vollständige Gasanalyse eingerichtete Apparate benutzen. Dazu gehören z. B. die von der Firma *Ströhlein*, Düsseldorf, hergestellten Apparate, welche sechs oder sieben Absorptionspipetten haben, z. B. der Gasanalysenapparat, Bauart Wärmestelle Düsseldorf, mit fünf Absorptionsgefäßen nach *Köhler* (S. 21), einer Wasserstoffpipette, einer Bürette mit Ableselupe, einer Verbrennungspipette, Transformator, Schalter usw. Auch der nach *Köhler* gebaute Gasanalysenapparat der Fa. *Ströhlein* entspricht allen Anforderungen einer genauen und schnellen Betriebsanalyse. Das Verbrennungsrohr besteht aus nicht-zunderndem  $\text{NCT}_3$ -Stahl und wird nach der Verbrennung mit Wasser gekühlt, um die Wartezeiten abzukürzen. Ebenso werden die Anschluß-

60) Orsat, s. *Treadwell*, Lehrbuch d. anal. Ch., 11. Aufl., II, 703.

enden während der Verbrennung mit Wasser gekühlt (s. auch W. Allner) (61).

Die Firma Cornelius Heinz - Aachen stellt einen Gasuntersuchungsapparat für vollständige Gasanalyse her mit fünf Gaspipetten und einer zylindrischen Meßbürette mit gleichmäßiger Teilung in der ganzen Länge. Eine grundsätzlich neue Anordnung ist für die Bestimmung von Wasserstoff und Methan getroffen, indem der Gasrest in einen besonderen, dicht neben der Meßbürette eingebauten, mit Sperrflüssigkeit

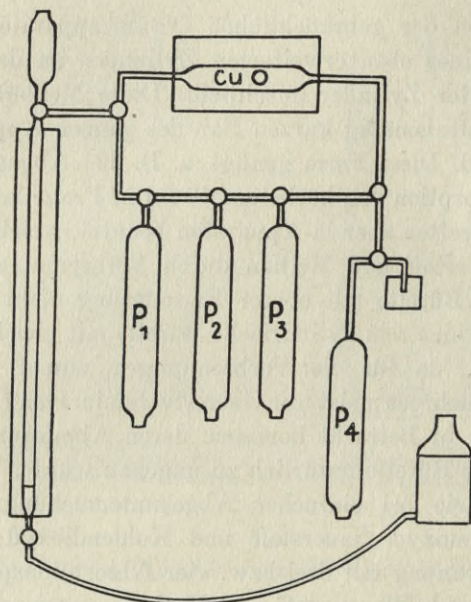


Abb. 43  
Analysenapparat nach E. Ott

gefüllten Zylinder übergeführt wird, in welchem dann die Verbrennung durch eine glühende Platinspirale stattfindet.

Da die Verbrennung des Wasserstoffs in der Platinkapillare sehr träge vor sich geht, ist ein mehrmaliges Überführen des Gases erforderlich. Soll die Verbrennung von Wasserstoff und Methan gemeinsam über der glühenden Platinspirale vorgenommen werden, so muß vor Einschaltung des Stromes selbstverständlich soviel Gas in das Verbrennungsrohr eingeführt werden, daß der Platindraht und die anschließenden Metallteile frei von Sperrflüssigkeit sind. Die bisher angewendeten großen Abmessungen des Verbrennungsrohres bedingen dabei ein ziemlich großes

61) W. Allner, Chem. Fabrik 9, 70 (1936).



Gasquantum. Da solche Verbrennungen öfter zu Explosionen führen können, kann mit Vorteil die Verbrennungsmethode auf S. 70 verwendet werden.

Die Anwendung einer Explosionspipette ist nicht anzuraten, da Explosionen oft einen unerwünschten Verlauf nehmen und außerdem explosive Gemische voraussetzen. Es sei auch hier darauf hingewiesen, daß die Anwendung von Palladiumasbest keine Vorteile bietet gegenüber den einfacher herzustellenden Verbrennungsröhren, wie z. B. die

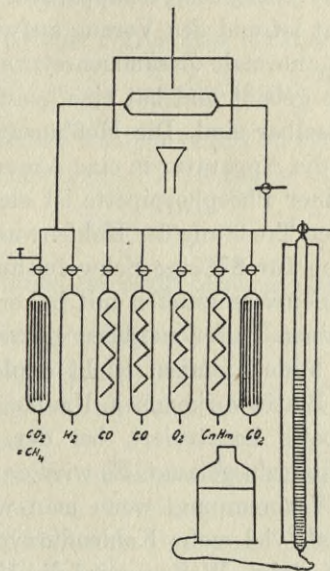


Abb. 44  
Analysenapparat nach F. Schuster

mit Kupferoxyd, Platinspirale, oder mit Platindrähten gefüllten Quarzröhren. Die Anwendung eines Platinrohres (Drehschmidt) kann wegen der Diffusion der Gase durch glühendes Platin nicht immer für genaue Bestimmungen angewandt werden.

Der Orsatapparat nach E. Ott (62) ist in Abb. 43 dargestellt. Als Verbrennungsrohr dient das bewährte Kupferoxydrohr. Für Sonderarbeiten wird p4 gegen eine Hilfspipette und das Kupferoxyd gegen einen Platindraht in der Quarzkapillare ausgewechselt. Die Vermeidung der schädlichen Räume ermöglicht höchste technische Genauigkeit, die insbesondere bei der Bestimmung hoher Prozentsätze an einzelnen Gas-

62) E. Ott, Sonderdruck a. d. Monatsbull. Schweiz. Ver. v. Gas- und Wasserfachmännern 8, 25 (1928).

bestandteilen wichtig ist, und vermeidet die lästige Zufuhr von gasförmigem Sauerstoff. Nach Auswechslung der Orsatpipette p4 gegen eine Hilfspipette können auch Sonderbestimmungen, wie von Phosphorwasserstoff, dampfförmigem Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Äthylen und Benzoldampf durchgeführt werden. Eine Beschreibung erübrigt sich.

Außer dem beschriebenen Apparat ist noch ein Orsatapparat von F. Schuster (63) zur vollständigen Gasanalyse gebaut worden (Abb. 44).

Dittrich (64) hat eine Analysenapparatur gebaut, die für das Laboratorium bestimmt ist und den Vorzug aufweist auch Gase untersuchen zu können, die anormale Zusammensetzung haben. Sie ist nach Art der Orsatapparate gebaut und hat eine genügend große Zahl von Pipetten, die auswechselbar sind. Die Meßbüretten sind in der Mitte angeordnet und teilen die Apparatur in eine Absorptions- und eine Verbrennungshälfte. In einer Phosphorpipette ist stets Verdünnungsstickstoff bereit. Zur besseren Trennung der Kohlenwasserstoffe ist außer der Oleumpipette noch eine für 87%ige Schwefelsäure eingebaut. Da bei Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit hoher C-Zahl viel Kohlendioxyd entsteht, das einen Puffer zwischen eintretendem Gas und vorhandenem Sauerstoff bildet, können leicht explosionsartige Verbrennungen am glühenden Platin vorkommen. Um das zu verhindern, wurde eine Verbrennungspipette konstruiert, bei der das eintretende Gas tangential an den Platindraht gelangt. Es wird darauf hingewiesen, daß bei explosionsartiger Verbrennung, wenn man wäßrige Lösungen als Sperrflüssigkeit benützt, viel mehr Kohlendioxyd in Lösung geht, da der Druck beträchtlich steigt. Weiters wird die Methode von Biesalsky und Giehmann (65) (S.140) empfohlen, wenn Kontaktgifte im Gas sind, welche die Verbrennung über Kupferoxyd verzögern (wahrscheinlich schwefelhaltige Gase).

### Gasgesetze

Ein Gas besteht aus einzelnen Molekülen, die, abgesehen von den Isotopen, in einheitlichen Gasen gleich groß sind, und sich mit verschiedener Geschwindigkeit bewegen.

Durch den Anprall der Moleküle an die Gefäßwand wird der Druck

63) a) F. Schuster, Gas- und Wasserfach 78, 584 (1935). — Siehe auch:  
b) F. Büchler, Glückauf 71, 641 (1935). — c) H. A. Bahr, Stahl und Eisen 49, 285 (1929). — d) P. Maryan, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6, 72 (1934). — e) F. Sträuber, Arch. Techn. Mess. 3, 36 (1934).

64) E. Dittrich, Brennstoffchemie 17, 245 (1936).

65) E. Biesalsky u. H. Giehmann, Angew. Chem. 45, 767 (1932).

erzeugt. Da der Gasdruck im abgeschlossenen Raum proportional der Anzahl und der Energie der Gasmoleküle ist, wird der Druck  $p$  in einem Raum doppelt so groß werden, wenn das Volumen  $V$  halb so klein wird. Das ist das Gesetz von Boyle (-M a r i o t t e).

$$p V = \text{Konstant} \dots \dots \dots (1)$$

Nach dem Gesetz von Gay-Lussac dehnen sich die Gase mit  $1^\circ \text{ C}$  Erwärmung um  $1/273$  des Volumens aus, das sie bei  $0^\circ$  ( $V_0$ ) einnehmen.

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{t}{273} \right) \dots \dots \dots (2)$$

Wenn sich Druck ( $p$ ) und Temperatur ( $t$ ) ändern, dann gilt

$$V p = V_0 p_0 \left( 1 + \frac{t}{273} \right) = V_0 p_0 \left( \frac{273 + t}{273} \right) \dots \dots \dots (3)$$

Setzt man den absoluten Nullpunkt mit  $-273^\circ$  fest, und bezeichnet  $t + 273 = T$ , dann vereinfacht sich Gleichung (3) zu

$$V p = \frac{V_0 p_0}{273} T \dots \dots \dots (4)$$

$\frac{V_0 p_0}{273}$  ist eine Konstante und heißt Gaskonstante  $R$ .

Nun wird die Gleichung vereinfacht zur Zustandsgleichung

$$p v = R T \dots \dots \dots (5)$$

d. h. das Produkt aus Druck und Volumen ist für alle Gase der absoluten Temperatur proportional.

Diese Gesetze gelten für ein ideales Gas streng. Für die realen Gase bestehen Abweichungen von den Gasgesetzen, die größer werden mit tieferer Temperatur mit höherem Druck und je näher das Gas der Kondensation ist. Die geringsten Abweichungen von den Gasgesetzen zeigen bei gewöhnlicher Temperatur und Druck (oder mäßigen Abweichungen) folgende Gase: Das Volumen von 1 Mol beträgt bei  $0^\circ \text{ C}$  und 760 mm Hg für

$\text{H}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{He}$	$\text{Ar}$	$\text{CO}$	$\text{Ne}$	$\text{CH}_4$
22,429	22,394	22,402	22,412	22,412	22,393	22,391	22,366 l

Nach A v o g a d r o hat 1 Gramm-Mol eines idealen Gases ein Volumen von 22,412 l bei  $0^\circ$  760 mm Hg.

Daher ist 1 l eines vollkommenen Gases 0,04462mal seinem Molekulargewicht. Das spez. Gew. eines Gases, bezogen auf Luft, ist gleich dem Molekulargewicht, dividiert durch 28,945 = Molekulargewicht mal 0,03455.

Aus obiger Tabelle ersieht man die Abweichungen, wonach sich z. B. bei  $0^\circ$  und 760 mm Hg 2,00288 Volume Wasserstoff mit 1,00 Volume Sauerstoff verbinden.

Der Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  eines idealen Gases ist  $\frac{x}{273} = 0,003660$ .

In folgender Tabelle werden die Ausdehnungskoeffizienten einiger realer Gase angegeben.

Tabelle 3

	bei konst. Volumen		bei konst. Druck	
	Druck	$\beta$	Druck	$\alpha$
Luft . . . . .	100 m m	0,003663	760 mm	0,003671
" . . . . .	1000 "	0,003675	1000 "	0,003675
Sauerstoff . . . . .	759 "	0,003668	100 Atm	0,004860
" . . . . .	93 "	0,003664	600 "	0,003570
Stickstoff . . . . .	760 "	0,003671	600 "	0,002820
Wasserstoff . . . . .	760 "	0,003662	760 mm	0,003660
Argon . . . . .	1000 "	0,003675	1000 "	0,003676
Helium . . . . .	760 "	0,003660	760 "	0,003659
Stickoxydul . . . . .	760 "	0,003707	760 "	0,003719
Kohlenoxyd . . . . .	760 "	0,003667	760 "	0,003669
Kohlensäure . . . . .	760 "	0,003706	760 "	0,003710
" . . . . .	10 Atm	0,004252	2 Atm	0,003770
Schweflige Säure . . . . .	760 mm	0,003845	760 mm	0,003903
Chlor . . . . .	760 "	0,003807	760 "	0,003833

Zur Korrektur der idealen Gasgleichung für die realen Gase hat van der Waals eine gute Näherungsformel aufgestellt, von dem Gedanken ausgehend, daß nicht das gesamte Volumen  $V$  für die Kompressibilität in Betracht kommt, sondern nur der Raum weniger dem Rauminhalt der Moleküle  $b$ , also  $v - b$ ; ferner wird die gegenseitige Anziehung der Gasmoleküle berücksichtigt. Diese Korrektur ist dem Quadrat der Dichte direkt, dem Quadrat des Volumens umgekehrt proportional, so daß statt  $p$  in die Gleichung  $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)$  gesetzt wird.

Die korrigierte Gleichung ist demnach:

$$p + \frac{a}{V^2} \cdot (v - b) = R \cdot T \quad . . . . . (6)$$

Die Größen  $a$  und  $b$  sollten von Druck und Temperatur unabhängig sein, sind es aber nicht in extremen Fällen. Daher ist die van der Waalsche Gleichung noch in komplizierter Weise ausgebaut worden.

### Das Messen der Gase

Auf Grund obiger Betrachtung kann man das Messen der Gase durchführen. Die Volummessung allein reicht nicht zur Ermittlung der Gasmenge aus; es muß noch die Konzentration (Dichte) des Gases bekannt

sein. Diese aber ist dem Druck und der Temperatur proportional. Der Zustand eines Gases ist daher abhängig vom Druck, Temperatur und dem Volumen. Sind zwei dieser Größen gegeben, dann ist die dritte errechenbar.

Eine der häufigsten Rechnungen in der Gasanalyse ist die Umrechnung einer gegebenen Gasmenge auf den Normalzustand; das ist das Volumen des Gases bei 0° C, 760 mm Hg in trockenem Zustand. So definierte Gase lassen sich am besten in alle rechnerischen Operationen einsetzen.

Die Umrechnung geschieht nach der Formel:

$$V_0 = \frac{V \cdot 273 (B - f)}{(273 + t) \cdot 760}$$

oder wenn man umgekehrt aus dem Normalvolumen ein gegebenes errechnen will:

$$V = \frac{V_0 \cdot (273 + t) \cdot 760}{273 (B - f)}$$

$V_0$  = Gasvolumen im Normalzustand

$V$  = das gemessene Gasvolumen

$B$  = der auf 0° reduzierte Barometerstand

$t$  = die Temperatur des Arbeitsraumes

$f$  = die Tension des Wasserdampfes bei  $t^\circ$  C

### Die Gasbürette

Die H e m p e l s c h e n (17) Gasbüretten bestehen aus zwei zylindrischen Glasröhren, die miteinander kommunizieren. Die Länge des Meßrohres beträgt etwa 65 cm und es hat einen Inhalt von etwa 110 ml. Das Rohr endet oben in einer Kapillare, wo der Verbindungsschlauch angesetzt wird. An dieser Kapillare beginnt die Inhaltsteilung des Rohres in Milliliter, unterteilt in 0,2 ml. (In dieser Größenordnung liegen im allgemeinen die Genauigkeitswerte der technischen Gasanalyse.) Am unteren Ende wird das Meßrohr verjüngt und im stumpfen Winkel abgebogen. Dieser Teil wird in ein Eisenstativ eingepipst, damit das Rohr genügend Standfestigkeit hat. Dieses Meßrohr wird mittels gutem Kautschukschlauch mit dem Niveaugefäß verbunden, welches ebenso gebaut ist wie die Meßbürette, nur kann es etwas kürzer und breiter sein und ist oben offen (Abb. 45).

Manchmal ist es notwendig, daß auf die Temperatur des Gases geachtet werden muß, wodurch zugleich eine größere Genauigkeit erreicht wird. Man umgibt dazu die Meßbürette mit einem Wassermantel, indem

man ein Rohr von etwa 50 mm lW. darüber gibt und mit zwei Gummistopfen befestigt. Man kann oben und unten in den Gummistopfen noch ein Loch bohren und ein Glasrohr einführen, damit das Wasser leichter auswechselbar ist. Am Wassermantel seitlich angeschmolzene Glasröhren stören oft beim Abmessen des Gases und erhöhen die Zerbrechlichkeit. Die Anwendung der Gasbürette mit Wassermantel ist meistens entbehrlich, wenn es sich nicht um sehr exakte Bestimmungen handelt, aber wenn man sie anwendet, sind auch die anderen Apparate ab-

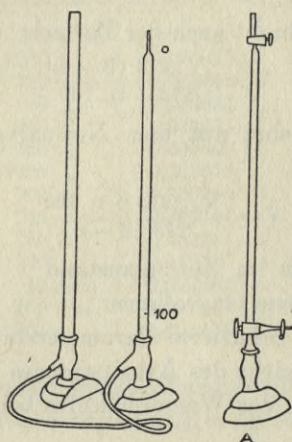


Abb. 45  
Gasbüretten nach Hempel

geändert. In diesen Büretten kann man ebenso gut mit Quecksilber als auch mit Sperrflüssigkeit arbeiten, nur muß man darauf achten, daß der Fuß der Bürette genügend Standfestigkeit bietet.

#### Die abgeänderte Winklersche Gasbürette

Clemens Winkler (2 a) hat eine Bürette konstruiert, bei der die Anwendung von Sperrwasser wegfällt und bei der die Absorptionsflüssigkeit durch das Niveaugefäß eingeführt wird. Diese Bürette war schon ein Vorbild der Hempelschen und mancher anderen Büretten und soll deshalb hier erwähnt werden.

Abb. 45 A zeigt die von Hempel abgeänderte Form. Zwischen beiden Glashähnen beträgt das Volumen 100 ml. Das Gas wird mittels Durchsaugen durch das Rohr eingefüllt, wobei man den Aspirator oben oder unten ansetzen kann; dann wird die Absorptionsflüssigkeit in das Niveaugefäß gebracht und das Gas absorbiert. Durch direkte Einstel-

lung des Niveaus kann das Volumen des absorbierten Gases abgelesen werden.

Bei allen rohrartigen Gasbüretten muß man darauf achten, daß man die Sperrflüssigkeit an den Wänden abfließen läßt, bevor man abliest. Zweckmäßig schafft man sich einige Sanduhren an, die auf 1—2 Minuten eingestellt sind.

#### Vorrichtung zum genauen Ablesen von Büretten

Diese Vorrichtung ist sowohl in der Maßanalyse wie auch in der Gasanalyse anwendbar, wo beim Ablesen der Bürette oft Fehler durch Parallaxe vorkommen. Ein einfaches, von J. Schattenstein (66) und E. v. Migray (67) zugleich gefundenes Verfahren gibt die Möglichkeit einer genauen Ablesung.

Man nimmt ein etwa 2 cm langes Glasrohr, das über die Bürette paßt und auf ihr gleiten kann, versieht es oben mit einem feinen Strich, den man einritzet oder -ätzt. Unter diesem Strich — in etwa 1 mm Entfernung — wird ein breiter, schwarzer Strich angebracht, der nur die Hälfte der Glashülse umfaßt. Auf der anderen Seite der Hülse, der vorderen Seite, werden unmittelbar unter dem Ringstrich 10 Teile eingeritzt, die 9 Teilungen der Bürette entsprechen (Nonius). Auf die hintere Seite der Hülse klebt man einen Papierstreifen. Die ganze Glashülse wird durch eine Federklammer gehalten. Der Meniskus nimmt nun die Form eines dünnen, schwarzen Striches an und kann sehr genau abgelesen werden. Die Genauigkeit wird durch den Nonius noch gesteigert.

Eine Apparatur zur Messung der Änderung eines Gasvolumens bei konstantem Druck beschreibt V. Majer (68).

Der Aspirator von Winkler (2a) aus Zinkblech ist besonders zweckmäßig im Laboratorium, wenn man das Gas absaugen bzw. durch die Analysenapparatur durchsaugen und zugleich die Menge messen will. Er wird meist mit einem Inhalt von 10—15 l verwendet (Abb. 46). *A* ist das in einem Stativ hängende Aspiratorgefäß, das oben offen ist. Bei *e* wird ein Gummistopfen hereingesteckt, der ein Manometerrohr *d* mit seitlicher Abzweigung trägt. Unten läuft das Gefäß *A* in eine verzweigte Röhre *b* aus, welche eine Abzweigung *a* und einen Hahn *c* hat. *a* dient zum Füllen des Gefäßes mit Wasser, bei *b* wird das Wasser abgelassen, indem man Hahn *c* öffnet. An der Manometerabzweigung *f*

66) J. Schattenstein, Moskau, Karpow Inst. f. Chemie.

67) E. v. Migray, Magyar. chem. Folyoirat 38, 83 (1932).

68) V. Majer, Chem. Fabrik 3, 85 (1930).

wird das Gas angesaugt. Im Gebrauch muß man darauf achten, daß die Wassertemperatur an die Raumtemperatur schon angeglichen ist (zweckmäßig läßt man den Aspirator stets mit Wasser gefüllt stehen). Um ein bestimmtes Gasvolumen genau zu messen, stellt man unter *b* ein Meßgefäß und macht den Hahn *c* erst dann zu, wenn am Manometer die Flüssigkeitssäulen wieder genau gleich hoch stehen. Es entspricht dann das durchgesaugte Gasvolumen genau dem Volumen des abgeflossenen Wassers. Mit diesem Aspirator kann man den Gasstrom sehr genau

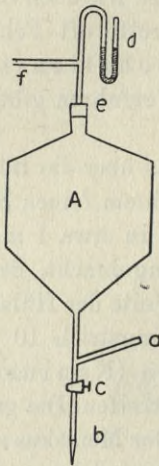


Abb. 46  
Aspirator nach Cl. Winkler

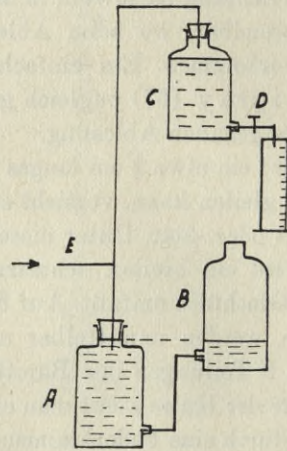


Abb. 47  
Apparat zur Gasmengenmessung  
nach Elion

regeln; dadurch, daß man am Manometer den Druck genau einstellen kann, vermeidet man das Einsaugen von Luft durch größeren Unterdruck, wie auch Gasverluste durch Überdruck.

#### Apparatur zur Gasmengenmessung nach Elion (69)

Aus Abb. 47 ist alles zu ersehen. Der Wasserstand in *B* ist gleich hoch wie im Halse der Flasche *A*. Wenn bei *E* das entwickelte Gas einströmt und Hahn *D* geschlossen ist, dann steigt der Wasserspiegel in *B*. Ist alles Gas in *A*, dann öffnet man Hahn *D* und läßt so viel Wasser ausfließen, bis der Stand in *A* und *B* wieder auf der früheren Höhe ist. Es entspricht die ausgeflossene Wassermenge dem gesammelten Gasvolumen.

69) E. Elion, Z. analyt. Chem. 92, 89 (1933).



### Volumenmessung

Da in den vorhergehenden Abschnitten die Volumenmessung schon behandelt wurde, soll hier noch ergänzend auf Apparate zur Messung und Registrierung von größeren Gasmengen hingewiesen werden, wie die Gasuhren, die in U l l m a n n, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. 5, 562, beschrieben sind.

Zur fortlaufenden Messung von Gasmengen und Geschwindigkeiten eignet sich in ausgezeichneter Weise der Rotameter, der von den Deutschen Rotawerken in Aachen hergestellt wird. Er besteht aus einem senkrecht aufgestellten schwach konischen Glasrohr, in dem sich ein Schwimmer aus Hartgummi befindet. Je nach der von unten nach oben strömenden Gasmenge wird der Schwimmer mehr oder weniger hoch gehoben. Durch bekannte Übertragungsinstrumente kann die Gasmenge registriert werden. Die Rotameter werden für alle Gasmengen gebaut und eignen sich auch bestens zur Messung von Flüssigkeitsmengen.

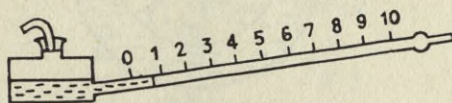


Abb. 48. Differentialmanometer

### Druckmessung

Die einfachsten Apparate zur Druckmessung im Laboratorium sind U-Röhren, die mit Wasser, Quecksilber oder einer anderen Sperrflüssigkeit gefüllt sind. Statt des zweiten Schenkels kann man bewegliche Niveaugefäße verwenden. Weiters kommen noch Differentialmanometer (Abb. 48) zur Druckmessung für sehr kleine Drucke in Anwendung. Diese bestehen aus geneigten Röhren, die mit Wasser oder Alkohol gefüllt sind; die Empfindlichkeit hängt von der Neigung ab. Sehr kleine Drucke kann man auch mittels der auf S. 273 beschriebenen Wärmeleitfähigkeitsmethode messen. Die technischen Manometer endlich gestatten die Messung bis hinauf zu den höchsten Drucken. Manometer, die in der Gasanalyse verwendet werden, sind noch unter den Kapiteln Mikrogasanalyse und Edelgasanalyse beschrieben.

Die Ringwaage zur Messung von Zug, Druck,  
Differenzdruck und Menge eines Gases

Sie besteht aus einem kreisförmig gebogenen Glasrohr 1 (vgl. Abb. 49), den Trägern 2, einem Lager 3, den Gasanschlüssen 4, der Anzeigevor-

richtung 5 und zwei Gewichten, die verstellbar sind, 6 und 7, von denen 6 zur Verlegung des Schwerpunktes und damit der Empfindlichkeit der Waage dient und 7 zur Nullpunkteinstellung. Solche Ringwaagen können Drucke von 0,01 mm WS. gerade noch anzeigen. Sie werden von der Firma „Union“ gebaut und vielseitig verwendet.

### Die Barobürette

Eine Bürette, bei der gleichzeitig Druck und Volumen abgelesen werden kann, ist in Abb. 50 beschrieben. Man kann bei dieser Boothschen (70) Bürette, wenn man ein zu kleines Volumen hat, den Druck verringern und dadurch die Genauigkeit der Analyse erhöhen.

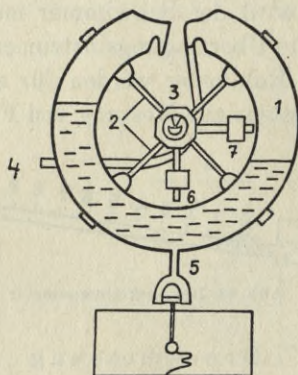


Abb. 49. „Union“-Ringwaage

Im Wesentlichen besteht die Barobürette aus zwei Glasrohren gleicher lichter Weite, der graduierten 100-ml-Bürette *K* und dem Barometerrohr *B*, so daß die Oberflächenspannung des Quecksilbers in beiden Rohren gleich ist. Beide Rohre sind über die Rohre *M* und *N* miteinander verbunden, ferner mit dem Quecksilbersammelgefäß *R*. Zwecks Entfernung unerwünschter Gasblasen im Quecksilber ist fernerhin der Hahn *L* angebracht. Bei der Anfertigung des gesamten Apparates müssen Gummiverbindungen, außer der mit dem Niveaugefäß *R*, vermieden werden; die Hähne müssen vakuumdicht sein. Die lichte Weite der Überlaufkapillare zwischen *B* und *D* soll 1 mm nicht überschreiten, um ein Abreißen des Quecksilberfadens beim Evakuieren des Barometers zu vermeiden. Die Länge der Kapillare soll so bemessen sein, daß die Differenz zwischen der Quecksilberoberfläche in *D* und dem oberen Ende

70) a) H. S. Booth, N. C. Jones, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 2, 237 (1930); b) H. S. Booth, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 2, 182 (1930).

der Bürette zumindest 760 mm beträgt. Bei Verwendung der Bürette mit einem eine Atmosphäre übersteigenden Gasdruck muß das Rohr *B* entsprechend verlängert werden. In einer dritten Ausführungsform wird das Barometerrohr neben der Bürette angebracht. Diese Form ist zur Messung sehr kleiner Gasmengen bestimmt, wobei das Gas unter sehr geringem Druck verwendet wird oder zu Druckmessungen von Dämpfen.

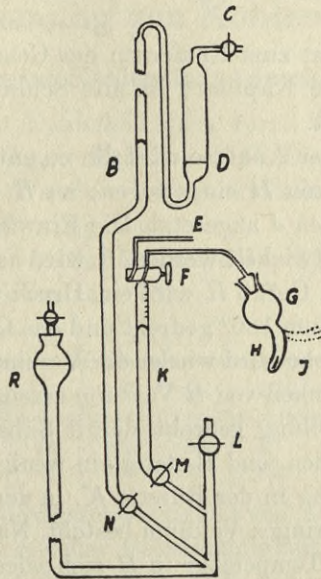


Abb. 50. Barobürette

Nach dem Austrocknen wird die Bürette durch *C* und *F* evakuiert, von *R* aus mit Quecksilber gefüllt, bis in *D* ein Quecksilbertropfen von etwa 1 cm Höhe stehen bleibt, die Niveaugugel gesenkt, damit der Quecksilberfaden abreißt und aus *B* bis zum Hahn *N* sinkt; nach wenigen Minuten wird das gleiche Verfahren mehrmals wiederholt, um die Luft aus *B* quantitativ zu entfernen. Vor Verwendung der Bürette wird das Vakuum in *B* nachgeprüft, indem man etwas Quecksilber aus *B* nach *D* hinüberdrückt, worauf dieses beim Senken von *R* wieder durch die Kapillare zurückfließen muß. Darauf wird bei geschlossenem Hahn *N* die Gasprobe durch *F* nach *K* eingefüllt, *N* wieder geöffnet und das Gasvolumen abgelesen. Der Druck, unter dem das Gas steht, ist gleich der Höhendifferenz der Quecksilbersäulen in *B* und *K*. Wenn das Gas unter einem bestimmten Druck *P* gemessen werden soll, wird *R* entsprechend

gehoben bzw. gesenkt, bis sich die gewünschte Höhendifferenz der Quecksilbersäulen in *B* und *K* eingestellt hat; darauf kann das Gasvolumen unter dem Druck *P* direkt in *K* abgelesen werden.

Ein weiteres Anwendungsgebiet kann die Barobürette für Analysen finden, bei denen ein Gas entwickelt wird und volumetrisch gemessen werden soll, wie z. B. bei Wertbestimmungen von Zinkstaub durch Messung der nach Zugabe von Säure gebildeten Wasserstoffmenge und bei Carbonatbestimmungen. Man setzt einen Gasentwickler an den Apparat.

Die Kapillare *E* dient zum Entfernen der Gase aus der Bürette. An die daneben befindliche Kapillare ist mit Schliff *G* das Gasentwicklungsgefäß *H* angesetzt.

Zur Durchführung der Analyse wird die zu untersuchende feste Substanz auf den Boden von *H* eingewogen; an *H* wird ein kleines, mit Säure gefülltes Röhrchen *J* angesetzt. Die Einwaage wird so bemessen, daß etwa 75 ml Gas entwickelt werden. *F* wird nach *H* hin geöffnet; in der Bürette und in dem Gefäß *H* wird ein Druck von 760,0 mm Hg eingestellt, darauf wird *F* um 180° gedreht und das Quecksilber bis nach *F* hinausgedrückt. Nunmehr wird wieder die Verbindung zwischen *K* und *H* hergestellt, durch Senken von *R* Vakuum erzeugt, *H* im Schliff *G* bis zu der punktierten Stellung gedreht, damit Substanz und Flüssigkeit in Reaktion treten können, und *R* stetig ein wenig gesenkt, damit während der Gasentwicklung in der Bürette *K*, in der die Gase gesammelt werden, laufend ein geringes Vakuum besteht. Nach Verlauf von etwa 30 Minuten, wenn die Temperatur in *H* sich wieder ausgeglichen hat, wird der Druck wieder auf 760,0 mm eingestellt und unter Berücksichtigung der Temperatur das Volumen des entwickelten Gases in *K* abgelesen.

Nach Booth und Willson (71) kann die Barobürette auch zur Gasdichtebestimmung verwendet werden, wenn statt des Gefäßes *H* zwei Rohre mit Aktivkohle angeschlossen werden. Man evakuiert die Apparatur vollständig, füllt das zu bestimmende Gas ein, wartet eine halbe Stunde, liest Druck und Temperatur ab und läßt hierauf die Hauptmenge des Gases in ein Rohr mit Aktivkohle und den Rest in das andere Rohr. Aus der Gewichtszunahme der Kohle und den Werten für Druck und Temperatur läßt sich die Dichte berechnen. Die Aktivkohle muß vor dem Gebrauch bei 250° C sorgfältig entgast werden. Zur Adsorption der Gase verwendet man Kühlung mit flüssiger Luft.

71) H. S. Booth u. K. S. Willson, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 4, 427 (1932).

Wenn das Molekulargewicht eines Gases bestimmt werden soll, dann muß man darauf achten, daß das Gas evtl. vom Gasgesetz abweichen kann. Man liest zu verschiedenen Drucken die Volumen ab und bestimmt daraus die Dichte.

Die Messung der Temperatur wird mit allen Arten von Thermometern vorgenommen, auf die hier nicht eingegangen werden soll.

## Bestimmung von Kohlendioxyd

### Absorption von Kohlendioxyd durch Alkalilauge

Die Absorption des Kohlendioxydes durch Alkalien erfolgt gemäß Gleichung  $2 \text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Die Zusammensetzung der Lösung des Kalium- (Natrium-) Hydroxyds in Wasser ist durch die Absorptionseigenschaften gegeben.

1. Gesamtaufnahme von Kohlendioxyd durch Kali- bzw. Natronlauge beträgt nach Wolf-Krause (72):

Tabelle 4

% KOH, NaOH	5	10	15	20	25	30	35	40
ml $\text{CO}_2$ /ml KOH . . . .	10	22	35	47	60	76	94	115
ml $\text{CO}_2$ /ml NaOH . . . .	5	32	49	70	90	102	136	160

2. Relative Absorptionsgeschwindigkeit von Kohlendioxyd in Laugen. (Das Gas wurde mit gleicher Geschwindigkeit durch die Laugen gedrückt. Die Geschwindigkeit war so groß, daß in keinem Fall alles  $\text{CO}_2$  absorbiert werden konnte.)

Tabelle 5

% KOH, NaOH	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35	40
Vol. % $\text{CO}_2$ bei KOH	17	21	21,8	22,6	23,3	24,7	25,8	26,4	26,3	25,5	24,0
Vol. % $\text{CO}_2$ bei NaOH	15,7	19,8	20,4	19,6	18,6	18,0	17,7	13,0	—	—	—

Die beste Absorptionslösung für Kohlensäure besteht demnach aus 28 Gw.T. KOH rein und 72 Gw.T. Wasser.

### Bestimmung der Kohlensäure in der Luft

Prinzip: Es wird eine abgemessene Menge Luft durch ein Rohr mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  durchgeperlt und der Überschuß an  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  mit Oxal säure zurücktitriert.

Von K. Sarlo (73) wird eine Methode zur Kohlensäurebestimmung in der Luft angegeben, nach der man eine gewisse Menge Luft durch ein Rohr mit gesättigtem Kalkwasser durchperlen läßt und den Rest des Kalkwassers mit Salzsäure titriert. Verfasser konnte mit gesättigtem Kalkwasser keine ganz befriedigenden Resultate erhalten, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß die Absorptionsgeschwindigkeit des Kalkwassers wegen der Verdünnung (die Lösung

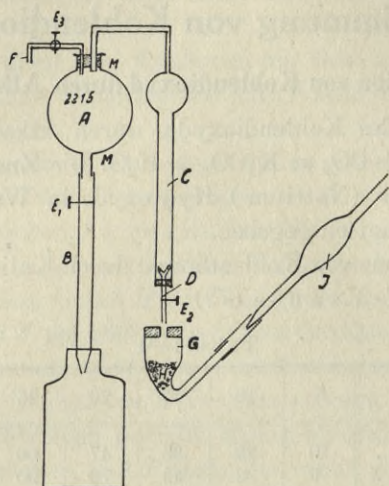
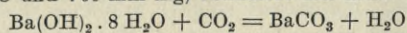


Abb. 51  
Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure nach Sarlo

hatte eine Normalität von ca.  $\frac{1}{50}$ ) sehr gering ist. In jedem Falle aber konnten vollkommen einwandfreie Resultate mit Bariumhydroxyd in  $\frac{\text{gn}^*)}{2}$  oder  $\frac{\text{gn}}{4}$  Konzentration erhalten werden, wobei als Titrierflüssigkeit Oxalsäure gleicher Konzentration angewandt wurde. Die Apparatur ist in Abb. 51 wiedergegeben. Der Glasbehälter A hat 2 Marken, zwischen denen der Inhalt gemessen ist (2215 ml). B ist der Abfluß-

73) K. Sarlo, Chem. Fabrik 4, 397 (1931).

\*) Gasnormale (gn) Lösungen sind solche Lösungen, von denen 1 ml genau einem Milliliter eines Gases entspricht, wobei das Gasvolumen stets auf den Normalzustand (0° C und 760 mm Hg) reduziert ist. Z. B.:



315,50 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  entsprechen 44,00 g  $\text{CO}_2$ , die im Normalzustand 22,26 l einnehmen.

Demnach benötigt 1 l Kohlendioxyd 14,175 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ , um ganz umgesetzt zu werden. 14,175 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  zu einem Liter Lösung aufgelöst, ergibt eine gasnormale Lösung.

schlauch, der mindestens so lang sein muß wie das Absorptionsrohr *C*. *D* ist ein Glasrohr mit 2 oder 3 feinen Öffnungen und dient zum Verteilen der angesaugten Luft. *E*<sub>1</sub> bis *E*<sub>3</sub> sind Ventile. *F* ist ein U-Rohr, das zum Druckausgleich dient. *G* ist eine Art Glaspfeife mit einem durchlochtem Gummipfropfen, der gerade auf das Rohr *D* paßt und zur Entnahme der Barytlauge dient. *H* ist Glaswolle zum Filtrieren der Lauge, *J* die Pipette.

Der Gang der Untersuchung ist folgender:

*A* wird mit Wasser gefüllt, das Rohr *F* ebenfalls, *E*<sub>1</sub> wird geschlossen. In das Absorptionskugellohr *C* werden 25 ml Bariumhydroxyd  $\frac{\text{gn}}{2}$  oder  $\frac{\text{gn}}{4}$  mit bekanntem Titer gefüllt. Nun werden *A* und *C* durch einen Schlauch verbunden. Öffnet man den Hahn *E*<sub>1</sub> und darauf *E*<sub>2</sub>, dann wird die angesaugte Luft durch die Barytlösung perlen und die Kohlensäure gebunden. Der Versuch ist bei genügend großer Öffnung der Luftverteiler in ca. 8 bis 10 Minuten beendet.

Um nun die vorhandene Druckdifferenz zwischen Inhalt des Behälters *A* und *C* auszugleichen, nimmt man eine Schale mit 120 ml Wasser, taucht das Rohr *F* in das Wasser und öffnet *E*<sub>3</sub>. Es wird so lange Wasser in den Behälter *A* eingesaugt werden, bis der Druck innen und außen gleich ist, den Rest von 120 ml in der Schale mißt man zurück und rechnet das Volumen des eingesaugten Wassers vom Luftvolumen ab, um das Volumen der von Kohlensäure befreiten Luft, die zur Untersuchung angewandt worden war, zu erhalten. Um die Lauge zu titrieren, nimmt man nicht die ganze vorgelegte Menge, sondern nur einen Teil der Lauge, also etwa 12,5 oder 10,0 ml. Die Lauge wird so abgenommen, daß man bei *D* die Glaspfeife *G* ansetzt, *E*<sub>2</sub> öffnet und mit der Pipette *J* die Lauge absaugt. Diese wird mit Phenolphthalein versetzt und mit Oxalsäure gleicher Konzentration und genauem Titer titriert.

Während der Analyse achte man darauf, daß keine Atemluft in die Nähe des Ansaugrohres kommt; sie verfälscht sofort die Resultate merklich; auch vor und nach der Analyse achte man darauf, daß die Lösung mit der Luft nicht in Berührung kommt. Zur Berechnung muß das Volumen der Luft auf den Normalzustand umgerechnet werden.

Nach Martin und Green (74) wird das Kohlendioxyd mit 0,0175 n Ba(OH)<sub>2</sub>-Lösung in einer Spiralwaschflasche absorbiert und

74) W. Mc. Martin u. J. R. Green, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5, 114 (1933).

das ausfallende Bariumcarbonat mit 0,07 n HCl titriert. (Höhere HCl-Konzentrationen bedingen CO<sub>2</sub>-Verluste.)

### Bestimmung von Kohlendioxyd in der Luft nach Hesse

Prinzip: In einem ausgemessenen Kolben wird die Luftprobe mit Bariumhydroxyd geschüttelt und hierauf der Überschuß an Bariumhydroxyd mit Oxalsäure zurücktitriert. Als Indikator verwendet man Phenolphthalein.

Ein Kolben aus dickem Glas, ähnlich einem Erlenmeyerkolben, faßt etwa 500—1000 ml und hat am Halse eine Volummarke. Der Gummistopfen hat zwei Bohrungen, die mit Glasstäben verstopft sind.

Hat man den Kolben mit Luft gefüllt, dann führt man durch eine Bohrung des Stopfens eine Bürette und läßt durch diese eine gasnormale oder entsprechend verdünntere Lösung von Bariumhydroxyd hereinfließen, wobei man den zweiten Glasstab etwas lüftet. Man verschließt, schüttelt 1—2 Minuten und setzt hierauf eine Bürette mit Oxalsäure auf. Nach Zugabe von einigen Tropfen Phenolphthalein wird mit der Oxalsäure auf farblos titriert. Bei der Berechnung muß man das Volumen der zugegebenen Barytlösung vom Gasvolumen abziehen, rechnet dann nach S. 39 auf den Normalzustand um und errechnet den Gehalt an Kohlendioxyd.

### Halbmikro-Schnellverfahren zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft nach L. W. Winkler (75)

Prinzip: Alkohol löst Kohlendioxyd bei Zimmertemperatur etwa dreimal so reichlich als Wasser, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 6

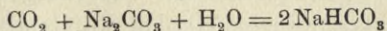
	0°	10°	20°	30°
Wasser . . . . .	1,711	1,188	0,869	0,662
Alkohol . . . . .	4,514	3,595	2,964	2,448

Während aus kohlendioxydhaltiger Luft das Kohlendioxyd durch eine stark verdünnte Natriumcarbonatlösung nur allmählich in Natriumhydrocarbonat umgewandelt wird, ist der Reaktionsverlauf in alkoholischer Lösung äußerst rasch, so daß die Bestimmung des Kohlendioxyds

75) a) L. W. Winkler, Z. anal. Chem. **92**, 23 (1933); b) L. W. Winkler, ebenda **92**, 245 (1933); **100**, 29 (1935).



durch Titrieren mit Natriumcarbonatlösung (Endanzeiger Phenolphthalein) in alkoholischer Lösung unmittelbar erfolgen kann.



Von einer 0,02 n Natriumcarbonatlösung entspricht demnach 1 ml 0,224 ml Kohlendioxyd (normal).

Um den Kohlendioxydgehalt der zu untersuchenden Luft zu finden, benutzt man Viertelliterkolben mit engem Hals. Die Kolben werden bis zum Schliche mit Wasser ausgemessen. Der trockene Kolben wird mit der Luft gefüllt und verschlossen. Nun werden 10 ml 96%iger Alkohol in einen Erlenmeyer-Kolben von 50 ml gegeben und mit 2 Tropfen 1%iger alkohol. Phenolphthaleinlösung versetzt, dann wird soviel 0,02 n Natriumcarbonatlösung hinzugeträufelt, daß der Alkohol eben beständig blaßrosenrot geworden ist. Hierzu genügen gewöhnlich 5 bis 6 Tropfen der Sodalösung. Der die Luftprobe enthaltende Kolben wird nun geöffnet und der blaßrosenrote Alkohol an der Wandung des schief gehaltenen Kolbens ruhig eingegossen. Man läßt den verschlossenen Kolben 1—2 Minuten lang stehen (nicht schütteln), lüftet dann auf einen Augenblick den Glasstöpsel, verschließt wieder und schüttelt den Kolbeninhalt durch. Nun wird aus einer Feinburette so viel 0,02 n Natriumcarbonatlösung in den Kolben geträufelt, daß nach kräftigem Durchschütteln die blaßrosenrote Färbung des Weingeistes in 1—2 Minuten sich nicht mehr ändert. Nach einiger Übung genügen zur Ausführung einer Bestimmung reichlich 5 Minuten. Damit beim Titrieren durch die ausgeatmete Luft keine Fehler verursacht werden, befestigt man aus Vorsicht vor der Burette in schiefer Stellung eine  $20 \times 20$  cm große Glasscheibe.

Die zum Sammeln der Luftproben bestimmten Kolben müssen mit besonderer Sorgfalt gereinigt werden. Man benutze neue, ungebrauchte Kolben, durch die man nach gründlichem Auswaschen 1—2 Stunden lang strömenden Wasserdampf leitet. Um den Kolben mit der zu untersuchenden Luft zu füllen, ist es am besten, einen trockenen Kolben zu verwenden und die Luft hineinzusaugen, indem man aus dem Kolben die Luft heraussaugt.

Bei der Reduktion der im Kolben befindlichen Luftmenge auf Normalvolumen wird natürlich die Tension des Alkoholdampfes in Rechnung gestellt. Man vergesse nicht, von der Gesamtraummenge des Kolbens 10 ml für die hinzugefügte Weingeistmenge in Abzug zu bringen.

Zur Darstellung der 0,02 n Natriumcarbonatlösung werden 1,431 g unverwittertes, also aus glasklaren Kristallen bestehendes Natrium-

carbonat mit 10 H<sub>2</sub>O in ausgekochtem destillierten Wasser zu 500 ml gelöst (1 ml = 0,244 ml CO<sub>2</sub>). Bei der Bereitung der Phenolphthaleinlösung benutzt man statt reinem Alkohol ein Gemisch von Alkohol und Glycerin. Man löst 1 g Phenolphthaleinlösung in 50 ml 96%igem Alkohol und fügt 50 ml reinstes Glycerin hinzu. Die Lösung wird mit einigen Tropfen sehr verdünnter Natronlauge versetzt, bis sie sich eben rosenrot gefärbt hat. Die so dargestellte Lösung hält sich auch in Tropffläschchen sehr gut.

Zur annähernden Bestimmung von CO<sub>2</sub> in  
Schulräumen u. dgl.

Prinzip: In eine Reihe von Flaschen füllt man die Luft ein und gibt hierauf steigende Mengen Sodalösung mit Phenolphthalein hinzu. Der CO<sub>2</sub>-Wert liegt zwischen der entfärbten und gefärbten Lösung.

Nach Doherty (76) kann man sich eines einfachen Verfahrens bedienen, das wenig Zeit und geringen Apparateaufwand erfordert. Man füllt zehn 100-ml-Stöpsel Flaschen mit destilliertem Wasser, entleert sie in den betreffenden Raum und verschließt sie sofort. Zur Bestimmung werden in den einzelnen Flaschen steigende Mengen von einer mit Phenolphthalein versetzten Natriumcarbonatlösung gegeben und die Flaschen 20 Minuten stark geschüttelt. Die erforderliche Lösung wird durch Verdünnen (1 : 100) einer 0,4748 g wasserfreies Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 0,5 g Phenolphthalein auf 100 ml Wasser enthaltenden Standardlösung, die acidimetrisch geprüft wird, hergestellt. Man gibt in die erste Flasche 4 ml, in die folgende 5 ml dieser Lösung usw. 1 ml derselben entspricht 0,01 ml Kohlendioxyd. Nach dem Schütteln ist ein Teil der Flaschen entfärbt. Der Kohlensäuregehalt in 100 ml Luft liegt zwischen den Werten, von denen der eine der eben noch entfärbten und der andere der mit 1 ml Standardlösung mehr versetzten Lösung entspricht. Durch Beschicken einer noch in Reserve gehaltenen Flasche mit einer zwischen diesen Werten liegenden Menge der Lösung kann man die Grenzen noch enger ziehen. Die Reaktionszeit kann man bedeutend abkürzen, wenn man die Natriumcarbonatlösung mit etwas Alkohol versetzt, wie es Winkler empfiehlt (s. S. 50), da eine alkoholische Lösung wesentlich schneller reagiert.

Nach Maricq (77) kann man diese Bestimmung auch mit Bariumhydroxyd ausführen und als Indikator Thymolblau verwenden (0,1 g

76) a) H. Doherty, Chem. News **109**, 281 (1914); s. auch: b) A. Kling und M. Rouilly, C. R. Acad. Sci. Paris **202**, 318 (1936).

77) L. Maricq, J. Pharm. Belgique **18**, 37 (1936).

Thymolblau in 5 ml Alkohol auf 1000 ml Wasser). Das Bariumhydroxyd kann man in Ampullen füllen und diese durch Schütteln der Flasche zerbrechen.

Nach Emmert (78) wird Kohlensäure colorimetrisch dadurch bestimmt, daß man die Gasmenge mißt, die zur Entfärbung einer roten Natriumphenolphthalatlösung nötig ist.

### Bestimmung der Kohlensäure neben Acetylen

Prinzip: Nach Rimarsky (79) bestimmt man in einer Gasprobe durch Überleiten über Natronkalk die Kohlensäure allein, in einer neuen Probe aber die Summe von Kohlensäure und Acetylen durch Absorption mit Kalilauge und rauchender Schwefelsäure. Um die letzten Reste von Acetylen, die mit rauchender Schwefelsäure nicht absorbierbar sind, herauszubekommen, nimmt man nach der Absorption durch rauchende Schwefelsäure eine Restabsorption mittels einer alkalischen Quecksilbercyanid-Lösung vor, die durch Auflösen von 20 g Quecksilbercyanid in 100 ml Wasser und Zugabe von 8 g NaOH hergestellt wird. Diese Lösung nehme man stets nur für die letzten Reste. Auf diese Weise gelingt es, Restmengen von Acetylen bis unter 0,1% zu absorbieren.

Natronkalk absorbiert weder Acetylen, noch Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan und Stickstoff, nimmt aber das Kohlendioxyd fast quantitativ auf. Die Apparatur zur Trennung der Kohlensäure vom Acetylen besteht aus zwei Hempelschen (17) Büretten und einem mit Natronkalk gefüllten U-Rohr. Selbstverständlich arbeitet man mit Quecksilber, da wäßrige Lösungen Acetylen absorbieren. Die eine Bürette wird bis zur oberen Nullmarke mit Quecksilber gefüllt und ohne Zwischenstück mit einem Vakuumschlauch an das mit Natronkalk gefüllte U-Rohr angeschlossen. Eine zweite Bürette mit einer abgemessenen Menge des zu untersuchenden Gases wird an das andere Ende des U-Rohres ebenfalls mit einem Vakuumschlauch ohne Zwischenstück angeschlossen. Nach der Dichtigkeitsprüfung absorbiert man das  $\text{CO}_2$  durch mehrmaliges Durchleiten des Gases durch das U-Rohr. Dabei ist es gut, die Niveauröhren immer so zu stellen, daß das Gas unter kleinem Überdruck steht, weil die Absorption dann schneller und vollständiger vor sich geht. Nun bringt man das Quecksilber wieder in die Ausgangsstellung und liest die Kontraktion ab.

Wenn nun der Kohlensäuregehalt, wie geschildert, bestimmt wurde,

78) E. M. Emmert, J. Assoc. off. agricult. Chem. **14**, 386 (1931).

79) Rimarsky, Angew. Chem. **38**, 409 (1925).

ermittelt man in einer neuen Gasprobe die Summe von Kohlensäure und Acetylen wie folgt:

1. Absorption mit wäßriger Kalilauge, 2. Absorption mit gebrauchter rauchender Schwefelsäure 25%  $\text{SO}_3$ , 3. mit wenig gebrauchter rauchender Schwefelsäure, 4. Absorption der  $\text{SO}_3$ -Dämpfe in Kalilauge, 5. Absorption der Restspuren von Acetylen in einer alkalischen Quecksilbercyanidlösung.

### Kohlendioxydbestimmung durch Leitfähigkeitsmessung

(Konduktometrie)

Zwischen der elektrolytischen Leitfähigkeit und der Konzentration besteht im allgemeinen kein linearer Zusammenhang. Fast alle Stoffe haben bei einer bestimmten Konzentration ein Maximum der Leitfähigkeit, wie z. B. Schwefelsäure mit 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Für genügend kleine Werte aber kann man den Anstieg der Leitfähigkeit als linear annehmen.

Da die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur stark zunimmt, darf die Temperatur bei solchen Messungen nicht vernachlässigt werden; man arbeitet in einem Thermostaten.

Die Änderung der elektrolytischen Leitfähigkeit kann gemessen werden:

1. nach teilweiser Neutralisation von Alkali- und Erdalkalihydroxyden,
2. nach Bildung von Bicarbonaten in Suspensionen von Barium- oder Calciumcarbonaten (Gleichgewichtsverschiebungen). Da die Gleichgewichtsverschiebung nach Untersuchungen von Smith 10—20 Minuten bis zur Einstellung benötigt, ist diese Methode zur Betriebskontrolle nicht geeignet.

Zur Ermittlung der gesuchten Werte bedient man sich der empirischen Verfahren, indem man sich Eichkurven herstellt und dann die Werte mit diesen errechnet.

### Kohlendioxydbestimmung in Luft mittels elektrischer Leitfähigkeit

Prinzip: Das Kohlendioxyd wird mittels Natriumhydroxyd in Natriumcarbonat umgesetzt. Da die Leitfähigkeit einer Carbonatlösung nur etwa halb so groß ist wie die einer Hydroxydlösung, kann mittels elektrischer Leitfähigkeit der Gehalt an Kohlendioxyd laufend bestimmt werden.

Von A. Smith (80) wird ein einfaches Verfahren angegeben, für das die Apparatur in Abb. 52 geeignet ist. Die Absorption des Kohlendioxyds wird mit einer 0,025 n Kalilauge vorgenommen, die aus einer Vorratsflasche über die in einem Thermostaten befindliche Spirale *a* nach dem Leitfähigkeitsgefäß *b* fließt. Von hier aus tropft sie durch eine Kapillare nach *c*, wo sie mit dem Gasstrom zusammenkommt, der über *k* und *d* nach *c* strömt. *d* befindet sich ebenfalls in einem Thermostaten, der auf gleiche Temperatur gebracht ist wie *a* und auch *g*. Das Gas und die Kalilauge fließen nun über *e* und *f* nach *g*, auf welchem Wege die Absorption vor sich geht. Bei *h* angelangt, entmischen sich Flüssigkeit und Gasüberschuß und die Carbonatlauge fließt in das Leitfähigkeitsgefäß *i*, durch dasselbe hindurch und bei *j* tropft die Lauge ab. Die Bestimmung der Leitfähigkeit geschieht mittels einer Wheatstoneschen Brücke.

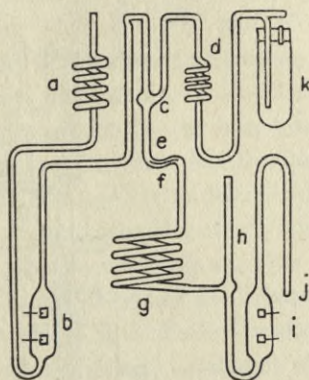


Abb. 52. Kohlendioxydbestimmung durch Leitfähigkeitsmessung nach Smith

fähigkeitsgefäß *i*, durch dasselbe hindurch und bei *j* tropft die Lauge ab. Die Bestimmung der Leitfähigkeit geschieht mittels einer Wheatstoneschen Brücke.

Nach Treadwell und Zinser (81) ist beim gewöhnlichen Einleiten von Kohlendioxyd in Alkalilauge noch nicht die Gewähr für eine völlige Absorption gegeben, wenn nicht ein großer Überschuß an Lauge angewandt wird. Wenn aber das zu analysierende Gas mittels Umlaufpumpe wiederholt durch die Lauge zirkuliert, sind die Absorptionsbedingungen viel besser, und man kann mit einem kleinen Überschuß an 0,001 n Lauge arbeiten.

Thomas (82) verwendet ein Absorptionsrohr mit einer Glasrittenplatte, in dem sich 0,0052 n Natriumhydroxyd befindet. Um die Ober-

80) A. S. Smith, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **6**, 217, 293 (1934).

81) W. D. Treadwell u. Th. Zinser, Helv. chim. Acta **17**, 869 (1934).

82) M. D. Thomas, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **5**, 193 (1933).

flächenspannung der Lösung zu erniedrigen und damit eine bessere Absorption zu erreichen, gibt man 0,4% n Butylalkohol dazu. Der maximale Fehler, der bei dieser Methode vorkommt, beträgt weniger als 1%.

J. G. Waugh (83) hat, auf den Erfahrungen von Thomas fußend, einen Apparat konstruiert, der in Abb. 53 A und B dargestellt ist. *A* ist der Absorber; dieser enthält 0,00488 n Natronlauge mit 0,4% n Butylalkohol. *A* ist ein 75 cm langes Glasrohr mit 25 mm lW. Die Glas-

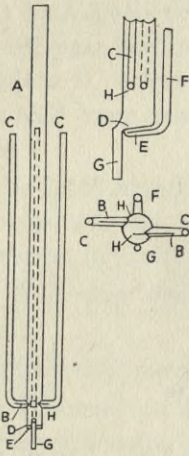


Abb. 53 A. Kohlendioxydbestimmung durch Leitfähigkeitsmessung nach Waugh

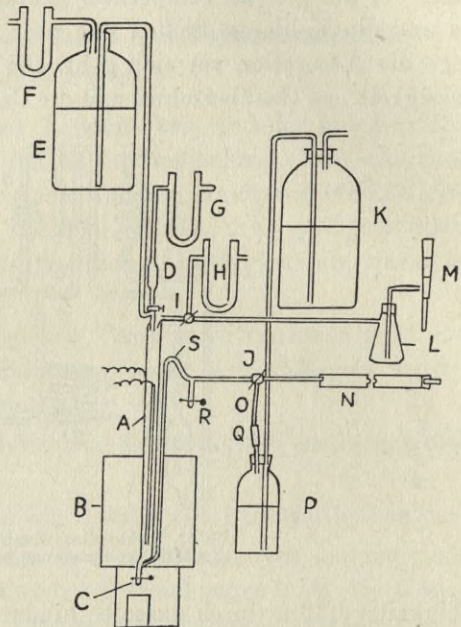


Abb. 53 B. Wie 53 A

frittenplatte *D* ist etwa  $10^\circ$  schräg zur Horizontalen befestigt und besteht aus 80 Maschen feinem Glas; sie ist 4,5 mm dick (Bruce und Bent) (84). Unter der Glasfritte ist ein Verteilerraum *E*, an den ein Rohr *F* mit 6 mm Durchmesser angeschlossen ist. *G* ist ein Abflußrohr, durch das die Lösung abgelassen werden kann, mit Ausnahme von etwa 1 ml. Die Elektroden *H* sind Platinbleche mit 1 cm<sup>2</sup> Querschnitt und 1 cm Abstand. Sie sind an Wolframdrähten *B* befestigt. Um den Stromanschluß zu vermitteln, wird *C* mit Quecksilber gefüllt.

Dieser Absorber ist 30 cm in einen Thermostaten *B* (Abb. 53 B) ein-

83) J. G. Waugh, *Ibid.* 9, 96 (1937).

84) Bruce u. Bent, s. (83).

getaucht. Der Thermostat wird auf  $30^{\circ} \pm 0,01^{\circ}$  gehalten und steht auf einer Kiste, unter der ein Becherglas zur Aufnahme der abgelassenen Lösung ist. *F*, *G*, *H* sind Natronkalkrohre zur Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft. Durch die Pipette *D* werden 50 ml Lauge in das Absorptionsrohr *A* eingelassen. *L* ist eine Wasserfalle für die Wasserstrahlpumpe *M*. Nach beendetem Saugen wird durch Drehen von Hahn *I* Luft zum Druckausgleich eingelassen. *N* ist ein langes Natronkalkrohr. *P* ist die Gasprobenflasche.

Arbeitsweise: *C* wird geschlossen, dann werden 50 ml Lauge in *D* abgemessen, nach *A* eingefüllt und Temperatenausgleich herbeigeführt. Man läßt nun während 30 sek. mit einer Geschwindigkeit von 300 ml pro Minute reine Luft über *N—J—A—I—M* durch die Apparatur. Dann wird das Vakuum über Hahn *I* und *H* ausgeglichen und der Widerstand mittels einer *Wheatstoneschen* Brücke gemessen.

Die Luftprobe befindet sich in der 2,5-l-Flasche *P* mit zwei Glasrohren. Das kurze Rohr wird an *Q*, das lange an die Wasserflasche *K* angeschlossen, dessen Wasser mit dem Kohlendioxydgehalt der Luft im Gleichgewicht steht. Der Hahn *J* verbindet hierauf *P* mit dem Absorber und die Luft wird mit 350 ml pro Minute durch *A* gesaugt, bis *P* voll Wasser ist. Das in den Röhren verbleibende Gas wird durch Luft nachgespült. Nun wird der Endwiderstand der Lösung gemessen. Die Differenz von Anfangswiderstand und Endwiderstand gibt die Änderung an, aus der der Kohlendioxydgehalt berechnet wird.

Weitere Verfahren sind unter (85) (86) (87) und (88) beschrieben.

### Bestimmung der Kohlensäure durch Potentiometrie

Prinzip: Die Bestimmung der Kohlensäure beruht auf der Pufferwirkung, die ein Salz einer Säure auf die Lösung dieser Säure ausübt. Der pH-Wert wird potentiometrisch gemessen. Die Änderung der EMK mit dem pH-Wert ist linear.

Für die Analyse von Gasgemischen mit 0,03—0,7% Kohlendioxyd werden nach Wilson (89) 10 ml einer 0,001 n Natriumbicarbonatlösung in das Reaktionsgefäß gebracht. Bei einer Temperatur von  $26^{\circ}$  C

- 85) A. C. Walker, M. B. Bray u. J. J. Johnston, *J. Amer. chem. Soc.* **49**, 1235 (1927).  
 86) E. C. White, *Ibid.* **50**, 2148 (1928).  
 87) E. K. Rideal u. H. S. Taylor, *Analyst* **44**, 89 (1919).  
 88) A. Lassieur, *C. R. Acad. Sci. Paris* **206**, 606 (1938).  
 89) a) P. W. Wilson, F. S. Orcutt u. W. H. Peterson, *Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit.* **4**, 357 (1932); s. auch: b) Y. Kauko, *Angew. Chem.* **47**, 164 (1934) u. **48**, 539 (1935).  
 c) Y. Kauko u. J. Carlberg, *Z. analyt. Chem.* **102**, 393 (1935).

werden 4—5 Blasen pro Sekunde durch die Lösung geleitet. Nach 5 Minuten wird der  $pH$ -Wert gemessen. Danach wird die Elektrode gegen eine bekannte Pufferlösung  $(pH)_2$  gemessen. Der Wert der ursprünglichen Lösung  $(pH)_1$  errechnet sich dann zu:

$$(pH)_1 = (pH)_2 + \frac{EMK_2 - EMK_1}{0,0593}$$

Für Konzentrationen von 0,7—7%  $CO_2$  wird eine 0,0107 n Bicarbonatlösung verwendet.

## Sauerstoff

### Absorptionsmittel für Sauerstoff

Zur Absorption des Sauerstoffs wurden verschiedene Reagenzien vorgeschlagen:

1. alkalische Pyrogallollösung (Trioxybenzol 1, 2, 3);
2. alkalische Natriumhydrosulfidlösung  $Na_2S_2O_4$ ;
3. gelber Phosphor;
4. alkalische Oxyhydrochinonlösung (1, 2, 4-Trioxybenzol);
5. aktives Kupfer;
6. Chrom(II)-sulfatlösung.

#### 1. Die alkalische Pyrogallollösung

wird bereitet, indem man Pyrogallussäure in wäßriger Alkalilauge löst. Bei Ausschluß von Sauerstoff gibt es eine klare Lösung, die etwas gelblich ist. Die Angaben in der Literatur über das Molverhältnis von Pyrogallol zu Alkali gehen sehr weit auseinander, ebenso die Angaben über die Konzentration der Lösung.

Pyrogallol entwickelt bei der Absorption von Sauerstoff etwas Kohlenoxyd und diese Kohlenoxydentwicklung nimmt zu mit der Sauerstoffkonzentration in dem zu untersuchenden Gemisch, weiterhin mit der Erschöpfung des Absorptionsmittels und endlich bei langsamer Absorption. Klein wird die Kohlenoxydentwicklung bei Sauerstoffgehalten unter 25% und bei rascher Absorption. Demnach darf man diese Absorption nur anwenden bei sauerstoffhaltigen Gasen, die weniger als 25% Sauerstoff enthalten.

Nach Haldane und McGill (90) gibt jede frisch bereitete Pyrogallollösung bei der Absorption von Sauerstoff Kohlenoxyd ab. Läßt man die Lösungen hingegen vor dem Gebrauch etwa 3 Tage stehen, dann vermindert sich die Kohlenoxydabgabe, oder hört bei bestimmten

90) J. S. Haldane und R. H. McGill, Analyst **58**, 378 1933).



Lösungen auf. Ebenso hört die Kohlenoxydabgabe auf, wenn die Lösungen bestimmter Konzentration vor dem Gebrauch künstlich gealtert werden, d. h. eine Stunde lang auf dem Wasserbad bei etwa 100° erwärmt werden. Die beste Lösung, deren Konzentration nicht unterschritten werden soll, wird durch Lösen von 10 g Pyrogallol in 100 ml gesättigter Kalilauge (80 g KOH auf 100 ml Wasser) erhalten.

Die Absorptionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Temperatur, vom Molverhältnis Pyrogallol zu Alkali und vom Alkaligehalt. Unter 15° C nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit schon merklich ab. Am größten ist sie, wenn man auf 1 Mol Pyrogallol 4,8 Mol Kaliumhydroxyd nimmt, und sie nimmt wieder ab, wenn man mehr oder weniger Kaliumhydroxyd nimmt oder wenn man das Kaliumhydroxyd gegen Natriumhydroxyd austauscht.

Das Gesamtaufnahmevermögen der Pyrogallollösungen für Sauerstoff nimmt ab, wenn man mehr als die vorgeschriebene Menge Alkali nimmt.

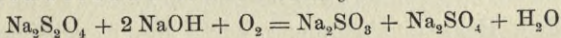
Bis zu einer bestimmten Gesamtkonzentration nimmt das absolute Aufnahmevermögen für Sauerstoff zu. Die helle Lösung wird nach Brückner (91) hergestellt aus:

1 g Pyrogallol + 1,5 g Kaliumhydroxyd + 5 g Wasser. Diese Lösung absorbiert 264 normal-ml Sauerstoff je Gramm Pyrogallol.

Nach Hoffmann (92) kann man die Kaliumhydroxydmenge herabsetzen, um noch immer das Maximum der Absorption zu erreichen, also: 1 g Pyrogallol + 0,9 g Kaliumhydroxyd + 2,3 g Wasser.

Allerdings ist die Gesamtkonzentration dieser Lösung etwas stärker. Ein Mehr an Kaliumhydroxyd schadet nichts, und es sind die Absorptionsfähigkeiten dieser Lösungen praktisch wenig verschieden. Die Konzentration könnte man noch steigern bis zu 1 g Pyrogallol + 0,7 g Kaliumhydroxyd + 1,7 g Wasser; diese Lösung soll theoretisch die beste sein, wird aber wegen ihrer Dickflüssigkeit nicht angewandt.

## 2. Alkalische Natriumhydrosulfitlösung



Das Molverhältnis ist demnach theoretisch 1 Hydrosulfit zu 2 Ätznatron. Das ist theoretisch auf 1 g Natriumhydrosulfit 0,64 g Ätzkali oder 0,46 g Ätznatron in 6 g Wasser.

Diese Lösung absorbiert 108 n-ml Sauerstoff je Gramm Hydrosulfit. Eine interessante Tatsache möge noch vermerkt werden: die Absorptionsgeschwindigkeit ist bei schwächerer Alkalisierung größer. Prak-

91) H. Brückner und A. Bloch, Gas- und Wasserfach 78, 645 (1935).

92) J. Hoffmann, Angew. Chem. 35, 325 (1922).

tisch kann man aber solche Lösungen nicht verwenden, weil eine Abspaltung von Schwefeldioxyd eintreten würde, wenn die Lösung schon länger gebraucht worden ist. Die Absorptionsgeschwindigkeit dieser Natriumhydrosulfitlösung ist wesentlich geringer als die von Pyrogallol, sie hat aber den Vorteil, daß sie bei tieferen Temperaturen immer noch gut absorbiert, während Pyrogallol schon sehr träge reagiert. Ein weiterer Vorteil ist die Billigkeit des Reagens.

Wenn man zum Hydrosulfit noch anthrachinon- $\beta$ -sulfo-saures Natrium hinzugibt, dann erhöht sich die Absorptionsgeschwindigkeit, erreicht aber immer noch nicht den Wert für Pyrogallol.

Nach Quiggle (93) eignen sich nur frisch bereitete Lösungen von Natriumhydrosulfit allein oder gemischt mit anthrachinon- $\beta$ -sulfo-saurem Natrium. Diese Lösungen nehmen 7,5 ml Sauerstoff je 1 ml Lösung auf.

Von der Union-Apparatebau-Gesellschaft (94) wurde ein sehr bewährtes Mittel zur Sauerstoffabsorption herausgebracht, das O<sub>2</sub>-Multi-Rapid. Dieses ist im wesentlichen eine Kombination von Natriumhydrosulfit mit Pyrogallol in alkalischer Lösung. Durch diese Kombination läßt sich bei gleicher Menge des Absorptionsmittels viel mehr Sauerstoff als bei den einzelnen Komponenten binden. Durch Zufügen eines organischen Katalysators, wie z. B. von anthrachinonsulfo-saurem Natrium, wird die Aufnahmefähigkeit noch erhöht. Die Beständigkeit dieser Kombination ist größer als die der einzelnen Bestandteile. Vor allem kommt es auf die richtige Mischung an. Der Zeitaufwand für eine Sauerstoffbestimmung beträgt ca. 60 Sekunden.

Nach Müller-Neuglück (95) erweist das O<sub>2</sub>-Multi-Rapid seine ganze Überlegenheit gegenüber andern Absorptionsmitteln erst dann, wenn die Pipette mit den Stahlspänen gefüllt wird, die vom Hersteller des O<sub>2</sub>-Multi-Rapid geliefert werden.

### 3. Gelber Phosphor

Die Reaktion des Sauerstoffs mit Phosphor ist von Centnerszwer (96) studiert worden. Reaktionshemmend wirkt die Feuchtigkeit auf dem Phosphor und jede Herabsetzung des Partialdruckes des Sauerstoffs, z. B. durch Verdünnung mit Gasen. Hochprozentiger Sauerstoff wirkt auffallenderweise nicht auf Phosphor ein; dieser muß erst verdünnt oder bei Unterdruck zur Absorption gebracht werden. In solchem Falle

93) D. Quiggle, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 8, 363 (1936); siehe auch: S. Mijamoto und T. Kaya, Bull. chem. Soc. Japan 6, 264 (1932).

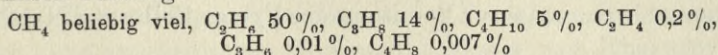
94) Union-Apparatebaugesellschaft m. b. H., Karlsruhe a. Rh.

95) H. H. Müller-Neuglück, Glückauf 74, 377 (1938).

96) L. Centnerszwer, ZS. ph. Ch. 26, 1 (1898).

muß man vorsichtig umgehen, da die Verbrennung nach Einleitung der Reaktion explosionsartig verläuft.

Durch Phosphor wird ein Rest von etwa 0,2% Sauerstoff nicht absorbiert. Wenn Wasserstoff zugegen ist, wird etwa 0,5% des Wasserstoffs oxydiert, und zwar mehr, wenn weniger Sauerstoff zugegen ist. Da Kohlenwasserstoffe den Phosphor vergiften können, ist es ratsam, Phosphor nicht dort zu verwenden, wo man es mit solchen zu tun hat. Insbesondere sind die höheren Homologen der Äthylene starke Katalysatorgifte. Um völlige Absorption des Sauerstoffs zu erhalten, sind im Gasgemisch zulässig:



Kleine Mengen Benzol vergiften den Phosphor nicht.

#### 4. Alkalische Oxyhydrochinonlösung

Diese Lösung wurde von F. Henrich (97) vorgeschlagen und ist zur Absorption von Sauerstoff sehr gut geeignet. Sie hat den großen Vorteil, daß sie auch bei Absorption von reinem Sauerstoff kein Kohlenoxyd entwickelt und ebenso schnell absorbiert wie die besten Pyrogallol-lösungen. Da das Oxyhydrochinon im Handel noch zu teuer ist, stellt man es sich einfach selbst her und geht am besten vom billigen Hydrochinon aus:

250 g Hydrochinon werden in einem Gemisch von 250 g konz. Schwefelsäure und 1 l Wasser suspendiert, unter fortwährendem kräftigen Rühren bei gleichzeitiger Kühlung werden langsam 225 g feingepulvertes Kaliumbichromat zugegeben und gleichzeitig wird die Lösung allmählich auf ein Volumen von 3 l verdünnt. Während der Oxydation soll die Temperatur der Suspension, die über Schwarzfärbung in Bräunlichgrün übergeht, + 10° nicht überschreiten. Nach der Zugabe des Oxydationsmittels wird das Rühren eine weitere Stunde fortgesetzt, das Rohchinon abfiltriert und der restlich gelöste Anteil durch Ausschütteln mit Äther gewonnen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Das Chinon wird nach einer von A. Thiel (98) angegebenen Arbeitsvorschrift in Triacetyloxyhydrochinon übergeführt.

Bei gasanalytischen Arbeiten kann man für das Ansetzen der Absorptionslösung direkt das Triacetylprodukt verwenden: 110 g Kaliumhydroxyd werden in wenig Wasser gelöst, auf 200 ml aufgefüllt und unter Ausschluß von Luftsauerstoff 40 g Triacetyloxyhydrochinon zugegeben, die sich nach kurzem Umschütteln klar auflösen.

100 ml Luft verlieren bei mäßigem Schütteln mit dem Reagens ihren Sauerstoff in einer halben Minute, 100 ml Sauerstoff werden in 1 bis

97) F. Henrich, Ber. chem. Ges. 48, 2006 (1915).

98) J. Thiele, Ber. chem. Ges. 31, 1247 (1898).

2 Minuten vollständig absorbiert, ohne Bildung irgendwelcher Spuren von Kohlenoxyd. Die Absorptionsfähigkeit der Lösung bleibt Monate hindurch unverändert, auch schäumt die Lösung nicht. Bei dieser Lösung macht es in bezug auf Reaktionsgeschwindigkeit gar keinen Unterschied aus, ob man zur Bereitung Kali- oder Natronlauge verwendet. Kohlenoxyd nimmt sie ebensowenig wie Wasserstoff und Methan auf.

Bei größeren Sauerstoffgehalten wurde mit Pyrogallollösungen stets Kohlenoxyd im Restgas gefunden, und zwar bis zu 50%, bei einem gesamten Gasrest von 4%. Nach Absorption des Kohlenoxyds konnten richtige Werte erhalten werden. Etwas niedriger liegen die Werte für Kohlenoxyd, wenn man zur Bereitung der Pyrogallollösung NaOH statt KOH verwendet.

Nach Müller-Neuglück (99) eignen sich konz. Oxy-Hydrochinonlösungen nicht für die technische Gasanalyse. Verdünnt hat es die gleiche Absorptionsgeschwindigkeit wie Pyrogallollösungen. Die Optimalkonzentration beträgt 1 T. Pyrogallol zu 1,5 T. Alkali. Die Bildung von CO setzt bei gebrauchten Pyrogallollösungen früher ein und ist stärker als bei frischen Lösungen\*). Oxyhydrochinon spaltet kein CO ab.

#### 5. Entfernen von Sauerstoff aus Gasen mittels aktivem Kupfer

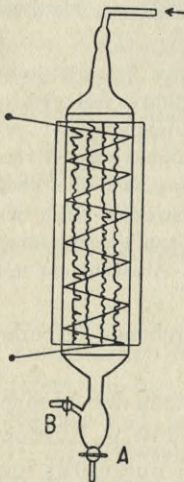


Abb. 54. Apparat nach Meyer und Ronge

Prinzip: Aktives (pyrophores) Kupfer nimmt den Sauerstoff aus indifferenten Gasen schnell und vollständig bei 200° auf. Das gebildete Kupferoxyd wird bei derselben Temperatur durch Wasserstoff wieder reduziert.

Nach Meyer und Ronge (100) stellt man aktives Kupfer wie folgt her: 120 g  $\text{CuCO}_3\text{—Cu(OH)}_2$  werden in 2 l konz. Ammoniak gelöst. Diese Lösung wird mit gereinigter Infusorienerde (Merck) vermischt und auf dem Wasserbad eingedampft, bis der Kuchen beginnt zu zerbrechen. Der feuchte Kuchen wird dann im Trockenschrank bei 150 bis 180° fertig getrocknet.

Dieses gesiebte und von Staub befreite Material wird nun in ein 4 cm weites und 75 cm langes Glas-

99) H. H. Müller-Neuglück, Wärme (Essen) **61**, 280 (1938).  
100) F. R. Meyer und G. Ronge, Z. angew. Chem. **52**, 637 (1939).

\*) Die abweichende Angabe von Haldane und Macgill (90) bezieht sich auf Lösungen, die noch kein CO aufgenommen haben, also vor Gebrauch künstlich gealtert werden. Darin soll der Unterschied bestehen.

rohr (Abb. 54) eingefüllt. Das Glasrohr ist mit einem Heizdraht umwickelt und wird durch ein weiteres Glasrohr wärmeisoliert. Oben hat das Rohr einen Schliff zum Einfüllen der Masse und anschließend ein Gaseinleitungsrohr. Unten befindet sich eine Wasserfalle mit Ablaßhahn *A* und Gasauslaß *B*.

Zur Reduktion der eingeführten Masse verdrängt man zuerst alle Luft durch Wasserstoff, erhitzt hierauf auf  $200^{\circ}\text{C}$ , wobei die Reduktion glatt vor sich geht. Nach beendeter Reduktion wird die Masse dunkelviolet und ist zum Gebrauch fertig. Ein Nickelkontakt, der ebenso hergestellt wird, gab ebensogute Resultate. Die Durchströmungsgeschwindigkeit hängt vom Sauerstoffgehalt des Gases ab und wird am besten nach Einschalten eines empfindlichen Sauerstoffanzeigers nach *B* reguliert. Das durch dieses Rohr gereinigte Gas hat einen Sauerstoffgehalt von etwa  $3 \cdot 10^{-4}$  mm.

#### 6. Chrom(II)-sulfatlösung,

die nach Stone (101) durch Reduktion einer schwefelsauren Lösung von violetterm Chromalaun mit Zinkamalgam hergestellt wird. Ein Vergleich der relativen Absorptionszeiten mit anderen Absorptionsmitteln zeigt die große Überlegenheit dieser Lösung: Wenn man die Absorptionsgeschwindigkeit der Chrom(II)-sulfatlösung mit 100 bezeichnet, dann ist diese von Natriumhydrosulfit mit anthrachinonsulfosaurem Natrium gleich 4; die von ammoniakalischer Cu(I)-Ammonchlorid gleich 4; und die von alkalischer Pyrogallollösung gleich 2,3.

Chrom(II)-sulfatlösung absorbiert in 0,1 n Lösung ebensoschnell wie in 0,3 n Lösung.

### Bestimmung des Sauerstoffs im Leuchtgas

Prinzip: Natriumhydrosulfit wird durch  $\text{O}_2$  rasch oxydiert. Der Verbrauch an Sulfit wird durch Indigocarmin angezeigt und kann colorimetrisch bestimmt werden.

Die Entfernung des Sauerstoffs aus dem Leuchtgas wird heute in großem Maßstabe zugleich mit der Entfernung des Schwefels durch die Reinigungsmassen durchgeführt. Die Sauerstoffbestimmung in den gereinigten Gasen wird gerade dann um so wichtiger sein, wenn das Gas von Benzol und Naphthalin gut gereinigt wurde, denn diese Stoffe im Gas bilden einen guten Schutz der Rohrleitungen vor Oxydation.

Als Absorptionsgefäß nimmt man nach Hofer (102) eine Wasch-

101) H. W. Stone, J. Amer. chem. Soc. 58, 2591 (1936).

102) G. Hofer und H. v. Wartenberg, Z. angew. Chem. 38, 9 (1925).

flasche und füllt in diese Natriumhydrosulfitlösung ein (50 g Hydrosulfit in 250 ml Wasser und 40 ml Natronlauge, von der in 700 ml Wasser 500 g Natriumhydroxyd enthalten sind). Auf die Waschflasche werden 2 Büretten ( $\frac{1}{10}$  ml Teilung) mit 25 ml gesetzt, von denen die eine eine 2%ige Natriumhydrosulfitlösung, die andere eine 1%ige Indigocarminlösung enthält, die mit etwas Hydrosulfit entfärbt wurde. Aus Abb. 55 ist alles zu ersehen. Man gibt etwas Farbstoff zur Flüssigkeit, worauf diese unrein gelb wird. Nun wird das Gas so lange durchgeleitet, bis das Gelb einen bestimmten Farbton angenommen hat (das Gas kann mit einer Geschwindigkeit von etwa 5 l in 15 Minuten durchgedrückt werden). Nun liest man auf der Gasuhr ab und läßt weiter Gas durch die Flüssigkeit, bis ein bestimmter blaugrüner Farbton erreicht wurde. Man liest wieder die Gasuhr ab. Es ist nun zwischen dem definierten Gelb und Grünblau eine bestimmte Menge Natriumhydrosulfit verbraucht worden. Diese zwei Farbtöne kann man auf einer Skala mittels gefärbter Gelatinefolien festhalten und damit arbeiten. Will man einen neuen Versuch durchführen, dann läßt man aus der Bürette so lange Hydrosulfit zufließen, bis der erste gelbliche Farbton erreicht ist.

Zur Herstellung von Vergleichsfarben stellt man sich folgende Lösungen her:

- I. Indigocarmin 1%ig;
- II. kalt gesättigte, wäßrige Lösung von Guinea-Echtgelb 3 g (Agfa);
- III. 1,5 g Kolumbiagrün G. Nr. 1480 in 250 ml Wasser.

Für gelbe Töne mischt man:

9 ml II + 0,3 ml III  
9 ml II + 0,8 ml III

Für blaugüne Töne:

5 ml I + 3 ml II + 1 ml III  
6 ml I + 3 ml II + 1 ml III

Man gibt zu jeder Mischung etwa 1 g Gelatine und gießt die Mischungen auf Glasplatten auf und überzieht sie mit Zaponlack.

Nun eicht man den Apparat auf den Farbumschlag und braucht nur die Gasmenge abzulesen, um den Sauerstoffgehalt zu ermitteln. Zu diesem Zweck macht man sich ein Diagramm und kann bequem ablesen. Die Genauigkeit beträgt etwa 1%. Die Lösung erneuert man zweckmäßig öfter und stellt sich auch nicht zu große Vorräte her.

Die colorimetrische Bestimmung von Sauerstoff,  
insbesondere für geringe Mengen Sauerstoff

Prinzip: Ein abgemessenes Volumen des Gases wirkt auf eine ammoniakalische Kupfer(I)-lösung unter Blaufärbung ein, wenn es

Sauerstoff enthält. Diese Blaufärbung wird mit einer Kupfer(II)-ammoniaklösung bekannten Gehalts colorimetrisch verglichen.

Die Apparatur von Mugdan und Sixt (103) ist in Abb. 56 dargestellt. *I* ist das Absorptionsgefäß mit etwa 500 ml Inhalt, der genau bis zum Hahn  $h_2$  bestimmt wird. Zwischen  $h_1$  und  $h_2$  ist ein zylindrischer Teil *a*, der 25 ml Inhalt hat. In der Vorratsflasche II befindet sich die Kupfer(I)-salzlösung, die im Liter 10 g CuCl, 30 g NH<sub>4</sub>Cl und 120 ml NH<sub>3</sub> ( $d = 0,93$ ) enthält. Diese Flasche wird mit Kupferdrahtnetz

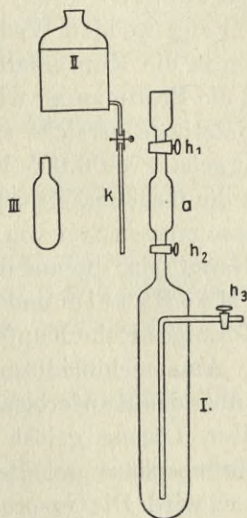
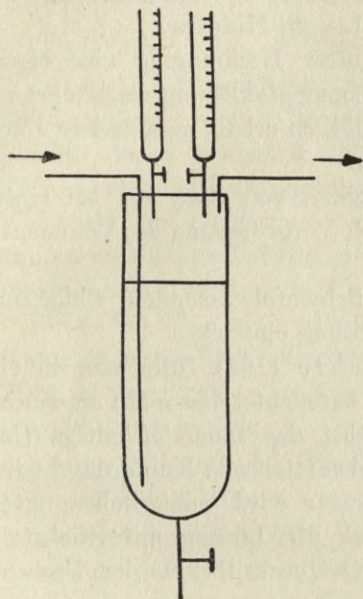


Abb. 55. Sauerstoffbestimmung im Leuchtgas

Abb. 56. Apparat nach Mugdan und Sixt

gefüllt und die Lösung mit Paraffinöl überschichtet. Sollte die Vorratslösung etwas blau werden, dann braucht man sie nur etwas (etwa 70°) zu erwärmen, worauf sie farblos wird. *III* ist ein Vergleichsgefäß, in Form und Inhalt ähnlich wie *a*.

Zur Analyse leitet man das Gas durch *I* hindurch, schließt dann  $h_2$  und  $h_3$ , füllt *a* mit der Kupfer(I)-salzlösung in der Weise, daß man das Rohr *k* durch die Bohrung von  $h_1$  bis nahe an  $h_2$  einführt und die Lösung vorsichtig steigen läßt, bis sie (farblos) über  $h_1$  steht. Man schließt  $h_1$ , öffnet  $h_2$  und schüttelt, bis die Blaufärbung nicht mehr zunimmt. Hierauf kehrt man den Apparat um, läßt die Lösung nach *a*, schließt  $h_2$  und

103) M. Mugdan und J. Sixt, Z. angew. Chem. 46, 90 (1933).

füllt das Vergleichsglas III zu  $\frac{2}{3}$  mit Ammoniak und Ammonchlorid in den gleichen Konzentrationen wie in der verwendeten Kupfer(I)-salzlösung. Zu dieser Vergleichsröhre wird dann soviel von einer titrierten 0,05 oder 0,01 molaren Kupfersulfatlösung zugesetzt, bis die Farbtöne gleich sind. 1 ml einer 0,01 n Kupfersulfatlösung entspricht bei Normalverhältnissen 0,056 ml Sauerstoff. An Stelle der Kupfer(I)-salzlösung könnte man zur colorimetrischen Bestimmung auch Pyrogallol-lösung verwenden; die Kupfer(I)-salzlösung hat jedoch den Vorteil, daß man zu ihrer Herstellung kein sauerstofffreies Wasser benötigt. Die Dauer einer Bestimmung beträgt etwa 15—20 Minuten.

Nach Hofmann (104) wird zu dieser Bestimmung eine eigene Apparatur angewendet. Wenn man die Ammoniaklösung umgekehrt wie angegeben in die Kupfersulfatlösung gibt, so erhält man andere Farbtöne und die Bestimmung wird ungenau.

Diese Methode erreicht eine Genauigkeit von etwa 5% bei einem Sauerstoffgehalt von 0,005 Vol%. Durch Vergrößerung des Volumens I läßt sich die Genauigkeit erhöhen.

Die Gase müssen frei von Acetylen, Schwefelwasserstoff, Chlor und solchen Gasen sein, die auf die Kupferlösung einwirken.

Nach MacHattie und Maconachie (105) füllt man in ein pipettenförmiges Rohr Kupferblech ein, befeuchtet dieses mit ammoniakalischer Ammonchloridlösung und führt das sauerstoffhaltige Gas langsam über das Kupferblech. Das dabei entstehende Kupferoxyd wird in derselben Lösung gelöst. Die Apparatur wird beim Stehen unter Stickstoffatmosphäre gehalten, wie auch die Lösung mit Stickstoff durchblasen wird. Die Gasprobe wird durch Quecksilber aus dem Probengefäß verdrängt.

Die Genauigkeit beträgt 3% bei Sauerstoffmengen bis zu 0,02 bis 0,2 ml. Die Methode gestattet noch 20 Teile Sauerstoff in 1 Million Teilen Luft zu bestimmen.

Nach Ambler (106) werden die sauerstoffhaltigen Gase in einer Bürette mit farbloser Pyrogallol-lösung geschüttelt. Die entstehenden Braunfärbungen werden mit Standardjodlösungen verglichen.

Zur Schnellbestimmung des Sauerstoffs in technischen Gasen wird das Gas nach Kling und Clara z (107) durch eine 0,2%ige Lösung von

104) E. Hofmann, Mikrochemie 25, 82 (1938).

105) J. W. MacHattie und J. E. Maconachie, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9, 364 (1937).

106) H. R. Ambler, Analyst 55, 677 (1930; 59, 14 (1934).

107) a) A. Kling, Bull. Acad. Med. 119, 102 (1938). — b) A. Kling und M. Clara z, C. R., Acad. Sci. Paris 203, 319 (1936).



Mohrschem Salz, mit 2% Weinsäure und etwas Methylenblau geleitet. [Mohrsches Salz hat die Zusammensetzung  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ .] 5 ml dieser Lösung werden mit 5 ml n Natronlauge vermischt und das Gas mit einer Geschwindigkeit von 3—4 Blasen in der Sekunde durchgeleitet. Sobald Blaufärbung eintritt, stellt man das Volumen des durchgeleiteten Gases fest und liest den Sauerstoffgehalt an einer aufgestellten Eichkurve ab.

### Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in wäßrigen Lösungen

(nach Perley) (108)

Prinzip: Zur wäßrigen Lösung wird Mangan(II)-chlorid gegeben und aus diesem durch Lauge das Hydroxyd  $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$  ausgefällt, welches durch Sauerstoff sofort oxydiert wird. Durch Zugabe von Kaliumjodid und Ansäuern der Probe wird das höhere Oxyd wieder zum Mangan(II)-salz reduziert und eine dem aufgenommenen Sauerstoff äquivalente Menge Jod frei gemacht. Diese Jodmenge wird mit Natriumthiosulfat elektrometrisch titriert.

Die L. W. Winklersche Methode (114a), die zur Sauerstoffbestimmung als verbindlich betrachtet wird, wenn es sich nicht um sehr kleine Mengen Sauerstoff in wäßrigen Lösungen handelt, birgt drei Fehlermöglichkeiten in sich:

1. Verunreinigungen im Wasser wie Nitrite, Sulfite, Eisen-ion und organische Substanzen,
2. die unsichere Korrektur für den in den Reagenzien gelösten Sauerstoff,
3. die Unsicherheit im Erkennen des Endpunkts bei der Titration, weil dieser von der Natur der Stärkelösung und der Temperatur abhängig ist.

Die Winklersche Methode ist durch Theriault (109) ausführlich beschrieben worden. Die Zusammenfassung aller bisherigen Methoden zur Sauerstoffbestimmung in wäßrigen Lösungen hat Schwartz (110) durchgeführt, während speziell die Methoden zur Trinkwasseruntersuchung von White, Leland und Button (111) beschrieben worden sind. Die Methode hier ist für Proben mit einem Sauerstoffgehalt

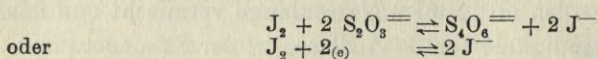
108) G. A. Perley, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 240 (1939).

109) E. J. Theriault, Pub. Health Bull. 151; Suppl. 90 (1925).

110) M. C. Schwartz, Louisiana State Univ. Studies No. 21 (1935).

111) a) White, Leland u. Button, Proc. Am. Soc. Testing Materials **36**, 697 (1936). — Siehe auch: b) C. C. Ruchoff, W. A. More u. O. R. Placak, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 701 (1938).

von weniger als 0,5 ml pro Liter Wasser geeignet und beruht auf einer elektrometrischen Jodometrie:



allgemein ausgedrückt: Oxydans + (e)  $\rightleftharpoons$  Reduktant.

Die Probenahme soll so vorgenommen werden, daß die Temperatur des Wassers mindestens 1° unter Raumtemperatur liegt und daß die Schwankungen der Temperatur während der Probenahme auch nicht mehr als 1° C betragen. Die Proben sollen am besten am Orte der Entnahme untersucht werden. Die Probegefäße werden mit der siebenfachen Menge ihres Inhalts durchgespült. Man nimmt drei Proben, und zwar zwei Proben zu 250 ml und eine Probe zu 500 ml. Die Flaschen werden mit Gummistopfen verschlossen, die je ein Einlaß- und ein Auslaßrohr besitzen. Die Gummistopfen können durch Glasschliffe ersetzt werden.

Die zur Bestimmung benötigten Reagenzien sind: Natriumthiosulfat 0,1 n ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , 24,82 g/l). Aus dieser Lösung wird eine 0,01 n Lösung hergestellt, die vor dem Gebrauch immer mit Kaliumbijdodat gestellt wird. Kaliumbijdodatlösung 0,01 n  $\text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$ , 0,3250 g/l Mangan(II)-chloridlösung  $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ; 412 g/l. Alkalische Kaliumjodidlösung 700 g KOH und 150 g KJ/l. Schwefelsäure 1 : 1.

#### Arbeitsgang :

Von der 500-ml- und einer der 250-ml-Probeflaschen, die ganz bis oben mit Wasser gefüllt sind, wird der Gummistopfen abgenommen und durch zwei Pipetten schnell 2 ml der alkalischen Jodlösung und 2 ml der Manganlösung zugegeben, wobei die Spitze der Pipetten unter die Flüssigkeit taucht. Darauf wird der Glasstopfen aufgesetzt, wobei der obere Anteil der Probe, der durch Luft verunreinigt ist, überfließt. Man schüttelt 2 Minuten lang stark und läßt absitzen, bis etwa  $\frac{1}{3}$  der oberen Flüssigkeit klar ist. Indessen bereitet man alles zur Titration vor. Nun fügt man 2 ml Schwefelsäure hinzu und schüttelt nochmals, bis der Niederschlag gelöst ist. Dann mißt man genau 250 ml aus der behandelten Probe ab, fügt genau 250 ml der unbehandelten Probe hinzu und versetzt mit 0,5 ml 0,01 n Kaliumbijdodatlösung aus einer Pipette.

(Die Zugabe von Bijdodat dient zur Kontrolle der Titration, besonders wenn Spuren von Sauerstoff enthalten sind.)

Hierauf wird die Lösung mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung elektrometrisch titriert. Hierzu verwendet man eine Bürette mit sehr feiner

Spitze, so daß ein Tropfen nicht mehr als 0,02 ml Inhalt hat. Man nimmt aus der 500-ml-Flasche genau 500 ml der behandelten Probe heraus, fügt genau soviel Bijodat hinzu, wie bei der 250-ml-Probe gebraucht wurde und titriert ebenso wie vorher. Der Sauerstoffgehalt für die 250-ml-Probe wird aus der Differenz der beiden Titrationsen berechnet.

1 ml einer 0,01 n Natriumthiosulfatlösung = 0,0612 ml Sauerstoff bei 25° C und 760 mm Druck.

### Die elektrometrische Titration

Ein Platinblech von 1 × 1 cm Größe wird als Indikatorelektrode benutzt. Als Bezugs elektrode verwendet man das System Kalomel gesättigt und Kaliumchlorid gesättigt. Die Elektroden werden in einem 800-ml-Becherglas angebracht. Die Titration wird unter starkem Rühren durchgeführt; man verwendet ein Potentiometer von 0 bis 1100 Millivolt. Die Thiosulfatlösung muß schnell zugefügt werden, bis die EMK. ca. 0,31 Volt beträgt, worauf die Titration tropfenweise zu Ende geführt wird. Der Endpunkt liegt zwischen 0,29 und 0,26 Volt und hängt von der Natur der Lösung, ihrem pH-Wert und der Konzentration des vorliegenden Jodids ab. Im exakten Endpunkt der Titration erzeugt ein Tropfen der Thiosulfatlösung einen Ausschlag von über 30 Millivolt. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 0,000016 g Sauerstoff in 250 ml Wasser.

Nach Meyer und Ghijzen (112) wird der Sauerstoff nach der Methode von Schulek (113) in dem Apparat Abb. 57 bestimmt. Das Gefäß *A* hat ein bekanntes Volumen mit einem Schliff *B*, auf den der Aufsatz *C* gesetzt wird. Das Rohr des Aufsatzrohres *C* endet in einer Kapillare *D*, an der auf einem Platinfaden ein Röhrchen *E* aufgehängt wird. *E* enthält 5 ml alkalische Jodkalilösung (2 Gew.-T. KOH, 1 Teil KJ, 4 Teile Wasser). In *A* werden 5 ml Mangan(II)-chloridlösung nach Winkler (114) (1 Gew.-T. kryst. Mangan(II)-chlorid + 2 Teile Wasser) und 100 ml Wasser eingefüllt. Hierauf erwärmt man das Gefäß auf 50° und pumpt luftleer. Nach dem Abkühlen öffnet man den Hahn und läßt das Gas einströmen. Man bestimmt nun Druck und Temperatur, kippt das Röhrchen *E* um und schüttelt kräftig; dann läßt man 10 ml Salzsäure

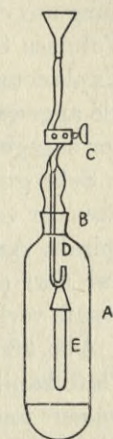


Abb. 57  
Apparat zur  
Sauerstoff-  
bestimmung

112) G. Meyer u. W. L. Ghijzen, Chem. Weekbl. **32**, 373 (1935).

113) E. Schulek, Z. analyt. Chem. **63**, 22 (1926).

114) a) L. W. Winkler, Ibid. **53**, 665 (1914). — Siehe auch: b) J. H. Steinkamp, Gas s'Gravenhage **57**, 414 (1937). — c) Lubberger u. Broché, J. f. Gasbeleuchtung **41**, 695 (1898).

( $d = 1,16$ ) von  $C$  aus hinein und titriert das freigewordene Jod nach Öffnen des Schließes  $B$ , mit Thiosulfat.

### Bestimmung von Sauerstoff durch Verbrennung

Prinzip: Der Sauerstoff wird mit Wasserstoff über glühendem Platin verbrannt und aus der Kontraktion der Wert berechnet.

Die Absorptionsmethoden eignen sich zur Bestimmung von kleinen Mengen an Sauerstoff nur dann gut, wenn man viel Sorgfalt anwendet. Es fallen hier die Ableserfehler doch sehr in Gewicht, selbst wenn man konstante Zeiten bis zur Ablesung nimmt.

Die Verbrennung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff und die Berechnung aus der Kontraktion liefert immer noch die besten Werte, weil jedes Volumen Sauerstoff die dreifache Kontraktion ergibt. Versuche mit der Explosionspipette gaben keine guten Resultate, weil erstens die Mengen, die angewandt werden, nur klein sein können (20—25 ml) und zweitens der zugegebene Sauerstoff auch genau bekannten Gehalt haben muß.

Sehr gut geeignet ist die Verbrennung in der Augustin-Pipette bzw. der von Bayer (115) abgeänderten Form mittels glühender Platinspirale. Arbeitet man ohne Zusatz von Sauerstoff, dann verbrennt man nur über einer glühenden Platinspirale, wenn man aber mit Sauerstoffzusatz verbrennt, dann verfährt man wie folgt:

Abb. 58 zeigt die Pipette.  $G$  ist die Glaskapillare, an deren Ende eine Platinkapillare  $P$  von 8—10 mm Länge angeschmolzen ist.  $K$  ist eine wasser- und feuerfeste Masse, die den toten Raum um  $P$  ausfüllt. Bei  $a$  ist die Öffnung, durch die das Verbrennungsgas auf die glühende Platinspirale  $Pt$  geblasen wird.

Der Vorgang der Verbrennung wird am besten so geleitet: Man gibt in die Pipette eine abgemessene Menge Sauerstoff vor (nicht das Gas), bringt die Platinspirale sehr schwach zum Glühen und läßt dann das Gas langsam einströmen. Es bildet sich bei  $a$  eine kleine Stichflamme nach innen, deren Länge so reguliert wird, daß der Platindraht nicht durchschmilzt. Ist einmal die Stichflamme da, dann geht man am besten mit dem Strom zurück, so lange die Verbrennung noch im Gang ist. Ohne die Platinkapillare  $P$  würde durch die Flamme die Pipette zerspringen und ohne Flamme würde die Verbrennung viel langsamer zu Ende kommen. Ein Nachglühen ist in dem Fall, daß eine sichtbare Flamme bis zuletzt vorhanden ist, nicht nötig im Gegensatz zur Verbrennung bei kleinen Konzentrationen.

Diese Pipette liefert die Fa. W. J. R o h r b e c k in Wien V.

Von W. S t e u e r (116) wird ebenfalls eine sehr gute Methode zur Bestimmung des Sauerstoffs im Wasserstoff angegeben. Man benutzt zwei H e m p e l- oder W i n k l e r- B ü r e t t e n, die durch eine durchsichtige Quarzkapillare von ca. 1 mm lichter Weite und ca. 1 cm Länge verbunden werden. In dieser Quarzkapillare befindet sich ein Platindraht von ca. 3 cm Länge und 0,8 mm Dicke. Man füllt nun eine Bürette durch die Quarzkapillare mit 100 ml Wasserstoff, füllt die andere bis nach oben

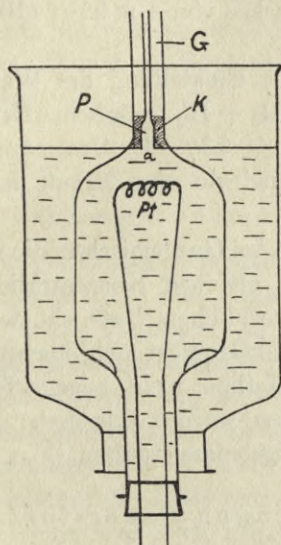


Abb. 58  
Augustin-Pipette nach Bayer

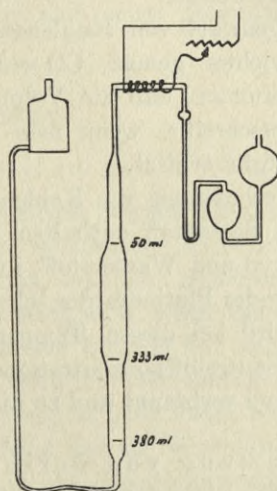


Abb. 59  
Apparat nach Geißler

mit Sperrwasser und verbindet mit dem Quarzrohr. Nun erhitzt man den Platindraht mit einer Bunsenflamme zum Glühen und leitet das Gas von einer Bürette in die andere und wieder zurück. Nach zweimaligem Hin- und Herleiten ist aller Sauerstoff verbrannt, man läßt das Sperrwasser 1—2 Minuten (gemessen mit einer kleinen Sanduhr) abfließen und liest ab.  $\frac{2}{3}$  der Kontraktion  $K_1$  ist verbrannter Wasserstoff und  $\frac{1}{3}$  ist Sauerstoff. Die Ablesung soll immer in der gleichen Bürette geschehen, da selten zwei Büretten völlig gleich sind.

Zur Bestimmung des Stickstoffs bzw. des Wasserstoffs klemmt man eine Bürette ab und füllt in die andere ca. 60 ml Sauerstoff, verbindet

116) W. S t e u e r, Chem. Ztg. 49, 713 (1925).

wieder und verbrennt vorsichtig den Rest des Wasserstoffs durch Hin- und Herleiten der Gase. Der Wasserstoffgehalt wird aus der Kontraktion  $K_2$  berechnet, indem diese mit  $\frac{2}{3}$  multipliziert wird. Um allen Wasserstoff zu erfassen, muß man den bei der Sauerstoffbestimmung verbrauchten Wasserstoff hinzuzählen, also  $(K_1 + K_2) \frac{2}{3}$ . Man kann nach dieser Methode auch den Wasserstoffgehalt im Elektrolyt-Sauerstoff bestimmen.

Nimmt man Wasser als Sperrflüssigkeit, dann ist es notwendig, die Zeiten bis zum Ablesen immer gleich zu nehmen, aber nicht unter 2 Minuten. Eine Bildung von Ammoniak aus dem Stickstoff und Wasserstoff konnte in Übereinstimmung mit den Versuchen von A m b l e r (106) nicht festgestellt werden.

In Gegenwart von Kohlenoxyd ist die Einstellung des Wassergasgleichgewichtes gemäß  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  möglich. Es wurde jedoch gefunden, daß die Volumänderung 0,03% der Gesamtgasmenge nicht überschreitet, wenn man den Platindraht eine Minute lang auf Dunkelrotglut erhitzt.

Eine Verbrennung von Kohlenoxyd tritt bei Gasgemischen, die weniger als 1,0% Sauerstoff enthalten, bei etwa gleichen Konzentrationen an Kohlenoxyd und Wasserstoff, in nur unmerklichem Maße ein, wenn die Erhitzung des Platindrahtes schwache Dunkelrotglut nicht überschreitet; ebenso wird bei diesen Temperaturen Methan nicht angegriffen. Bei höheren Sauerstoffkonzentrationen dagegen werden erhebliche Mengen Kohlenoxyd verbrannt und zu niedrige Ergebnisse erhalten.

#### Bestimmung von geringen Mengen Sauerstoff und Kohlenoxyd in Stickstoff oder anderen indifferenten Gasen

Nach Geißler (117) wird bei dieser Bestimmungsmethode der Sauerstoff mit Wasserstoff und das Kohlenoxyd mit Sauerstoff verbrannt. Dadurch, daß außer dem Sauerstoff noch 2 Volumen Wasserstoff und außer Kohlenoxyd noch  $\frac{1}{2}$  Volumen Sauerstoff verschwinden, erhöht sich die Genauigkeit. Weiter wird die Genauigkeit noch dadurch erhöht, daß statt 100 ml 333,3 ml Gas angewandt werden. Der Apparat ist aus Abb. 59 ohne weiteres klar. Die Quarz- oder Platinkapillare wird direkt elektrisch geheizt.

117) J. Geißler, Z. angew. Chem. 38, 948 (1925).

## Kohlenwasserstoffe

### Absorptionsmittel für ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Olefine)

Zur Absorption der ungesättigten Kohlenwasserstoffe können angewandt werden:

1. Schwefelsäure verschiedener Konzentration,
2. gesättigtes Bromwasser,
3. Kaliumpermanganat,
4. Kaliumquecksilberjodid.

Die am meisten zu bestimmenden Olefine in der Gasanalyse sind Äthylen, Propylen, Butylen, Acetylen und seine Homologen sowie Butadiene.

### 1. Schwefelsäure

#### a) Gemeinsame Absorption der Olefine

In der gewöhnlichen technischen Gasanalyse werden die ungesättigten Kohlenwasserstoffe alle gemeinsam mit rauchender Schwefelsäure mit 10—25%  $\text{SO}_2$  absorbiert. Es war bekannt, daß diese Säure auch Paraffine löst, insbesondere wenn geschüttelt wird, d. h. wenn viel Säure mit dem Gas in Berührung kommt. Aus diesem Grunde hat man stehende Pipetten angewandt, die mit Glasstäben gefüllt waren, um die Oberfläche zu vergrößern. Wie in Tab. 6 gezeigt wird, ist aber selbst bei 96%iger Schwefelsäure die Löslichkeit des Methans pro ml Schwefelsäure nicht gering, wenn man etwa 100 ml Säure in der Pipette anwendet. Es soll demnach auch bei der gemeinsamen Absorption der Olefine möglichst wenig Schwefelsäure angewandt werden und, wie unten gezeigt wird, nur 100—102% Schwefelsäure mit Silbersulfat als Katalysator.

#### b) Trennung der Olefine mittels Schwefelsäure

Dobrjansky (118), der die ersten umfassenden Versuche zur Trennung der Olefine mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration durchführte, hat sehr bemerkenswerte Ergebnisse gefunden: er hat die Absorptionen ohne Kontaktrohren durchgeführt und empfahl 63—64%ige Schwefelsäure, um Isobutylene zu absorbieren, 83—84%ige Säure für Propylene, Butadiene und n-Butylen, und 100—102%ige Säure für Äthylen. Er hat gezeigt, daß 63—64%ige Säure Isobutylene fast 500mal so schnell absorbiert wie Propylene und daß 83—84%ige Säure das Pro-

118) A. Dobrjansky, Neftyanoe Khoz. 9, 565 (1925).

pylen ca. 500mal so schnell absorbiert wie Äthylen. Nachfolgende Berührung der Gase mit Säuren dieser Konzentration entfernt in der Reihenfolge Isobutylen, Propylen und Äthylen. Normalbutylen wird zusammen mit Propylen absorbiert, weil seine durchschnittliche Absorptionsgeschwindigkeit nur etwa 2mal so groß wie die des Propylens ist [Davis und Schuler (119), Dobrjansky (118), Markovich und Moor (120)]. Eine Trennung in 3 und 4 kohlenstoffatomige Fraktionen kann schnell durch eine vorausgehende fraktionierte Destillation erfolgen. Die Olefinbutadiene werden, wenn sie anwesend sind, größtenteils mit dem n-Butylen absorbiert. Ihre Gegenwart wird qualitativ angezeigt durch intensiv gelbe Färbung der Säure. Allene scheinen in der gleichen Weise absorbiert zu werden wie Butadiene [Hurd und Spence (121)]. Wenn 5 kohlenstoffatomige Dämpfe anwesend sind, wie Isopren, und tertiäre Amylene (Trimethyl-Äthylen und unsymmetrisches Methyl-Äthyl-Äthylen), so werden sie mit Isobutylen zusammen absorbiert; n-Amylen (Pentan 1 und Pentan 2) und Isopropyläthylen werden mit Propylen und n-Butylen absorbiert [Davis und Daugherty (122) und Markovich und Dementeva (123)]. Um diese von Propylen und Butylen zu trennen, kann eine fraktionierte Destillation und Verdünnung mit einem inerten Gas der nachfolgenden Absorption mit Schwefelsäure vorausgehen (Davis und Daugherty).

Da die Absorptionsmenge mit der Konzentration der Schwefelsäure logarithmisch zunimmt, wird die stärkste Konzentration, die noch zuverlässige Resultate gibt, die Absorptionszeit am stärksten erniedrigen. Die Geschwindigkeit der Absorption ist direkt proportional der Oberfläche und unabhängig vom Volumen [Davis und Crandall (124), Davis und Schuler (119)].

Weil die Absorptionszeit proportional dem Partialdruck des Olefins ist, nähert sich die Absorption nur langsam ihrem Ende. Da bei diesem Verfahren keine Kontaktrohren angewandt wurden und außerdem die Säuremenge und Absorptionszeit zu groß waren, neben anderen unerforschten Verhältnissen, wie unten gezeigt wird, waren die praktischen Ergebnisse von Dobrjansky nicht befriedigend.

Später haben einige Autoren in der 87%igen Schwefelsäure ein vorzügliches Trennungsmittel für Olefine gefunden. Diese Säure absorbiert

119) H. S. Davis u. R. Schuler, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 721 (1930).

120) Markovich u. Moor, *Neftyanoe Khoz* **19**, 604 (1930).

121) Hurd u. Spence, *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 3356 (1929).

122) H. S. Davis u. J. P. Daugherty, *Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit.* **4**, 193, (1932).

123) Markovich u. Dementeva, *Khimteoret* **2**, 131 (1935).

124) H. S. Davis u. Crandall, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 3769 (1930).



in 10 Minuten keine merklichen Mengen von Äthylen, wenn weniger als 20% Äthylen vorhanden sind. — Sind mehr als 20% Äthylen anwesend, dann muß das Gas verdünnt werden. Die höheren Homologen des Äthylens: Propylen und Butylen werden vollständig absorbiert. Das Propylen wird in 10 Minuten vollständig absorbiert, wenn nicht mehr als 10% Propylen vorhanden sind. Gasbenzine werden ebenfalls vollständig absorbiert.

Das Äthylen kann im Gasrest mittels gesättigtem Bromwasser bestimmt werden. Wendet man zur Restbestimmung rauchende Schwefelsäure an, dann kommt es oft vor (insbesondere bei Schwelgasen), daß die Schwefelsäure einen viel größeren Anteil aufnimmt als das Bromwasser; es sind auch in diesen Schwelgasresten noch andere Bestandteile außer Äthylen enthalten. Außerdem desorbiert rauchende Schwefelsäure auch Paraffinkohlenwasserstoffe sowie Sauerstoff.

Ein neues Mittel zur Absorption des Äthylens wurde von Gluud (125) im Silbersulfat gefunden.

Prinzip: Während konz. Schwefelsäure mit 1—2% Silbersulfat (auf das Gewicht der Schwefelsäure bezogen) außer Äthylen sehr beträchtliche Mengen an Kohlenoxyd absorbiert, wird diese Kohlenoxydaufnahme praktisch null, wenn man nur 0,5—0,6% Silbersulfat verwendet. Eine an Silbersulfat zu reiche Schwefelsäure kann man dadurch gegen Kohlenoxyd indifferent machen, daß man sie in einer Quecksilberpipette mit kohlenoxydhaltigem Wassergas schüttelt. Es fällt dabei das Silber so weitgehend aus, daß diese Säure kein Kohlenoxyd, aber alles Äthylen absorbiert, weil hinreichend Silber in Lösung bleibt, daß die katalytische Wirkung zur Geltung kommt. Die Wirkung des Silberkatalysators wird noch erhöht, wenn man Nickelsulfat bis zur Sättigung (es löst sich sehr wenig) hinzugibt. Diese Schwefelsäure nimmt keine Paraffinkohlenwasserstoffe auf.

### Die Bestimmung von Äthylen, Propylen und Butylen

Nach Tropsch und Mattox (126) wird das Gas von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff befreit, dann getrocknet, worauf man mit der Stockschen elektromagnetischen Waage das spezifische Gewicht feststellt. Nun werden das Propylen und Butylen mit 87%iger Schwefelsäure absorbiert (s. oben) und nach Feststellung der Kontraktion nochmals das spezifische Gewicht des Restgases festgestellt. Nach Umrech-

125) Gluud u. Schneider, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 254 (1924).

126) H. Tropsch u. W. J. Mattox, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6, 404 (1934).

nung auf den Normalzustand (0° 760 mm) werden die mittleren Molekulargewichte und aus diesen der Gehalt berechnet:

$$\% \text{C}_3\text{H}_6 = 4U + \frac{M_2 - M_1 - M_2 \cdot U}{14,02}$$

$$\% \text{C}_4\text{H}_8 = U - \% \text{C}_3\text{H}_6, \text{ worin}$$

$M_1$  das Molekulargewicht des Ausgangsgases

$M_2$  " " " nach der Absorption von Propylen und Butylen

$U$  Volumsprozent Propylen + Butylen ist.

Das Äthylen wird mit konz. Schwefelsäure nach Gl u d absorbiert.

Um die gleiche Trennung durchzuführen, kann man nach S z a k m i n (127) so vorgehen:

Prinzip:

1. Propylen und Butylen werden in 87%iger Schwefelsäure absorbiert,
2. Äthylen mit Bromwasser,
3. Gasrest wird verbrannt (über CuO) und  $\text{CO}_2$  bestimmt,
4. neue Probe des Gases wird über CuO verbrannt und die Gesamtkohlensäure bestimmt.

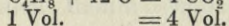
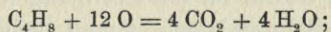
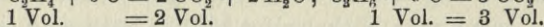
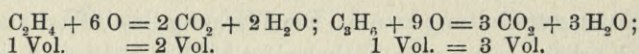
Aus den so gewonnenen Zahlen kann die Berechnung durchgeführt werden. Beispiel:

a) Analyse; es werden 100 ml angewandt.

- |   |   |             |
|---|---|-------------|
| 1. Absorption durch $\text{H}_2\text{SO}_4$ 21,5% = $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_6$ | } | Summe 40,1% |
| 2. Absorption durch Brom 18,6% = $\text{C}_2\text{H}_4$   |   |             |
| 3. Restverbrennung 74,0% $\text{CO}_2$ (aus $\text{CO}$ , $\text{CH}_4$ und höhere KW.)           |   |             |

b) Verbrennung; es werden 50 ml angewandt.

Die Verbrennungsgleichungen:



Die Verbrennung ergibt 188,0%  $\text{CO}_2$ ; in diesen 188,0%  $\text{CO}_2$  sind bereits bestimmt worden: Anteil von 18,6 Vol%  $\text{C}_2\text{H}_4 = 37,2\%$   $\text{CO}_2$ .

Anteil der Restverbrennung = 74,0%  $\text{CO}_2 = 37,2 + 74,0 = 111,2\%$   $\text{CO}_2$ .

Der auf  $\text{C}_4\text{H}_8$  und  $\text{C}_3\text{H}_6$  entfallende Anteil  $\text{CO}_2$  ist daher  $188 - 111,2 = 76,8\%$ .

Demnach sind bekannt:

$$21,5 \text{ Vol. \% } \text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{A}$$

$$76,8 \text{ \% } \text{CO}_2, \text{ C}_4\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}$$

Wenn die 21,5 Vol% nur  $\text{C}_4\text{H}_8$  wären, dann müßten 86,0%  $\text{CO}_2$  sein, wenn die 21,5 Vol% nur  $\text{C}_3\text{H}_6$  wären, dann müßten 64,5%  $\text{CO}_2$  sein.

Demnach ist:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Propylen } x = 4A - C = 86,0 - 76,8 = 9,2\% \\ \text{Butylen } y = C - 3A = 76,8 - 64,5 = 12,3\% \\ \text{Äthylen aus dem Bromwert} \dots\dots = 18,6\% \end{array} \right\} \text{Summe } 40,1\%$$

Die Methode liefert gute Werte.

Für die Bestimmung von drei gasförmigen Kohlenwasserstoffen gibt K o b e (128) eine Berechnungsweise an.

Zur Bestimmung von Propylen im Äthylen kann man nach S z a k m i n (129) wiederum die 87%ige Schwefelsäure verwenden, auch wenn höhere Äthylengehalte im Gas enthalten sind. Es wird nämlich mit steigendem Äthylengehalt bei gleicher Absorptionsdauer eine definierte Menge Äthylen mitabsorbiert (Abb. 60). Diese Menge wird bei der Berechnung berücksichtigt. Dazu gehört, daß man den Äthylengehalt annähernd kennt. Um ihn zu ermitteln, absorbiert man beide Gase in Bromwasser und setzt die Kontraktion zunächst als Äthylen in Rechnung. Hierauf absorbiert man das Propylen in 87%iger Schwefelsäure, am besten in einer horizontalen Bunte-Bürette, aber ohne zu schütteln. Man läßt 5 Minuten stehen, schwenkt 1mal

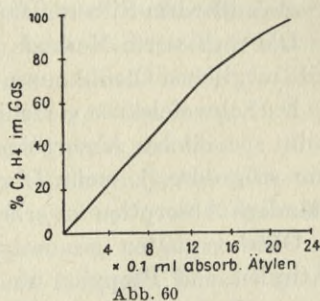


Abb. 60

vorsichtig und läßt nochmals 5 Minuten stehen. Nach Ablesung der Kontraktion und Umrechnung auf den Normalzustand (wobei man die Säule der Sperrflüssigkeit in der Bürette berücksichtigt), liest man auf der Tafel die Menge mitabsorbierten Äthylens ab und zieht den Wert ab.

Z. B. Anfangsvolumen normal 80,0 ml  
Endvolumen " 77,8 ml

Absorbiert 80 — 77,8 = 2,2 ml oder 2,75%.

Gehalt an Äthylen ca. 60%; folglich gemäß Tafel mitabsorbiert 1,2%. Propylengehalt ist demnach 2,75% — 1,2% = 1,55%.

Schließlich hat M a t u s z a k (130) die Absorption und Trennung der Olefine mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration zu einem sehr brauchbaren Verfahren ausgearbeitet, nachdem er die Ergebnisse von D o b r j a n s k y und D a v i s (131) bestätigt und neue Fehlerquellen aufgedeckt hatte.

Prinzip: Durch Anwendung von Schwefelsäure verschiedener Kon-

128) A. K o b e, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **3**, 262 (1931).

129) P. K. S z a k m i n u. L. M i c h n o w s k a, Z. analyt. Chem. **100**, 264 (1935).

130) M. P. M a t u s z a k, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 354 (1938).

131) J. D a v i s, Am. Chem. Soc. **50**, 2780—2 (1928).

zentration und in mehreren kleinen Mengen gelingt die Trennung der Olefine befriedigend.

Es werden Daten angeführt, die den Einfluß auf bisher unerforschte Faktoren über analytische Resultate geben.

1. Reversibilität der Absorption,
2. Löslichkeit von Paraffinen in Schwefelsäure,
3. Zunahme der Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen auf Grund der in Schwefelsäure gelösten Absorptionsprodukten,
4. Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in abgeschiedenen Polymerisationsprodukten,
5. Bildung von unabsorbierbaren Gasen durch überstarke Schwefelsäure, die außerdem Silbersulfat enthält.

Die verbesserte Methode gibt schnelle und zuverlässige Resultate für alle möglichen Olefinkonzentrationen.

Da Schwefelsäure verschiedener Konzentration für kein Olefin ein absolut spezifisches Absorptionsmittel ist, werden die Fehler der Absorption um so größer, je mehr Durchleitungen vorgenommen werden, um vollständige Absorption zu erhalten.

Obschon unter gasanalytischen Bedingungen die Absorption von Äthylen und Propylen so vollständig ist, daß man sie mit Recht als irreversibel ansieht, ist die von Butylen — wahrscheinlich auch von Amylen — offensichtlich reversibel. Wenn nicht mehr als ein Anteil von Säure gebraucht wird, bleibt bis zu mehr als 1 ml Butylen unabsorbiert. Die physikalische Löslichkeit von gasförmigen Paraffinen in Schwefelsäure ist begrenzt gemäß folgenden Werten für Methan bei 20° C und 760 mm:

Tabelle 7

% Schwefelsäure . . . . .	0,0	35,9	61,7	95,6	
ml Methan per ml Säure . und für Butan bei 25° C	0,0350	0,0169	0,0131	0,0308	
% Schwefelsäure . . . . .	60,6	80,7	88,5	89,3	96,0
ml Butan per ml Säure . .	0,001	0,012	0,012	0,012	0,150

100 ml Gas wurden in die Pipette eingeführt, welche 2 ml Säure enthielt. Die Absorption war vollständig nach 2 Durchgängen.  $\frac{2}{3}$  des Gases wurden im 1. Gang absorbiert. Nachdem das Restvolumen abgelesen war, wurde die Säure über dem Quecksilber in der Pipette durch 1 ml frische Säure ersetzt. Das wurde wiederholt, bis eine Kontraktion erhalten wurde, die noch groß genug war, um gemessen zu werden. Gegenwart von bis zu 1,5% Silbersulfat in 96%iger Schwefelsäure hatte keinen Einfluß. Die Zahlen zeigen an, daß der Fehler durch die Löslichkeit der Paraffingase in 1 ml 90%iger Schwefelsäure minimal ist. In konzentrierterer

Säure kann der Fehler ziemlich groß werden. Es ist deutlich, daß der Gebrauch von kleinen Portionen Schwefelsäure besser ist als großer Volume, die öfters gebraucht werden.

### Physikalische Löslichkeit in den Absorptionsprodukten

Durch die in der Säure gelösten Olefine entsteht ein höheres Lösungsvermögen für n-Butan. Die Größe der Fehler nahm ab mit Verdünnung der Schwefelsäure und mit Zunahme des Wechsels der Säure. Ein ähnlicher, aber viel größerer Fehler wurde durch abgeschiedene Polymerisationsprodukte hervorgerufen. Diese zeigen sich als Trübung oder als gebildete Tropfen, die n-Butylen gierig absorbieren. Obschon die Absorption eine physikalische Lösung war, wurde keine vollständige Absorption während der Analysendauer wegen der fortwährenden Abscheidung der Polymeren erreicht. Die Wirkung war am größten, wenn nur ein Anteil des Absorbens während der Analyse gebraucht wurde.

Es wurde auch die Bildung von unabsorbierbaren Gasen ( $\text{SO}_3$ ) bei überstarken Säuren und insbesondere bei Gegenwart von Silbersulfat beobachtet. Zur Absorption von Äthylen kann man noch gut 100%ige Säure verwenden, wenn man pro Portion nicht mehr als 15 ml Gas absorbiert. Für Propylen ist die obere Grenze 95% und 90% für Butylen. Für die Äthylenabsorption kann ohne Schaden 0,5% Silbersulfat in 100%iger Säure, oder bis 1% Silbersulfat in 90%iger Säure verwendet werden.

### Methode der Absorption

Es werden zuerst stets 2 ml eines vorläufigen so schwachen Absorptionsmittels verwendet, daß keine Korrektur für die Löslichkeit des nächsten Gases anzubringen ist. Dieses Reagens wird stets ersetzt (wieder 2 ml), sobald höchstens 15 ml des Gases absorbiert worden sind, um so die Konzentration des Olefins bis zu einem Grade zu reduzieren, daß ein stärkeres Endabsorbens gebraucht werden kann.

Absorptionsmittel: Zur Bestimmung von Olefinen mit annähernd 0,2% Fehlern sind die spezifischen Reagenzien in Tab. 8 angegeben.

Tabelle 8

Olefin	Vorläufiges Absorbens	Endabsorbens
Isobutylen . . . . .	60—62%ige $\text{H}_2\text{SO}_4$	68—70%ige $\text{H}_2\text{SO}_4$
n-Butylen . . . . .	80—82%ige	88—90%ige
Propylen . . . . .	88—90%ige + 0,9—1,0% Silbersulfat	98—100%ige + 0,4—0,5% Silbersulfat
Äthylen . . . . .		

Die höhere Zahl ist die obere zulässige Grenze; dazwischen liegende oder kleinere Werte können benützt werden. Zum Beispiel kann konz. Schwefelsäure + 0,7% Silbersulfat als Endabsorbens für Äthylen benützt werden.

### Apparat

Der Apparat Abb. 61 ist besonders für schnelles Auswechseln der Säureanteile konstruiert. Eine Kontaktpipette ist am oberen Ende durch einen Dreiweghahn mit der gesamten Absorptionsapparatur und unten mit einem Niveaugefäß verbunden. Kleine Syphons führen von unten zu den Säurebehältern, von denen zwei Formen für die Säure bis zu 100% passen. Durch Senken des Niveaugefäßes wird Säure in die Pipette

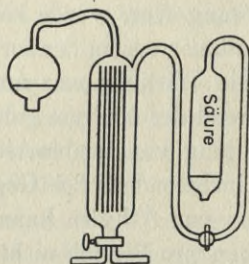


Abb. 61. Pipette nach Matuszak

gesaugt. Weil Hg das Silber langsam aus der Lösung verdrängt, wird die Schwefelsäure, die diesen Katalysator enthält, in Flaschen mit Glasstopfen aufbewahrt und die Säure direkt beim Entleerungsrohr eingesaugt. So können auch alle Absorptionsmittel eingesaugt werden. Zur Schmierung für die Glasstopfen wird nur die Schwefelsäure selbst verwendet.

### Größe der Säureportionen

In Pipetten, die etwa 2 ml Säure aufnehmen, wird zur Absorption stets 1 ml frische Säure angewandt, da 1 ml an den Wandungen haftet. Größere Mengen brachten keinen Vorteil. Am besten ist es, wenn man an der Pipette oben eine Marke für 1 ml anbringt.

### Dauer der Absorption

Die Überleitungen müssen stets gleich ausgeführt werden. Das Absorptionsmittel soll stets nach je zwei 30 Sekunden Durchgängen gewechselt werden. Die Pipette muß 2—3mal mit 1—2 ml Säure gespült werden, um die schwächere Säure herauszuwaschen. Wird ein vorhergehendes

Absorbens gebraucht, dann wäscht man nicht. Nach jeder Analyse wird mit 5 ml Wasser gewaschen; dieses Wasser wird durch die Anschlüsse zur Analysenapparatur eingesaugt.

Die Proben sollen mit Wasser gesättigt sein um

1. keine Trocknung zu benötigen,
2. weil man einen Orsatapparat nicht trocken bringen kann und
3. um alle Änderungen des Dampfdrucks durch die Säure auszugleichen.

Es wird deshalb ein Sättiger eingeschaltet.

Verdünnung der Probe. Da der Gasrest nach der Absorption nicht weniger als 15 ml bis 20 ml betragen soll, verdünnt man die Olefine mit indifferenten Gasen (Luft, Stickstoff), wenn sie mehr als 85%ig sind. Ca. 15—20 ml der Verdünnungsmittel werden in  $H_2SO_4$ -Pipetten abgemessen und aufbewahrt. Man gibt sie zu 80—85 ml der Probe hinzu. Nachdem die Gase gut gemischt wurden, wird das Ges.-Vol. gemessen. Genauer ist es, die Differenz zwischen dem Vol. der Mischung und dem Vol. des Verdünnungsmittels zu nehmen, um Abweichungen von den Gasgesetzen auszugleichen.

#### Absorptionsverfahren

Man nimmt 1 ml des vorläufigen Reagenz über Hg in die Pipette, und es werden 2mal 30 Sek.-Überleitungen gemacht. Die Säure wird heraufgezogen, ausgelassen und das Gasvolumen gemessen. Dies wird wiederholt, bis die Absorption kleiner ist als 5 ml pro Portion der starken Säure. Dadurch wird das Restolefin auf 5—15 ml reduziert (oder mehr als 15, wenn das Olefin Äthylen ist). Wenn die Pipette vorher eine schwächere Säure enthielt, sollten mindestens 2 oder 3 Portionen gebraucht werden, bevor die vorangehende Absorption abgebrochen wird.

Wenn man weiß, daß die Probe weniger als 15 ml Olefin enthält, wird das vorläufige Absorbens nicht gebraucht.

Es wird dann die Pipette 2mal mit Endreagens gewaschen und die Absorption fortgesetzt, bis eine konstante kleine Absorption erhalten wird (3 oder 4 Port.). Nur wenn keine Absorption erhalten wird, wird sie nicht weitergeführt. Im allgemeinen genügt es, wenn insgesamt 5 bis 8 Absorptionen vorgenommen werden. Die Ablesung geschieht nach Konstanz der Werte.

#### Korrekturen

Im allgemeinen ist die physikalische Löslichkeit von gasförmigen Olefinen nur in der letzten Absorption von Äthylen größer als vernachlässigbar. Eine Korrektur ist für sie gefunden worden durch die Fortführung

der Absorption bis zu einem konstanten Wert für jede 1-ml-Portion und durch Multiplikation der Anzahl der Portionen mit dem letzten konstanten Wert (siehe Beispiel).

In der Analyse von Proben, die hauptsächlich 4-C-KW enthielt, wurde eine beträchtliche physikalische Löslichkeit auch während des Gebrauchs von 88—90%iger Säure festgestellt. Sind beide Butane in größeren Mengen da, oder wenn die Temperatur viel tiefer ist als 25°, kann die physikalische Löslichkeit sogar über den Betrag steigen, der in der Tabelle der Butanlöslichkeit angegeben ist. In solchen Analysen, speziell wenn man weiß, daß Äthylen nicht da ist, sollten Korrekturen in der beschriebenen Weise ausgeführt werden.

In Serien von Analysen synthetischer Mischungen von 4-C-KW war der Wert für n-Butylen immer etwas zu hoch, wahrscheinlich wegen der einzeln zu vernachlässigenden, aber infolge Wiederholung bemerkbar werdenden Auflösung von Butan in den 15 oder 20 Portionen von Säure, die gebraucht wurden. Jedoch, wenn man weiß, daß das Restgas hauptsächlich aus einem oder zwei Butanen besteht, erscheint es berechtigt, wenn man eine Korrektur von 0,10 ml vom Wert für die n-Butylen-Fraktion abzieht. Im vorliegenden Beispiel erniedrigt diese Differenz die wahren Werte um 0,2—0,1%.

### Beispiel

Tabelle 9. Analyse synthetischer Mischungen von Olefingasen

Zeit	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ablesung	Absorp.	Zeit	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ablesung	Absorp.
2:14	—	100,00	—	3:13	90,0	44,80	9,05
	62,0	93,20	6,80		90,0	44,50	0,30
	62,0	86,40	6,80		90,0	44,25	0,25
	62,0	81,60	4,80		90,0	44,0	0,25
2:28	70,0	75,50	6,10	3:30	90,0	43,75	0,25
	70,0	74,05	1,45		90,0 Ag <sub>a</sub>	38,15	5,60
	70,0	73,40	0,65	90,0 "	34,0	4,15	
	70,0	72,80	0,60	3:40	100,0 Ag <sub>b</sub>	25,60	8,40
	70,0	72,30	0,50	100,0 "	21,10	4,50	
	70,0	71,80	0,50	100,0 "	19,75	1,35	
	70,0	71,40	0,40	100,0 "	19,45	0,30	
	70,0	70,90	0,50	100,0 "	19,25	0,20	
2:59	82,0	62,70	8,20	100,0 "	19,10	0,15	
	82,0	57,65	5,05	100,0 "	18,90	0,20	
	82,0	53,85	3,80	4:01	100,0 "	18,70	0,20

a) 90,0 Ag d. h. 90,0% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltend 1,00% Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

b) 100 Ag d. h. 100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> " 0,50% Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



## Berechnung:

Gefund. Isobutylen = $100,00 - (70,90 + 8 \cdot 1,90/4)$ . . . =	25,30 %
Angew. „ . . . . .	25,30 %
Differenz . . . . .	0,00 %
n-Butan + Propylen gef. = $(70,90 + 8 \cdot 1,90/4) -$ $(43,75 + 5 \cdot 0,25)$ . . . . .	29,70 %
Butan 2 und Propylen angew. = $14,75 + 14,75$ . . . =	29,50 %
Differenz . . . . .	+ 0,20 %
Äthylen gef. = $(43,75 + 5 \cdot 0,25) - (18,70 + 8 \cdot 0,75/4)$ =	24,80 %
Äthylen angew. . . . .	24,90 %
Differenz . . . . .	- 0,10 %
Paraffine und Inerte gef. = $18,70 + 8 \cdot 0,75/4$ . . . =	20,20 %
n-Butan und Inerte angew. $19,60 + 0,60$ . . . . .	20,20 %
Differenz . . . . .	0,00 %

Vor jeder neuen Konzentration wurde die Pipette 2mal mit 1—2 ml Säure gewaschen, bevor die Säure zur Absorption verwendet wurde. Die Bürettenablesungen und Ersatz der Säure wurden nach je 2 Überleitungen von 30 Sekunden gemacht. Die Exaktheit ist besser als zu erwarten ist.

Der Ausdruck  $1,9/4$  stammt von den 4 Endabsorptionen, die zusammen 1,9 ml ausmachen.  $1,9/4$  gibt dann den Mittelwert des Endwertes, der zur Korrektur gebraucht wird. Die beanspruchte Zeit für eine Analyse schwankt je nach Geschicklichkeit des Arbeiters zwischen einer halben und einer Stunde für jedes Olefin.

## 2. Bromwasser gesättigt

Prinzip: Bromwasser bildet mit den ungesättigten KW Bromverbindungen. Um eine Trennung von den schweren KW und dampfförmigen zu erreichen, verdünnt man sowohl das Bromwasser als auch das Gasgemisch.

Im allgemeinen ist die Benutzung von Bromwasser nicht schlechter als die von rauchender Schwefelsäure. Gesättigtes Bromwasser nimmt alle Olefine auf, aber auch teilweise und langsam die schweren Kohlenwasserstoffe oder dampfförmigen Kohlenwasserstoffe (Benzol-Kohlenwasserstoffe) und Acetylen. Benzol wird nicht vollständig von Bromwasser aufgenommen, es sei denn, daß man das Bromwasser erneuert. Verdünnt man aber nach Suida (132) das Bromwasser auf etwa 0,04% Brom und evtl. auch das Gas, dann werden nur die Olefine der Äthylenreihe aufgenommen und es gelingt eine gute Trennung von den dampfförmigen Kohlenwasserstoffen. Es liegen hier ähnliche Verhältnisse wie bei der Absorption mit Schwefelsäure vor, wo es angebracht ist, zu konzentrierte Gase mit Luft

132) H. Suida u. Wessely, Z. analyt. Chem. 64, 143 (1924).

zu verdünnen. Bromwasser hat den Nachteil, daß es das Vaseline der Glas-  
hähne schneller zerstört, daß es langsamer absorbiert als Schwefelsäure  
und viel größere Absorptions- bzw. Desorptionsfehler für  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  
 $CH_4$  hat.

Mit einer 1prozentigen Bromwasserlösung wird die Meßgenauigkeit  
etwa 1% sein. Der Fehler liegt hauptsächlich in der Löslichkeit der frem-  
den Gase.

Methan und Äthan werden bei gewöhnlicher Temperatur nicht an-  
gegriffen, aber bei etwas erhöhter Temperatur, z. B. im Hochsommer schon  
merklich, insbesondere die höheren Homologen. Auch das Licht hat eine  
stärkere Einwirkung.

Man muß demnach bei der Anwendung einer Brompipette beachten:

1. kurze Absorptionszeit, nicht über 3 Minuten,
2. Vermeidung von Licht,
3. Vermeidung von Temperaturen über  $25^{\circ}C$ ,
4. das Bromwasser soll mit dem Quecksilber nicht in Berührung kommen.

### 3. Kaliumpermanganat

Eine 3proz. Kaliumpermanganatlösung kann nach Schultze (133)  
das Bromwasser völlig ersetzen, um die Olefine zu oxydieren. Die Anwen-  
dung von Kaliumpermanganat ist unabhängig vom Licht, der Temperatur  
und der Dauer der Absorption. Es wirkt etwas langsamer als Brom, greift  
aber das Hahnfett nicht so stark an; auch sind die Desorptionsfehler nicht  
so groß.

### 4. Absorptionsmittel für Acetylen ( $C_2H_2$ )

Prinzip: Acetylen wird nach Lebeau (134) von einer alkalischen  
Kaliumjodmerkuratlösung sofort aufgenommen. Es bildet sich eine feste  
Acetylen-Quecksilber-Verbindung.

Will man aus einem Gasgemisch von den ungesättigten Kohlenwasser-  
stoffen nur das Acetylen und Allylen absorbieren, dann eignet sich dazu  
eine alkalische Kaliumjodmerkuratlösung an Stelle von Brom. Das Rea-  
gens wird hergestellt durch Lösen von 30 g Kaliumjodid und 25 g Queck-  
silber(II)-jodid in 100 ml Wasser. Nach dem Einbringen in die Absorp-  
tionspipette wird noch ein kleines Stück Kaliumhydroxyd hinzugegeben,  
um die Lösung alkalisch zu machen. Das absorbierte Acetylen fällt als  
feste Quecksilberverbindung aus, die schon bei Gegenwart von nur 0,005 ml  
 $C_2H_2$  erkennbar ist. Dieses Reagens absorbiert etwa das 20fache seines

133) G. R. Schultze, Angew. Chem. 45, 573 (1932).

134) P. Lebeau u. A. Damiens, Ann. Chim. [9] 8, 221, (1917).

Volumens an Acetylen. Der häufig gebrauchten ammoniakalischen Kupfer(I)-chloridlösung ist es wegen seiner besseren Haltbarkeit und wegen seines geringeren Lösungsvermögens für Äthylen vorzuziehen. Die Löslichkeit des Äthylens ist etwa dieselbe wie in Wasser. (Nach zweitägigem Stehen mit dem Reagens verschwanden: 1,6% Äthylen, 0,8% Methan und Spuren der höheren Homologen des Methans.) Man kann hierfür entweder Korrekturen anbringen oder durch Auspumpen mit der Quecksilberluftpumpe die gelösten Kohlenwasserstoffe wieder entfernen. Durch Behandlung des entstandenen Niederschlages mit rauchender Schwefelsäure kann der gelöste Teil des absorbierten Acetylen und Allylens wieder gewonnen und durch Verbrennung auf seinen Gehalt an höheren Homologen des Acetylen untersucht werden.

Die Absorption des Äthans, des Äthylens usw. kann man vermeiden, wenn nur soviel Reagens verwendet wird, wie erforderlich ist. Man kann demnach mit einer Kaliumquecksilberjodidlösung eine einfache und genaue Bestimmung des Acetylen und eine genaue Trennung vom Äthylen usw. durchführen. Nachdem auf diese Weise das Gas von den dampfförmigen Kohlenwasserstoffen und von denen der Acetylenreihe befreit worden ist, kann man die Trennung der Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe vornehmen, wie schon auf S. 75 beschrieben.

### Bestimmung von Luft in Acetylen

In einer abgekürzten Bürette werden über Wasser, das mit Acetylen gesättigt ist, nach Schuftan (135) 100 ml der Probe abgemessen. Das Gas wird nacheinander in zwei mit reinem Aceton gefüllten Pipetten absorbiert. Man muß darauf achten, daß kein Wasser in das Aceton und umgekehrt kommt. Eine Füllung mit 180 ml Aceton reicht für 15 bis 20 Analysen. Die gefundenen Luftwerte liegen um 0,3% zu hoch.

Um diese Fehler von 0,3% auszuschalten, verwendet Scheruhn (136) rauchende Schwefelsäure + 20%  $SO_3$  in einer neuen Apparatur (Abb. 62). Es ist eine abgewandelte Hempel pipette, die mit einer Bürette von von 50 ml Inhalt verbunden ist. Das Volumen wird aber nicht an der Bürette, sondern am graduierten Rohr der Pipette abgelesen (0,01 Vol% Ablesegenauigkeit). Die Bürette wird unten mit einem Niveaugefäß mit gesättigter Kochsalzlösung verbunden. Die Pipette wird mit Oleum gefüllt, so daß das Niveau genau auf der 0-Marke steht. Läßt man genau 50 ml Gas ein, dann ist nach 5 Minuten alles Acetylen absorbiert und

135) P. Schuftan, Autogene Metallbearbeitung 26, 88 (1933).

136) W. Scheruhn, Ibid. 26, 296 (1933).

der Stand des Oleum kann direkt als % abgelesen werden. Wenn das Restgas ins Freie abgelassen wurde, stellt sich das Niveau wieder auf 0 ein. Man kann etwa 40 Bestimmungen mit 99%igem Acetylen machen. Genauigkeit 0,03%. Weitere Methoden werden von K o n s c h a k (137) und A s s m a n n (138) angegeben.

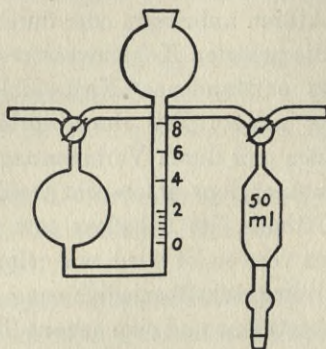


Abb. 62. Apparat nach Scheruhn

### Bestimmung der Aromaten in Kohlenwasserstoffgemischen

Da Olefine bei der Bestimmung der Aromaten stören, müssen diese vorher entfernt werden. Absorbiert man sie mit Schwefelsäure, dann entstehen Polymere, welche ebenfalls die Bestimmung stören. H o o g und E i c h w a l d (139) empfehlen daher zur Entfernung der Olefine eine 16stündige Behandlung der Kohlenwasserstoffgemische mit einem dreifachen Überschuß der theoretischen Menge an Thioglykolsäure in Gegenwart von Propionsäure. Es werden alle Olefine vollständig gelöst.

### Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu gesättigten

**Prinzip:** Die Untersuchung eines Gasgemisches aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen geschieht am genauesten durch chemische Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in einer Teilprobe und Bestimmung der gesättigten wie auf S. 105, worauf in einer zweiten Teilprobe die ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu gesättigten hydriert werden:  $C_nH_{2n} + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$  und nochmals eine Bestimmung wie oben ausgeführt wird.

137) M. K o n s c h a k, Acetylen. Ind. 35, 118 (1932).

138) C. A s s m a n n, Ibid. 35, 181 (1932).

139) H. H o o g u. E. E i c h w a l d, Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 58, 481 (1939).

Die Hydrierung geschieht über einem Nickel-Kieselgur-Katalysator. Zur Herstellung des Nickelkatalysators werden nach Peters (140) 5 g Nickelnitrat in 50 ml dest. Wasser aufgelöst. Zu dieser Lösung werden 10 g mehrfach gereinigte Kieselgur hinzugesetzt. Unter dauerndem Rühren wird dann mit verd. Natriumcarbonatlösung siedend heiß gefällt. Der Niederschlag wird abgenutscht, bis zum Verschwinden der Nitratreaktion ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Von diesem dann feingepulverten Katalysator wird ein Teil in dem Kontaktröhrchen *Ni* bei 350° in einem langsamen Wasserstoffstrom reduziert.

Das zu hydrierende Gas wird in der Bürette  $d_1$  unter Berücksichtigung des Barometerstandes und der Temperatur gemessen. Dann leitet man absolut trockenen und reinen Wasserstoff durch Weg 5 (Abb. 66) in die Bürette  $D_2$ . Die beiden gemessenen Gase werden über Weg 4 gemischt, nochmals gemessen und schließlich über den auf 110—140° erhitzten Nickelkatalysator *Ni* geleitet, bis keine Volumänderung mehr statthat.

Nach McMillan (141) kann die Hydrierung auch bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt werden:

Der Nickelkatalysator wird hergestellt durch Abrösten von 4,0 g kryst. Nickelnitrat mit Asbestfasern, worauf die feste Masse gekörnt und in ein schwer schmelzbares Glasrohr von 8 mm Durchmesser und 6,5 cm Füllänge eingebracht wird. Die Reduktion des Katalysators erfolgt mit Wasserstoff bei 300—325°, worauf man im Wasserstoffstrom abkühlen läßt. Bei Vergiftung des Katalysators wird die Reduktion wiederholt.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Acetylen muß dieses vorher entfernt werden. Hat man in Raffinationsgasen einen Überschuß an Olefinen und Kohlenoxyd, so kann man in diesen Gasen den Wasserstoffgehalt bestimmen, muß aber den Katalysator auf 180—195° erhitzen. Nach solchen Bestimmungen ist der Katalysator stets gebrauchsfertig, während nach Bestimmungen bei Zimmertemperatur eine Reduktion bei 310° erforderlich ist. Bei Gasen, die weniger als 1,4 g Schwefel/cbm enthalten, hält der Katalysator jahrelang ohne an Wirksamkeit zu verlieren.

### Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit einem Bromid-Bromatgemisch

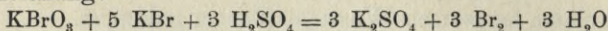
Prinzip: Eine abgemessene Menge von Bromid-Bromatlösung wird in Gegenwart von Schwefelsäure auf die Olefine einwirken gelassen.

140) K. Peters u. W. Lohmar, Beitr. z. d. Zeitschr. d. Ver. Deutscher Chemiker Nr. 25.

141) W. A. McMillan, H. A. Cole u. A. V. Rietchie, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8, 105 (1936).

Nach vollständiger Bromierung der Olefine wird Kaliumjodid zugesetzt und das frei gewordene Jod titriert.

Man mißt je nach dem Olefingehalt nach Davis, Crandall und Higbee (142) eine bestimmte Menge eines Gemisches von  $\frac{1}{2} n$  Kaliumbromid und -bromat in einen mit Stickstoff ausgespülten etwa 300 ml fassenden Kolben, evakuiert diesen mit der Wasserstrahlpumpe und saugt das abgemessene Gasvolumen und etwas 10%ige Schwefelsäure ein. Gemäß Gleichung:



bildet sich freies Brom. Der Kolben wird etwa  $1\text{--}1\frac{1}{4}$  Stunden geschüttelt, worauf alle Olefine bromiert sind. Nun saugt man 3—5 ml gesättigte Kaliumjodidlösung ein, spült mit 20 ml Wasser nach und stellt Druckausgleich mit der Luft her. Die Lösung wird auf 100—150 ml mit Wasser verdünnt und das freigewordene Jod mit Thiosulfat titriert.

Bei dieser Bromierung stören gegenwärtige Aluminium- und Nickel-salze die quantitative Umsetzung; da auch Sauerstoff die Umsetzung stört, muß er vorher aus der Gasprobe entfernt werden, was am besten durch Waschen mit Pyrogallol gemacht wird. Die Verhinderung der vollständigen Bromierung durch Sauerstoff beruht wahrscheinlich auf seiner Anlagerung an intermediär gebildetes Dibromäthylen, das sich darauf intermolekular in Bromacetylbromid umlagert. Gesättigte Kohlenwasserstoffe werden nicht angegriffen.

### Untersuchung von Industriegasen, insbesondere der Kohlenwasserstoffe nach den „Tiefkühlverfahren“

Da gleichzeitig mit der Technik und Industrie der Erd-, Crack- und Schwelgase, sowie mit der Erforschung von Öllagerstätten die Bedeutung der Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen wächst, muß die Gasanalyse auch Gasgemische erfassen, die oft von komplizierter Zusammensetzung sind. Die Analyse solcher Gasgemische wird vorwiegend unter Zuhilfenahme von tiefen Temperaturen durchgeführt. Eine kleine Übersicht über die am meisten vorkommenden Kohlenwasserstoffe zeigt Tab. 10.

Im Prinzip bestehen die „Tiefkühlverfahren“ in der Kondensation der kondensierbaren Gase bei der Siedetemperatur der flüssigen Luft, allenfalls bei der des Stickstoffs und der darauffolgenden fraktionierten Abtrennung der einzelnen Bestandteile. Dabei kann man auf verschiedene Weise vorgehen:

142) H. S. Davis, G. S. Crandall u. W. E. Higbee, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 3, 108 (1931).

1. Destillation der verflüssigten Gase bei normalem Druck,
2. Destillation im Hochvakuum
  - a) durch fraktionierte Verdampfung,
  - b) durch fraktionierte Kondensation,
3. Kondensation an Aktivkohle oder Silicagel und fraktionierte Desorption der einzelnen Gase im Hochvakuum oder bei Atmosphärendruck.

Tabelle 10

C-Zahl	Formel	Siedepunkt ° C
1 Methan . . . . .	$\text{CH}_4$	— 164
2 Äthan . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_6$	— 84
3 Propan . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_8$	— 44
4 Butan n-Butan . . . . .	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	+ 1
Isobutan . . . . .	$\text{CH}_3-\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	— 17
5 Pentan . . . . .	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	
2 Äthylen . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_4$	— 102,7
3 Propylen . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_6$	— 48
4 Butylen $\alpha$ -Buten (1) . . . . .	$\text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$	— 5
$\beta$ -Buten (2) . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$	+ 1
Isobutylen . . . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH}_2$	— 6
3 Propadien oder Allen . . . . .	$\text{CH}_2 : \text{C} : \text{CH}_2$	— 32
3 Methylallen oder Butadien (1,2)	$\text{CH}_3 : \text{C} : \text{CH}_2$	+ 18—19

### 1) Destillation der verflüssigten Gase bei normalem Druck

Nach Gooderham (145) werden die verflüssigten Gase fraktioniert, destilliert und hierauf die einzelnen Fraktionen einer gewöhnlichen Gasanalyse unterworfen.

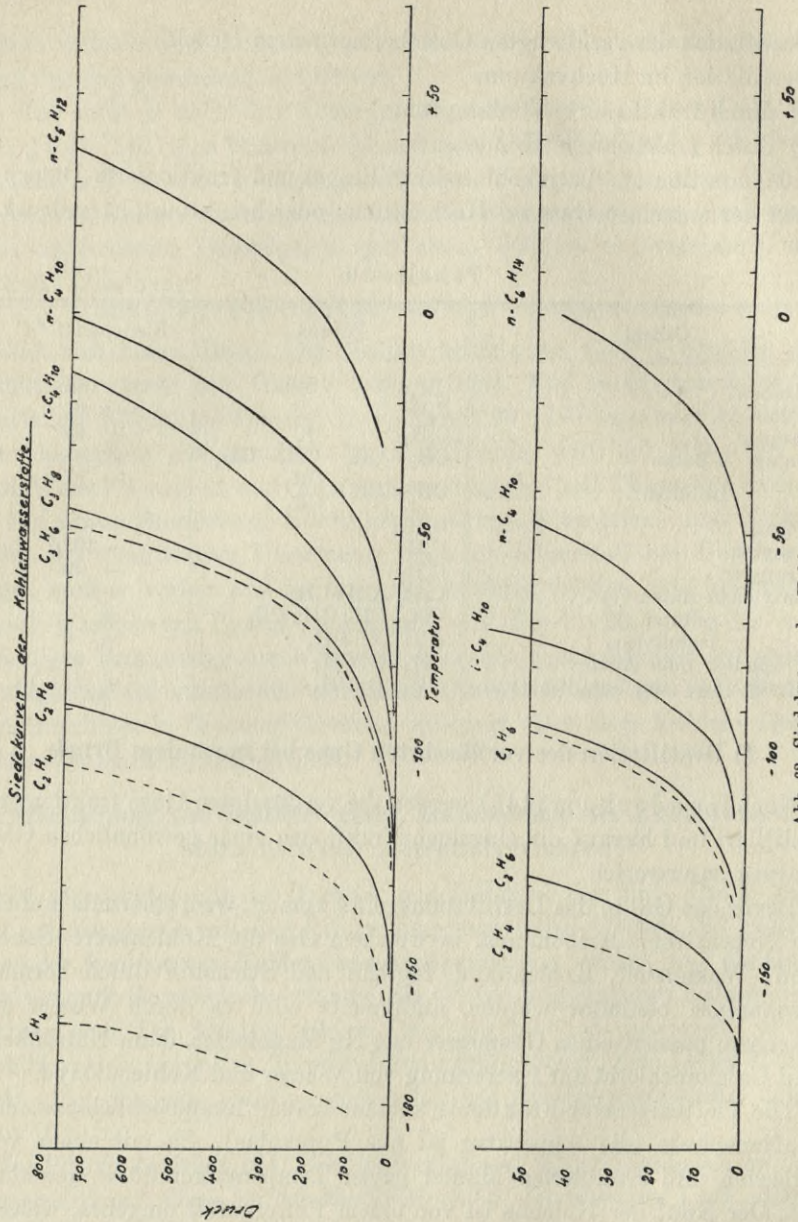
Bevor das Gas in das Destillationsgefäß kommt, wird einerseits laufend ein Nebenstrom abgenommen, in welchem Gas die Kohlensäure, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan und Stickstoff durch normale Gasanalyse bestimmt werden, andererseits wird es durch Wasser gewaschen, passiert einen Gasmesser mit Hg-Manometer, dann Natronkalk und Calciumchlorid zur Entfernung von Wasser und Kohlendioxyd.

Die Tieftemperatur-Fraktionierkolonne besteht hauptsächlich aus einer Duftspirale (die Apparatur ist aus Pyrexglas), die mit einem versilberten und evakuierten Mantel gegen Temperatureinflüsse geschützt ist. Der Kopf der Kolonne ist von einem Puffergefäß umgeben, welches mit Wasserstoff von verschiedenem Druck gefüllt werden kann und damit den Rückfluß regelt.

143) A. W. Francis, Ind. Engng. Chem. **18**, 821 (1926).

144) F. Cortese, Rec. Trav. Chim. Pays.-Bas. **48**, 564 (1929).

145) W. J. Gooderham, J. Soc. chem. Ind. Japan **56**, 26, T/36 T (1937).



Wegen der großen Menge Methan im Koksofengas, die eine sehr lange Destillationszeit erfordern würde, wird schon die Probenahme so eingerichtet, daß während derselben der größte Teil des Methans abdestillieren kann, während alle anderen Kohlenwasserstoffe in der Kolonne



verbleiben. Es wird dadurch erreicht, daß das verflüssigte Methan das Gas von Kohlenwasserstoffen frei wäscht. Die fraktionierten Gase werden in Behälter geleitet und die Ermittlung der prozentualen Zusammensetzung geschieht nicht durch graphische Auswertung der Siedekurven, sondern durch Volumbestimmung der Gasfraktionen und anschließende Gasanalyse. Der Verlauf der Destillation wird durch einfache Druck- und Siedepunktsbestimmungen verfolgt. Im übrigen lehnt sich die Arbeitsweise der fraktionierten Destillation an die von Podbielniak (146) an.

Auf diese Weise können bestimmt werden: Acetylen, Äthylen, Propylen und andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Äthan, Propan und andere gesättigte Kohlenwasserstoffe, Benzol, Toluol und Xylole. Zu Bestimmungen von Butadien, Butanen, Äthyl- und Dimethyl-äthylenen sowie Cyclopentadien muß man eine größere Gasmenge anwenden.

Da bei Anwendung von flüssiger Luft die Explosionsgefahr sehr groß ist, wenn die Gefäße brechen, ist es am vorteilhaftesten, flüssigen Stickstoff zu verwenden.

## 2) Destillation im Hochvakuum

### Bestimmung von Olefinen und Paraffinen im Koksofengas

Da die Methode von Tropsch und Dittrich (147) viel flüssige Luft, Zeit und komplizierte Apparate erfordert und außerdem nicht exakt ist, hat Szakmin (148) ein anderes Verfahren ausgearbeitet:

Aus dem Gasbehälter, der etwa 20 l faßt, und in dem das Koksofengas über Natriumsulfatlösung aufbewahrt ist, wird das Gas mit einer Geschwindigkeit von 10 l/h durch eine Waschflasche mit 50%iger KOH und durch ein U-Rohr, das mit trockenen Ätzkali gefüllt ist, in einen Kondensator (Abb. 64) geleitet, der in flüssiger Luft steht. In letzterem werden die KW aufgefangen; enthält das Gas auch Benzol, dann wird dieses in einem U-Rohr, das auf  $-60$  bis  $-80^{\circ}$  C (Alkohol-Kohlensäure) gekühlt ist, vorher kondensiert. Nachdem 20 Liter durchgeleitet sind, wird Hahn 1 des Kondensators geschlossen und mittels Ölpumpe bei Hahn 2 eine Stunde lang das Methan bei einem Druck von 1 mm Hg abgesaugt. Hierauf wird der Kondensator von der Apparatur getrennt und durch Lüften von Hahn 1 Atmosphärendruck hergestellt. Nun ver-

146) a) W. J. Podbielniak, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **3**, 177 (1931), **5**, 119, 172 (1933); s. auch: b) H. S. Davis, Ibid. **1**, 61 (1929); c) H. S. Davis u. J. P. Daugherty, Ibid. **4**, 193 (1932).

147) Tropsch u. Dittrich, Brennstoffchem. **6**, 169 (1925).

148) P. K. Szakmin, Z. analyt. Chem. **96**, 104 (1934); **98**, 409 (1934).

bindet man Hahn 2 mit einer Gaspipette, die 1 l faßt und eine 2 ml Teilung hat, läßt das Kondensat in die Pipette hineinverdampfen und verdrängt schließlich den Gasrest aus dem Kondensator mit Na-Sulfatlösung. Die Pipette enthält nun alle KW außer Methan; diese werden nach Szakmin oder Matuszak (130) bestimmt. Man geht hierbei nach Szakmin wie folgt vor:

In einer 100-ml-Probe werden die Butylene und Propylen mittels 84%iger  $H_2SO_4$  absorbiert. Das mit dieser 84%igen  $H_2SO_4$  nicht reagierende Äthylen wird mit Bromwasser bestimmt. Der Rest ist Propan und Äthan, der über CuO verbrannt wird. Es folgt die Berechnung von Äthan und Propan.

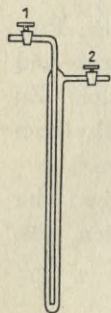


Abb. 64  
Kondensator  
nach  
Szakmin

Eine zweite Probe von 50 ml wird über CuO bei  $800^\circ$  verbrannt. Von der gesamten Kohlensäure wird der Anteil  $CO_2$ , welcher Äthan, Propan und den Paraffin-KW entspricht, abgezogen und so der Anteil von  $CO_2$  bestimmt, der dem Propylen und Butylen entspricht.

Weiters wird eine neue Probe einer normalen Gasanalyse in der Bunte-Bürette unterzogen und anschließend eine Verbrennung über CuO durchgeführt.

Der Verbrauch an flüssiger Luft beträgt etwa 0,5 l.

## 2 a) Trennung von Kohlenwasserstoffen durch fraktionierte Verdampfung im Hochvakuum

Die grundlegenden Arbeiten sind unten im Literaturnachweis (149) angegeben. Nimmt man nach Berl und Forst (150) an, daß für die fraktionierte Verdampfung das Dampfdruckgesetz gilt, dann ist der Partialdruck gleich dem Produkt aus dem molaren Anteil in der Lösung und dem Dampfdruck im reinen Zustand. Die Zusammensetzung der Dampfphase im Verhältnis zur flüssigen Phase wird um so mehr zugunsten der flüchtigen Komponente verschoben sein, je größer für eine bestimmte Temperatur der Dampfdruck der reinen flüchtigen Komponente gegenüber der weniger flüchtigen ist, oder anders ausgedrückt, je größer das

149) a) W. Ramsay u. Travers, Philos. Trans. Roy. Soc. London **197**, A, 47 (1901); Proc. Roy. Soc. London **63**, 438 u. **64**, 183 (1899). — b) A. Stock u. Massenez, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 3553 (1912). — c) A. Stock u. K. Friederici, Ibid. **46**, 1962 (1913); **50**, 989 (1917). — d) P. Lebeau u. A. Damiens, C. R. Acad. Sci. Paris **156**, 144, 325, 797 (1913). — e) G. A. Burrell u. F. M. Seibert, J. Amer. chem. Soc. **36**, 1537 (1914). — f) G. Wollers, Angew. Chem. **35**, 536 (1922). — g) M. Shepherd u. F. Porter, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **15**, 1143 (1923). — h) F. E. Frey u. W. P. Yant, Ibid. **21**, 492, 1358 (1927).

150) E. Berl u. W. Forst, Z. analyt. Chem. **98**, 305 (1934).

Dampfdruckverhältnis ist. Im allgemeinen wird das Dampfdruckverhältnis größer mit fallendem Druck (fallender Temperatur), weshalb man in der Destillation bei niederen Drucken bessere Trennschärfen erhält.

Das Methan bildet das Übergangsglied zwischen den kondensierbaren und nicht kondensierbaren Gasen und läßt sich quantitativ abpumpen, sofern die Kondensate flüssig sind. Bei festen Kondensaten wird nach Stock und Somieski (151) leicht etwas Methan zurückgehalten.

#### Rektifizierende Destillation in einer Glaskolonne nach Wustrow (152)

Prinzip: Die kondensierbaren Gase werden mittels flüssigem Stickstoff kondensiert und dann die einzelnen Fraktionen bei niederm Druck durch eine gekühlte Fraktionierkolonne abgepumpt.

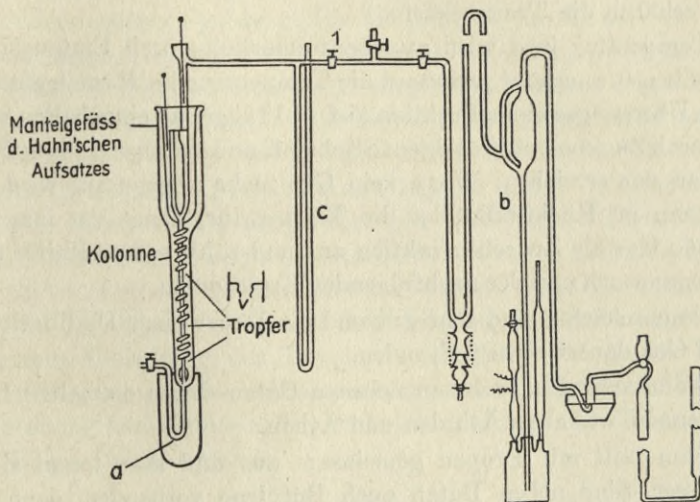


Abb. 65. Destillation nach Wustrow

Vor Beginn der Analyse wird die ganze Apparatur hoch evakuiert. In Abb. 65 ist *a* das Kondensationsgefäß, das mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird und in welches die Gase eintreten. Die nicht kondensierbaren Gase wie Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickstoff, Argon, Sauerstoff und Methan werden durch die automatisch arbeitende Pumpe *b* nach Saffert und Wustrow (153) in eine Glasbürette befördert, wo sie

151) A. Stock u. K. Somieski, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 745 (1921).

152) W. Wustrow, Z. analyt. Chem. **108**, 305 (1937).

153) a) P. Saffert u. W. Wustrow, Z. Elektrochem. u. angew. physik. Chem. **40**, 231 (1934); vgl. auch: b) A. Stock, Ibid. **23**, 35 (1917).

der weiteren Analyse unterworfen werden. Die übrigen Bestandteile werden kondensiert.

Vor Beginn der Destillation wird Hahn 1 geschlossen und in das Mantelgefäß des Hahn'schen Aufsatzes die Kühlflüssigkeit gegeben (mit Pentan oder Petroläther gekühlt). Dann wird an der Blase der flüssige Stickstoff gegen ein tiefgekühltes Petrolätherbad ausgetauscht und das Bad solange erwärmt, bis ein gleichmäßiger Rückfluß an den Tropfern zu bemerken ist (etwa 1 Tropfen in 2—5 Sekunden). Während dieser Zeit verläßt noch kein Destillat die Apparatur. Erst wenn die Temperatur im Mantelgefäß und damit der Gasdruck langsam steigt, bis in der Kolonne der gewünschte Destillationsdruck herrscht, den man am Manometer *c* ablesen kann, wird mit der Abnahme von Destillat begonnen.

Im allgemeinen wird man bei 30 mm Hg arbeiten, denn niedrige Drucke erhöhen die Trennschärfe.

Die Temperatur in *a* wird nun kontinuierlich durch Eintauchen von Metallstäben u. a. erhöht, während die Temperatur im Mantelgefäß während des Überganges einer Fraktion auf  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  genau eingehalten werden muß. Durch Zugabe von flüssigem Stickstoff und durch ständiges Rühren kann man das erreichen. Wenn kein Gas mehr abgepumpt wird, dann erhöht man im Rückflußkühler die Temperatur, fängt das inzwischen anfallende Gas als Zwischenfraktion auf und zählt es zur Hälfte zu der vorhergegangenen und der nachfolgenden Fraktion zu.

Die Trennschärfen sind sehr gut und die Dauer einer Destillation von 1000 ml Gas dauert etwa 2 Stunden.

Man kann sehr gut Isobutan neben n-Butan durch einmalige Destillation trennen, wie auch Äthylen und Äthan.

Propylen fällt mit Propan gemeinsam aus und man trennt sie mit Bromwasser. Sind neben Butan auch Butylene vorhanden, dann kann Isobutan von n-Butan nicht mehr exakt getrennt werden. Man destilliert alle Butane, entfernt die ungesättigten KW durch Bromwasser und destilliert n-Butan von Isobutan ab.

Die Kolonne ist 1,80 m lang und hat einen Durchmesser von 3—4 mm, sie ist spiralförmig gebogen. Die Apparatur wird von der Halesche Laboratoriumsgeräte G.m.b.H., Halle a. d. S., Bergstraße 6, geliefert.

Von Ward (154) wird eine sehr umfangreiche Apparatur zur fraktionierten Destillation im Hochvakuum beschrieben. Die Genauigkeit der Bestimmungen beträgt 0,02—0,1% für jede Komponente, die Analysendauer beträgt  $2\frac{1}{4}$  Stunden bei einem Verbrauch an flüssiger Luft von

154) E. C. Ward, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 169 (1938).

2 l. Es werden Wasserstoff, Kohlenoxyd, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, Methan, Äthylen, Äthan, Propylen, alle Butylene, Butan und Pentan bestimmt.

### 2 b) Trennung von Kohlenwasserstoffen durch fraktionierte Kondensation

Während die Destillationsanalyse alle Kohlenwasserstoffe verflüssigt, bzw. an Aktivkohle adsorbiert, und dann die Fraktionen bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum destilliert, geht man bei der Kondensationsanalyse so vor, daß man alle Kohlenwasserstoffe verflüssigt, das Methan abpumpt und den Rest in Vorlagen hineinverdampft, die auf verschiedenen Temperaturen gehalten werden.

Diese Methode, bei der die Gase nach der Verflüssigung nochmals einer rektifizierenden Verflüssigung unterworfen werden, scheint theoretisch wohl zu den besten zu gehören. Die Methode ist von Stock (149 b u. c) schon vor langer Zeit angewandt worden, aber von Tropsch und Ditt- rich (147) in die Betriebstechnik eingeführt worden. Diese Forscher erhielten Gemische, die stets einen Teil der leichter und schwerer flüchtigen Komponente bilden, welche dann mittels chemischer Methoden weiter geprüft wurden. Berl und Forst dagegen haben die Kondensationsanalyse im Hochvakuum ausgeführt und weit bessere Trenneffekte erhalten. Während bei Tropsch und Ditt- rich sich fast alles Propylen und Äthylen in einer Fraktion befanden, wurden nach Berl und Forst (150) von 33,6% nur 0,56% mit dem Äthylen zusammen abgeschieden. Die genaue Einhaltung der Temperatur ist dabei von großer Wichtigkeit, da Schwankungen von 5° C schon eine wesentliche Verschlechterung der Trennung herbeiführen. Aus Abb. 63 kann man die Siedekurven für verschiedene Drucke ersehen.

### 3) Trennung der an Aktiv-Kohle adsorbierten Kohlenwasserstoffe durch fraktionierte Desorption im Vakuum

Prinzip: Dieses Verfahren ist analog der fraktionierten Destillation: es destillieren die an Aktivkohle gebundenen Gase bei verschiedenen Temperaturen. Diese Temperaturen ermittelt man durch Versuche. Der Druck soll stets sehr klein sein, um einen besseren Trenneffekt zu erhalten.

Allgemein sind folgende Punkte zu beachten:

1. die Trennungstemperatur muß unterhalb der kritischen Adsorptionstemperatur des schwerer flüchtigen und oberhalb der kritischen Adsorptionstemperatur des leichter flüchtigen Gases liegen,

2. die Desorption hat bei möglichst hohem Vakuum zu erfolgen,
3. es ist eine so große Menge an Adsorptionsmittel zu nehmen, daß das adsorbierte Gas nicht mehr als 10% der Oberfläche bedeckt. Je Gramm Aktivkohle (oder Silicagel) kann man ca. 50 ml Gas adsorbieren.

Die kritische Adsorptionstemperatur eines Gases liegt in der Nähe seiner kritischen Temperatur und kennzeichnet die Grenze zwischen zwei typisch verschiedenen Formen der Gasadsorption. Oberhalb seiner kritischen Adsorptionstemperatur wird jedes Gas im Vakuum quantitativ desorbiert, unterhalb aber nicht.

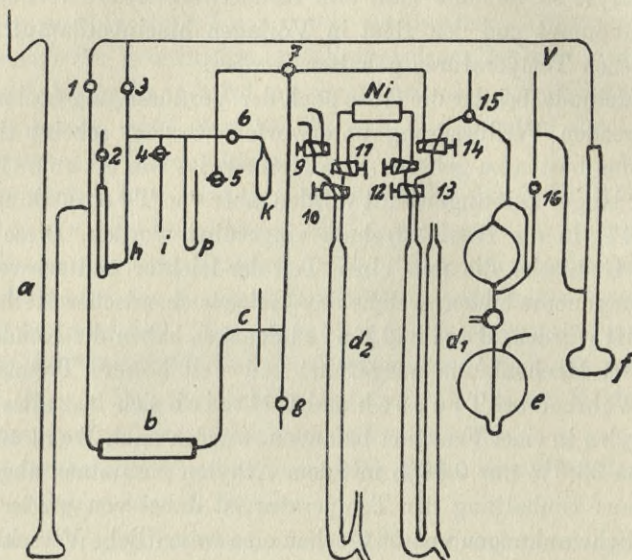


Abb. 66. Desorption nach Peters

Nach Eucken (155) geht die Absorption sehr viel schneller vor sich als die Desorption, was darauf hinweist, daß es sich hier nicht bloß um ein Diffusionsphänomen handelt.

Die Apparatur nach Peters (156) ist in Abb. 66 dargestellt. Eine dreistufige Quecksilberdampfstrahlpumpe dient zum Evakuieren der Apparate. Das Vorvakuum wird bei  $V$  erzeugt. Das in der Quecksilberhubpumpe  $e$  aufgefangene Gas kann durch ein mit Quecksilber gefülltes hochliegendes Niveaugefäß unter Überdruck gebracht und durch eine

155) A. Eucken, aus Eucken Jakob, Der Chemieingenieur III, S. 83 (1939).

156) a) K. Peters, u. W. Lohmar, Beihefte z. d. Zeitschr. d. Ver. Deutscher Chemiker Nr. 25. — b) K. Peters u. W. Lohmar, Z. physik. Chem., Abt. A, 180 51 (1937).

Kapillare über den C z a k o h a n n 15 in die Gasbürette  $d_1$  gedrückt werden. Diese ist ebenso wie die Bürette  $d_2$  mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit gefüllt und in ihrem oberen verjüngten Teil in 0,1 ml geteilt, so daß in ihr auch Gasmengen von 0,01 ml unter vermindertem Druck exakt gemessen werden können. Die Bewegung des Quecksilbers in der Quecksilberhubpumpe und den Quecksilberbüretten erfolgt mit Hilfe des durch eine Wasserstrahlpumpe erzeugten Vakuums. Die Büretten sind mit Dreiweghähnen und zwei schrägen Bohrungen und parallelen Schenkeln versehen. Durch zwei weitere an diese Schenkel angesetzte Dreiweghähne besteht die Möglichkeit, das Gas auf vier verschiedenen Wegen in die Bürette einzuleiten oder ihr zu entnehmen. Weg 1 verbindet die Bürette  $d_1$  mit der Töpler-Pumpe; Weg 2 verbindet die Bürette  $d_1$  mit der Schwebewaage und dem Apparateil  $h-k$ ; Weg 3 verbindet die Bürette  $d_1$  unter Zwischenschaltung des Kontaktrohres  $Ni$  mit Bürette  $d_2$ , Weg 4 die Bürette  $d_1$  mit Bürette  $d_2$ , Weg 5 die Bürette  $d_2$  mit einem Wasserstoffelektrolyseur und Weg 6 die Bürette  $d_2$  mit der Außenluft. Alle Wege sind kapillar und möglichst kurz gebaut.

Das Kontaktrohr  $Ni$ , das einen Nickelkatalysator S. 87 enthält, dient zur Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Es besteht aus einem Röhrchen mit elektrischer Heizwicklung, das mit einem eingeschlifenen Stopfen mit kapillarer Bohrung verschlossen ist. Der Schliff wird mit Picein vakuumdicht verkittet. Der Nickelkontakt befindet sich zwischen zwei Glaswollebüschchen, um ein Hineinstäuben des Kontaktes in die Kapillaren zu verhindern. Die Trennung der Kohlenwasserstoffe findet in dem mit  $h-k$  bezeichneten Teile der Apparatur statt. Dieser besteht aus einem Ausfriergefäß  $h$ , einem durch Hahn 4 von der Apparatur abschließbaren, mit Maßeinteilung versehenen Röhrchen  $i$  und einem mit aktiver Kohle gefüllten Gefäß  $k$ , das zur Adsorption und dann zur fraktionierten Desorption dient. Der Druck kann am Manometer  $p$  abgelesen werden. In dem durch Hahn 5 abgeschlossenen Rohrstück sammelt sich das Quecksilber, das u. U. mit dem Gas durch die kapillaren Leitungen gedrückt wird. Durch Hahn 3 können die einzelnen Gasfraktionen aus diesem Teil der Apparatur abgepumpt werden. In einer Schwebewaage  $b$  nach Stock (157) (siehe auch Edse, S. 100) mit magnetischer Nullpunkteinstellung werden die Desorptionsfraktionen zur Wägung gebracht. Die Waage ist mit der Pumpe durch Hahn 1 verbunden und über Hahn 7 und Weg 2 mit der Bürette  $d_1$ . Ein Manometer  $a$  mit Lupenablesung dient zur genauen Druckbestimmung in der Schwebewaage.

157) A. Stock u. G. Ritter, Z. physik. Chem. Abt. A **119**, 333 (1926); Abt. A **139**, 47 (1928).

Zur Erhöhung der Meßgenauigkeit ist die Schwebewaage bei *c* geerdet. Es hat sich nämlich gezeigt, daß bei der Bewegung des Quecksilbers im Manometerrohr Reibungselektrizität erzeugt wird, die u. U. eine unkontrollierbare Aufladung von Teilen der Schwebewaage und des Gehäuses hervorruft, so daß die Kugel der Waage bald gehoben, bald gesenkt wird und manchmal auch klebt.

Zur Ausführung der Analyse bereitet man sich die Temperaturbäder vor. Meist wird man mit einigen Temperaturbädern auskommen: flüssige Luft ( $-185$ ), Kohlensäure + Aceton ( $-80$ ), Eis + Kochsalz ( $-20$ ), schmelzendes Eis ( $0^{\circ}$ ), Wasserbäder ( $20-40^{\circ}$ ) und elektrische Heizung ( $100^{\circ}$ ). Man kann aber auch die Tieftemperaturthermostaten von *Stock* (158) oder *Henning* (159) verwenden, die jede Temperatur einzustellen gestatten. Ihre Handhabung ist andererseits nicht so einfach wie die Kältebäder.

**Beispiel:** Analyse eines Gemisches von Methan, Äthan, Propan und *n*-Butan. Angewandte Menge Gas 75,5 ml. Kohlenmenge 1 g.

Das Gasmisch wird durch Hahn 2 in das mit flüssiger Luft gekühlte Ausfriergefäß *h* geleitet. Die kondensierbaren Anteile werden hier verflüssigt bzw. ausgefroren. Das nicht kondensierte Gas wird mit Hilfe der Quecksilberdiffusionspumpe und der *Töpler*-Pumpe in die Bürette *d*<sub>1</sub> gepumpt, dort gemessen und Hahn 3 geschlossen. Das Ausfriergefäß *h* wird nun von  $-185^{\circ}$  auf  $-80^{\circ}$  erwärmt, indem das Gefäß mit flüssiger Luft gegen ein Kohlensäureschnee-Acetonbad ausgetauscht wird. Das Aktivkohlegefäß *k* wird mit flüssiger Luft gekühlt und Hahn 6 geöffnet. Nach vollständiger Adsorption der bei  $-80^{\circ}$  im Vakuum aus dem Kondensat flüchtigen Anteile wird das Aktivkohlegefäß *k* von der Versuchseinrichtung abgeschaltet. Der bei  $-80^{\circ}$  zurückgebliebene und bei dieser Temperatur feste, im Vakuum nicht flüchtige Anteil in *h* wird dann aufgetaut und in das mit Maßeinteilung versehene Röhrchen *i* destilliert, das mit flüssiger Luft gekühlt wird. Hier wird die Menge der bei  $-80^{\circ}$  nicht flüchtigen und bei Raumtemperatur flüssigen Kohlenwasserstoffe und die im Gas enthaltene Feuchtigkeit volumetrisch bestimmt. Die in *k* adsorbierten Kohlenwasserstoffe werden dann durch Desorption im Vakuum in verschiedene Fraktionen getrennt.

Für die Trennung von Kohlenwasserstoffen durch Desorption haben sich folgende Temperaturen als am günstigsten erwiesen:

Gas	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
Temp.	-185	-80	-80	-21	-21	+ 80 bis + 100	+ 40 bis + 50 ° C
für die Trennung Wasserstoff-Methan $-200^{\circ}$ C							

158) A. *Stock*, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 751 (1920).

159) F. *Henning*, Z. Instrumentenkunde **33**, 35 (1913).



Die Temperatur des gekühlten Aktivkohlegefäßes wird von  $-185^{\circ}$  mit Hilfe der bereits erwähnten einfachen Temperaturbäder auf  $-80$ ,  $-21$ ,  $0$ ,  $+20$ ,  $+40$ ,  $+100^{\circ}$  usw. gebracht. Die bei diesen Temperaturen desorbierenden Anteile des Gases werden fortwährend von der Aktivkohle durch die Quecksilberdampfstrahlpumpe  $f$  und die Hubpumpe  $e$  in die Bürette  $d_1$  gepumpt. Die bei der Desorption erhaltenen Fraktionen können nach Bestimmung des Volumens, der Temperatur und des Barometerstandes entweder in der Stock'schen Schwebewaage gewogen oder durch Verbrennung analysiert werden. Bei der Untersuchung in der Schwebewaage kann aus der gemessenen Gasdichte bzw. dem Durchschnittsmolekulargewicht der Gehalt an jedem einzelnen Kohlenwasserstoff graphisch oder rechnerisch ermittelt werden.

Das bei der Hydrierung verbrauchte Wasserstoffvolumen entspricht genau dem Volumen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe (außer wenn Acetylen oder Diolefine darin enthalten waren).

Um bei der Absorption der ungesättigten Kohlenwasserstoffe keine Fehler infolge der Löslichkeit der gesättigten Kohlenwasserstoffe in den Absorptionsmitteln (aktivierte Schwefelsäure S. 73) zu erhalten, geht man so vor:

Zunächst wird die Gasprobe in zwei Proben geteilt, von denen die erste etwa  $\frac{1}{3}$ , die zweite  $\frac{2}{3}$  der ursprünglichen Menge enthält. Dann werden in der ersten Teilprobe die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Wasserstoff über Nickel zu gesättigten hydriert. Nun wird die Absorption der ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus der zweiten Teilprobe vorgenommen, aber nicht bis zur Volumkonstanz fortgesetzt, sondern in dem Augenblick unterbrochen, in dem die in der Schwefelsäure absorbierte Gasmenge genau dem in der ersten Teilprobe durch Hydrierung ermittelten Olefingehalt entspricht. Auf diese einfache Weise läßt sich eine störende Absorption von höheren gesättigten Kohlenwasserstoffen durch die Schwefelsäure vermeiden, während bei längerer Einwirkungsdauer der Säure unkontrollierbare Mengen der höheren gesättigten Kohlenwasserstoffe angegriffen werden, wodurch ein zu hoher Olefingehalt der Probe vorgetäuscht würde. Hierauf werden mit beiden Teilproben Desorptionstrennungen vorgenommen.

Die erhaltenen Resultate sind äußerst genau und werden kaum von einer anderen Methode erreicht.

Die Fehler, die bei der technischen Gasanalyse durch Löslichkeit und Desorption verschiedener Gase beim Schütteln der Absorptionsmittel entstehen, werden in der Desorptionstrennung im Vakuum vollständig ausgeschaltet.

Analyse von Kohlenwasserstoff-Gasgemischen durch die Desorptions-Wärmeleitfähigkeitsmethode

Prinzip: Die Methode der Desorption von K. Peters (156) wird von Edse (160) dahin ausgebaut, daß an Stelle der Gaswaage von Stock eine Wärmeleitfähigkeitszelle verwendet wird.

Die Zelle nach Edse besteht aus einem Glasrohr, in dem in der Mitte ein 5 cm langer Wollaston draht von etwa 4 mm Dicke gespannt ist. An einem Manometer kann man den Druck im Rohr, der zweckmäßig etwa 50 mm Quecksilbersäule beträgt, auf  $\frac{1}{10}$  mm genau ablesen. Die Wärmeleitfähigkeitszelle wird in eine Wheatstonesche Brücken-anordnung (Abb. 67) geschaltet und befindet sich in einem Dewar-Gefäß in Eis und Wasser. Das Wärmeleitfähigkeitsgefäß (WLZ) wird

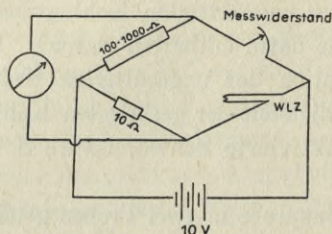


Abb. 67. Anordnung zur Wärmeleitfähigkeitsmessung

so geschaltet, daß durch den Meßdraht und die eine Seite der Brücke 10 oder 100mal soviel Strom fließt, wie durch die Vergleichswiderstände. Als Spannungsquelle dient eine Akkumulatorbatterie mit 10 Volt Spannung.

Da die Aktivkohle, die gewöhnlich zur Adsorption und Desorption benutzt wird, eine schlechte Wärmeleitfähigkeit hat und daher zur Einstellung der Temperatur und damit des Desorptionsgleichgewichtes längere Zeit braucht, hat Edse mit gutem Erfolg Silica-Gel statt der Kohle angewandt. Die Desorption aus Silica-Gel geht schneller vor sich und gibt in manchen Fällen bessere Trennschärfen für die einzelnen Fraktionen.

Da es sehr wichtig für die gute Trennschärfe bei der Desorption ist, daß die Aktivkohle oder das Silica-Gel überall die gleiche Temperatur hat, soll man möglichst wenig von dem Adsorptionsmittel verwenden und am besten einen langsamen, kontinuierlichen Anstieg der Temperatur herbeiführen. Das bewirkt man, indem man ein Aluminiumrohr aus dem

De Wargefäß herausragen läßt und so Erwärmung herbeiführt. Es gelingt auf diese Weise, die gesättigten und ungesättigten KW in einem Gang zu bestimmen, während bei Peters (160) die ungesättigten durch Hydrieren erst in gesättigte übergeführt werden müssen. Nach empirischer Eichung dieser Zelle mit reinen Gasen kann man mit größter Genauigkeit Gasgemische untersuchen. Diese Genauigkeit liegt zwischen 0,1 und 1,0%.

Der Widerstand des Meßdrahts wird genau nach 1 Minute Überhitzung gemessen. Die Widerstände sind:

Tabelle 11.

	Gesamt- widerstand	Widerstand bei 0°	Differenz
H <sub>2</sub>	304,80	261,10	43,70
CH <sub>4</sub>	373,80	261,10	112,70
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	398,35	261,10	137,25
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	405,90	261,10	144,80
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	406,82	261,10	145,72
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	410,68	261,10	149,58

Der besondere Vorteil dieser Methode liegt darin, daß man die Analyse schneller und genauer als mit der Gaswaage durchführen kann und daß von den Gasen nichts verloren geht, so daß man die Analyse nötigenfalls wiederholen kann.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe ist von Küchler und Weller (161) S. 262 beschrieben worden.

#### Bestimmung der Kohlenwasserstoffe durch die Wärmeleitfähigkeitsdifferenz

Zur qualitativen Bestimmung der einzelnen ausgetriebenen Komponenten in der Desorptionsanalyse benutzt Henjes die Wärmeleitfähigkeitsdifferenz der Gase. Diese ist ein eindeutiger Anzeiger der Gasreinheit und zeigt mit großer Schärfe den Durchbruch des nächsten Gases an. Durch geeignete Auswahl des Vergleichsgases, kann man den Meßbereich des Millivoltmeters noch vergrößern. Z. B. hat Methan einen größeren Leitfähigkeitswert wie Luft, während die höheren Kohlenwasserstoffgase geringere, der Reihe nach abnehmende Leitfähigkeitswerte als Luft haben. Eine Schwierigkeit bildet die Ausschaltung der schädlichen Räume und damit zusammenhängend die Beeinflussung durch die Gasströmung. Die Meßdrähte werden daher so kurz wie möglich ge-

161) L. Küchler u. O. G. Weller, Mikrochemie **26**, 44 (1939).

nommen und die Messung im Nebenschluß durchgeführt. Die Drähte werden im Abstand von einigen Millimetern von je einer Kupferfolie umgeben, von denen jede drei etwa 4 mm lange und  $\frac{1}{10}$  mm breite Schlitz erhält, wodurch das Eindringen der senkrecht zur Drahtlage strömenden Gase nur durch Diffusion erfolgen kann. So wird die Beeinflussung von der Strömungsgeschwindigkeit völlig ausgeschaltet. Abb. 68 A zeigt die Anordnung in einem Rotgußklotz. Zur Erreichung eines guten Trenneffektes soll die Temperatur bei der Aufnahme so niedrig sein, daß die vorletzte niedriger siedende und zur Adsorption gelangende Komponente noch verflüssigt bleibt, also alle andern Gase unterhalb der

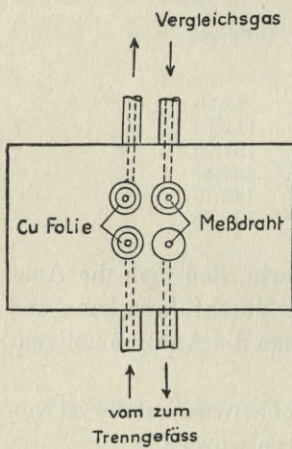


Abb. 68 A. Meßkammer D  
zu Abb. 68 B

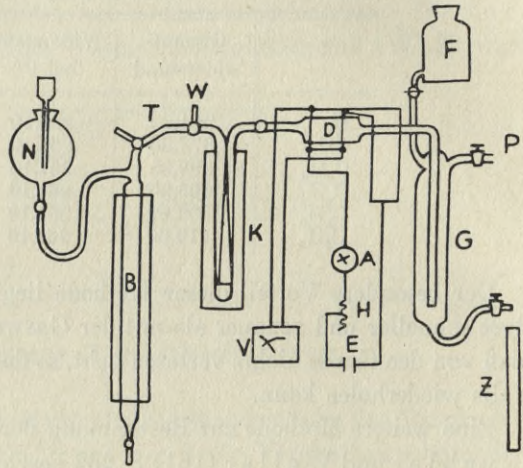


Abb. 68 B. Apparat zur Bestimmung der KW  
mittels der Wärmeleitfähigkeitsdifferenz

kritischen Temperatur adsorbiert werden; weiters soll die Kohle, vorzugsweise Carbotox K, möglichst vollständig beladen werden. Die Carbotox K nimmt je Gramm etwa 80 ml Gas auf.

Wenn die Kohle beladen ist, dann liegen die Komponenten schon so wie im Rektifikationsturm; die Trennung der einzelnen Gase wird demnach schon während der Adsorption eingeleitet. Diesem Zustand entgegen wirkt die Diffusion und die gegenseitige Löslichkeit. Man soll demnach die Adsorption schnell durchführen und ohne Pause mit der Desorption beginnen. Die Austreibung der einzelnen Komponenten soll nahe der kritischen Temperatur vorgenommen werden.

Abb. 68 B zeigt die Anordnung der Apparatur. B ist die Gasbürette mit etwa 250 ml Inhalt; K das Kohlerohr aus Glas, das eine konische Bohrung von etwa 250 mm Länge hat, in der 2,5 g Kohle sind, und oben

in eine Spitze ausläuft. Es ist so gebaut, daß die Gase unten (9 mm  $\varnothing$ ) eintreten, durch die Kohle hindurch, und an der Spitze austreten müssen, von wo sie in die Meßkammer *D* eintreten. Das gleiche Prinzip wird von *Damköhler* im Desorptionsrohr (Abb. 69) verwendet. Erwärmt man die Kohle langsam durch Absenken des Kältebades, dann streicht das an den oberen Schichten desorbierte Gas über die noch gekühlten unteren Schichten, wo es nochmals gleichsam durch Austausch der schweren gegen die leichtere Komponente fraktioniert wird.

Am Millivoltmeter *V* erkennt man die Komponenten.

Die desorbierten Gase gelangen von *D* in das Gefäß *G*, wo sie quantitativ gemessen werden. Um aus *G* das Gas zur weiteren Analyse entnehmen zu können, läßt man Sperrflüssigkeit aus *F* ein und entnimmt bei *P* das Gas. *E* ist die Stromquelle, *A* ein Ampèremeter und *H* ein Heizwiderstand zur Einstellung der Heizstromstärke. Das Kohlerohr *K* befindet sich in einem Eisenzylinder, das mit Kieselgur ausgefüllt ist, um die Temperatur gut zu verteilen. Als Kühlgefäß kann man eine Thermosflasche benutzen. Vor der Analyse wird über *K* ein Ofengeschoben und das Rohr auf 25° C erhitzt, um alle Gase aus der Kohle bei *W* abzulassen. *T* ist eine Trockenstrecke mit einem Trocknungsmittel gefüllt. Wenn *K* mit Gas gesättigt ist, was man an *B* erkennt, wird *B* von *K* getrennt, das Kühlgefäß abgenommen, *D* mit *G* verbunden und *K* wieder mit dem Elektroofen geheizt. Die ganze Analyse dauert etwa 1½ Stunden.

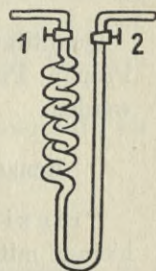


Abb. 69  
Desorptionsrohr  
nach  
*Damköhler*

Hat man von einem Gasbestandteil nur wenig, dann kann man eine Anreicherung an der Kohle vornehmen; z. B. läßt man Methan adsorbieren und desorbiert zu gleicher Zeit, während Äthan zurückgehalten wird und das Methan die Kohle passiert. Erfolgt der Durchbruch des Äthans, dann beendet man die Adsorption und damit die Anreicherung.

Tab. 12 gibt die Siedetemperatur der wichtigsten Gase bei Atmosphärendruck an:

Helium	— 269°	Äthan	— 93°	Isobutan	— 10°
Stickstoff	— 196°	Kohlensäure	— 79°	Isobutylen	— 6°
Methan	— 164°	Propylen	— 50°	Butylen (1)	— 5°
Äthylen	— 102°	Propan	— 44°	n-Butan	+ 1°
				Butylen (2)	+ 1°

Man kann sehr gut Methan, Äthan, Propan und Isobutan trennen.

162) *R. Henjes*, Öl und Kohle vereinigt mit Erdöl und Teer 14, 1079 (1938);  
s. auch *National Petroleum News* 6. April 1932.

163) *G. Damköhler*, *Z. physik. Chem. Abt. B.* 27, 130 (1934).

Äthan und Äthylen nicht mehr scharf. Aber man kann die gesättigten Komponenten mit ihren ungesättigten zusammen abtrennen und dann die Trennung der gesättigten von den ungesättigten z. B. mit Bromwasser durchführen.

Tabelle 13

Dampfdrucke von ges. Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Silicagel nach Delaplace (164)

	Temp. ° C	p mm/Hg	Temp. ° C	p mm/Hg	Temp. ° C	p mm/Hg	Temp. ° C	p mm/Hg
Methan ..	-171	0,5	-150	10	-135	95		
Äthan ...	-122	1,0	-100	10	-95	14,5	-80	66
Propan ..	-95	0,25	-80	4	-65	11	-40	79
i- n- α-Butan .	-75	0,25	-65	2-0,5	-55	4-3	-25	40,533-

Quantitativ können demnach getrennt werden: Methan-Äthan, Äthan-Propan; Propan-i-an-Butan. i-Butan-n-Butan können nicht so getrennt werden.

### Benzolbestimmungsapparat nach dem A-Kohle-Verfahren

Prinzip: Benzoldämpfe werden an Aktivkohle adsorbiert und hierauf mittels überhitztem Wasserdampf ausgetrieben, kondensiert und volumetrisch gemessen.

Zur Bestimmung von Benzoldämpfen in industriellen Anlagen werden nach T r a m m (165) die Benzoldämpfe (300—1500 l) je nach dem Benzolgehalt durch ein Gefäß mit A-Kohle geleitet. Das Gas muß vorher mit Chlorcalcium entwässert und mit Raseneisenerz entschwefelt werden, um die Adsorptionsfähigkeit der Kohle nicht zu verkleinern. Nach der Adsorption wird die Aktivkohle erst auf etwa 150° erhitzt und hierauf Wasserdampf durchgetrieben. Die abgehenden Dämpfe werden in einem Kühler kondensiert, wobei sich das Benzol vom Wasser trennt, und das Kondensat wird in einem Meßgefäß aufgefangen. Nach einiger Zeit erhöht man die Temperatur des Wasserdampfes durch Überhitzen auf 200°. Den Endpunkt, wenn alles Benzol ausgetrieben ist, kann man am Kondensat erkennen, nämlich wenn keine Benzoltröpfchen mehr sichtbar sind. Man sendet nach beendigtem Austreiben trockene Heißluft durch die Kohle und der Apparat ist zu einer neuen Bestimmung fertig. Im Meßglas kann man die Milliliter Benzol direkt ablesen. Ebenso kann man auf diese Weise Benzin bestimmen.

164) R. Delaplace, C. R. Acad. Sci. Paris **204**, 493, 768, 1940 (1937).

165) H. T r a m m, Chem. Fabrik **2**, 113 (1929).

### Benzolnachweis im Dräger-Schröter-Gerät

**Prinzip:** Wird benzolhaltiger Alkohol mit Formaldehyd in konz. Schwefelsäure unterschichtet, dann tritt eine gelb- bis dunkelbraunfarbige Zone auf.

Dietrich (166) hat zur Unterschichtung 20 ml einer Lösung von 0,02 ml 40%iger Formalinlösung in 60 ml konz. Schwefelsäure angewandt. Dieses Verfahren wurde von Gemeinhardt (167) im Dräger-Schröter-Gerät angewandt. Ein mit A-Kohle gefülltes Rohr wird durch eine Handpumpe, die etwa 2 l Luft mit 40 Hübem fördert, mit Benzol angereichert. Hierauf gibt man in das Rohr 7,5 ml Alkohol und saugt wieder ab. Ein aliquoter Teil des Alkohols (5 ml) wird in ein Reagensglas abgelassen, und mit 1,5 ml Formalin-Schwefelsäure unterschichtet. Die Dicke der farbigen Berührungszone und die Stärke des gelben bis braunen Farbtones nimmt proportional dem Benzolgehalt zu. Es muß betont werden, daß diese Reaktion auch für Xylol und Toluol in gleicher Weise gilt.

Die Färbung wird colorimetriert und gibt den Benzolgehalt bis 0,0048 Vol.% in Luft an, das ist 0,165 mg Benzol/l.

### Die Bestimmung von Methan und Äthan

**Prinzip:** Die Verbrennung der Methan-Kohlenwasserstoffe geschieht über Kupferoxyd. Man mischt zum Gase reinen stickstofffreien

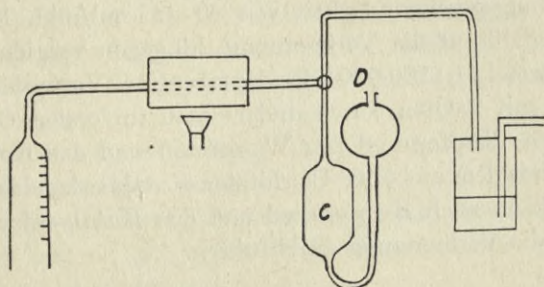


Abb. 70. Verbrennungsapparat nach Tropsch

Sauerstoff hinzu und leitet dieses Gemisch durch ein rotglühendes Quarzrohr, in dem sich verkupfelter Asbest oder Bimsstein befindet.

Das Quarzrohr legt man mit dünnem Asbestpapier aus. (Bei hoher Temperatur bildet sich Kupfersilicat und das Rohr wird brüchig.) Man

166) K. R. Dietrich, Chem. Fabrik 5, 11 (1932).

167) K. Gemeinhardt, Dräger Hefte 194, 3752 (1938).

durchspült die Apparatur nach Tropsch (168) (Abb. 70) mit Elektrolyt-O<sub>2</sub>, dann dreht man Hahn *D* so, daß er das Kupferoxydrohr mit *C* verbindet, hierauf mischt man das ganze Gas in *C*, dreht den Brenner auf und verbrennt das Gas. Nach mehrmaligem Hin- und Herleiten kühlt man etwas ab und läßt einen langsamen Strom Sauerstoff durch das Rohr, wodurch das Kupfer oxydiert und das Rohr nachgespült wird. Da Elektrolytsauerstoff etwas Wasserstoff enthält, muß der Wasserstoff verbrennen; man spült das Rohr demnach mit Sauerstoff nach, solange es noch heiß ist. Als Sperrwasser wird mit Kohlensäure gesättigte Kochsalzlösung verwendet.

Nach der Bestimmung der Kohlensäure und des Sauerstoffs im Restgas verbleibt nur noch Stickstoff. Es wird also das Stickstoffvolumen von der angewandten Gasmenge abgezogen und man erhält die Kontraktion. Wenn die Kontraktion mit der gefundenen Kohlensäuremenge übereinstimmt, dann liegt nur Methan vor. Ist mehr Kohlensäure vorhanden, dann ist der entsprechende Teil Äthan.

#### Katalysator zur Verbrennung des Methans

Zur Ausführung der Bestimmung wird nach Walker (169) der Burrel-Gasanalysenapparat des Bureau of Mines verwendet. Als Katalysator verwendet man eine Mischung von 1,2 g Kupferniträt  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  mit 14 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  auf 40 g unglasierten Porzellankugeln aufgetragen. Methan verbrennt vollständig bei 550° C und einer Überleitungsgeschwindigkeit von 20—25 ml/min. Der Stickstoff hat keinen Einfluß auf die Verbrennung, hingegen vergiftet die Gegenwart von Schwefel (1 : 100 000) den Katalysator. Vorteilhaft führt man eine Analyse mit 2 Öfen durch, indem man im ersten Ofen über auf 300° C erhitztes Kupferoxyd den Wasserstoff und das Kohlenoxyd, im zweiten Ofen mit dem auf 550° C erhitzten Katalysator das Methan verbrennt. Man kann auch Kupferoxyd und den Katalysator in ein Rohr geben und so die Verbrennung durchführen.

#### Untersuchung von Koksofengas

Nach Malý (170) werden im Koksofengas die ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch Schwefelsäure, die mit Silbersulfat und Nickelsulfat aktiviert ist, absorbiert. Diese Methode hat den Vorteil gegenüber Brom

168) H. Tropsch u. E. Dittrich, Brennstoffchem. 5, 285 (1924).

169) J. F. Walker u. B. E. Christensen, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7, 9 (1935).

170) J. Malý, Glückauf 74, 756 (1938).



oder rauchender Schwefelsäure, daß keine Dämpfe entstehen, welche die Schläuche angreifen oder die mittels KOH absorbiert werden müssen.

Der Analysenapparat hat die Gasbürette in der Mitte angeordnet und teilt diesen in eine Absorptions- und eine Verbrennungsseite. An der Verbrennungsseite befindet sich ein U-förmiges Kupferoxydrohr mit Ofen und Thermoelement, einer Pipette mit verdünnter Schwefelsäure und einer mit Stickstoff; das Kupferoxyd ist auf Silica-Gel fein verteilt und bewirkt nach 5—6 Minuten bei 870° vollständige Verbrennung des Methans (Zusätze von Kobaltoxyd, Ceroyd und Eisenoxyd erniedrigen nach Arneil (171) die Verbrennungstemperatur). Nach den üblichen Absorptionen wird der Ofen auf 280° C erhitzt. Das Verbrennungsrohr steht mit der Stickstoffpipette in Verbindung. Sobald die Temperatur konstant ist, wird die Verbindung zum Stickstoff geschlossen und das Verbrennungsrohr mit der Bürette verbunden. Die Temperatur und das Volumen werden abgelesen ( $a\%$ ). Man leitet das Gas langsam durch das Verbrennungsrohr und fängt die Verbrennungsgase über verdünnter Schwefelsäure auf. Nach Volumkonstanz liest man ab ( $b\%$ );  $b-a$  ist die Kontraktion, die durch Verbrennung des  $H_2$  entstanden ist einschließlich des durch das Kupferoxyd adsorbierten  $CO_2$ . Der Gasrest enthält den Hauptteil des aus Kohlenoxyd entstandenen Kohlendioxyds von Methan, Äthan und Stickstoff. Das Verbrennungsrohr ist ebenfalls mit diesem Gas gefüllt. Vor der Verbrennung bei 800° C wird das CuO-Rohr mit Stickstoff nach der Bürette ausgespült und abgelesen ( $c\%$ ), dann wird  $CO_2$  absorbiert ( $d\%$ );  $d-c$  ist der Hauptanteil Kohlenoxyd. Inzwischen ist der Ofen auf 850—900° C erhitzt worden, wobei das Kohlendioxyd, welches vom Kupferoxyd zurückgehalten wurde, frei wird. Man spült nochmals mit Stickstoff und notiert wieder den Stand. (Nach dem Ausspülen bei 850° C ....  $e\%$ .) Dann ermittelt man das  $CO_2$  ( $f\%$ ). Der richtige Wasserstoffgehalt ist dann  $b-a-(f-e)$ , der Kohlenoxyd-gehalt  $d-c+(f-e)$ . Hierauf verbindet man mit dem Kupferoxydrohr bei 850° C und liest ab ( $g\%$ ). Nach Volumkonstanz liest man ab ( $h\%$ ). *Das Methan ergibt sich dann zu  $h-g\%$ .*

Zur Bestimmung des Äthangehaltes wird das Gas nach der Verbrennung über verd. Schwefelsäure aufgefangen. Die Volumzunahme entspricht der Hälfte des verbrannten Äthanvolumens, (Stand  $i\%$ ); dann erst bestimmt man im Gas das Kohlendioxyd aus Methan und Äthan. Die Ablesung erfolgt nach Volumkonstanz bei gleicher Temperatur wie  $g\%$  und wird als  $k\%$  bezeichnet. Der Äthangehalt ist dann  $g-i\%$  und

171) Arneil, J. Soc. chem. Ind. Japan 53, 89 (1934).  
 Frey u. W. P. Yant, Ibid. 21, 492, 1358 (1927).

der Methangehalt  $k - 2g + i\%$ . Der verbliebene Stickstoff wird zur nächsten Analyse aufbewahrt. Analysenbeispiel:

Nach der Absorption mit akt. Schwefelsäure	37,2		37,2 % $C_n H_m$
" " " " " " Pyrogallol	37,8		0,6 % $O_2$
Bei 280° . . . . .	37,9 (a)		
Nach Verbrennung bei 280° . . . . .	40,4 (b)		
Nach Spülen mit Stickstoff . . . . .	34,4 (c)		
Nach Absorption mit KOH . . . . .	37,3 (d)		
Nach Spülen mit Stickstoff bei 850° . . . . .	46,1 (e)		
Nach Absorption mit KOH . . . . .	46,4 (f)	b - a - (f - e)	2,2 % $H_2$
Bei 880° . . . . .	46,6 (g)	d - c + (f - e)	3,2 % CO
Nach Verbrennung bei 880° . . . . .	29,4 (i)	g - i	17,2 % $C_n H_m$
Nach Verbrennung bei 880° und Absorption	82,3 (k)	k - 2g + i	28,5 % $CH_4$
			11,1 % $N_2$
			100,0 %

Die Analyse dauert ca. 35 Minuten.

## Kohlenoxyd

Die Bestimmung des Kohlenoxyds kann auf folgende Arten durchgeführt werden:

### 1. Absorption

A. mit Kupfer(I)-chloridlösung,

B. mit Palladiumsalzen,

C. mittels Jodpentoxyd in Oleum,

2. durch Verbrennung und katalytische Reduktion,

3. spektroskopisch (Blut).

### 1. Absorption

#### A. mit Kupfer(I)-chloridlösung

Die Verwendung der Absorptionsmittel für Kohlenoxyd gehört wohl zu den häufigsten Bestimmungsmethoden. Insbesondere wird die Kupfer(I)-chloridlösung ( $CuCl$ ) verwendet. H. Brückner (172) hat darauf hingewiesen, daß diese Absorptionsmittel nach sehr verschiedenen Vorschriften hergestellt wurden und sie im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit untersucht.

I. Kupfer(I)-chlorid und Salzsäure.

Mit steigender Salzsäurekonzentration nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit für Kohlenoxyd zu, das Aufnahmevermögen hingegen ab. Am meisten Kohlenoxyd nimmt eine Lösung auf mit 10 g Kupfer(I)-chlorid und 150 ml 20proz. Salzsäure. Diese Lösung nimmt 850 ml Kohlenoxyd auf, oder 0,38 Mol Kohlenoxyd je Mol Kupfer(I)-chlorid.

172) H. Brückner u. W. Gröbner, Gas- und Wasserfach **78**, 269—73 (1935).

Eine Lösung in konz. HCl nimmt nur 250 ml Kohlenoxyd auf oder 0,11 Mol Kohlenoxyd je Mol Kupfer(I)-chlorid. Ein Zusatz von Ammoniumchlorid zur salzsauren Kupfer(I)-chloridlösung bringt keine wesentliche Verbesserung der Absorption für Kohlenoxyd, sowohl weder hinsichtlich der Menge noch auch der Geschwindigkeit. S. auch H. 9, Pyke (173).

II. Die von Lebeau (174) durch Zusatz von  $\beta$ -Naphthol verbesserte Kupfer(I)-sulfatlösung in Schwefelsäure gibt etwas bessere Werte als die salzsaure Kupfer(I)-chloridlösung. Diese Sulfatlösung bindet je Mol Kupfer(I)-sulfat 2 Mole Kohlenoxyd; es ist die Bindung des Kohlenoxyds an das Kupfer(I)-sulfat fester als bei Kupfer(I)-chlorid. Diese feste Bindung des Kohlenoxyds an Kupfer(I)-sulfat ( $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ ) bedingt große Vorteile gegenüber den Kupfer(I)chloridlösungen; denn man kann die Kupfer(I)-sulfatlösung weitgehender ausnutzen und insbesondere Reste von Kohlenoxyd absorbieren, was schon bei nur wenig gebrauchten Kupfer(I)-chloridlösungen nicht mehr so weitgehend möglich ist.

Man kann gute Resultate erhalten, wenn man die Hauptmenge des Kohlenoxyds in Kupfer(I)-chloridlösung und den Rest in der Kupfer(I)-sulfatlösung absorbiert. Auch diese neue Absorptionsflüssigkeit ist gegen Sauerstoff nicht unempfindlich und muß in Doppelpipetten aufbewahrt werden. Die Absorption soll über  $15^\circ$  und kann bis zu  $60^\circ$  C durchgeführt werden. Diese Suspension absorbiert 18 Vol. Kohlenoxyd und gibt in einer Wasserstoffatmosphäre das überschüssige Kohlenoxyd ab, bis die gelöste Kohlenoxydmenge der Verbindung  $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CO}$  entspricht. Äthylen wird begieriger aufgenommen als Kohlenoxyd. Acetylen wird ebenfalls merklich aufgenommen. Diese Gase sind also vor der Kohlenoxydabsorption zu entfernen. Wasserstoff und Grenzkohlenwasserstoffe werden nicht merklich absorbiert.

Die Herstellung dieser Lösung, die aus 20 g  $\text{Cu}_2\text{O}$  (auf nassem Wege hergestellt), 200 ml Schwefelsäure mit der Dichte 1,84, 25 ml destilliertem Wasser und 25 g  $\beta$ -Naphthol besteht, geschieht auf folgende Weise:

Die Säure wird mit dem Wasser vermischt und abgekühlt. Das  $\text{Cu}_2\text{O}$  wird in einer Porzellanschale mit der Säure unter schnellem vollständigem Verreiben versetzt, bis alles  $\text{Cu}_2\text{O}$  suspendiert ist. Hierauf wird in gleicher Weise das  $\beta$ -Naphthol damit vermengt und das Ganze durch Glaswolle filtriert.

Man muß naß hergestelltes  $\text{Cu}_2\text{O}$  verwenden, weil dieses besser absorbiert. Man stellt sich dieses selber her.

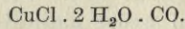
III. Die Lösungen von Kupfer(I)-chlorid in Ammoniak absorbieren langsam und gleichmäßig das Kohlenoxyd. Sowohl die Lösungen, die nur mit Ammoniak versetzt sind, als auch die mit Ammonchloridzusatz hergestellten absorbieren pro Mol Kupfer(I)-chlorid ca. 0,22 Mol Kohlenoxyd.

IV. Am besten unter den Kupfer(I)-chloridlösungen eignen sich neutrale Lösungen von Kupfer(I)-chlorid in Ammonchlorid, und zwar im Molverhältnis 1 Kupfer(I)-chlorid : 4 Ammonchlorid oder 125 g Kupfer(I)-chlorid + 265 g Ammonchlorid in 750 ml Wasser. Die Absorption geht rasch vor sich und erreicht hohe Endwerte. Die Konzentration der Lösung kann noch um 50% herabgesetzt werden, ohne daß ihre Eigenschaften geringer werden. Um Oxydation des Kupfer(I)-chlorids zu verhindern, gibt man — wie bei allen Kupfer(I)-chloridlösungen —

173) H. G. Pyke, Austral. chem. Inst. J. Proc. 5, 201 (1938).

174) P. Lebeau u. Ch. Bedel, C. r. 179, 108 (1924).

eine Kupferspirale in die Gebrauchsflasche. Die Lösung ist wasserhell und gibt keine sauren oder alkalischen Dämpfe ab. Das Kohlenoxyd lagert sich an das Kupfer(I)-chlorid an unter Bildung der Verbindung

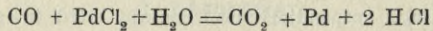


Da das Kohlenoxyd in dieser Verbindung einen merklichen Dissoziationsdruck hat, der von der Konzentration des Kohlenoxyds über der Lösung und der Konzentration an CuCl abhängt, ist die Verbindung nicht sehr beständig. Im besten Falle kann man je Mol Kupfer(I)-chlorid 1 Mol Kohlenoxyd absorbieren; dieser Grenzwert wird aber nicht erreicht. Die Gründe dafür liegen in der teilweisen Bildung von Kupfer(I)-hydroxyd und Salzsäure, sowie auch von Komplexsalzen bei Gegenwart von Ammonchlorid, Ammoniak oder organischen Verbindungen. Aus diesem Grunde sind Zusätze von Zinn(II)-chlorid u. a., die von Moser (175) empfohlen wurden, nur von geringer Wirkung. Bei der Lösung des Kupfer(I)-chlorids in Ammonchlorid wird das Komplexsalz  $\text{CuCl} \cdot 2 \text{NH}_4\text{Cl}$  gebildet. Durch Absorption von Kohlenoxyd wird wahrscheinlich die Verbindung  $\text{CuCl} \cdot 4 \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}$  gebildet, da bei dem Molverhältnis  $1 \text{CuCl} : 4 \text{NH}_4\text{Cl}$  die Absorption am stärksten ist.

### B. Bestimmung von Kohlenoxyd mit Palladiumsalzen

- a) durch Wägen des ausgeschiedenen Palladiums,
- b) durch colorimetrische Bestimmung,
- c) durch Titration.

a) Als erster hat R. Böttger (176) und dann Cl. Winkler (177) auf die Verwendung von Palladium(II)-chloridlösung zur Bestimmung von Kohlenoxyd hingewiesen. Brunck (2 a, S. 148) verwendet eine neutrale Lösung von Natrium-Palladium(II)-chlorid in etwa gasnormaler Konzentration.



Um die hierbei entstehende Salzsäure, welche die Ausfällung des Palladiums verlangsamt, unschädlich zu machen, setzt man 5%ige Natriumacetatlösung hinzu. Diese Reaktion wird in einem 0,5 bis 2 l fassenden Kolben durchgeführt, indem man das Gas mit der Reaktionsflüssigkeit ca.  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang schüttelt. Das ausgeschiedene metallische Palladium wird gewaschen, getrocknet und gewogen. 1 g Palladium entspricht 0,2624 g CO oder 210 ml CO-normal. Diese Palladiumlösung reagiert auch mit Wasserstoff, weshalb dieser vor der Bestimmung des Kohlenoxyds aus dem Gas zu entfernen ist.

Nach Daller (178) macht ein Zusatz von Natriumsulfit zum Palla-

175) Moser u. Hanika, Z. analyt. Chem. **67**, 448 (1926).

176) R. Böttger, J. prakt. Chem. **76**, 233 (1859).

177) Cl. Winkler, Z. analyt. Chem. **28**, 269 (1889).

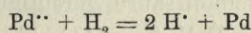
178) W. Daller, Z. analyt. Chem. **103**, 83 (1935).

diumsals die Lösung gegen Wasserstoff unempfindlich. Palladium(II)-chlorid löst sich klar in Salzsäure, Kochsalzlösung und vielen anderen Chloriden. Die Doppelsalze Natrium-Palladium(II)-chlorid ( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ ) und Kalium-Palladium(II)-chlorid ( $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ ) lösen sich klar in Wasser. Mit viel Wasser und wenig Salzsäure entsteht eine fast klare Lösung. Die ganz schwach salzsauren Lösungen werden in der Hitze durch Hydrolyse getrübt. Daraus folgt:

1. Überschuß an Säure erschwert die Ausfällung des Palladiums,
2. Salze schwacher Säuren begünstigen die Ausfällung,
3. Überschuß von Chloriden erschwert die Ausfällung.

Das Kohlenoxyd ist imstande, Stoffe, die an Palladium(II)-chlorid angelagert sind, zu verdrängen, z. B. Natriumchlorid in Natrium-Palladium(II)-chlorid ( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ ), und analog vielen anderen Salzen, obwohl diese Salze beständige Palladiumkomplexe liefern. Aus diesem Grunde sind gerade solche Komplexverbindungen nach Daller besonders geeignet, mit Kohlenoxyd wohl noch zu reagieren, aber nicht mit anderen reduzierenden Gasen.

Die Reaktion



verläuft langsamer als die entsprechende mit Kohlenoxyd und wird stark gehemmt durch Kochsalzüberschuß. Insbesondere Lösungen, die als Anion Sulfit oder Phosphat enthalten, sind gegen Kohlenoxyd genügend, gegen Wasserstoff aber sehr wenig empfindlich, z. B. reagiert eine Lösung: 10 ml 0,1 n  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  + 0,9 g Natriumsulfit . 7  $\text{H}_2\text{O}$  mit Kohlenoxyd rasch. In Gasgemischen, die nur Luft und wenig Kohlenoxyd enthalten, kann man das Kohlenoxyd ebenso mit Palladium(II)-chloridlösung bestimmen, die Natriumsulfat oder -acetat enthält.

Der Zusatz von Sulfit neben Acetat verlängert die Zeitdauer, ermöglicht aber die Bestimmung von Kohlenoxyd neben Wasserstoff. Die Lösung enthält im Liter:

0,05 Mol Palladium(II)-chlorid, 0,2 Mol Natriumsulfit, 0,4 Mol Natriumacetat.

Eine Einwirkung von Methan konnte bei 20° C auf verschiedene Palladiumsalzlösungen nicht festgestellt werden, hingegen werden bei 50° natriumacetathaltige Lösungen reduziert, bei 100° alle Lösungen.

#### b) Colorimetrische Bestimmung von Kohlenoxyd

Das durch Kohlenoxyd ausgeschiedene Palladium gibt je nach der Menge eine verschiedene Färbung auf einem mit Palladium(II)-chlorid-

lösung getränkten Filtrierpapier. Diese Reaktion eignet sich zum colorimetrischen Nachweis von Spuren Kohlenoxyd.

Fodor (179) hat diese Methode vor längerer Zeit schon angewandt. L. W. Winkler (180) hat sie dann vereinfacht und die Bestimmungen mit nur 100 ml Gas durchgeführt. Zur Bereitung des Palladiumpapiers löst man 0,2 g reines Palladium unter gelindem Erwärmen in 10 ml Königswasser. Die Lösung wird im Wasserbad eingedampft, der Rückstand wird in 10 ml 20%iger Salzsäure gelöst und wieder getrocknet. Das Eintrocknen mit Salzsäure geschieht dreimal. Der nun nitratfreie Rückstand wird mit 2 g Kaliumbromid und 10 ml n Salzsäure und 100 ml Wasser unter Erwärmen gelöst. Zur Lösung gibt man 1 ml reinen Alkohol und kocht 10 Minuten lang, um alles zu reduzieren. Nach dem Erkalten gibt man 2,5 g reines kryst. Natriumacetat ( $\text{CH}_3 \cdot \text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) zu, verdünnt auf 200 ml und filtriert am nächsten Tag durch Watte. Man bewahrt die rötlich braune klare Lösung, die 1 $\frac{0}{100}$  Pd enthält, in einer dunklen Flasche mit Glasstöpsel auf.

Zum Nachweis von Kohlenoxyd in der Luft trinkt man einen durch Salzsäure und Fluorwasserstoffsäure gereinigten Filtrierpapierstreifen mit der oben beschriebenen Palladium(II)-chloridlösung und hängt ihn, zwischen den Kork geklemmt, in eine Flasche (etwa 100 ml), welche die Luftprobe enthält. Um die Luft von schädlichen Gasen zu befreien (Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd, Äthylen, Acetylen), gibt man in die Flasche einige Tropfen Bromwasser und verschließt die Flasche mit einem Korkstöpsel. Nach 5 Minuten öffnet man die Flasche und läßt ein Plätzchen Natriumhydroxyd in die Flasche fallen; die Flasche wird dann wieder verkorkt. Man schwenkt die Flasche, um die Wände zu benetzen. In 10 Minuten wird der nach Vorschrift bereitete, mit Palladium(II)-chloridlösung getränkte Papierstreifen in die Flasche gehängt. Um auch annähernd die Menge Kohlenoxyd bestimmen zu können, übt man einige Male und notiert die Zeit bis zum Beginn der Verfärbung des Filtrierpapierstreifens sowie den Verlauf der Verfärbung. Ist in der Luft ca. 1 $\frac{0}{100}$  Kohlenoxyd enthalten, dann verfärbt sich der Streifen in etwa 5 Minuten, er wird in 10 Minuten grau und nach 30 Minuten dunkelgrau. Bei 0,2 $\frac{0}{100}$  Kohlenoxyd beginnt die Verfärbung erst nach Stunden. Wendet man größere Gasmengen an, dann kann man noch kleinere CO-Mengen nachweisen.

179) J. v. Fodor, Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. 7. Aufl. I. S. 663 (1921).

180) L. W. Winkler, Z. analyt. Chem. **97**, 18 (1934).

Zum Füllen der Flasche mit der zu untersuchenden Luft füllt man sie mit Wasser und entleert sie am Ort der Probenahme.

Auf dieser Farbreaktion beruht das Kohlenoxyd-Spürgerät der *Dräger Werke* (Lübeck). Es besteht aus einer Handpumpe zum Ansaugen der Luft, sowie den Prüfröhrchen. Das sind etwa 10 cm lange Glasröhren die an einer Seite mit einem Stopfen verschlossen sind, an der anderen Seite aber zu einer zugeschmolzenen Verjüngung ausgezogen sind. Auf der Seite der Verjüngung befindet sich im Rohr zuerst eine Schicht aus Kieselsäuregel, welches mit Schwefeltrioxyd getränkt ist und zur Reinigung der Luft dient. Es werden dadurch Benzin, Benzol, Äthylen und andere Gase absorbiert. Nach dieser Schicht ist eine zweite Schicht aus Kieselsäuregel angeordnet, die mit Palladiumsalz getränkt ist. Zum Gebrauch wird die Spitze des Rohrs abgebrochen, das Rohr in die Pumpe eingesetzt und 20 Pumpenhübe gemacht. Etwa vorhandenes Kohlenoxyd wird am Kieselsäuregel adsorbiert und auf diese Weise angereichert. Zunächst erscheint noch keine Färbung, weil die Masse trocken ist; feuchtet man sie etwas an, dann entstehen Färbungen von grau bis tiefschwarz. Der Beginn einer Verfärbung tritt bei Kohlenoxydgehalten von 0,05 Vol.-% CO bei 20 Pumpenhuben auf.

W. A c k e r m a n n (181) hat Vergleiche zwischen der Empfindlichkeit des Kohlenoxydnachweises durch Palladium(II)-chloridlösung und der spektroskopischen Blutmethode durchgeführt. Darnach ist der Nachweis mit Palladium(II)-chloridlösung empfindlicher als der spektroskopische, da nach ersterer Methode noch 0,015 Vol.-% CO, nach letzterem aber nur 0,13 Vol.-% CO bestimmbar sind.

Nach einem Verfahren der Chem. Dep. of the South Metropolitan Gas Comp. (182) wird das Palladiumpapier wie folgt bereitet: man legt Filtrierpapier während 15 Minuten in eine gesättigte Bromwasserlösung, wäscht 6mal mit destilliertem Wasser und trocknet bei 100° C in einer Atmosphäre, die frei von reduzierenden Bestandteilen ist. Dann löst man 0,2 g Palladium(II)-chlorid in wenig Wasser, gibt 0,1 ml konz. Salzsäure zu und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Der Rückstand wird bei 40° im Wasser gelöst auf 25 ml verdünnt und in eine Flasche mit Glasstopfen filtriert. Mit dieser Lösung tränkt man die gereinigten Filtrierpapiere frisch vor jedem Gebrauch. Zu jeder Bestimmung wird eine Blindprobe mit dem gleichen Papier gemacht. Die Prüfung auf Kohlenoxyd mit diesem Palladiumpapier kann man bis zu oberen Kon-

181) W. A c k e r m a n n, Chemiker-Ztg. 57, 154 (1933).

182) Chem. Dep. of the South Metropolitan Gas Comp., Journ. Soc. chem. Ind. 57, 79 (1938).

zentrationen von 120 ml CO pro  $\text{cm}^3$  durchführen. Bei höheren Konzentrationen muß das Gas vor der Bestimmung verdünnt werden. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die ebenfalls auf das Pd(II)-chloridpapier einwirken, werden durch gesättigte Chromsäure in konz. Schwefelsäure herausgewaschen.

Für die colorimetrische Prüfung gibt man zu 100 ml der Gasprobe 9 ml Gummiarabicumlösung (2 g Gummi + 0,55 ml konz. Salzsäure in 1 l Wasser) und 1 ml 0,8proz. Pd(II)-chloridlösung. Nach 2 Stunden Schütteln wird die Farbtiefe colorimetrisch bestimmt. Die Eigenfärbung des Reagens muß dabei berücksichtigt werden. Auf diese Weise kann man noch 5—4000 ml CO pro  $\text{cm}^3$  bestimmen.

### Bestimmung von Kohlenoxyd in der Luft

Prinzip: Aus Palladium(II)-chloridlösungen wird durch Kohlenoxyd Palladium abgeschieden, welches von der Lösung abfiltriert wird; in der Restlösung (Filtrat) wird der nicht verbrauchte Anteil von Palladium colorimetrisch bestimmt. Durch Zugabe von Kaliumjodid und einem Schutzkolloid (Gummilösung) fällt nicht das unlösliche  $\text{PdJ}_2$  aus, sondern es bleibt mit dunkelroter Farbe gelöst. Diese Lösung wird colorimetriert.

Diese von Christman, Block und Schultz (183) ausgearbeitete Methode wird mit folgenden Reagenzien durchgeführt: 5 g Gummiarabicum werden unter gelegentlichem Schütteln 24—48 Stunden in 500 ml Wasser gelöst. Man filtriert hierauf und erhält eine klare und beständige Lösung, die als Schutzkolloid verwendet wird. Weiters wird eine 10proz. Aluminiumsulfatlösung benötigt. Die Kaliumjodidlösung enthält 15 g KJ in 100 ml Wasser und muß zu jeder Bestimmung frisch bereitet werden, da sie bald einen gelblichen Farbton bekommt. Palladiumchloridlösung: 500 mg Palladiumchlorid wasserfrei, werden im 400-ml-Kolben mit 150 ml dest. Wasser gelöst; nun gibt man 2,5 ml konz. Salzsäure zu und erwärmt, bis alles gelöst ist. Nach dem Kühlen füllt man das Volumen auf 500 ml mit Wasser auf. Diese Lösung wird gravimetrisch auf Palladium geprüft und, am besten in mehrere kleine Flaschen verteilt, aufbewahrt. Sie ist nach Möglichkeit vor Luftzutritt zu schützen.

In Abb. 71 ist *A* ein Rundkolben mit 500 ml Inhalt aus Pyrexglas. Im Gummistopfen ist ein Rohr mit Zweiweghahn *B* und einem Trichter-

183) A. A. Christman, W. D. Block u. J. Schultz, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9, 153 (1937).



aufsatz mit etwa 7 ml Inhalt. Das Volumen des Kolbens wird bis zum Hahn *B* genau ausgemessen. Zur Analyse wird der Kolben bis unter 1 mm Vakuum evakuiert, wobei darauf zu achten ist, daß Stopfen und Hahn mindestens 24 Stunden lang das Vakuum halten müssen. Hahnfett und Geräte dürfen mit dem Palladiumsalz nicht reagieren. Nach Öffnen von Hahn *B* wird durch *D* die Gasprobe bis zum Druckausgleich eingelassen. Eine zweite, gleiche Flasche wird nun ebenfalls völlig evakuiert, an *D* angeschlossen und die ursprüngliche Gasprobe auf diese Weise in zwei Teile geteilt. Es herrscht jetzt in jeder Flasche ein Unterdruck von  $\frac{1}{2}$  atü. Dementsprechend muß das Einfüllen der Reagenzien mit großer Vorsicht geschehen. Hat man zu kohlenoxydreiche Gase, dann kann man auf dieselbe Weise die Probe nochmals teilen und untersucht nur ein Viertel der ursprünglichen Probe.

Nun werden 3 ml der Palladium(II)-chloridlösung und 0,2 ml der Aluminiumsulfatlösung in *C* gegeben, vorsichtig eingelassen und mit 3 ml Wasser nachgewaschen. Man schüttelt während zwei Stunden öfter, um die Bildung von Palladium zu befördern. Das Aluminiumsulfat begünstigt die Ausflockung von Pd. Nach 4stündigem Stehen filtriert man die Lösung vom Palladiummetall quantitativ ab und wäscht gut nach, aber so, daß die Summe der Filtrate nicht mehr als 20 bis 30 ml beträgt; diese müssen klar sein. Nun gibt man zu dem Filtrat 2 ml Gummilösung und 5 ml der 15proz. Kaliumjodidlösung unter Schütteln zu. Da das Filter etwas von der Palladiumchloridlösung sehr fest hält, wäscht man dieses einmal mit 2 ml und einmal mit 1 ml der 15proz. KJ-Lösung nach. Schließlich wird auf 50 ml aufgefüllt. Die Lösung ist klar und hat eine rote Farbe.

Die Vergleichslösung wird aus 2 ml Palladium(II)-chloridlösung mit 25 ml Wasser, 2 ml Gummilösung und 10 ml der 15proz. Kaliumjodidlösung hergestellt; sie wird auf 50 ml aufgefüllt. Berechnung: Beide Flaschen haben z. B. ein Volumen von 530 ml bei 23° und 760 mm. In 265 ml Luft wurden 1,582 mg Palladiumchlorid reduziert. 1 ml PdCl<sub>2</sub> wird reduziert von 0,1261 ml Kohlenoxyd normal.

$$1,582 \times 0,1261 \times \frac{760}{744} \times \frac{296}{273} \times \frac{10\,000}{265} = 8,34 \text{ Volumteile Kohlenoxyd}$$

in 10 000 Volumteilen der Luft

$$\text{der Ausdruck: } \frac{0,1261 \times 760 \times 10\,000}{273 \times 265} = 13,25 \text{ ist konstant}$$

Wasserstoff reagiert mit Palladium(II)-chlorid erst in Konzentrationen über 2%, Äthylen aber schon in einer Verdünnung von 6 Teilen Äthylen

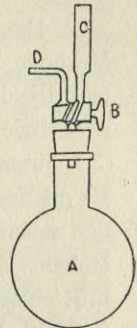
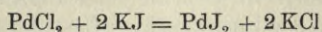


Abb. 71.  
Apparat zur  
Kohlenoxyd-  
bestimmung

in 10 000 Teilen Luft. Die anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffe müssen ebenfalls vor der Analyse entfernt werden, indem man das Gas erst mit Bromwasser und dann mit Kalilauge wäscht.

Christman u. Randall (184) haben diese Methode bereits vorher zum Nachweis von Kohlenoxyd im Blut angewandt.

Ishizaka (185) hingegen absorbiert das Kohlenoxyd ebenfalls mit Palladiumchlorid, titriert aber den verbliebenen Überschuß an Palladiumchlorid mit Kaliumjodid zurück; was nach folgender Gleichung möglich ist:



### Bestimmung von Kohlenoxyd durch Titration

c) Das Prinzip dieser von L. W. Winkler (186) ausgearbeiteten Methode beruht auf der Ausfällung von Palladium, der Umsetzung des metallischen Palladiums mit Brom zu Palladium(II)-bromid und der Zurücktitrierung des Bromüberschusses.

In einen Kolben mit etwa 260 ml Inhalt füllt man die Gasprobe ein, gibt 10 ml der Palladium(II)-chloridlösung S. 110 hinzu und läßt 24 Stunden unter öfterem Umschütteln in den ersten zwei Stunden im Dunkeln stehen. Hierauf gießt man 10 ml reinen Tetrachlorkohlenstoff ein und läßt genau 1,00 ml einer 0,01 n Kaliumbromatlösung (0,2783 g  $\text{KBrO}_3$  im Liter) zufließen, worauf man noch 5 ml 10proz. Salzsäure zugibt. Man verschließt den Kolben und schüttelt. Nach einigen Minuten mißt man das überschüssige Brom zurück, indem man aus einer Feinbürette 0,01 n Arsenitlösung zutropfen läßt. Die Herstellung der Arsenitlösung geschieht, indem man in einem Erlenmeyerkolben 0,9893 g reinstes bei 100° getrocknetes Arsenitrioxyd ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) mit 1 g Natriumhydroxyd und 20 ml Wasser auf dem Dampfbad erwärmt, bis alles gelöst ist. Die Lösung kommt in einen 2-Literkolben, wird auf 500 ml verdünnt, wird mit 2 ml konz. Schwefelsäure versetzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und auf 2000 ml aufgefüllt.

Der Tetra im Kolben ist anfänglich bräunlichgelb und wird beim Titrieren immer blasser; ist er farblos geworden, dann gibt man genau 1 ml einer gesättigten Jodlösung (man sättigt Wasser mit Jod und macht es mit einigen Tropfen Natronlauge bis zur Entfärbung alkalisch) hinzu und titriert mit der Arsenitlösung, bis der Tetra nach kräftigem Schüt-

184) A. A. Christman u. E. L. Randall, J. Biol. Chem. **102**, 595 (1933).

185) O. Ishizaka, J. pharm. Soc. Japan **57**, 278 (1937).

186) L. W. Winkler, Z. analyt. Chem. **97**, 18 (1934); **100**, 99 (1935) u. **102**, 321 (1935).

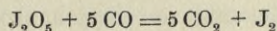
teln eben blaß-rosenrot geworden ist. Die verbrauchte Menge Arsenitlösung wird mit  $b$  bezeichnet. Während der Wartezeit bereitet man eine Vergleichsprobe in gleicher Weise, titriert und bezeichnet den Verbrauch an Arsenitlösung mit  $a$ .

Enthält das Gas keinen Wasserstoff oder nur die gleichen Mengen wie Kohlenoxyd, dann multipliziert man  $\frac{a-b}{2}$  mit 1,2, um die Menge Kohlenoxyd pro Liter Luft zu finden. Übertrifft die Wasserstoffmenge den CO-Gehalt um das 5fache, dann multipliziert man mit 1,05; enthält es 10mal soviel Wasserstoff dann multipliziert man mit 0,90. Enthält das Gas mehr als 1<sup>o</sup>/<sub>00</sub> CO, dann verdünnt man es mit reiner Luft. Mit diesen Faktoren kann man CO-Werte erhalten, die auf 0,01<sup>o</sup>/<sub>00</sub> richtig sind. Methan stört die Reaktion nicht. Da die Werte auf die Temperatur von 20° C berechnet wurden, muß man sowohl bei der Probenahme als auch bei der Analyse dies berücksichtigen. Die Genauigkeit läßt sich noch steigern, wenn man verdünntere Lösungen anwendet.

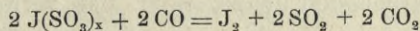
### c) Bestimmung von Kohlenoxyd mittels Jodpentoxyd

Die Bestimmung von Kohlenoxyd mittels Jodpentoxyd kann entweder in einer Suspension von feingepulvertem Jodpentoxyd in Oleum, oder durch Verbrennung über erhitztem Jodpentoxyd durchgeführt werden; letztere Methode wird unter 4 beschrieben.

Das Prinzip dieser von Schläpfer u. Hofmann (187) eingeführten Methode beruht darauf, daß eine Aufschlammung von Jodpentoxyd in rauchender Schwefelsäure geeignet ist, Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur zu Kohlendioxyd zu oxydieren. Diese Reaktion kann man zur volumetrischen Kohlenoxydbestimmung benutzen.



Aber auch das ausgeschiedene Jod bewirkt durch den  $\text{SO}_3$ -Gehalt der Schwefelsäure eine Oxydation.



Es wird demnach längst nicht so viel Jodpentoxyd verbraucht, als dem angewandten Kohlenoxyd entspricht.

Bei dieser Reaktion entsteht eine Verfärbung; diese ist grünlich, bläulich bis braun oder schwarz. Sie entsteht aber auch, wenn  $\text{J}_2\text{O}_5$  mit Wasserstoff oder Wasserdampf reagiert, und zwar stets durch Abscheidung von Jod. Diese Färbung ist vorübergehend; man kann darauf eine

187) P. Schläpfer u. E. Hofmann, Monatsbull. Schweiz. Ver. Gas, Wasserfachmänner 7, 293, 349 (1927).

colorimetrische Kohlenoxydbestimmung gründen. Zur Ausführung tränkt man erbsengroße Stücke Bimsstein, die vorher gut entwässert wurden, mit der Aufschlämmung a) Seite 119; die zu untersuchende Luft muß auch von Wasserdampf sorgfältig befreit werden. Nun gibt man diese so vorbereiteten Bimssteinstücke in Röhren und bläst die zu untersuchende Luft durch. Bei einem CO-Gehalt von 0,05—0,08% treten noch gut erkennbare Färbungen auf. Man kann demnach noch sehr kleine Mengen Kohlenoxyd bestimmen, jedoch liefert diese Methode nur Annäherungswerte und kann nicht zur quantitativen Bestimmung verwendet werden.

Von der Degea (188) sind solche Kohlenmonoxydprüfer herausgebracht worden, die neben dem Rohr eine Farbskala zum Vergleich und zur annähernden Mengenbestimmung besitzen.

Wie auf S. 117 erwähnt, eignet sich das  $J_2O_5$  zur volumetrischen CO-Bestimmung.

Zur Darstellung von Jodpentoxyd für Kohlenoxydbestimmungen empfiehlt M. Nicloux (189) die Oxydation von Jod mit rauchender Salpetersäure, M. Guichard (190) die Oxydation mit Salpetersäureanhydrid. Besser ist das Verfahren von Lamb (191), nach dem Jod mittels in geringem Überschuß angewendeter Chlorsäurelösung oxydiert wird. Die nach diesem Verfahren entstehende Jodsäure muß entwässert werden. Hierfür schreibt Ditte (192) eine Temperatur von  $180^\circ$  vor. Nach Baxter (193) geht die Entwässerung schneller vor sich, wenn man die fein gepulverte Substanz bei  $200\text{--}210^\circ$  erhitzt; doch bleibt nach diesem Forscher selbst bei  $250^\circ$  noch eine kleine Menge Wasser zurück.

Bei der Herstellung der Jodpentoxydsuspension achte man darauf, daß das Jodpentoxyd sehr fein verrieben und auch nicht wenig davon angewandt wird, weil es sich sonst leicht absetzt. Nach Schläpfer und Mosca (194) nimmt man auf 18 Gewichtsteile der rauchenden Schwefelsäure 1 Gewichtsteil Jodpentoxyd. Man verreibt sehr gut und schüttelt 1 Stunde auf der Maschine. Je mehr freies  $SO_3$  die Schwefelsäure enthält, um so schneller geht die Reaktion vor sich, aber auch um so

188) Deutsche Gasglühlicht, Auer-Gesellschaft, Berlin.

189) M. Nicloux, C. r. **154**, 1116 (1912).

190) M. Guichard, Chem. Ztg. **33**, 508 (1909).

191) Lamb, Bray, Geldard, Lunge-Berl., Chem.-techn. Unters. 7. Aufl. **1**, 294 (1921); 8. Aufl. **1**, 659 (1931).

192) Ditte, Ann. chim. phys. (4) **21**, 5 (1870).

193) Baxter, Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 201 (1909).

194) Schläpfer u. Mosca, Monatsbull. Schweiz. Ver. v. Gas- und Wasserfachmännern **12**, 205, 253, 286 (1932).

stärker wird der Angriff anderen Gasen gegenüber wie Wasserstoff, Methan, Äthan, Butan, Propan.

Nach H. Müller-Neuglück (195) wird die Oxydation des Kohlenoxyds mittels Jodpentoxyd-Oleum-Suspension durch die Säurekonzentration, die Kornfeinheit des  $J_2O_5$  und die Reaktionsoberfläche beeinflusst. Die beste Jodpentoxyd-Oleum-Suspension wird bereitet, indem man 20 g des handelsüblichen gepulverten Jodpentoxyds im Porzellanmörser feinst zerreibt und in eine 1-l-Flasche füllt, die 360 g Schwefelsäure mit 11%  $SO_3$  enthält. Diese Mischung wird 2 Stunden kräftig geschüttelt. Zur Absorption soll die Oberfläche der Suspension durch Glasstäbe vergrößert werden.

Eine Oxydation von Wasserstoff findet nicht statt, auch wenn ungünstige Mischungsverhältnisse von  $CO-H_2$  vorhanden sind. Reiner Wasserstoff wird nur innerhalb der Fehlergrenzen oxydiert. Methan wird nicht angegriffen und Äthan nur, wenn mehr als 2% neben 20% Kohlenoxyd vorhanden sind. Propan wird stark angegriffen, Butan fast vollständig, auch wenn es in geringen Mengen vorliegt. Aus diesem Grund kann die Kohlenoxydbestimmung bei Schwelgasuntersuchungen nicht mit  $J_2O_5$ -Suspension durchgeführt werden. Auch bei der colorimetrischen  $CO$ -Prüfung muß man auf Abwesenheit von Paraffinkohlenwasserstoffen achten.

Auch Schläpfer (196) hat schon seinerzeit darauf hingewiesen, daß die Jodpentoxyd-Oleum-Suspension nicht für die Analyse von Schwelgasen geeignet ist, weil diese höhere Paraffine enthalten.

a) Jodpentoxyd-Suspension und Schwefelsäure mit 25% freiem  $SO_3$ .

Diese greift die oben genannten Gase an und oxydiert das Kohlenoxyd sehr schnell. Man kann sie bei Kohlenoxyd-Luftgemischen sehr vorteilhaft verwenden, aber bei anderen Gasgemischen nicht wegen ihres starken Angriffes auf dieselben.

b) Jodpentoxyd-Suspension und Schwefelsäure mit 10% freiem  $SO_3$ .

Wasserstoff und Methan werden von dieser Suspension nicht angegriffen, wogegen das Kohlenoxyd doch vollständig verbrannt wird. Bei Gegenwart von höheren Kohlenwasserstoffen (Butan, Propan) werden diese bei längerer Einwirkungsdauer auch von der Flüssigkeit mit 10%  $SO_3$  etwas angegriffen.

Die Absorption des Kohlenoxyds mit dieser Aufschlammung dauert

195) H. Müller-Neuglück, Wärme (Essen) **61**, 280 (1938).

196) a) P. Schläpfer, Angew. Chem. **44**, 170 (1931). — b) Schläpfer u. Ruf, Monatsbull. Schweiz. Ver. v. Gas- und Wasserfachmännern **9**, 5, 47, 76, 112, 149 (1929).

10—15 Minuten. Nebst der genauen Bestimmung von Kohlenoxyd in Kohlenoxyd-Luftgemischen sowie in Gemischen aus Kohlenoxyd-wasserstoff und Methan hat die Methode den Vorteil, daß man mit Sicherheit sehen kann, ob überhaupt Kohlenoxyd in der Probe war oder noch ist. Man erkennt das Vorhandensein von Kohlenoxyd an einer auftretenden Grünfärbung der Aufschlammung. Diese Färbung wird durch Wasserstoff oder Methan nicht hervorgerufen, wenn die Jodpentoxyd-aufschlammung nur 10% Schwefeltrioxyd enthält.

Der Analysenapparat besteht aus einer Meßbürette, die so gebaut ist, daß man kleine Volumänderungen ablesen kann. Wenn man z. B. kleine Kohlenoxydgehalte hat, dann wird der untere Teil der Bürette soweit, als der Gehaltsbereich erwünscht ist, verengt. Diese Bürette ist mit einem Wassermantel umgeben, in dem ein Thermometer ist. Als Sperrflüssigkeit dient Quecksilber. Die Absorptionspipette wird mit der  $J_2O_5$ -Suspension b) gefüllt. Die Ausweichöffnung der Jodpentoxyd-Schwefelsäurepipette ist mit einer Waschflasche mit konz. Schwefelsäure verbunden, die etwa entweichende Schwefeltrioxydnebel absorbiert. Die Absorptionspipetten enthalten Glasröhrchen zur Vergrößerung der Kontaktfläche von Gas-Flüssigkeit.

Zur Ausführung der Analyse werden 2 Absorptionspipetten mit der Bürette durch einen Dreiweghahn so verbunden, daß man das Gas bald in die eine, bald in die andere Pipette drücken kann. Das zu untersuchende Kohlenoxyd-Luftgemisch wird zunächst in die Meßbürette gebracht und nach Absorption der Kohlensäure in die Jodpentoxyd-Schwefelsäurepipette gedrückt. Nach 5 Minuten wird das Gas wieder in die Kalilaugepipette gebracht, um die gebildete Kohlensäure zu absorbieren, und schließlich in die Meßbürette zurückgesaugt. Im allgemeinen genügt eine einmalige Wiederholung, so daß die Analysendauer ungefähr 10 Minuten beträgt. Kohlenoxyd-Luftgemische geben Werte, die auf  $\pm 0,02\%$  genau sind.

### Verbrennung von Kohlenoxyd mittels Metalloxyden

Prinzip: Einige Metalloxyde können das CO teils bei gewöhnlicher, teils bei erhöhter Temperatur zu  $CO_2$  oxydieren.

Zu den ältesten Bestimmungsmethoden für Kohlenoxyd gehören die Verbrennungen durch Metalloxyde. Da manche Metalloxyde schon bei gewöhnlicher, ja tieferer Temperatur das Kohlenoxyd verbrennen können, finden diese auch in der Gasmaske reichliche Verwendung. Alle Metalloxyde haben mehr oder weniger die Neigung, die gebildete Kohlensäure

zu adsorbieren. Zur quantitativen Bestimmung des Kohlenoxyds muß man deshalb diese Oxyde vorher bei der betreffenden Temperatur mit Kohlensäure sättigen und erhält gut übereinstimmende Resultate.

Bei all diesen Verbrennungen entsteht einerseits Kohlendioxyd, andererseits Wärme. Auf Grund dieser Tatsachen kann man eine ganze Reihe von Bestimmungsmethoden ausbauen, was ja auch geschehen ist, da das Kohlenoxyd ein sehr weit verbreiteter Bestandteil der Gase als auch der Luft ist. Infolge seiner Giftigkeit ist seine quantitative Erfassung ebenso wichtig in der Analyse wie auch seine vollständige Entfernung aus der Luft durch die Gasmasken.

Das bei der Verbrennung des Kohlenoxyds gebildete Kohlendioxyd kann man interferometrisch bestimmen, durch Wägung, durch Titration, volumetrisch oder durch elektrische Widerstandsmessung u. a. m., oder man kann die Wärmetönung der Reaktion messen, um den Kohlenoxydgehalt zu ermitteln.

#### a) Silberoxyd

Gefälltes und bei 70° getrocknetes Silberoxyd kann schon bei 20° das CO oxydieren.

#### b) Kobaltoxyd

Das gut getrocknete M e r c k sche Präparat oxydiert Kohlenoxyd oberhalb 40° C und verbrennt es bei 280° C vollständig.

#### c) Mangansuperoxyd

Mangansuper- oder -(IV)-oxyd eignet sich vorzüglich zur Oxydation von Kohlenoxyd und tut dies schon bei Zimmertemperatur, bei manchen aktiven Präparaten sogar unter Zimmertemperatur.

Mangansuperoxyde auf verschiedenen Wegen hergestellt und über 120° getrocknet, sind alle gute Katalysatoren. Eine Ausnahme in der Aktivität bilden die durch Oxydation des Hydroxydes dargestellten Oxyde. Ganz ähnliche Resultate wie mit dem Mangansuperoxyd erhält man mit Gemischen desselben mit Silberoxyd und Kupferoxyd.

Sobald das Kohlenoxyd-Luftgemisch Wasserdampf enthält oder das Präparat nicht völlig trocken ist, wird das Kohlenoxyd nur teilweise oxydiert und die Oxydation hört nach einiger Zeit ganz auf. Sobald das Präparat jedoch wieder gut getrocknet worden ist, hat es seine Wirksamkeit wiedergewonnen.

Die Amerikaner haben unter der Namen „Hopcalit“ ein Gemisch dieses Oxydationsmittels herausgebracht, das aus 50% Mangan(IV)-oxyd, 30% Kupferoxyd, 15% Kobaltoxyd und 5% Silberoxyd besteht.

Der wesentliche Bestandteil ist das Mangan(IV)-oxyd, das in seiner aktivsten Form durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf wasserfreies Mangansulfat in Gegenwart von hochkonzentrierter Schwefelsäure gewonnen wird. Auch diese Mischung wirkt nur auf trockene Gase, so daß vor der Hopcalitschicht eine Trockenschicht liegen muß.

Nach einer anderen Angabe besteht Hopcalit nur aus Mangansuperoxyd und Kupferoxyd, und es wird wie folgt hergestellt:

Mangansulfat in stark schwefelsaurer Lösung wird mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat versetzt, so daß Bildung von  $Mn(SO_4)_2$  eintritt. Dieses wird durch starke Verdünnung der Lösung zu Mangansuperoxyd hydrolysiert und dazu 40% Kupferoxyd gegeben, das aus Kupfercarbonat durch vorsichtiges Erhitzen gewonnen worden ist. Die Masse wird unter einem Druck von ca. 400 atü zu Tabletten gepreßt, bei 120—130° getrocknet, zerkleinert und nochmals 3 Stunden bei 200° getrocknet. Diese Hopcalite können das Kohlenoxyd auch neben Wasserstoff vollständig verbrennen, wozu Zimmertemperatur wie auch darunter gelegene Temperaturen ausreichen. Wasserstoff wird erst dann merklich angegriffen, wenn die Kohlenoxydmenge größer ist, was mit der starken Erwärmung des Katalysators zusammenhängt. Hopcalite werden für Gasmasken-Einsätze verwendet. Wegen der starken Wärmeentwicklung bei der Oxydation müssen die Atembüchsen mit einer Kühlvorrichtung versehen werden.

#### d) Kupferoxyd

Prinzip: Alle Metalloxyde halten bei der Verbrennung des CO zu  $CO_2$  einen Teil des  $CO_2$  zurück. Durch Anwendung sehr geringer Mengen des Metalloxyds, z. B. auf Quarz aufgetragen, wird der Fehler unmerkbar klein.

Die Verbrennung des Kohlenoxyds über Kupferoxyd nach der bisher üblichen Weise hat verschiedene Nachteile. Über Kupferoxyd verbrennt das Kohlenoxyd schon bei 300° C quantitativ, wenn man die Verbrennungskohlensäure abführt. Ein Teil der Kohlensäure wird aber stets vom Kupferoxyd zurückgehalten, so daß eben die vollständige Entfernung nicht gelingt. Kohlendioxyd aber wirkt hemmend auf die Verbrennung.

Bei beginnender Rotglut verbrennt das Kohlenoxyd wohl vollständig, aber auch da wird Kohlensäure vom Kupferoxyd zurückgehalten, und zwar proportional dem Partialdruck des Kohlendioxyds. Man kann trotzdem gute Resultate erhalten, wenn man die Gesamtkontraktion der Berechnung zugrunde legt und nicht den Kohlensäurewert.



Bei heller Rotglut wird wohl alles adsorbierte Kohlendioxyd wieder abgespalten, jedoch beginnt bei dieser Temperatur die Dissoziation des Kupferoxyds, und wegen der Abspaltung von Sauerstoff stimmen die Werte auch nicht mehr genau.

Es ist gleich, ob nun das Kupferoxyd in Drahtform oder in Gestalt von Stücken angewandt wird. Verwendet man aber nur geringe Mengen von Kupferoxyd mit großer Oberfläche auf einer Unterlage, die keine Kohlensäure adsorbiert, dann ist das ein vollkommen geeigneter Katalysator zur Verbrennung des Kohlenoxyds.

Als solche Unterlage hat sich nach A. Schmidt (197) sehr gut gewaschener und geglühter Quarzsand von 1—2 mm Korngröße bewährt. Man wägt ca. 30—40 g dieses Quarzsandes ab, gibt in ein Kölbchen 1—1,5 g Kupferniträt in 10 ml Wasser und schüttelt nach Zugabe des Quarzsandes gut durch. Dieser so oberflächlich benetzte Quarzsand wird in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas von ca. 40 cm Länge und 10 mm Weite gegeben, mit Glaswolle verlegt und in den Ofen gebracht. Dort erhitzt man unter Durchleiten von Luft bis zu 400° so lange, bis keine Sticksyde mehr entweichen. Dieser Quarzsand enthält nur eine sehr geringe Menge Kupferoxyd, so daß sich darin keine nennenswerte Menge Kohlensäure lösen kann, auch nimmt der Quarzsand selber keine Kohlensäure auf. Man kann dieses Kupferoxyd noch aktivieren, indem man einigemal im Wasserstoffstrom reduziert und im Luftstrom wieder oxydiert. Die Oxydation des Kohlenoxyds tritt dann schon bei 95° C ein und verläuft bei 145—150° C quantitativ.

Die angewandte Menge Kupferniträt kann noch verkleinert werden, ohne daß eine merkliche Verzögerung in der quantitativen Verbrennung zu bemerken ist.

Kupferoxyd auf Asbest aufgetragen hat sich nicht bewährt, weil der Asbest merkliche Mengen Kohlendioxyd adsorbiert, ebenso ungeeignet ist Bimsstein als Unterlage.

Bei der Verbrennung ist zu beachten, daß in diesem Fall das Kupferoxyd ausschließlich als Katalysator dient und nicht zugleich als Sauerstoffspender, oder nur in geringerem Ausmaße, da ja die Gesamtmenge an Kupferoxyd sehr klein ist.

Man kann mit dieser Methode Kohlenoxyd in einer Stunde auf  $\pm 0,002\%$  genau bestimmen, wenn man 500 ml Gas anwendet. Methan wird bis zu 300° C nicht verbrannt, ebensowenig Äthan. Zur Verbrennung läßt man pro Minute etwa 30—35 ml Gas durch das Verbren-

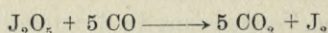
nungsrohr strömen, welches auf 290° C erhitzt ist. Nach der Verbrennung spült man mit etwa 500 ml reiner Luft bei 300—350° C nach, was in 10—15 Minuten beendet ist.

Bei dieser Verbrennung wird das Kupferoxyd im Rohr nicht in äquivalenten Mengen von Kohlenoxyd reduziert, sondern es wird weitaus mehr Kohlenoxyd oxydiert, als dem vorhandenen Kupferoxyd entspricht. Hieraus kann man den Schluß ziehen, daß Kupferoxyd auf Quarz als Katalystor wirkt; eine Erscheinung, die noch nicht aufgeklärt ist. *Hinshelwood* (198) nimmt an, daß am Quarz starke Adsorption von Kohlenoxyd möglich ist und am Kupferoxyd eine Sättigung mit Sauerstoff. Es kommt nun an den Grenzflächen zwischen Quarz und Kupferoxyd die Reaktion zustande:  $2 \text{CO} + \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2$ , welche wesentlich schneller verläuft als an den Oberflächen der beiden Stoffe allein.

*Chovin* (199) verwendet zur Verbrennung des Kohlenoxyds ein Rohr aus Pyrexglas, durch dessen Mitte ein Quarzstab auf dem der Platinheizdraht aufgewickelt ist, angeordnet wird. Das Kupferoxyd wird in das Rohr gefüllt und durch die Platinspirale zentral geheizt. Die Bestimmung des Kohlenoxyds wird so durchgeführt, daß man das Gas zuerst vom Kohlendioxyd befreit, dann das Kohlenoxyd verbrennt und die gebildete Kohlensäure colorimetrisch bestimmt.

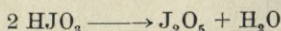
### Die Verbrennung von Kohlenoxyd mit Jodpentoxyd

**Prinzip:** Bei Gegenwart von rauchender Schwefelsäure vermag das Jodpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur das Kohlenoxyd zu oxydieren. Erhöht man die Temperatur des Jodpentoxyds, dann findet diese Oxydation auch ohne Schwefelsäure statt und sie verläuft gemäß der Gleichung:



Man ersieht aus der Gleichung, daß diese Reaktion nach zwei Seiten analytisch zu verwerten ist; erstens kann man das ausgeschiedene Jod titrieren und zweitens die gebildete Kohlensäure durch Titration bestimmen.

Es ist für solche Bestimmungen unbedingt nötig, das angewandte Jodpentoxyd sorgfältig zu behandeln. Nach *Groschuff* (200) geht Jodsäure erst bei 196° C in Anhydrid über.



Unterhalb dieser Temperatur liegt kein Jodsäureanhydrid vor, sondern

198) *Hinshelwood*, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme. Übersetzt und erweitert von *E. Pietsch* u. *G. Wilke*, S. 151. Leipzig 1928.

199) *P. Chovin* u. *L. Gion*, Congr. Chim. ind. Bruxelles 15, I. 40, 276 (1935).

200) *Groschuff*, ZS. anorg. Ch. 47, 331 (1915).

Anhydrojodsäure. Das Arbeiten mit Anhydrojodsäure aber gibt bald zu hohe, bald zu niedere Kohlenoxydwerte und ist zum analytischen Gebrauch nicht geeignet.

Bevor man mit der ersten Bestimmung beginnt, muß man das Jodpentoxyd sehr gut reinigen, indem man 8—10 Stunden lang reine trockene Luft bei einer Temperatur von  $196^{\circ}$  C bis zu ca.  $200^{\circ}$  C langsam durchleitet. Bei weiteren Analysen läßt man vor Beginn so lange reine, trockene Luft von  $196^{\circ}$  durchströmen, bis eine Probevorlage mit  $\text{CCl}_4$  nach 15 Minuten keine Rosafärbung gibt. Diese Farbreaktion ist äußerst empfindlich und hat sich gut bewährt. Über  $200^{\circ}$  C darf man nicht erhitzen, weil dann Jod sowohl durch Dissoziation als auch durch Spuren Feuchtigkeit abgespalten wird. Es ist demnach die Temperatur von  $196^{\circ}$  C die höchst zulässige, insbesondere, wenn man das ausgeschiedene Jod titriert. Da mit steigender Temperatur die Reaktion schneller und das Jodpentoxyd auch aggressiver gegen andere Gase wird, muß man die Reaktionstemperatur je nach der Zusammensetzung des Gases wählen.

Bei  $196^{\circ}$  C stört Methan nicht, hingegen konnte eine nicht unerhebliche Störung durch Wasserstoff festgestellt werden, ebenso stören Gase wie Acetylen, Äthylen, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd u. a., die bei der Analyse vorher sorgfältig entfernt werden müssen.

Die ungesättigten Verbindungen lassen sich vollständig mit Aktivkohle entfernen, wenn man ein gekühltes U-Rohr mit dieser vorschaltet. Für praktische Zwecke kann man annehmen, daß durch reine (mittels zwei Schwefelsäuretrockner) getrocknete Luft bei  $150^{\circ}$  kein Jod abgeschieden wird, bis  $200^{\circ}$  Spuren, über  $200^{\circ}$  viel.

Reiner Wasserstoff wirkt bis zu einer Temperatur von  $130^{\circ}$  C nicht reduzierend, oberhalb aber mit steigender Temperatur steigend. Von Acetylen, Äthylen wird Jodpentoxyd schon bei  $35^{\circ}$  reduziert. Man wird also bei einer Erhitzung des Jodpentoxyds auf max.  $130^{\circ}$  und Vorschaltung eines Rohres mit Aktivkohle in vielen Gasen CO jodometrisch bestimmen können, ohne daß das Resultat durch Fremdgase verfälscht wird.

Nach Kobe und Dunbar (201) stört das Methan bei  $150^{\circ}$  nicht, Wasserstoff, Äthan und Propan werden bei dieser Temperatur auch nicht angegriffen, wenn von ihnen weniger als 1% vorhanden ist. Höhere Kohlenwasserstoffe werden durch Ausfrieren mit flüssiger Luft zurückgehalten.

Die Bestimmung von Kohlenoxyd in der Luft durch Titration des Jods geschieht in einer Apparatur, die wie folgt zusammengesetzt ist.

201) K. A. Kobe und N. R. Dunbar, Oil Gas J. 36, 59 (1938).

Eine Kugelbürette mit drei Inhaltsstufen zu 10, 50 und 200 ml dient zum Aufnehmen des Gases. An diese Bürette ist ein Absorptionsgefäß angeschlossen, das zur Absorption des Kohlendioxyds mit einer  $\text{gn}/1$  bis  $\text{gn}/4$  Bariumhydroxydlösung gefüllt und so beschaffen ist, daß man in dem Gefäß titrieren kann. Nach diesem Absorptionsgefäß folgen zwei bis drei Gefäße zum Trocknen des Gases. Das Trocknen ist wichtig und muß sehr sorgfältig durchgeführt werden, da geringe Wasserdampfmengen das Resultat verfälschen.

Die getrocknete, kohlenensäurefreie Luft kommt nun in ein Hartglasrohr von ca. 40 cm Länge und 10 mm Durchmesser, das auf eine Strecke von ca. 20 cm mit körnigem Jodpentoxyd oder besser feinem Jodpentoxyd (auf Bimssteinstücken aufgetragen) gefüllt und mit Glaswolle verlegt ist. Dieses Rohr gestaltet man U-förmig und erhitzt entweder in einem Bad aus Anilin, dem man etwas Spindelöl zur Erhöhung des Siedepunktes zugegeben hat, oder man läßt das Rohr gerade und erhitzt in einem Luftbad auf  $195^{\circ}$ . Nimmt man ein Anilinbad, dann hält man die Dämpfe des Anilins wegen ihrer Giftigkeit mit Aktivkohle zurück. Man gibt an das freie Ende des Jodpentoxydrohres ein Gefäß zur Absorption des freiwerdenden Jods. Als sehr brauchbar hat sich ein schmales Rohr mit 10 mm Innendurchmesser und 25 cm Gesamtlänge erwiesen, welches einen seitlichen Ansatz hat. Das Rohr kann entweder mit Chloroform oder dem billigeren Tetrachlorkohlenstoff gefüllt werden; es nimmt ein solches Absorptionsrohr das Jod quantitativ auf. Ist man über den Kohlenoxydgehalt des zu untersuchenden Gases noch nicht unterrichtet, so werden für die erste Untersuchung 10 ml Gas abgemessen. Kennt man dagegen den ungefähren Gehalt des Gases, so verwendet man folgende Gasmengen:

Kohlenoxydgehalt bis zu $0,4\%$	= 200 ml
von $0,4-1\%$	= 50 ml
von $1-8\%$	= 10 ml

Zur Ausführung der Analyse wird das Gas durch das Trockensystem mit einer Geschwindigkeit von 200 ml in 10 Minuten geleitet. Schon bei geringen Mengen Kohlenoxyd färbt sich das vorgelegte Chloroform oder  $\text{CCl}_4$  rot. Hat man das ganze Gas durch die Apparatur gedrückt, dann spült man mit reiner Luft, die man einer Leitung, die ins Freie geht, entnimmt, durch. Die Spülung soll in den ersten 5 Minuten nicht schneller sein als die Gasgeschwindigkeit, dann spült man rascher nach, bis etwa die fünffache Menge der freien Räume in den Absorptionsgefäßen durchgeblasen ist.

Nach Abschluß des Versuches wird das jodhaltige Chloroform oder

der Tetrachlorkohlenstoff in einen Erlenmeyerkolben abgelassen, mit etwas frischem Chloroform oder  $\text{CCl}_4$  nachgespült und das Jod unter Schütteln mit einer 0,001 n Thiosulfatlösung auf farblos titriert. Die Kohlensäure in der Luft bestimmt man, indem man das vorgeschaltete Gefäß ablöst, durch den seitlichen Ansatz 1—2 Tropfen Phenolphthalein zugibt und mit einer gn/1 bis gn/4 Oxalsäure titriert.

Bei der Jodtitration im Tetra muß das Schütteln im Erlenmeyerkolben gut durchgeführt werden und man wartet nach jeder Zugabe von Thiosulfat eine halbe Minute, bis die Reaktion „nachkommt“.

0,1—0,001% CO können noch genau bestimmt werden, wenn man nach Roberson (202) das  $\text{J}_2\text{O}_5$  in einem Thermostaten auf  $125^\circ\text{C}$  erhitzt und das gereinigte Gas durchleitet. Das gebildete Jod wird in Jodkaliumlösung aufgefangen, das  $\text{J}_2\text{O}_5$ -Rohr wird mit Stickstoff nachgespült, um alles Jod herauszubekommen und dann die Jodlösung mit 2/1000 n Thiosulfatlösung titriert.

Da sich meistens im Gas Stickoxyde, organische ungesättigte Verbindungen und Aldehyde befinden, die mit  $\text{J}_2\text{O}_5$  reagieren, wird das Gas vor dem Einleiten in das  $\text{J}_2\text{O}_5$ -Rohr mit Chromschwefelsäure und Pottasche gereinigt und über Magnesiumperchlorat getrocknet. Die Reinheit des Spülstickstoffs muß durch eine Blindprobe festgestellt werden. Die Korngröße des  $\text{J}_2\text{O}_5$  soll etwa 30—60 Maschengröße entsprechen.

Borinski und Murschhauser (203) pumpen die CO-haltige Luft mittels elektrisch betriebener Pumpe durch ein auf  $125^\circ$  erhitztes Jodpentoxydrohr; das frei werdende Jod wird durch eine Lösung von Kaliumjodid + Stärke, die mit einer bestimmten Menge Natriumthiosulfat versetzt ist, aufgenommen. Ist die vorhandene Menge Thiosulfat verbraucht, dann tritt Blaufärbung ein und das Luftvolumen wird abgelesen. Die Menge an Thiosulfat berechnet man nach der zu erwartenden Menge von Kohlenoxyd.

### Die Bestimmung von Kohlenoxyd in der Luft durch Ermittlung des Kohlendioxyds

Eine weitere Methode zur Bestimmung von Kohlenoxyd mittels Jodpentoxyd besteht darin, daß man die bei der Reaktion entstehende Kohlensäure ermittelt. Man gibt in diesem Fall das Jodpentoxyd in ein U-Rohr und verlegt den Austritt mit Tressensilber, um das Jod zurückzuhalten. Das U-Rohr befindet sich in einem Paraffinölbad und wird

202) E. C. Roberson, J. Soc. chem. Ind. **57**, 39 (1938).

203) P. Borinski und H. Murschhauser, Chem. Fabr. **5**, 41 (1932).

auf 120° bis 150° erhitzt. Die gebildete Kohlensäure wird in zwei Freseniuskolben, in die man je 20 ml Barytlaug  $\text{gn}/4$  vorgelegt hat, aufgefangen und mit Oxalsäure (Indikator Phenolphthalein) titriert. Man nimmt je nach der Menge Kohlenoxyd verschiedene Mengen Gas.

Bei einem Kohlenoxydgehalt bis zu 0,1% = 1000 ml  
 von 0,1—1,0% = 500 ml  
 von 1,0—5,0% = 100 ml

Man verwendet  $\text{gn}/4$  Barytlösung und ebenso starke Oxalsäure zum Zurücktitrieren. Die Ausführung einer solchen Kohlenoxydbestimmung geschieht wie folgt: Das Gas, welches keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthalten darf (Reinigung siehe oben!) wird sorgfältig von Kohlendioxyd befreit, indem man es durch Kalilauge 1 : 2 und Barytlösung  $\text{gn}/1$ , die sich in Winklerschlangen befinden, leitet. Dann wird es mittels Schwefelsäure getrocknet und über das auf 120—150° C erhitzte Jodpentoxyd geleitet. Die verbrannten Gase gelangen nun in die Freseniuskolben mit dem Bariumhydroxyd und dann in den Aspirator.

Vor Beginn einer solchen Verbrennung muß die Apparatur mit kohlendioxyd- und kohlenoxydfreier Luft durchspült werden. Will man Laboratoriumluft verwenden, die immer etwas Kohlenoxyd enthält, dann schaltet man vor das erste Absorptionsgefäß ein Rohr mit Kupferoxyd und bringt dieses schwach zum Glühen; es wird nun vorhandenes Kohlenoxyd verbrannt, die Kohlensäure absorbiert und so die Apparatur gut durchgespült.

Bei der Bestimmung von Kohlenoxyd durch Titration der entstandenen Kohlensäure stören nur kohlenstoffhaltige Gase, die bei der gegebenen Temperatur mit Jodpentoxyd reagieren.

O. P f u n d t (204) hat die Methode zum Nachweis und zur Registrierung von Kohlenoxyd im Kontaktwasserstoff modifiziert.

Prinzip: Das Kohlenoxyd wird mit  $\text{J}_2\text{O}_5$  verbrannt, die gebildete Kohlensäure in eine Aufschlammung von Bariumcarbonat eingeleitet und die Veränderung der Leitfähigkeit gemessen und registriert.

Das zu untersuchende Gas wird durch einen Blasenregler, dann durch Kalilauge, durch Calciumchlorid, durch Phosphorpenoxyd und schließlich über festes KOH in den Jodpentoxydofen geleitet. Dieser ist ca. 12 cm lang, hat eine l. W. von etwa 1,5 cm und wird auf 100—110° C erhitzt. Hinter dem Jodpentoxydofen ist ein Rohr mit Silbertressen, die bei 250° das frei werdende Jod absorbieren. Die kohlendioxydhaltigen Verbrennungsgase durchströmen eine Waschflasche mit Wasser und gelangen in das Leitfähigkeitsgefäß, in dem sich eine Aufschlammung von

204) O. P f u n d t, Chem. Fabrik 6, 69 (1933).

Bariumcarbonat befindet. Das Leitfähigkeitsgefäß ist mit einer Schlangenhrohrwaschflasche kombiniert, so daß die aufsteigenden Gasblasen, die Aufschlammung stets mitreißen. Diese Aufschlammung durchströmt den Raum zwischen den Platinelektroden, die sich im zentralen Meßrohr befinden; sie haben eine Fläche von  $6 \text{ cm}^2$  und einen Abstand von  $1,5 \text{ cm}$ .

Das durch Kohlendioxyd gebildete  $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$  erhöht die Leitfähigkeit, aus der dann die Werte für Kohlenoxyd berechnet werden. Da mit höherer Temperatur das Bicarbonat die Kohlensäure wieder abgibt und zerfällt, steht das Leitfähigkeitsgefäß in einem Thermostaten, dessen Temperatur durch Acetondampf gleichmäßig auf  $50^\circ$  gehalten wird. Der Acetondampf kommt von einem Kocher, durchströmt den Mantel des Leitfähigkeitsgefäßes und fließt durch einen Rückflußkühler wieder in den Kocher zurück.

Die Wirksamkeit des Jodpentoxyds wird von Zeit zu Zeit mit einem Eichgas kontrolliert. Da Jodpentoxyd immer etwas saure Dämpfe entwickelt, ist die Wasserwaschflasche nach dem Ofen eingeschaltet worden.

Von *Kulenok* und *Nadsson* (205) wird ein Verfahren angegeben, nach dem die Kohlensäure des Gases zuerst mit Natriumcarbonat aufgenommen und titrimetrisch bestimmt wird, worauf man das Kohlenoxyd mit Jodpentoxyd verbrennt und die gebildete Kohlensäure wie vorher bestimmt. Das gebildete Jod wird in Kaliumjodid aufgenommen.

### Bestimmung von Kohlenoxyd durch Titration mit Silberlösung

**Prinzip:** Dieses Verfahren beruht auf einer Reduktion von Silbernitrat durch Kohlenoxyd und wird nach *Manchot* (206) in einer alkalischen Silbernitrat-Pyridinlösung ausgeführt.

Das Pyridin muß sehr rein sein. Man vermischt  $60 \text{ ml } \frac{1}{10} \text{ n}$  Silberlösung mit  $50 \text{ ml}$  Pyridin und  $50 \text{ ml } 0,15 \text{ n}$  Natronlauge. 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 Silberoxyd in dem Pyridin sich sonst nur unvollkommen auflöst.

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-Niederschlags zu erzielen, wird dann noch ca. 30 Minuten im Wasserbad auf ca.

205) *M. J. Kulenok* und *G. G. Nadsson*, Sowjetruss. ärztl. Z. **41**, 211, 1742 (1937).

206) *Manchot* und *Scherer*, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 326 (1927).

65° erwärmt. Das Schütteln ist nach *Manchot* und *Lehmann* (207) außerordentlich wichtig und wird am besten auf eine Stunde ausgedehnt, wobei das Erwärmen auf 65° unterbleiben kann.

Nach dem Filtrieren muß die unverbrauchte Silberlösung zurücktitriert werden. Dies kann aber nicht direkt geschehen, weil 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 zuviel Silber zurücktitrieren würde. — Dieser Übelstand läßt sich dadurch umgehen, daß man die Flüssigkeit vor dem Filtrieren zunächst mit Essigsäure schwach ansäuert, nachdem man sie zuvor auf das doppelte bis dreifache Volumen verdünnt hat. Für das obige Reaktionsgemisch sind etwa 5—10 ml 20proz. Essigsäure erforderlich.

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 wird gelegentlich ein unscharfer Farbumschlag beobachtet.

**Arbeitsweise:** Man gibt in das Reaktionsgefäß, welches einen Inhalt von 300—500 ml hat, 50 ml  $\frac{1}{10}$  n Silberlösung, dann 50 ml 0,15 n Natronlauge und sofort unter Schütteln 50 ml Pyridin. Der Niederschlag löst sich klar. Die Flasche wird evakuiert und das Gas läßt man einsaugen, bis die Sperrflüssigkeit in die Kapillare des Hahnes kommt.

Nun schüttelt man eine halbe Stunde gut und erwärmt auf 60° C. Wenn man bei Zimmertemperatur arbeitet, dann dauert das Schütteln eine Stunde. Man muß auch darauf achten, daß man sehr reines Pyridin verwendet, weil sich sonst das Silber in kurzer Zeit schwärzt. Nach dem Schütteln kühlt man das Reaktionsgefäß, gießt den Inhalt aus und spült mit Wasser nach. Wenn etwas Silber im Gefäß bleibt, so stört das natürlich nicht. Nun verdünnt man auf 300 ml, fügt 5—10 ml 20proz. Essigsäure zu, bis die Lösung sauer ist, filtriert, säuert stark mit Salpetersäure an und titriert das Silber mit Ammoniumrhodanid (Indikator Eisen-(III)-ammonsulfat) zurück.

Zu dieser Methode ist noch folgendes zu bemerken: Die angewandte Silbermenge soll dreimal so groß sein, wie dem Kohlenoxyd entspricht. Da das eigentlich wirksame Reagens das Silberoxyd ist, kann man auch ohne Pyridin arbeiten und geht dann so vor: man verwendet eine Mischung von 75 ml Silbernitratlösung 0,1 n und 25 ml Natronlauge 0,45 n. Bei sehr gutem Schütteln (und zwar ist auf das Schütteln das Haupt-

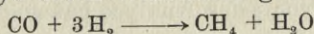


augenmerk zu legen) konnten bis zu 20 ml Kohlenoxyd in einer halben Stunde gut bestimmt werden. Je geringer die Kohlenoxydmengen werden, um so genauer werden die Bestimmungen. Man kann so Bestimmungen von Kohlenoxyd durchführen, wenn das Gas mit Sauerstoff, Kohlendioxyd und ungesättigten Kohlenwasserstoffen vermischt ist, also zum Beispiel im Leuchtgas.

Die Werte fallen fast immer etwas zu niedrig aus, aber die Fehler betragen nicht mehr als 0,1—0,3 ml. Die Gegenwart von Wasserstoff, Methan und Äthylen beeinflussen die Genauigkeit nicht.

### Bestimmung von Kohlenoxyd durch katalytische Reduktion

Prinzip: Das Verfahren von Larson (208) beruht auf der Reduktion von Kohlenoxyd durch Wasserstoff gemäß der Gleichung



Diese Reduktion wird mittels eines Nickelkatalysators bei einer Temperatur von ungefähr 250° durchgeführt. Man ersieht aus der Gleichung, daß die Volumkontraktion nach dieser Reaktion genau das Dreifache der Kohlenoxydmenge beträgt; man kann also auf Grund dieser Kontraktion die Bestimmung von Kohlenoxyd ausführen.

Die Herstellung des Katalysators geschieht nach Bayer (209) wie folgt: Man tränkt 5 g reinen faserigen Asbest, der mit Salpetersäure gekocht und gewaschen worden ist, mit einer Mischung von 5 g kobaltfreiem Nickelnitrat und 2,7 g krystallisiertem Aluminiumnitrat in wenig Wasser gelöst.

Der von Pieters (210) angegebene Katalysator, der direkt aus Nickeloxyd reduziert wird, ist nicht so wirksam wie dieser, aber auch aus Nickelnitrat allein reduziertes Nickel wirkt nicht so gut.

Den getränkten Asbest gibt man in ein Hartglasrohr mit ca. 10 mm Durchmesser und von 30 cm Länge, erhitzt ihn bei steigender Temperatur unter Durchleiten von Luft bis zum Trocknen, dann steigert man die Temperatur auf 250—400° unter weiterem Durchleiten von reiner Luft, bis alles in Oxyd verwandelt ist. Hierauf reduziert man die Oxyde bei 290° in einem Wasserstoffstrom, wobei man darauf achten muß, daß der ganze Katalysator gleichmäßig erhitzt wird, weil kältere Teile nicht reduziert werden. Bei der Analyse kann in den kälteren Zonen Nickelcarbonyl entstehen. Wegen der starken Wärmeentwicklung bei Beginn

208) A. T. Larson und C. W. Whittaker, Ind. Eng. Chem. **17**, 317 (1925); s. a. P. Schufftan, ZS. angew. Ch. **39**, 276 (1926).

209) F. Bayer, Berg- und Hüttenmännisches Jahrb. d. Mont. Hochschule Leoben **81**, 135 (1933).

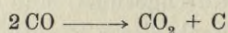
210) H. A. J. Pieters, ZS. anal. Ch. **85**, 55 (1931).

der Reduktion muß man den Wasserstoffstrom etwas drosseln, damit die Temperatur nicht zu stark ansteigt. Die Reduktion kommt bald zum Stillstand, wenn der Wasserstoff Sauerstoff enthält; deshalb wird nie das ganze Nickeloxyd reduziert. Man muß den Sauerstoff bis unter 0,05% entfernen, um mit solchem Wasserstoff die Reduktion zu beenden.

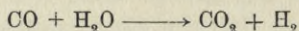
Zweckmäßig leitet man den zur Reduktion benötigten Wasserstoff durch eine mit Platindrähten gefüllte Quarzkapillare, die zum Glühen erhitzt ist, um so den Sauerstoff vollständig zu verbrennen.

Gegen Schluß der Reduktion kann man die Temperatur auf 400° erhöhen und so die Reduktion schnell beenden. Diesen Katalysator muß man vor Oxydation schützen, muß ihn aber trotzdem vor jeder Analyse bei 400° nachreduzieren, weil ein Oxydgehalt sowohl das Kohlenoxyd als auch den Wasserstoff verbrennt, was zu Fehlresultaten führt.

Das Nachreduzieren vor jeder Analyse hat auch den Zweck, etwa abgeschiedenen Kohlenstoff zu verbrennen, der bei zu hohen Analysentemperaturen, aber auch bei hohen Kohlenoxydgehalten, entsteht.



Vor Beginn der Analyse füllt man das Rohr und die Verbindungen mit sauerstofffreiem Wasserstoff. Die Analysentemperatur liegt zwischen 200° und 300° und wird nach dem Kohlenoxydgehalt derart reguliert, daß bei hohen Gehalten die Temperatur niedriger und umgekehrt gehalten wird. Bei höheren Kohlenoxydwerten über 5% tritt leicht Kohlensäurebildung ein, entweder nach obiger Gleichung oder durch Umsetzung mit Wasser.



Diese Kohlendioxydbildung tritt immer auf, ist aber bei niederen Kohlenoxydgehalten so klein, daß sie vernachlässigt werden kann. Der Katalysator beschleunigt die Methanbildung so sehr, daß die Kohlensäurebildung nicht merklich ist. Bei schlechten Katalysatoren ist die Kohlensäurebildung größer. Bei einem Kohlenoxydgehalt bis zu etwa 3% und einer Temperatur von 280° ist die Kohlensäurebildung zu vernachlässigen, bei einem Kohlenoxydgehalt bis zu 10% und einer Temperatur von 200° ebenfalls, aber nicht mehr bei 280°, weil dann die Kohlensäurebildung erheblich ist. Man kann also Gasgemische, die mehr Kohlenoxyd enthalten als 10%, vor der Analyse mit sauerstofffreiem Wasserstoff verdünnen und dann die Hydrierung durchführen.

Ein Sauerstoffgehalt des Gases muß, wie erwähnt, vermieden werden, ebenso Kohlensäure und die schweren Kohlenwasserstoffe wie auch alle Katalysatorgifte, z. B. H<sub>2</sub>S, HCN, Cl<sub>2</sub>, Benzol u. a. m.

Die Analyse selbst führt man so aus, daß man 2 Hempelbüretten durch

das Rohr mit dem Nickelkatalysator verbindet und das Gas so lange hin- und hertreibt, bis keine Volumänderung mehr eintritt.

Da Wasserdampf entsteht, sollen alle Gase mit Wasser gesättigt sein; man arbeitet am besten mit wäßriger Sperrflüssigkeit. Die Überleitungsgeschwindigkeit des Gases beträgt etwa 100 ml/min. Da die Heizung in der Nähe der Büretten ist, achte man auf gleiche Temperatur und umgebe die Büretten mit einem Wassermantel. Diese Bestimmungen sind sehr angenehm; man benötigt keine Absorptionsmittel.

### Bestimmung von Kohlenoxyd in Äthylen

Da bei der Verwendung von Äthylen als Anästhetikum Kohlenoxydvergiftungen vorkommen, ist eine genaue Erfassung des CO-Gehalts unerläßlich. Nach Welton und Dracke (211) absorbiert man aus einer Probe von 500 ml die Hauptmenge des Äthylens mittels Oleum mit 25%  $\text{SO}_3$ ; der Gasrest wird mit Luft verdünnt und durch eine Reihe von Waschflaschen geleitet. 1. Durch 98proz. Schwefelsäure zur Absorption der  $\text{SO}_3$ -Nebel; 2. durch 3 Flaschen mit 60proz. Oleum; 3. durch Schwefelsäure wie 1.; 4. durch ein Rohr mit Natronkalk zur Absorption des gebildeten Schwefeldioxyds; 5. durch ein Rohr mit Phosphorpentoxyd zur völligen Entwässerung des Gases. Hierauf wird das Gas über auf  $170^\circ$  erhitztes Jodpentoxyd geleitet. Das frei gewordene Jod wird in 5 ml einer 1proz. Kaliumjodidlösung, die mit 1 ml einer 1proz. Stärkelösung versetzt ist, aufgefangen. Nach Beendigung der Verbrennung wird die Apparatur mit gereinigter Luft nachgespült und hierauf das Jod mit 0,001 n oder 0,0001 n Natriumarsenitlösung titriert. Diese Arsenitlösung wird vor Gebrauch stets frisch aus einer 0,1 n Vorratslösung hergestellt. Man kann auf diese Weise einen Teil CO in 100 000 Teilen Äthylen bestimmen.

Nach Booth und Campbell (212) ist die Bestimmung von verhältnismäßig großen Mengen Kohlenoxyd im Äthylen durch Absorption des Äthylens in Schwefelsäure oder Brom möglich. Handelt es sich aber um sehr kleine Mengen Kohlenoxyd, dann fällt die Löslichkeit des Kohlenoxyds in Schwefelsäure doch schon zu sehr ins Gewicht; denn es lösen sich 2,33 ml Kohlenoxyd in 100 ml Schwefelsäure von 95,6% (213). Mit Brom bildet sich unter der Einwirkung des Lichtes Carbonylbromid.

211) W. M. Welton und N. L. Dracke, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 1, 20 (1929).

212) H. S. Booth und M. B. Campbell, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 4, 131 (1932).

213) International Critical Tables, Vol. III, 265 (1928).

Diese Methoden, sowie auch die Absorption durch Kupfer(I)-chlorid (214), durch Palladium(II)-chlorid (215) und schließlich durch feste Absorptionsmittel wie Aktivkohle oder Silicagel, eignen sich nicht zur Bestimmung geringer Mengen Kohlenoxyd im Äthylen. Da weiter die spezifischen Gewichte von Kohlenoxyd (0,967) und Äthylen (0,978) zu nahe beisammen liegen, ist eine Trennung oder Anreicherung durch Diffusion auch nicht möglich.

Andererseits liegen die Siedepunkte beider Gase ziemlich weit auseinander ( $\text{CO} = -192$ ; Äthylen =  $-103,8^\circ \text{C}$ ) so daß die Methode der fraktionierten Destillation möglich ist. Diese ursprünglich von Bur-

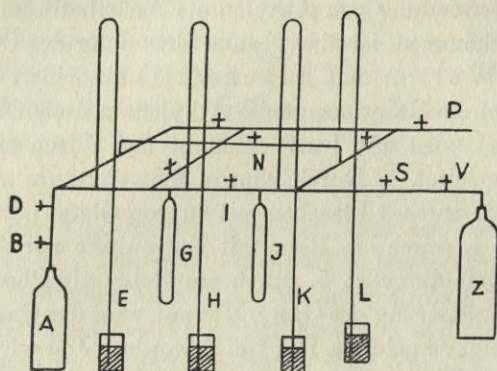


Abb. 72. Anordnung zur Äthylenbestimmung nach Booth

rell und Roberson (216) verwandte Methode wurde von Booth und Campbell (212) angenommen und ausgebaut.

Prinzip: Das Kohlenoxyd des Äthylens wird durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum angereichert, die erhaltene Gasprobe mittels Pyrogallussäure und Hämoglobin colorimetrisch bestimmt. Man kann noch 0,00024% CO in Äthylen bestimmen.

In Abb. 72 ist die Apparatur schematisch dargestellt. *J* und *G* sind Glasgefäße, in welche das Gas hineindestilliert wird; sie werden mit flüssiger Luft gekühlt. *K* und *H* sind Hg-Manometer zur Druckanzeige in *J* und *G*. *A* ist die auswechselbare Probeflasche, in die das mit Kohlenoxyd angereicherte Gas destilliert wird. Sie faßt 300 ml, *E* ist ein

214) a) E. Czako, J. Gasbel. **57**, 169 (1914). — b) Dela M. Condamine, C. r. Acad. Sci. Paris **179**, 691 (1924).

215) a) O. Brunck, Angew. Chem. **25**, 2479 (1912). — b) W. Manchot und W. Brand, Liebigs Ann. Chem. **370**, 286 (1909).

216) G. A. Burrell und I. W. Roberson, Ind. Engng. Chem. **7**, 210 (1925).

Manometer zur Druckanzeige in *A*, *L* ist ein Manometer zur Kontrolle der Pumpe. Im Zylinder *Z* befindet sich das Äthylen.

Man evakuiert zuerst die Apparatur durch *P*, dann wird der Zylinder *Z* in warmes Wasser gestellt, *J* wird mit flüssiger Luft gekühlt, die Ventile *V* und *S* werden geöffnet und auf diese Weise etwa 25 ml flüssiges Äthylen nach *J* gebracht. Die Hähne *V* und *S* werden geschlossen und die Hähne *N*, *D* und *B* geöffnet, nachdem die Probe in *J* zum Sieden gebracht wurde. Es destilliert nun Gas nach der Probeflasche *A*. Sobald bei *K* und *E* Atmosphärendruck angezeigt wird, schließt man *B* und *D* und kühlt *J*, damit der Druck nicht über Atmosphärendruck steigt. Die Probeflasche *A* wird abgenommen und durch eine andere ersetzt (Probe 1). Man bringt die Probe in *J* wieder zum Kochen und nimmt auf gleiche Weise Probe 2. Nun schließt man wieder Hähne *B*, *D* und *N*, öffnet Hahn *I* und kühlt *G*, worauf man das Äthylen von *J* nach *G* destillieren läßt. Nachdem die Hälfte überdestilliert ist, unterbricht man die Destillation und nimmt Probe 3. Hierauf destilliert man fertig und nimmt am Ende Probe 4.

Alles Äthylen, außer den Proben 1—4 befindet sich nun in *G*. Man läßt in *G* kochen und nimmt Proben 5 und 6. Nun destilliert man wieder nach *J* zurück und nimmt, nachdem die Hälfte destilliert ist, Probe 7. Nachdem alles wieder in *J* gebracht ist, macht man eine dritte Destillation nach *G*, wobei man Probe 8 am Anfang, Probe 9 in der Mitte und Probe 10 am Ende der Destillation nimmt. Das übrigbleibende Äthylen wird in einen Gasometer abgelassen und gemessen. Es hat sich herausgestellt, daß alles Kohlenoxyd in den Proben 1, 2 und 5 enthalten ist, also in den ersten beiden Proben der ersten Destillation und in der ersten Probe der zweiten Destillation. Die übrigen Proben enthalten kein Kohlenoxyd mehr.

**Anal yse:** Man verwendet eine verdünnte Tierblutlösung 1 : 20 von einem Tier, welches keinem Kohlenoxyd ausgesetzt war. Man gibt davon 2 ml in die Probeflasche, verschließt sofort und schüttelt auf einer Maschine 15 Minuten lang in horizontaler Lage. (Es ist besser die Flasche nur zu drehen.) Man gibt dann das Blut in eine Glasröhre mit Dimensionen von etwa  $8 \times 40$  mm und macht dazu eine Vergleichsprobe mit reinem Blut. Nun gibt man 0,04 g einer Mischung von Pyrogallol und Gerbsäure 1 : 1 zu jeder Röhre und wartet etwa 15 Minuten, bis zur Entwicklung der Färbung. (Zweckmäßig führt man die ganze Untersuchung in einem lichtgedämpften Raum durch.) Man vergleicht nun die Proben mit einer Standardprobe, indem man die Proben gegen einen mattschwarzen Hintergrund mit reflektiertem Licht hält. Der Farbwert

der Blindprobe wird von dem der Hauptprobe abgezogen; er gibt in jeder Probe den Kohlenoxydgehalt von 300 ml Äthylen an.

## Wasserstoff

### Absorptionsmittel für Wasserstoff

Die Absorptionsmittel für Wasserstoff, die bereits Eingang in die gebräuchtesten Analysenmethoden gefunden haben, sind:

1. Kolloidales Palladium und Anthrachinon-2,7-disulfosaures Natrium mit Palladium.
2. Natriumchlorat.
3. Silber-Permanganat.

#### 1. Kolloidales Palladium als Absorptionsmittel für Wasserstoff

Paal und Hartmann (217) haben gefunden, daß kolloidales Palladium in Gegenwart von protalbinsaurem Natrium, das als Schutzkolloid dient, sowohl in fester Form, als auch in wäßriger Lösung haltbar ist. Es absorbiert das 1000—2000fache Volumen an Wasserstoff unter Bildung von Palladium-Wasserstoffsol. Um dieses Palladium-Wasserstoffsol zu oxydieren, gibt man nach Paal und Amberger (218) und Brunck (219) eine leicht reduzierbare organische Verbindung wie Pikrinsäure zu, die zu Triaminophenol reduziert wird. Das Palladium ist also lediglich ein Wasserstoffüberträger. Solche Lösungen werden hergestellt, indem man 2 g festes Palladiumsol und 5 g Pikrinsäure mit 22 ml n Natronlauge versetzt und auf 100 ml verdünnt. Kalilauge darf nicht verwendet werden, weil diese ein schwer lösliches Pikrat bildet. Die Herstellung des kolloidalen Palladiums wird nach Zybassow (220) durchgeführt.

Man trägt unter Schütteln 100 g Hühnereiweiß in eine 3proz. Lösung von Natriumhydroxyd ein. Nach 2stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird filtriert. Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert bis Niederschlagsbildung eintritt. Nach 12stündigem Stehen wird die abgeschiedene Protalbinsäure filtriert, mit wenig Wasser gewaschen und zu einem Brei verrührt. Dieser Brei wird 3 Tage lang dialysiert, wobei täglich zweimal das Wasser gewechselt wird. Nun löst man die Protalbinsäure

217) C. Paal und W. Hartmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 243 (1910).

218) C. Paal und C. Amberger, Ibid. **37**, 124 (1904); **38**, 1401 (1905).

219) O. Brunck, Chem. Ztg. **34**, 1313 (1910).

220) W. P. Zybassow, S. A. Dymshitz und K. M. Dworkina, Chem. fest. Brennstoffe, russ. **7**, 71 (1936).

in wenig 10proz. Natronlauge, dialysiert nochmals und verdampft das Wasser im Vakuumexsikkator, bis eine hornartige Masse entstanden ist. Von diesem protalbinsauren Natrium löst man 2 g in 50 ml Wasser, macht schwach alkalisch und gibt eine wäßrige Lösung von 1,6 g Palladium(II)-chlorid in wenig Wasser dazu. Hierauf reduziert man durch tropfenweise Zugabe einer Hydrazinhydratlösung. Die nun kolloidale Palladiumlösung wird nach 3stündigem Stehen nochmals dialysiert, bis keine Cl-Ionen mehr vorhanden sind. Eventuell wird noch etwas eingedampft. Nun gibt man 5 g Natriumpikratlösung hinzu, füllt auf 100 ml auf und gibt die Lösung in eine H e m p e l - P i p e t t e. Die Absorption des Wasserstoffs geht am besten bei 50—60° vor sich. S. auch (221).

Hat man in einem Gas Wasserstoff neben höheren Kohlenwasserstoffen, dann läßt sich der Wasserstoff am besten mit der Palladiumlösung nach Z y b a s s o w absorbieren.

Die Absorption des Wasserstoffs durch diese Lösung dauert 5—10 Minuten. Da ältere und gebrauchte Lösungen langsamer reagieren, verwendet man 2 Absorptionsgefäße zur Analyse, von denen eins mit frischer Lösung gefüllt ist. Sauerstoff wird ebenfalls absorbiert. Äthylen und Acetylen werden zu Äthan reduziert. Kohlenoxyd, gesättigte Kohlenwasserstoffe und Stickstoff werden nicht verändert. Kohlensäure wird von der schwach alkalischen Lösung absorbiert. Zur Regeneration der verbrauchten Lösung versetzt man sie tropfenweise solange mit verdünnter Schwefelsäure, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Der Niederschlag besteht aus Palladium, Protalbinsäure und etwas Pikrinsäure. Dieser wird in NaOH gelöst und mit Natriumpikrat versetzt.

In neuerer Zeit haben B o n n e y und H u f f (222) das Natriumpikrat durch das viel wirksamere Anthrachinon-2,7-disulfosaure Natrium ersetzt.

#### Anthrachinon-2,7-disulfosaures Natrium als Absorptionsmittel für Wasserstoff

Prinzip: Der Wasserstoff wird aus Gasgemischen durch Chinone leicht aufgenommen; die dabei entstehenden Hydrochinone werden wieder leicht durch Sauerstoff oxydiert. Kolloidales Palladium dient als Katalysator.

Diese von B o n n e y und H u f f (222) ausgearbeitete Methode stellt eine Entwicklung der Natriumpikratmethoden von P a a l und H a r t m a n n (217), sowie von P a a l und A m b e r g e r (218) und B r u n c k

221) K. A. H o f m a n n, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 1650, 1663 (1916).

222) D. T. B o n n e y und W. J. H u f f, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9, 157 (1937).

(219) dar. Die Herstellung des kolloidalen Palladiums ist sehr ähnlich und das Natriumpikrat wird durch die erwähnte Verbindung ersetzt.

Die Herstellung von  $\beta$ -Anthrachinondisulfosaurem Natrium geschieht nach K. Lauer (223) wie folgt: In einem 2-l-Glaskolben mit Rührer und Thermometer, wird 40proz. Oleum vorgelegt. Der Kolben wird mit einem Bleideckel verschlossen, der eine Glastulpe zum Einfüllen des Anthrachinons und ein Steigrohr trägt. Vom Oleum nimmt man 110% der theoretisch benötigten Menge. Man trägt bei gew. Temperatur das Anthrachinon im Laufe von 10—15 Min. ein, erhitzt dann 4—5 Stunden lang auf 190° C. Die nun fertige Sulfurierungsmasse wird in Wasser eingerührt, so daß sie bei 20° etwa 25 Bé hat. Bei Anwendung von 104 g Anthrachinon werden der auf 60—70° erwärmten Lösung 160 g Natriumcarbonat zugesetzt und es wird 24 Stunden stehen gelassen. Es scheidet sich hierbei die Hauptmenge des 2,6-disulfosauren Natriums ab, das mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen wird. Die Mutterlauge und die Waschflüssigkeit von diesen Salzen werden gemeinsam mit 200 g Kochsalz kochend ausgesalzen und wiederum 24 Stunden stehen gelassen. Nun scheidet sich der Rest des 2,6- und das ganze 2,7-Salz aus. Diese werden wie oben gewaschen und gemeinsam verwendet.

Die Herstellung des kolloidalen Palladiums geschieht nach Paal und Amberger (217), wobei das protalbinsaure Natrium nach Zybassow (220) hergestellt wird, welches Verfahren dem von Bonney (222) vorgeschlagenen sehr ähnlich ist.

Man löst in 100 ml Wasser 15 g Anthrachinon-2,7-disulfosaures Natrium und gibt 1,0 g kolloidales Palladium dazu. (Das Anthrachinonsalz braucht, wie schon erwähnt, nicht rein zu sein, sondern es genügt ein Gemisch von 2,6- und 2,7-Salz.) Mit der Konzentration soll man nicht heruntergehen. Da diese Palladiumlösungen bei 35—45° C schon Palladium ausflocken, soll die Temperatur der Gebrauchslösung nicht über 30° C erhöht werden; andererseits soll die Lösung möglichst warm verwendet werden, um die besten Absorptionseffekte zu erhalten, da die Absorptionsgeschwindigkeit mit der Temperatur steigt.

Abb. 73 zeigt die Absorptionsapparatur; *a* ist die Bürette in einem Wassermantel, *b* die Spezialpipette, *c* und *c'* sind die Behälter für Wasserstoff und Sauerstoff, *e* ein Einfülltrichter und bei *f* können andere Absorptionspipetten angeschlossen werden. Als Sperrwasser dient angesäuertes Salzwasser. Die automatisch umpumpende Spezialpipette ist in Abb. 74 gezeigt. *a* ist ein Solenoid, *b* ein in Glas eingeschmolzener

223) K. Lauer, Journ. f. prakt. Chem. **130**, 185 (1931).



Eisenkolben  $c$  und  $c'$  sind Ventile, die den Umlauf der Flüssigkeit regeln,  $d$  ein Sprühverteiler,  $e$  ein Unterbrecher zur Betätigung der Pumpe, die etwa 33—34 Hube pro Minute macht.  $h$  ist eine Vorrichtung zum Heizen oder Kühlen des Wasserbades.

Das Gas wird aus der Bürette nach der Pipette  $b$  gebracht, die Pumpe etwa 5—10 Min. in Tätigkeit gesetzt und hierauf gemessen. 120 ml der Absorptionsflüssigkeit absorbieren Wasserstoff noch gut, nachdem bereits

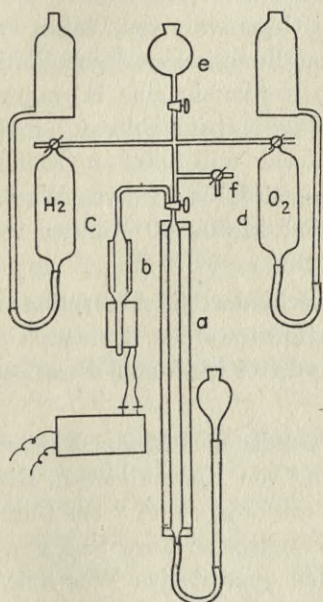


Abb. 73. Apparat nach Bonney und Huff

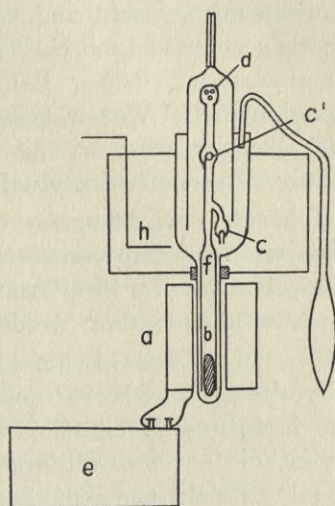


Abb. 74. Pipette nach Bonney und Huff

800 ml Wasserstoff absorbiert waren, dann erst nimmt ihr Absorptionsvermögen ab, und sie muß mit Sauerstoff oder Luft regeneriert werden.

Im Vergleich zur Palladiumlösung von P a a l nimmt diese Lösung pro Minute 9,3 ml Wasserstoff auf, während die von P a a l nur 2,85 ml Wasserstoff unter gleichen Bedingungen aufnimmt. Reiner Wasserstoff wird bis zu 15 ml pro Minute aufgenommen. In Gasgemischen wird der Sauerstoff naturgemäß ebenfalls gut absorbiert. Auch Kohlenoxyd wird absorbiert, wirkt aber hauptsächlich als Katalysatorgift so, wie besonders Schwefelkohlenstoff, der die Regenerierung beeinträchtigt. Durch Schwefelkohlenstoff vergiftete Katalysatoren läßt man 2—3 Wochen an der Luft stehen, damit sie ihre alte Aktivität wieder erlangen. Behandlung mit Sauerstoff beschleunigt den Prozeß der Regeneration. Stickstoff und

gesättigte Kohlenwasserstoffe werden nicht absorbiert. Weder die Einwirkung von Licht, noch langes Stehenlassen beeinträchtigt die Aktivität des Absorbens.

## 2. Natriumchlorat als Absorptionsmittel für Wasserstoff

Hofmann (224) und Mitarbeiter haben den Wasserstoff durch Chlorat in bicarbonatalkalischer Lösung bei Gegenwart von Platin, Palladium und Osmium oxydiert. Es werden Tonröhren in eine 5proz. Platinchloridlösung getaucht und geglüht. Diese werden in eine Hempel-Pipette gegeben und mit einer Lösung von 35 g Natriumchlorat, 5 g Natriumbicarbonat, 0,05 g Palladium(II)-chlorid und 0,02 g Osmiumdioxid in 250 ml Wasser, bedeckt. Nach einigem Überleiten von Wasserstoff absorbiert diese Lösung den Wasserstoff in 30—50 Minuten vollständig. Sauerstoff wird ebenfalls absorbiert.

Kohlenoxyd wird langsam oxydiert und verhindert die Absorption von Wasserstoff; es muß vorher vollständig entfernt werden. Da durch die Absorption aus dem Bicarbonat Kohlendioxid frei wird, muß dieses nach der Absorption entfernt werden.

Biesalski und Giehmann (225) verwenden eine 25proz. Natriumchloratlösung bei 80—90° unter Verwendung von Kontaktkerzen. Diese sind hochporöse keramische Stäbe von 15 cm Länge und 2 cm Durchmesser, die mit neutralisierter Platinchlorwasserstoffsäure (0,3 g auf 20 ml) getränkt und reduziert werden. Eine quantitative Wasserstoffabsorption dauert 10—20 Minuten; die Gegenwart von Methan-Äthan stört nicht. Ein Schütteln der Absorptionsapparatur ist nicht nötig.

Ein neues Absorptionsmittel für Wasserstoff wurde von Banerjea, Bhatt und Forster (226) im Dinitroresorcin gefunden. Dieses wird in wäßriger Suspension in Gegenwart eines Nickelkatalysators angewandt. Der Nickelkatalysator wird hergestellt, indem man auf Kieselgur Nickelcarbonat niederschlägt und im Wasserstoffstrom bei 650—700° C reduziert. Dieser Katalysator ist sehr wirksam und wird im Gegensatz zu Palladium durch Kohlenoxyd nicht vergiftet. Zur Vergrößerung der Oberfläche nimmt man viel Kieselgur. Die Absorption wird bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt.

224) a) K. A. Hofmann und Ebert, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 2369, (1916). —

b) K. A. Hofmann und Schneider, Ibid. **48**, 1585 (1915).

225) E. Biesalski und H. Giehmann, Angew. Chem. **45**, 767 (1932).

226) H. N. Banerjea, L. A. Bhatt und R. B. Forster, Analyst **64**, 77 (1939) aus Chem. Zbl. **1939 I**, 4228.

### 3. Silberpermanganat als Absorptionsmittel für Wasserstoff

Prinzip: Silberpermanganat ist ein gutes Oxydationsmittel für Wasserstoff. Die Methode eignet sich für Gase, die kein CO und keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthalten. Diese werden vorher entfernt.

Die Verwendung von Silberpermanganat zur Absorption von Wasserstoff haben Hein und Mitarbeiter (227) studiert und gefunden, daß diese Lösungen sehr gut die Absorptionsmethoden mittels kolloidalem Palladium von C. Paal (217) bzw. K. A. Hofmann (221, 224 b) ersetzen können, was besonders wegen der Billigkeit des neuen Absorptionsmittels von Wichtigkeit ist.

Bei sorgfältiger Herstellung des Katalysators und bei Beachtung seiner Eigentümlichkeiten wird man mit diesem gute Resultate erzielen können. Zu seiner Herstellung macht man zuerst versilbertes Kieselgel.

Man versetzt 200 ml 0,1 n Silbernitratlösung so lange mit konz. Ammoniak, bis der anfangs sich gebildete Niederschlag sich gelöst hat. Nun werden 20 g pulverförmiges Kieselgel eingerührt und unter weiterem Rühren 20 ml 40proz. Formalin zugegeben. Das Gel wird dabei schmutzig dunkelgrün. Man läßt nur einige Minuten absitzen und wäscht sehr gut mit heißem Wasser, bis sicher kein Formalingeruch mehr wahrnehmbar ist. Das so versilberte Kieselgel wird abdekantiert und mit etwas Silberpermanganatlösung versetzt, bis die obenstehende Flüssigkeit rot bleibt. Hierbei wird das Silbergel oxydiert, was sonst einen Teil der Füllung verbraucht hätte. Man filtriert ab und erhält das feuchte gebrauchsfertige Silbergel.

Die Herstellung der Silberpermanganatlösung geschieht durch Versetzen von 300 ml gesättigter Kaliumpermanganatlösung mit 40,6 g Silbernitrat in 50 ml Wasser gelöst. Zu diesem Silberpermanganat gibt man nun unter ständigem Umrühren das oben hergestellte Silbergel. Die Kapazität einer solche Füllung beträgt etwa 3 l Wasserstoff.

Da diese Lösung einerseits imstande ist, Stickstoff teilweise zu lösen und zu absorbieren, andererseits aber die Silberpermanganatlösung dauernd etwas Sauerstoff entwickelt, wird der Stickstoff durch den Sauerstoff dauernd ausgetrieben.

Wenn die Gasprobe mit der Lösung geschüttelt wird, dann nimmt die an Stickstoff ungesättigte Lösung diesen aus der Gasprobe und täuscht

227) a) F. Hein und W. Daniel, Z. anorg. allg. Chem. **181**, 78 (1929). —  
b) Chem. Fabrik **4**, 381 (1931). — c) W. Daniel und H. Schwedler, Z. anorg. allg. Chem. **233**, 161 (1937); Z. anal. Chem. **99**, 385 (1934).

zu hohe Wasserstoffwerte vor. Darum muß man vor der Wasserstoffbestimmung 1. den freigewordenen Sauerstoff mit Luft ausschütteln und 2. die Lösung hernach mit reinem Stickstoff sättigen.

Folgendes Verfahren hat sich am besten bewährt:

Unmittelbar nach der Herstellung und Einfüllung der Absorptionsmischung wird die Pipette zunächst mit etwa 40 ml Stickstoff, den man sich rasch in einer Phosphorpipette aus etwa 50 ml Luft bereiten kann, 5 Minuten lang geschüttelt.

Hat die Füllung aber längere Zeit, z. B. über Nacht gestanden, so wird zuerst der entbundene, z. T. aber noch absorbierte Sauerstoff durch 3 Minuten langes Schütteln mit etwa 100 ml Luft entfernt und darauf wie oben die Sättigung mit Stickstoff durchgeführt. Bei Serienanalysen ist diese Behandlung selbstverständlich nur vor der ersten Analyse nötig.

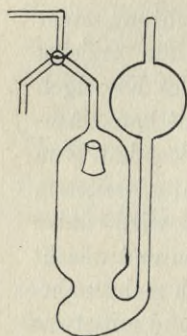


Abb. 75  
Schüttelpipette  
nach F. Hein  
und W. Daniel

Es ist aber festzuhalten, daß diese Lösung die Paraffinkohlenwasserstoffe, wie Methan und Äthan in der zur Wasserstoff-Absorption benötigten Zeit nicht angreift. Wie schon erwähnt, entwickeln die Lösungen etwas Sauerstoff, der aber leicht durch alkalische Pyrogalllösung oder durch Phosphor entfernt werden kann.

Da Kohlenoxyd und die ungesättigten Kohlenwasserstoffe begierig von der Silberpermanganatlösung aufgenommen werden, müssen diese vorher entfernt werden. Die Absorptionstemperatur soll über 20° C gehalten werden. Weiters soll die Lösung während der Absorption dauernd kräftig geschüttelt werden. Da auf das Schütteln großer Wert gelegt werden muß, haben Fr. Hein und W. Daniel (227 b) eine eigene Pipette konstruiert. S. auch (228).

Wesentlich an der Pipette (Abb. 75) ist das genügend weit dimensionierte Ansatzrohr der Niveaुकugel und außerdem die oberhalb des Ansatzes befindliche Einschnürung des eigentlichen Reaktionsraumes, die verhindert, daß bei intensivem Schütteln Gasblasen ins Niveaurohr übertreten und entweichen können. Diese Pipette kann auch für andere flüssig-feste Absorptionsmischungen verwandt werden.

Gebrauchsanweisung für die Pipette: nachdem das zu analysierende Gasgemisch in die Pipette eingebracht worden ist, wird diese mit beiden Händen gefaßt und kräftig sowie ruckweise geschüttelt. Um die Gefahr der Gasverluste durch das Niveaurohr völlig auszuschließen, muß die

228) B. R a s s o w und L. W o l f, Chem. Fabrik 4, 407 (1931).

Pipette geneigt gehalten werden so, daß der Ansatz des Niveaurohrs nach unten kommt. Die ganze Absorption ist in 6—10 Minuten beendet. Die Analysenwerte sind daher schnell und verläßlich zu erhalten.

### Die fraktionierte Verbrennung von Gasen

**Prinzip:** Die verbrennbaren Gase kann man fraktioniert verbrennen, da sie verschiedene Umsetzungstemperaturen haben.

Zur fraktionierten Verbrennung von Gasen kann man sowohl Platin als auch Kupferoxyd verwenden. Bei der technischen Gasanalyse wird Kupferoxyd dem Platin und Sauerstoff vorgezogen, da es bequemer und billiger ist und die Verwendung größerer Volumina brennbarer Gase gestattet.

#### a) Verbrennung mit Kupferoxyd nach Jäger (229)

Unter Kupferoxyd versteht man in der Gasanalyse gewöhnlich feines zu Stücken gepreßtes Kupferoxyd. Dieses Kupferoxyd adsorbiert einerseits nicht geringe Mengen Kohlendioxyd, andererseits dissoziiert es bei 600 bis 800° sehr beträchtlich unter Abgabe von Sauerstoff. Diese beiden Eigenschaften stören in der Gasanalyse und verursachen falsche Analysenergebnisse.

Verwendet man CuO zu gravimetrischen oder titrimetrischen Bestimmungen, dann wird der Sauerstofffehler null und der Kohlendioxydfehler sehr gering sein, da man mittels höherer Temperatur und durch gutes Durchspülen der Apparatur dieses austreiben kann.

Ganz anders aber werden die Analysenergebnisse, wenn man den auf S. 123 erwähnten Zweistoffkatalysator, Kupferoxyd auf Quarzkörner aufgetragen, verwendet. Dieser Katalysator ist für alle Verbrennungen geeignet und gibt auch schärfere Trennungsmöglichkeiten bei der fraktionierten Verbrennung.

##### 1. Wasserstoff verbrennt schon bei 220° vollständig.

Es stören hier alle wasserstoffhaltigen Gase, die bei dieser Temperatur verbrennen, wie z. B. Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Chlorwasserstoff.

##### 2. Kohlenoxyd verbrennt nach Angaben von F. Terres (230), wenn es rein ist, bei einer Temperatur von 300° nur bis zu 95%.

Im Gemisch mit der gleichen Menge Wasserstoff verbrennt es bei 300° vollständig, während schwere Kohlenwasserstoffe, z. B. Äthylen und Acetylen auch im Gemisch mit der gleichen Menge Wasserstoff bei 300°

229) E. Jäger, Journ. f. Gasbel. 41, 764 (1898).

230) E. Terres und E. Mauguin, Journ. f. Gasbel. 58, 8 (1915).

nicht vollständig verbrennen. Zum Teil tritt dabei Kohlenstoffabscheidung ein; ebenso verhält sich Benzol.

Diese Tatsache dürfte auf Gleichgewichtszustände zwischen Kohlenoxyd und dem gebildeten Kohlendioxyd beruhen,  $\text{CO} + \text{CuO} = \text{Cu} + \text{CO}_2$ ; denn wenn man die gebildete Kohlensäure gleich nach der Verbrennung absorbiert, dann verbrennt das Kohlenoxyd bei  $295^\circ$  vollständig. Die Beimengung von Wasserstoff zum Kohlenoxyd bewirkt ebenfalls vollständige Verbrennung, wenn genügend Wasserstoff zugegeben wird. Möglicherweise löst das gebildete Wasser die Kohlensäure auf und beseitigt so einen Teil derselben.

Nach Arbeiten von E. Brody (231) liegt das Gleichgewicht von Kohlenoxyd-Kohlensäure in Gegenwart von Kupferoxyd zwischen  $200^\circ \text{C}$  und  $600^\circ \text{C}$  so, daß praktisch vollständige Verbrennung des Kohlenoxyds stattfindet. Die davon abweichenden Beobachtungen von Terres haben ihre Ursache also nicht in thermodynamischen Verhältnissen; sie sind vielmehr dadurch erklärlich, daß bis  $300^\circ$  die Reaktion zwischen trockenem Kohlenoxyd und Kupferoxyd sehr träge verläuft, demzufolge sich der Gleichgewichtszustand nicht einstellt. Diese Auffassung bestätigt u. a. auch die Tatsache, daß man mit zweckmäßig gewählten Katalysatoren, wie sie z. B. in den „Hopkalit“-Massen neben Kupferoxyd vorliegen, schon bei Zimmertemperatur eine praktisch vollständige Kohlenoxydverbrennung erzielen kann.

Eine Trennung von Wasserstoff und Kohlenoxyd ist nicht möglich, da die Verbrennungstemperaturen zu nahe beisammen liegen. Verwendet man gepreßtes  $\text{CuO}$ , dann wird außerdem etwas Kohlensäure adsorbiert.

Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt  $\text{CuO}$  innerhalb 24 Stunden von 100 ml  $\text{CO}_2$  2,4—2,5 ml  $\text{CO}_2$  auf, bei  $300^\circ$  nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Darüberleiten 0,11—0,16 ml. Bei heller Rotglut gibt es wieder ca. 3—3,2 ml Gas ab, welches aus ca. 50% Sauerstoff und 50%  $\text{CO}_2$  besteht. Diese Fehler fallen bei dem Zweistoffkatalysator weg.

### 3. Verbrennung des Methans.

Ist das Methan verunreinigt, dann gibt es sowohl bei der Erhitzung über Kupferoxyd, als auch über Platin bei  $295^\circ$  eine kleine Kontraktion. Ganz reines Methan verbrennt bei  $295^\circ$  nicht, es beginnt erst bei  $310^\circ$  zu verbrennen, in Gegenwart von Wasserstoff schon einige Grade niedriger.

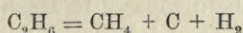
Nach Putschkow (232) gelingt eine sichere Trennung des Wasserstoffs von höheren gesättigten Kohlenwasserstoffen, auch wenn diese in hohen Konzentrationen vorliegen, wenn man die Temperatur des Kupferoxyds nicht über  $265^\circ \text{C}$  steigert und vom Gas, um lokale Überhitzung zu vermeiden, nicht mehr als 10 ml/min über das Kupferoxyd leitet.

Die bei  $295^\circ$  eintretende Verbrennung von „reinem“ Methan rührt

231) E. Brody und Th. Millner, Z. anorg. allg. Chem. **164**, 88 (1927).

232) W. P. Putschkow, Z. analyt. Chem. **105**, 332 (1936).

wahrscheinlich von dem Äthangehalt her; denn dieses beginnt bei 295° zu verbrennen. Will man das Methan vom Äthan reinigen, dann muß man das Gas bei 300—400° über Nickel erhitzen, wobei das Äthan wie folgt zerlegt wird:



Die Verbrennung des Methans über Kupferoxyd ist bei heller Rotglut (700—800°) quantitativ, auch wenn die entstehende Kohlensäure nicht absorbiert wird. Auch das Methan zeigt bei der Verbrennung ein ähnliches Verhalten wie das Kohlenoxyd. Obwohl die Verbrennung des Methans in Gegenwart von Kupferoxyd schon bei 250—800° vollständig ist, ergibt die gasanalytische Praxis bei 300° noch keine Verbrennung, weil die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein ist. Es besteht demgemäß die Möglichkeit, mit einem geeigneten Katalysator bei den Analysentemperaturen eine praktisch vollständige Methanverbrennung zu erzielen, obgleich ein solcher Katalysator erst gefunden werden müßte.

Das Quarzrohr wird bei der Erhitzung vom Kupferoxyd stark angegriffen, und die erhaltenen Werte stimmen nicht sehr gut. Schützt man aber das Quarzrohr durch ein dünnes Asbestpapier, dann sind die Werte gut.

Die Trennung von Wasserstoff und Methan ist bei 295° quantitativ durchführbar. Die Trennung von Kohlenoxyd und Methan ist ebenfalls, wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, quantitativ möglich, wenn man den Zweistoffkatalysator anwendet.

Äthan und Wasserstoff lassen sich bei 220° mit technischer Genauigkeit trennen. Äthan und Methan sind durch Verbrennung über Kupferoxyd nicht trennbar.

#### b) Die Verbrennung mit Platin und Sauerstoff (233)

Die Verbrennung über Platin hat manche Vorteile, insbesondere den, daß weder Kohlensäure adsorbiert wird, noch Gase abgegeben werden.

Es sind hier die Ergebnisse der Verbrennung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan über Platin als Kontaksubstanz wiedergegeben.

1. Genaue Resultate setzen nicht nur die Anwendung von möglichst wenig Absorbens voraus, sondern auch das Auspumpen des Manometers.

2. Kohlenoxyd und Wasserstoff sind einzeln und zusammen bei 300° quantitativ verbrennbar.

3. Methan ist bei 300° weder einzeln noch in Gegenwart von Kohlenoxyd und Wasserstoff verbrennbar, dagegen quantitativ bei heller Rotglut.

233) a) E. Ott und E. Scherb, Journ. f. Gasbel. **63**, 267 (1920); b) E. Ott, Helv. Chim. Acta **7**, 886 (1924); c) E. Scherb, Gas- und Wasserfach **67**, 391 (1924).

4. Die quantitative Bestimmung von Kohlenoxyd und Wasserstoff einzeln und zusammen einerseits und von Methan andererseits ist durch fraktionierte Verbrennung bei 300° am Platindraht durchführbar.

5. Die Bestimmung von Kohlenoxyd in Mischung mit Wasserstoff und Methan mit Kupfer(I)-chlorid und die anschließende Fraktionierung von Wasserstoff und Methan nach 4. veranlaßt Fehler, insofern ein Teil des Kohlenoxyds von dem Kupfer(I)-chlorid nicht absorbiert wird. Für das dann noch unabsorbiert gebliebene Kohlenoxyd geht aber ein entsprechender Teil der begleitenden Gase in Lösung, was die ziemlich befriedigende Bestimmbarkeit des Kohlenoxyds dem Volumen nach erlaubt.

6. Ist relativ wenig Kohlenoxyd vorhanden, dann kann die Absorption mit Kupfer(I)-chlorid dadurch umgangen werden, daß es mit Wasserstoff zusammen bei 300° verbrannt und aus dem Kohlendioxyd unter Berücksichtigung seines speziellen Molekularvolumens ermittelt wird. Die Verbrennung des Methans schließt sich daran an. Mit wachsendem Partialdruck der Kohlensäure werden die Resultate in absoluter Beziehung schlechter.

7. Die Verbrennung aller drei Gase wird durch eine „Vergiftung“ des Platins oft verzögert, deren Ursache noch nicht bekannt ist. Durch diese Vergiftung wird eine wiederholte Aktivierung des Platins mit Königswasser nötig.

#### Platinisiertes Silicagel als Oxydationskatalysator

Das von A. Kobe (234) und Mitarbeitern verwendete Silicagel war ein käufliches Produkt, geliefert von der Silicagel-Corp. Der Vorteil dieses Katalysators gegenüber dem Kupferoxyd liegt darin, daß er den Wasserstoff schon bei 100° C, während das Kupferoxyd diesen erst bei 300° C verbrennt. In den üblichen Apparaten wird das Kupferoxydrohr durch ein anderes Rohr mit 1 g Silicagel ersetzt, welcher Katalysator 0,072% Platin enthält. Die Verbrennung verläuft schneller als über Kupferoxyd.

Wasserstoff wird bei 100° völlig verbrannt. Butan wird bei 120°, Propan bei 130°, Äthan bei 230° und Methan bei 350° C noch nicht angegriffen. Wird aber die Temperatur um 20—25° erhöht, dann werden die genannten Gase bereits angegriffen. Kohlenoxydgegenwart vergiftet den Katalysator; der kann aber durch Erhitzen auf 300° regeneriert werden, da bei dieser Temperatur das Kohlenoxyd verbrennt. Methan wird bei 610° C vollständig verbrannt. Man kann daher Wasserstoff und

234) a) K. A. Kobe und E. J. Arveson, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **5**, 110 (1933). — b) K. A. Kobe und E. B. Brookbank, Ibid. **6**, 35, 104 (1934). — c) K. A. Kobe und W. J. Barnett, Ibid. **10**, 139 (1938).



Kohlenoxyd bei Gegenwart von Methan sehr gut verbrennen, wenn die Temperatur 300° nicht viel übersteigt. Unter 300° verbrennt das Kohlenoxyd jedoch nicht vollständig. Bei Gegenwart von höheren Kohlenwasserstoffen kann daher das Kohlenoxyd nicht bestimmt werden.

Fehler, die durch Adsorption von höheren Kohlenwasserstoffen am Silica-Gel entstehen, sind nicht größer, als die bei der Anwendung von wäßrigen Absorptionsmitteln. Die Adsorption ist nur vom Partialdruck des Gases abhängig. Es wird empfohlen, alle absorbierbaren Gase vor der Verbrennung zu entfernen und den Wasserstoff bei 100° und das Methan bei 610° C zu verbrennen.

Einen hochaktiven Palladiumkatalysator mit 2% Pd hat Alekssejewskij (236) hergestellt, indem er einen keramischen Träger mit Palladium(II)-chlorid in 10%iger Salzsäure durchtränkt hat. Diese Behandlung dauert 12 Stunden, worauf der getränkte Träger auf dem Wasserbad getrocknet wird. Es erfolgt die Reduktion des Palladium(II)-chlorids mit feuchtem Wasserstoff bei 120—140° C.

Platanow (235) verwendet diesen Katalysator in einem Rohr aus gewöhnlichem Glas, in das er eine Schicht von 5—8 cm Länge des Katalysators gibt. Mittels diesem hochaktiven Katalysator können Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan genau bestimmt werden, indem man den Wasserstoff und das Kohlenoxyd bei 140—150° und das Methan bei 400 bis 450° verbrennt.

Bei Abwesenheit von Kohlenoxyd verbrennt der Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur. Die Verbrennung ist in 3—5 Minuten beendet. Dieser Katalysator hält monatelang ohne seine Aktivität zu verlieren und wird auch nicht leicht vergiftet.

Nach Knorre (237) bestimmt man Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan so, daß man nach der Absorption der Kohlensäure, der unges. KW-Stoffe und des Sauerstoffs zum Gasrest ein bestimmtes Volumen Wasserstoff gibt, das Kohlenoxyd durch Hydrierung über den Nickelkatalysator (siehe S. 86) bestimmt (durch Volumverminderung), dann Luft oder Sauerstoff zugibt und den gesamten Wasserstoff mit dem hochaktiven Palladiumkatalysator bei 140—150° und hierauf das Methan bei 400—450° verbrennt, wie oben.

Ein guter Palladiumkatalysator zur Verbrennung wird nach Schu-

235) M. S. Platanow und O. W. Nekrassowa, Z. anal. Chem. **106**, 416 (1936).

236) E. W. Alekssejewskij, Journ. f. angew. Chem. russ. **2**, 731 (1929); **3**, 863 (1930).

237) G. F. Knorre, O. W. Nekrassowa und M. S. Platanow, Betriebs-Labor., russ. **9**, 389 (1936).

tow (238) hergestellt, indem man 15—20 g gemahlene und von Staub abgeseibten Bimsstein mit Königswasser wäscht, trocknet und hierauf zu einer Lösung von 1 g Palladiumchlorid in 6 ml Wasser und 6 ml Formaldehyd gibt. Es wird hierauf unter Eiskühlung 6 ml 50%ige Kalilauge zugetropft, dann mit Wasser dekantiert und mit Essigsäure bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen.

Diesen Katalysator gibt man in ein U-Rohr, das man in ein Wasserbad bei Zimmertemperatur stellt. Das aus Paraffinkohlenwasserstoffen, Wasserstoff und Stickstoff bestehende Gemisch wird mit Luft vermischt und über den Katalysator geleitet. Die Verbrennung geht quantitativ vor sich, ohne daß Kohlenwasserstoffe mitverbrennen, wenn man dafür sorgt, daß die Temperatur im Rohr nicht hoch steigt. Wenn der Katalysator zu naß geworden ist, dann regeneriert man ihn durch Trocknen bei 150°.

### **Bestimmung von Wasserstoff, Methan, Äthan und Stickstoff im nichtabsorbierten Gasrest**

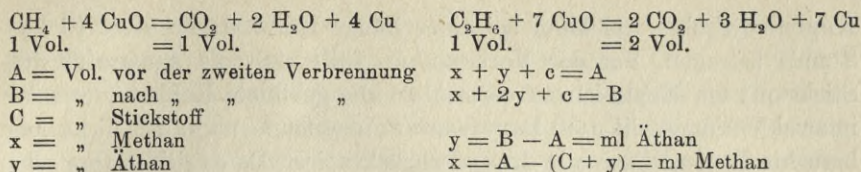
Will man die Bestimmung von Wasserstoff neben Methan und Äthan vornehmen, so eignet sich hierzu die fraktionierte Verbrennung über Kupferoxyd, insbesondere darum, weil man so den ganzen Gasrest zur Verbrennung bringen kann, während bei einer Verbrennungsmethode, die ein Beimischen von Sauerstoff verlangt, der angewandte Gasteil kleiner wird. Um genaue Resultate zu erhalten, verwendet man Quecksilber als Sperrflüssigkeit. P. K. Szakmin (239) hat zu diesem Zweck einen Apparat (Abb. 76) gebaut, der sich gut dazu eignet.

Die Verbrennung muß fraktioniert vorgenommen werden, weil man sonst nur zwei Werte, nämlich für Kohlensäure und Kontraktion erhält, aber drei Unbekannte errechnen soll.

Man füllt beide H e m p e l s c h e Büretten ganz mit Quecksilber, schließt den Hahn links und saugt mit der Bürette rechts alle Luft heraus. Es verbleibt etwa 0,1 ml Luft in der Apparatur. Bei der rechten Bürette läßt man nun das Gas ein und verbrennt den Wasserstoff bei 300° C. Nach beendigter vorsichtiger Verbrennung gibt man das Gas in eine Bürette, saugt es mit der anderen wieder ab und berechnet den Wasserstoffwert. Den Rest verbrennt man bei 800°, mißt das Volumen und treibt das Gas in die Kalilauge-Pipette. Man kann hierauf den Gasrest nochmals über das Kupferoxyd leiten, absaugen und in Kalilauge absorbieren. Der Gasrest ist Stickstoff.

238) G. N. S c h u t o w, J. f. chem. Ind. russ. **7**, 1801 (1930).

239) P. K. S z a k m i n, Z. analyt. Chem. **96**, 106 (1934).



Dieselbe Trennung läßt sich auch gut in dem Apparat von H. Tropsch (168) durchführen. Man schaltet in die Sauerstoffleitung vor dem Waschglas (Abb. 70) noch ein Kupferoxydrohr ein, welches man auf 300° erhitzt und verbrennt beim Durchleiten von Sauerstoff allen etwa mit-

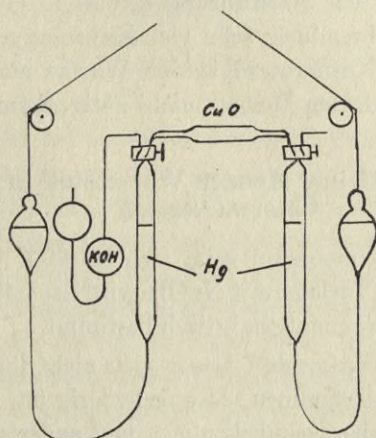


Abb. 76. Verbrennungsapparat nach Szakmin

geführten Wasserstoff. Nun ist der zur Verbrennung angewandte Sauerstoff frei von Wasserstoff, und man kann den Wasserstoff im Gas zuerst bei 300° fraktioniert verbrennen und aus der Kontraktion bestimmen. Nach der Verbrennung des Wasserstoffs ist es erforderlich, auch auf Kohlensäure zu prüfen, um die reine Kontraktion zu erhalten, die dem Wasserstoff entspricht. Wenn man zu schnell verbrannt hat, sind natürlich Kohlenwasserstoffe mitverbrannt.

### Kohlenstoffbestimmung im Wasserstoff

Zur Bestimmung von Kohlenstoffverbindungen (meist Methan) im Wasserstoff geht man nach Heyne (240) so vor, daß man in einem langen Kupferoxydrohr zuerst den Wasserstoff bei 300° und anschließend das Methan über platinieren Tonschalen bei 600° verbrennt. Die Strömungsgeschwindigkeit für das Gas ist abhängig von der Länge des

240) G. Heyne, Techn. Wiss. Abh. d. Osramkonz. 1, 343 (1930).

Kupferoxydrohrs und kann bei einer Länge von 500 mm etwa 10 l je Stunde betragen. Vor der Verbrennung füllt man die Apparatur mit Stickstoff, um Explosion zu vermeiden. Die gebildete Kohlensäure wird in zwei Vorlagen mit  $n/50$  Barytwasser aufgenommen und der nicht verbrauchte Rest an Bariumhydroxyd zurücktitriert. Da es sich oft um sehr kleine Mengen Kohlenstoff handelt, muß man eine entsprechend große Menge Wasserstoff anwenden. Man achte auch bei dieser Bestimmung darauf, daß beim Füllen der Vorlagen und beim Titrieren keine Atemluft an die Reagenzien kommt. Ebenso muß darauf geachtet werden, daß der Wasserstoff vor Ausführung der Analyse kohlenstofffrei ist.

Da bei dieser Verbrennung sehr viel Kupferoxyd (400—500 g) angewandt wird und Kupferoxyd in der Wärme stets etwas Sauerstoff abspaltet, ist es bei kleinen Mengen nicht nötig, Sauerstoff beizumischen.

### **Bestimmung kleiner Mengen Wasserstoff in Stickstoff als Chlorwasserstoff**

**Prinzip:** Der Wasserstoff setzt sich bei  $600^{\circ}$  C mit Nickelchlorid zu HCl um. In einer Vorlage mit NaOH wird das entweichende Gas aufgefangen und das Chlor maßanalytisch bestimmt.

Geringe Mengen Wasserstoff lassen sich nicht leicht durch Verbrennung mit Sauerstoff bestimmen, da es schwierig ist, alle Spuren Wasser aus einer Apparatur herauszubekommen und andererseits weil man sehr große Gasmengen anwenden muß, um die Wassermengen zu wägen und die Fehlergrenze herabzudrücken.

Von G. Heyne (241) wurde eine Methode gefunden, die befriedigende Resultate gibt. Es hat sich nämlich gezeigt, daß sich Nickelchlorid mit Wasserstoff, auch wenn er in sehr geringer Konzentration vorliegt, bei dunkler Rotglut leicht umsetzt. Diese Reaktion kann zur Bestimmung kleiner Wasserstoffmengen in indifferenten Gasen benutzt werden.

Ein Hartglasrohr von 50 cm Länge und 14 mm lichter Weite wird auf eine Strecke von etwa 20 cm mit wasserfreiem Nickelchlorid gefüllt. Pfropfen, um das Nickelchlorid zu halten, damit das eingebrachte Nickelchlorid den ganzen Querschnitt des Rohres erfüllt, sollen vermieden werden. Das Rohr wird an einer Seite zugeschmolzen und durch den so gewonnenen Boden axial ein dünneres Gaszuführungsrohr durchgeschmolzen. Das dünnere Rohr wird an dem in das Reaktionsrohr hineinragenden Ende zugeschmolzen, hat aber eine seitliche Öffnung. Zum Füllen wird das Glasrohr senkrecht gehalten mit dem Gaszuführungsrohr nach

241) G. Heyne, Z. analyt. Chem. **70**, 179 (1927).

unten. Es kann so das Nickelchlorid in gewünschter Schichthöhe eingefüllt werden. Das Rohr wird in einem elektrischen Ofen auf  $660^{\circ}$  C erhitzt. Dabei liegt der Boden noch eben in dem Ofen. Bei höherer Temperatur ( $700^{\circ}$ ) ist das Nickelchlorid schon merklich flüchtig. Es ist nötig, jede Spur Wasser aus dem Rohr zu entfernen, da durch Hydrolyse Chlorwasserstoffabgabe bewirkt wird und so Wasserstoff vorgetäuscht werden könnte. Desgleichen müssen Substanzen, die Chlorwasserstoff aufnehmen, peinlichst vermieden werden. Daher muß vor dem Gebrauch einen Tag lang Chlorwasserstoffgas bei  $600^{\circ}$  C hindurchgeleitet und dann so lange mit sauerstofffreiem Stickstoff gespült werden, bis das austretende Gas keine Chloridreaktion mehr gibt.

Bei der Bestimmung selbst tritt das Gas, nachdem es mit dem Nickelchlorid reagiert hat, in eine *Volhard* Vorlage ein, die mit schwacher Natronlauge beschickt ist. In vielen Fällen ist festgestellt worden, daß eine Vorlage vollständig genügt, um bei der benutzten Strömungsgeschwindigkeit (2 l/h) die geringste Menge Chlorwasserstoff vollständig aufzunehmen. Bei kleinen Wasserstoffgehalten nimmt man 5—10 l Gas; demnach dauert eine Bestimmung 2—5 Stunden. Der Chloridgehalt in der Vorlage wird maßanalytisch nach *Volhard* bestimmt.

Die Genauigkeit der Methode beträgt etwa 0,01 Vol%. Es soll bei der Füllung des Rohres mit einer Schichtlänge von 20 cm das Gas nicht schneller als 2 l je Stunde durchgeführt werden, weil sonst die Aufenthaltsdauer des Gases zu klein wird und die Resultate zu niedrig ausfallen.

### Volumetrische Elektroanalyse von Wasserstoff neben Methan

**Prinzip:** Elektrochemisch aktive Gase werden im Gegensatz zu anderen Gasen an geeigneten Elektroden adsorbiert.

Gase, die elektrochemisch aktiv sind, wie z. B. Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Kohlenoxyd, Ozon u. a. m. betätigen sich an geeigneten Gaselektroden stromliefernd und können adsorbiert werden, im Gegensatz zu Methan oder Stickstoff.

Polarisiert man eine im Ruhepotential befindliche Wasserstoffelektrode anodisch, wobei sich die Polarisationsspannung höchstens um 0,8 bis 1,3 Volt vom Ruhepotential unterscheiden darf, dann wird Wasserstoff an der Elektrode adsorbiert. Den dazu benutzten Apparat von *Dassler* (242) zeigt Abb. 77. *P* ist das Pipettengefäß, *S* ein Polwendeschalter, *A* ein Nickel-Cadmium-Akkumulator. Die Gaselektrode *e* besteht aus

einem aufgerollten, mit Palladium überzogenen Nickeldrahtnetz, das von dem Draht *d*, welcher mit Glasrohr isoliert ist, getragen wird. *G* ist die Gegenelektrode aus Nickelblech, die als Kegelstumpf um das untere Ende der Pipette gelegt ist. Als Elektrolyt nimmt man Kalilauge vom spez. Gewicht 1,20.

Zur Ausführung einer Bestimmung wird die Pipette durch Saugen bei *q* mit Lauge gefüllt. Dann aktiviert man die Elektrode *e* durch kurze kathodische Polarisation wie in Abb. 77 dargestellt. Hierauf wird das Gas in die Pipette gedrückt, der Strom gewendet, worauf nach etwa 10 Min. der meiste Wasserstoff adsorbiert ist. Nach 30—40 Min. ist die

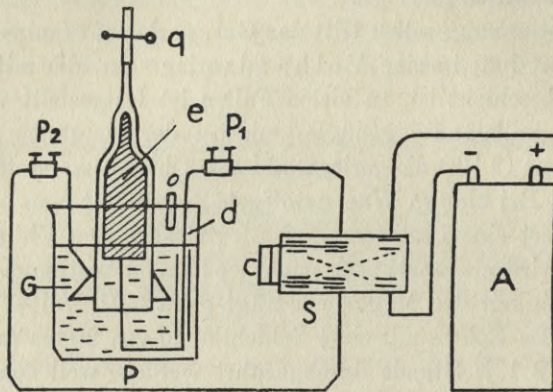


Abb. 77. Apparat zur volumetrischen Elektroanalyse

Adsorption vollständig bei einer Stromstärke bis zu 0,6 Amp. CO wirkt hemmend, aber nicht vergiftend auf die Elektrode. Wenn das CO nicht vollständig vorher aus dem Gas entfernt worden ist, dann muß man zur Gasprobe reinen Sauerstoff zusetzen und läßt das Gemisch an der kathodisch polarisierten Elektrode sich umsetzen, wobei zunächst das Kohlenoxyd und Knallgas rasch in Reaktion treten, der restliche Sauerstoff langsamer. Bei reinem Sauerstoff nimmt das Volumen in 15 min. um etwa 20 ml ab. Füllt man 80 ml Luft ein, dann ist der Sauerstoff in 30 min. völlig absorbiert. Die Stromstärke beträgt 0,2—0,35 Amp. Die Wasserstoffwerte werden entsprechend dem CO-Gehalt höher. Die Trennung des Wasserstoffs von Methan ist vollkommen, jede Manipulation wie Schütteln usw. fällt weg.

Die Bestimmung von Wasserstoff durch Diffusion durch ein auf 300° erhitztes Palladiumrohr wird von Fleiger (243)

243) A. G. Fleiger, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 10, 544 (1938).

beschrieben. Eine Trennung des Wasserstoffs von Kohlenoxyd ist nur dann quantitativ möglich, wenn viel Wasserstoff neben wenig Kohlenoxyd vorhanden ist.

## Schwefel

### Bestimmung des Gesamtschwefels in Gasen, insbesondere Generator- und Koksofengas

Der größte Teil des Schwefels ist in diesen Gasen als Schwefelwasserstoff enthalten, der Rest besteht aus Schwefeldioxyd, Kohlenoxydsulfid und Methylsulfiden. Meistens genügt die analytische Erfassung des Gesamtschwefels; dazu kann man grundsätzlich drei Methoden anwenden:

1. Die Verbrennung des Gases mit Luft oder Sauerstoff, wobei aller Schwefel oxydiert und in Lösung gebracht, das Sulfat dann mit Bariumchlorid gefällt und gewogen wird. Diese Methode verlangt ein brennbares Gas und hat den Nachteil, daß man den Luftstrom sorgfältig konstant halten muß und zur Messung der Gasmenge einer Gasuhr bedarf. Nasse Gasuhren haben den Nachteil, daß sich Gasbestandteile im Wasser lösen können. Wendet man Kontaktverbrennung an, dann ist die Gasmenge zu klein, um gute Durchschnitte zu erhalten, schließlich benötigt man zur Analyse offene Flammen, die in Gasfabriken oft verboten sind.

2. Chemische Umsetzung mit Schwermetallsalzen (Bleiacetat, Kupfersulfat, Silbernitrat u. a. m.). Bei diesen Methoden wird fast nur der Schwefelwasserstoff erfaßt, der allerdings meistens den Hauptteil des Schwefels ausmacht und für manche Betriebsanalysen genügend genaue Unterlagen liefert. Die entstehenden Metallsulfide und unlöslichen Verbindungen müssen abfiltriert, mit Säure zersetzt und der entstehende Schwefelwasserstoff in alkalischer Wasserstoffperoxydlösung absorbiert werden. Wäßrige Wasserstoffperoxydlösung gibt unbefriedigende Resultate, insbesondere bei höheren Schwefelwerten.

3. Die Methode der Absorption bei gleichzeitiger Oxydation mittels Brom oder Wasserstoffperoxyd. Zu starke Lösungen von Wasserstoffperoxyd geben keine guten Werte, teils weil sie Sauerstoff abgeben, teils weil sie nicht allen Schwefel zu Schwefelsäure oxydieren. Am besten hat sich folgendes Verfahren nach F. Heinrich (244) bewährt: 270 ml einer Absorptionslösung, bestehend aus 180 ml 0,5 n Natronlauge und 90 ml 5proz. Wasserstoffperoxydlösung werden auf 2 Waschflaschen ver-

244) F. Heinrich und F. Petzold, Z. analyt. Chem. **76**, 120 (1929); s. Brennstoffchem. **15**, 187 (1934).

teilt. Das Gas wird mit einer Geschwindigkeit von 200 ml/min durchgesaugt.

Da Wasserstoffperoxyd 1. in alkalischer Lösung, 2. durch Eisencarbonyl, welches durch das Gas hereinkommt, und 3. durch die Wärme sehr leicht zerfällt, muß man die Durchströmungsgeschwindigkeit des Gases möglichst erhöhen. Wendet man nach Roelen und Fleißt (245) ein eisgekühltes Rührgefäß mit einem Rührer aus Chromnickelstahl an, der etwa 4000 Umdrehungen in der Minute macht, dann kann man bei einer Durchströmungsgeschwindigkeit von 100 l/h noch allen Schwefel (mit Ausnahme von Thiophenschwefel) auswaschen. Wendet man ein Gemisch von 200 ml 0,5 n Natronlauge mit 100 ml 5proz. Wasserstoffperoxydlösung an, dann kann man bei 100—150 l/h Durchströmungsgeschwindigkeit noch 200 l Gas sicher auswaschen.

Das Volumen mißt man mittels Aspirator an der ausgeflossenen Menge Wasser. Die Titration der Lauge geschieht durch 0,5 n Schwefelsäure mit Methylorange als Indikator. Da nun die oben angegebene Lösung teils Sauerstoff abgeben oder auch Gasbestandteile absorbieren kann, muß man durch einen Vorversuch die eintretende Volumenänderung ermitteln und zur Korrektur verwenden. Man macht das so, daß man eine abgemessene Menge des Gases durch die Apparatur strömen läßt und die Differenz zur ausgeflossenen Menge Wasser (durch Wiegen bestimmen!) ermittelt. Die Sperrflüssigkeit muß bei jedem Versuch mit dem Gas gesättigt sein und dementsprechend auch die Temperatur konstant gehalten werden. Bei der Berechnung der Analysen ist zu berücksichtigen, daß aller Schwefel als  $H_2S$ -Schwefel berechnet wird. Das Gesamtvolumen der untersuchten Gasmenge soll etwa 20 l betragen, damit ein guter Durchschnitt des Gases zur Analyse kommt und prozentische Fehler verringert werden. In diesem Verfahren wird innerhalb von ca. 2 Stunden eine für Betriebsverhältnisse sehr genaue Schwefelbestimmung durchgeführt, wobei aller anorganischer und organischer Schwefel, mit Ausnahme des Thiophenschwefels, durch Titration erfaßt wird. Die Korrektur für die Volumänderung beim Durchleiten durch die Absorptionslösung wird berücksichtigt. Diese Korrektur ist für verschiedene Schwefelwasserstoffgehalte sehr ähnlich.

Die Apparatur besteht aus zwei Niveauflaschen mit Thermometer und Manometer, einem Strömungsgeschwindigkeitsmesser nach Hofsäß und den zwei mit der Absorptionslösung beschickten gewöhnlichen Waschflaschen mit Gasverteiler aus Glasplatte. Für den Vorversuch nimmt man eine Hempel-Bürette.

245) O. Roelen und W. Fleißt, Brennstoffchem. 15, 187 (1934).



## Berechnung

Es sei bezeichnet	beim Vorversuch zur Ermittlung des Korrektions- faktors	mit	A bzw.	mit	A in l
das Ausgangsvolumen (Normal) . . . . .	mit	A'	bzw.	mit	A
das Endvolumen (Normal) . . . . .	"	E'	"	"	E
die Gesamtkontraktion (Normal) . . . . .	"	K'	"	"	K
bzw. die Gesamtvolumenvermehrung . . . . .	"	-K'	"	"	-K
das enthaltene H <sub>2</sub> S-Volumen . . . . .	"	S'	"	"	S
und die zur Titration nötige Anzahl ml 0,5 n Lösung	"	n'	"	"	n

dann ist  $A' = E' + K'$  bzw.  $A = E + K$ .

Definiert man den Korrektionsfaktor

$$f = \frac{(\text{Ausgangs-Vol.}) - (\text{Schwefelwasserstoff-Vol.})}{(\text{Endvolumen})}$$

$$= \frac{A' - S'}{E'} = \frac{(E' + K') - S'}{E'} = \frac{K' - S'}{E'} + 1,$$

so errechnet sich bei der eigentlichen Bestimmung das Ausgangsvolumen

$$A = E \cdot (f + S)$$

und der S-Gehalt, in Volumenprozenten H<sub>2</sub>S ausgedrückt, ist

$$x = \frac{0,55 \cdot n}{E \cdot f + 0,0055 \cdot n}$$

und in g S/ml ausgedrückt  $x = \frac{8,02 \cdot n}{E \cdot F + 0,0055 \cdot n}$ .

### Bestimmung des Gesamtschwefels in Gasen nach E. Lieber (246) in der modifizierten Apparatur von Drehschmidt

Prinzip: Das Gas wird mit Sauerstoff gemischt und unter Flammenbildung verbrannt. Die Verbrennungsgase werden mittels alkalischer Bromlösung oxydiert und das Sulfat gravimetrisch bestimmt.

Die Absorptionsflaschen (*L, L*) in Abb. 78 werden mit 1proz. Soda-lösung, die noch 2% Brom enthält, gefüllt. In die erste gibt man 100 ml, in die zweite 50 ml der Lösung. *B* ist ein Druckausgleichsgefäß, *C* ein einfacher Kühler, *E* ist das Verbrennungsrohr mit den Platindrähten *F*. *A* ist das Druckausgleichsgefäß für Sauerstoff, *G* ist ein Strömungsmesser für das Gas, *T* ein Manometer. Die Strömungsmesser für Stickstoff und Sauerstoff sind nicht gezeichnet. Zunächst spült man die Apparatur mit einem Sauerstoffstrom von 1,4 l/min und einem Stickstoffstrom von 0,56 l/min gut durch.

Sobald der Apparat mit dieser Mischung ausgespült ist, wird zwischen den beiden Platindrähten (*F, F*) ein elektrischer Funke erzeugt und das zu untersuchende Gas mit einer Geschwindigkeit von 0,14—0,28 l/min eingelassen. Die Entzündung findet augenblicklich statt (ohne Explosion 246) E. Lieber und R. Rosen, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 4, 90 (1932).

oder Rückschlag). Nach 15 Minuten wird der Funke ausgeschaltet. Die Flamme soll jetzt normalerweise blau brennen, mit gelben Streifen und gelber Spitze. Wenn die Flamme vollkommen gelb ist, fehlt es an Sauerstoff und die Menge desselben wird vergrößert bei prozentualer Vergrößerung des Stickstoffstroms. Primär wird der Sauerstoff durch  $S_1$  zugegeben. Die Feineinstellung geschieht mit Kapillarahhn  $S_2$ . Zuviel primärer Sauerstoff läßt die Flamme zurückschlagen. Sollte die Flamme ausgehen, wird der Zustrom des Verbrennungsgases sofort gestoppt. Man spült dann den Apparat mit dem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch 2 Minuten lang aus, entzündet den Funken wieder und verfährt wie oben. Bei Nichtbeachtung dieser Vorschrift können sich Explosionen ereignen. Im übrigen kommt es, sobald die Flamme richtig brennt, nur darauf an, die

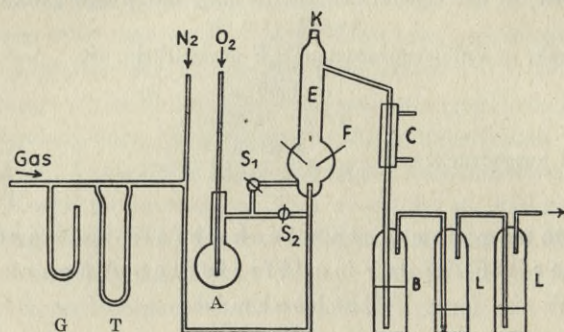


Abb. 78. Schwefelbestimmungsapparat nach Lieber

Gasgeschwindigkeiten konstant zu halten. Wenn genügend Gas verbrannt ist, wird zuerst  $S_2$  geschlossen und dann die Zufuhr des zu untersuchenden Gases. Der Apparat wird 2 Minuten lang mit dem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch ausgespült.

Die Lösungen in den Spiralfaschen ( $L, L$ ) gibt man in ein Becherglas und spült jede mit  $3 \times 50$  ml destilliertem Wasser aus. Inzwischen kühlt das Rohr  $E$  ab. Nun wird bei  $K$  geöffnet und die Apparatur mit je 50 ml destilliertem Wasser zweimal gespült, wobei dafür Sorge getragen wird, daß ein Teil des Wassers durch das Kühlrohr nach  $B$  fließt. Die Spülflüssigkeit wird zu der Lösung gegeben und  $B$  noch zweimal nachgespült. In der gesamten Flüssigkeit, ungefähr 800 ml, wird nun der Schwefel gravimetrisch als Sulfat bestimmt. Man gibt 1—2 ml Brom hinzu und dampft die Flüssigkeit zur Hälfte ein. Dann wird mit konz. Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, wobei alles Brom entweicht. Nach dem Erkalten wird mit 200 ml Wasser aufgenommen und

filtriert, um etwaige, vom Alkali aus dem Glas freigemachte Kieselsäure zu entfernen. Das Filtrat wird auf 250 ml verdünnt, gerade angesäuert, zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit 25 ml 10proz. Bariumchloridlösung versetzt, wobei stark gerührt wird. Danach läßt man nochmals aufkochen und dann 12 Stunden in der Wärme absitzen. Zum Schluß wird durch einen Glas-Gooch-Tiegel filtriert, ausgewaschen und gewogen. Der mittlere Fehler der Methode beträgt 0,03%.

Bei der Verbrennung des Schwefels mittels Luft muß darauf geachtet werden, daß die Luft ammoniak- und säurenebelfrei ist, was am besten erreicht wird, wenn man die Luft nach Zahn (247) vorher auf 500° erhitzt und mit alkalischer Hypobromitlösung wäscht. Die Verbrennungs-

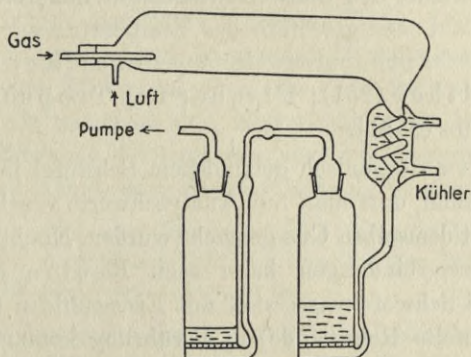


Abb. 79. Schwefelbestimmung nach Roelen und Fleißt

gase werden in eine NaOBr-Lösung geleitet und der ganze Schwefel als Bariumsulfat gefällt, worauf dieses nephelometrisch nach Sheen, Kahler und Rob (248) gemessen wird. So können noch 0,0001% S bestimmt werden.

Bei der Ermittlung des Gasschwefels wird manchmal die Analyse des Gesamtschwefels und manchmal nur der Gehalt an organisch gebundenen Schwefel verlangt.

Nach Roelen und Fleißt (245) wird der Gesamtschwefel 1. durch Verbrennen des Gases einschließlich Schwefelwasserstoff bestimmt. 2. Der organisch gebundene Schwefel wird durch Verbrennung wie oben bestimmt, nachdem der Schwefelwasserstoff durch Waschen des Gases mit alkalischer Ferricyankaliumlösung herausgelöst worden ist.

1. Die Verbrennung geschieht in der Apparatur Abb. 79. Das Gas

247) V. Zahn, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 9, 543 (1937).

248) Sheen, Kahler und Rob, Ibid. 7, 262 (1935).

tritt durch eine Gasuhr, deren Wasser vorher mit dem Gas gesättigt wurde, mit einer Geschwindigkeit von 100—200 l/h durch die Quarzdüse ein und verbrennt mit etwa 10—20 cm langer Flamme. Nach Kühlung der Verbrennungsprodukte werden sie in 2 Glasfrittenwaschflaschen gewaschen (100 und 50 ml Flüssigkeit) wobei das gebildete Schwefeldioxyd entweder mit Wasserstoffperoxydlösung (100 ml Wasser + 20 ml Perhydrol) oder nach Wilson (249) mit einer 1proz. Natriumcarbonatlösung absorbiert und oxydiert wird. Die Waschflüssigkeit wird etwas eingedampft (etwa auf 100 ml) allenfalls filtriert, mit Salzsäure angesäuert und mit Bariumchlorid versetzt. Das Bariumsulfat wird gewogen.

2. Eine Lösung von 150 g Ferricyankalium, 185 g Natriumcarbonat in 1 l Wasser nimmt den Schwefelwasserstoff außerordentlich schnell und vollständig auf. Bei gewöhnlicher Temperatur wird der organisch gebundene Schwefel nur spurenweise angegriffen [Roelen (250), Fischer und Dilthey (251); Fischer und Tropsch (252); Buntten und Lorenz (253)].

Da der Gehalt an organisch gebundenem Schwefel in einem Gas zu- oder abnehmen kann, darf man nur Analysenwerte vergleichen, die kurz nacheinander mit demselben Gas gemacht wurden. Neubildung von organischen Schwefelverbindungen kann nach Roelen eintreten, wenn Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff mit Eisensulfiden (Gasreinigungsmassen, geschwefelte Rohrwände) in Berührung kommen, insbesondere bei erhöhter Temperatur. Weiters bewirken Alkalien, Metallsulfide und Huminstoffe eine Verminderung des organischen Schwefels durch Bildung von Schwefelwasserstoff. Schließlich nimmt der Gehalt an organischem Schwefel auch beim Stehen über Wasser ab [Naub (254)].

### Bestimmung von organischem Schwefel in Gasen

Prinzip: Das Gas wird verbrannt und die Verbrennungsgase in Natriumcarbonatlösung aufgefangen. Nach Neutralisation des Carbonats gibt man Tetrahydrochinon als Indikator zu und titriert mit eingestellter Bariumchloridlösung.

Die benötigten Reagenzien sind: 1. Bariumchloridlösung, von der 1 ml = 1 mg Schwefel. Man löst 7,634 g  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in einem Liter

249) C. H. W. Wilson, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 5, 20 (1933).

250) O. Roelen, Brennstoffchem. 12, 305 (1931).

251) F. Fischer und P. Dilthey, Ibid. 9, 122 (1928).

252) F. Fischer und H. Tropsch, Ges. Abh. Kennt. Kohle 10, 323 (1930).

253) K. Buntten und F. Lorenz, Gas- und Wasserfach. 75, 767 (1932).

254) Naub, Gas- und Wasserfach, 75, 985 (1932); 74, 1019 (1931); 53, 871 (1910).

Wasser. Sie wird gravimetrisch geprüft. 2. Natriumcarbonatlösung mit 3,306 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sicc. 3. Salzsäure, die 2,275 g/l HCl enthält. Diese Lösung wird allgemein zur Titration gebraucht, muß aber in diesem Falle nicht genau eingestellt werden. 4. Methylorange als Indikator. 5. Tetrahydroxychinon als Indikator und 6. Äthyl- oder Isopropylalkohol.

Das abgemessene Gas wird mit einer Geschwindigkeit von 14—28 l/h verbrannt und die Verbrennungsgase werden in einer vorgelegten Soda-lösung absorbiert. Nach Abschluß des Versuchs wird das Absorptionsgefäß mit wenig Wasser gewaschen und zur Lösung 3 Tropfen Methylorange gegeben. Nun wird die Lösung mit Salzsäure neutralisiert, wobei man schon, wenn die Lösungen eingestellt waren, einen Anhaltspunkt für die Schwefelmenge erhalten kann. Auf diese Weise wurden die Schwefelbestimmungen früher gemacht (Wilson [255]). Diese Methode war aber für jene Fälle ungeeignet, in denen z. B. Ammoniak anwesend ist, weil die gebildeten Stickoxyde ebenfalls Soda verbrauchen. Nach der Neutralisation mit Salzsäure und Methylorange als Indikator hat die Lösung eine gelbbraune Färbung. Sie wird mit wenigen Tropfen Soda-lösung und 30 ml Äthyl- oder Isopropylalkohol versetzt.

Die Zugabe von Äthyl- oder Isopropylalkohol bezweckt die Zurückdrängung der Eigenfarbe des Methylorange-Indikators, so daß der Umschlag des Tetrahydroxychinon-Indikators besser erkennbar ist.

Weiters gibt man nach Sheen (256) als Indikator 0,22 g Tetrahydrochinon zu und titriert mit der eingestellten Bariumchloridlösung, bis der Farbumschlag von Gelb nach Rot eintritt.

Der Vorzug gegenüber der rein acidimetrischen Methode besteht darin, daß der Umschlagspunkt bei der Titration besser ist und daß andere Säurebestandteile im Gas die Bestimmung nicht beeinflussen. Die Genauigkeit beträgt  $\pm 0,0045$  g S/m<sup>3</sup> bei 28 l angewandtem Gas. S. auch Hallinger (257).

Es soll hier erwähnt werden, daß Sheen und Kahler eine sehr ähnliche Methode zur Bestimmung von Schwefel in Öl angewandt haben. Sie oxydieren das Öl nach bekannter Methode in der Bombe und titrieren die gebildeten Sulfate wie beschrieben. S. auch Lieber (258).

255) a) C. W. Wilson u. W. A. Kemper, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. **10**, 418 (1938). — C. W. Wilson, (249). — Siehe auch: b) Amer. Soc. Testing Materials 30 T. (1930), Tentative Standards S. 391.

256) R. T. Shen und H. L. Kahler, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. **8**, 127 (1936); **10**, 206 (1938).

257) Hallinger, Z. analyt. Chem. **49**, 84 (1910).

258) Lieber und Rosen, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. **4**, 90 (1932).

### Reduktion von Schwefel zu Schwefelwasserstoff

Wenn man organisch gebundenen Schwefel in Gasen bestimmen will, so kommt hierfür hauptsächlich die Verbrennungsmethode nach Drehschmidt (259) in der mit freier Flamme verbrannt wird, oder die nach Pfeiffer (260), bei der über einen Platin-Kontakt verbrannt wird, in Frage. In allen Fällen wird der Schwefel zu Sulfat oxydiert und gewichtsanalytisch, auch titrimetrisch bestimmt, welche letztere Methode nicht sehr genau ist.

Geht man den Weg zur Reduktion des Schwefels statt zur Oxydation, dann ist die titrimetrische Bestimmung des Sulfids viel genauer. Die Reduktion der organischen Schwefelverbindungen mit Wasserstoff über Kontakten aus Molybdänsulfid, Uransulfid, Platin u. a. b. bei 300—900° geht glatt vor sich, jedoch nehmen diese Kontakte Schwefel auf oder geben Schwefel ab, so daß die Gleichgewichtseinstellung mit Unsicherheiten verbunden ist.

Einen sicheren Weg hat W. Lusby (261) eingeschlagen, der eine zum Glühen erhitzte Platinspirale verwendet, um das mit Wasserstoff gemischte Gas vollständig zu  $H_2S$  zu reduzieren. Diese Arbeitsweise ist von Grimme und Koch (262) verfolgt und ausgebaut worden. Sie fanden, daß die Gegenwart von Wasserdampf die Spaltung beschleunigt und die Kohlenstoffabscheidung am Platindraht vermindert, falls kohlenwasserstoffhaltige Gase anwesend sind.

Das Gas wird durch 80—90° warmes Wasser geleitet und durchströmt mit 50—80 l/h das Reaktionsrohr. Dieses besteht aus einem 30 cm langen Quarzrohr, in dem sich die Platinspirale von 15 mm Windungsdurchmesser befindet. Der Platindraht ist etwa 1 m lang und hat einen Durchmesser von 0,3—0,5 mm; er wird auf etwa 1300° C erhitzt, nachdem das Rohr vom Gas gut durchgespült worden ist. Hinter dem Reaktionsrohr wird eine Waschvorrichtung, etwa ein 10-Kugelrohr, mit Cadmiumacetatlösung nachgeschaltet. Das Sulfid kann direkt und ohne Filtrieren mit Jod titriert werden. Ist die Strömungsgeschwindigkeit 100 l/h, dann betrug der unzersetzte Anteil des Gasschwefels 10%, bei 50 l/h Durchsatz 0—3%.

Bei dieser Methode wird auch der Thiophenschwefel zu Schwefelwasserstoff reduziert. An Stelle der Cadmiumacetatlösung kann man

259) Drehschmidt, Chem.-Ztg. **11**, 1382 (1887).

260) Pfeiffer, Lunge-Berl. **3**, 294 (1911).

261) O. W. Lusby, Amer. Gas. Assoc. Proc. **143**, 752 (1936).

262) W. Grimme und E. Koch, Chem.-Ztg. **62**, 870 (1938).

auch einen der bekannten Schwefelwasserstoff-Schreiber hinter dem Reaktionsrohr nachschalten.

### Mikrobestimmung des Schwefels in Gasen

Das Schwefelwasserstoff enthaltende Gas wird nach Doldi (263) mit einem Gewebe, welches mit einer Lösung von Cadmiumacetat in Wasser und Glycerin getränkt ist, in Berührung gebracht; die erhaltene Färbung wird mit einer Vergleichsskala bestimmt. Enthält das Gas Schwefel in anderer Form als Schwefelwasserstoff, z. B. in Form von organischem Schwefel, Schwefeldioxyd usw., dann mischt man das Gas mit Wasserstoff und leitet es durch ein erhitztes mit Platinasbest gefülltes Rohr hindurch. Auf diese Weise wird der ganze Schwefel als Schwefelwasserstoff erfaßt.

### Bestimmung von Schwefeltrioxydnebeln in Röst- und Kontaktgasen neben Schwefeldioxyd (Kraus) (264)

Prinzip:  $\text{SO}_3$  wird durch sich kondensierenden Wasserdampf niedergeschlagen.

Obwohl Schwefeltrioxydnebel durch alle Flüssigkeiten kaum oder nicht absorbiert werden, ist es möglich, diese durch kondensierenden Wasserdampf niederzuschlagen. Man sättigt den Gasstrom bei  $100^\circ$  mit Wasserdampf, kühlt ihn ab und erhält im Kondensat alles Schwefeltrioxyd. Dieses Kondensat kann auf Schwefelsäure titriert oder mit Bariumchlorid gefällt und als  $\text{BaSO}_4$  gewogen werden. Dabei geht man so vor, daß man zwei Kochkolben nimmt, diese halb mit Wasser füllt und jedem Kolben einen Rückflußkühler aufsetzt. Das aus dem Rückflußkühler *A* entweichende Gas geht nach Kolben II und von dort durch Rückflußkühler *B* in zwei Waschflaschen mit KOH zur Bestimmung des Schwefeldioxyds (Abb. 80). Es wird im beheizten Kolben das Schwefeldioxydgas mit Wasserdampf gesättigt, im Kühler wird der Wasserdampf kondensiert und nimmt dabei alles  $\text{SO}_3$  mit, das als Schwefelsäure zurückfließt. Zum Schluß bestimmt man im Kolben I und II die Schwefelsäure (S entspricht  $\text{SO}_3$ ), in den Waschflaschen nach Oxydation des  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  ebenfalls die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (S entspricht  $\text{SO}_2$ ) und im Restgas Sauerstoff u. a. m.

Das Gas wird mit einer Geschwindigkeit von etwa 100 ml/min durchgesaugt. Das durchgesaugte Gasvolumen mißt man am Aspirator; man

263) S. Doldi, La chimica et L'industria (Mailand) 5, 20 (1938).

264) Kraus, Angew. Chem. 48, 227 (1935).

kann die Apparatur vor und nach dem Versuch mit Stickstoff ausspülen, wenn man das Restgas noch weiter untersuchen will. Sonst genügt reine Luft. Je nach Bedarf wählt man lange oder kurze Versuchszeiten, was davon abhängt, ob viel  $\text{SO}_3$  im Gas ist und ob man einen Durchschnitt über eine längere Zeit haben will. Man kann mit dieser Apparatur ganz gut einen Betriebs-Schichtdurchschnitt von 8 Stunden erhalten.

Die Bestimmung von Schwefeldioxyd neben Stickoxyden kann sowohl nach der Methode von Reich als auch nach der Reich-Raschig-Methode (266), wonach der Jodlösung Natriumacetat zugefügt wird,

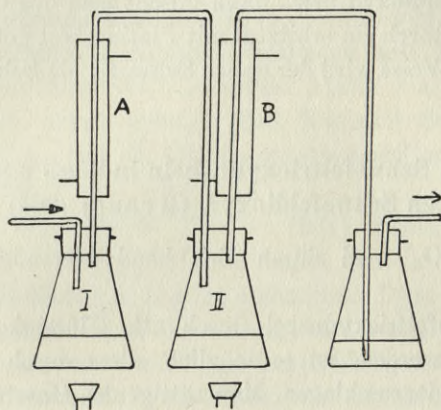


Abb. 80. Apparat zur Bestimmung von Schwefeltrioxyd

nicht genau vorgenommen werden, weil die  $\text{SO}_2$ -Werte stets niedriger ausfallen [Woisin (265)]. Diese Methode ist in der Industrie dann brauchbar, wenn man nur Vergleichswerte benötigt; sie liefert schnell Resultate.

#### Bestimmung von $\text{SO}_2$ neben $\text{SO}_3$ und Stickoxyden

Prinzip: Aus Schwefeldioxyd und Natronlauge entsteht  $\text{NaHSO}_3$ , das durch Anlagerung an Formaldehyd nach Kurtenacker (267) jeder weiteren Reaktion entzogen wird. Der nicht verbrauchte Anteil an Aldehyd wird zurücktitriert.

Dieses Verfahren verläuft nach Lohfert (268) in folgenden Reaktionen:

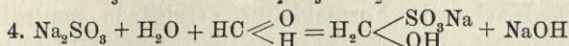
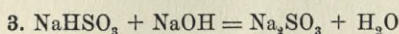
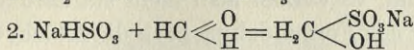
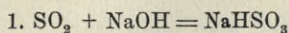
265) H. E. Woisin, *Angew. Chem.* **43**, 293 (1930).

266) Raschig, *Angew. Chem.* **22**, 1182 (1909).

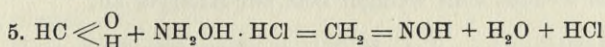
267) Kurtenacker, *Z. analyt. Chem.* **64**, 56 (1924).

268) H. Lohfert, *Angew. Chem.* **52**, 219 (1939); **51**, 288 (1938).





Bei Anwesenheit von Stickoxyden bildet sich  $\text{NaNO}_2$  und daher muß der nicht verbrauchte Teil Formaldehyd nach Lemme (269) mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zurücktitriert werden, nachdem die Lösung vorher genau neutralisiert worden ist. Die nach Gl. 4 entstandene Natronlauge wird nach Kolthoff (270) mit Thymolphthalein titriert, was aber nicht möglich ist, wenn der geröstete Kies Kohlenstoff enthält und Kohlendioxyd entwickelt; in diesem Falle verwendet man nach Brochet (271) Hydroxylaminhydrochlorid, welches gegen Kohlendioxyd unempfindlich ist. Die Reaktion verläuft nach:



Hier wird die entstehende Salzsäure mit Methylorange als Indikator titriert. Zur Bestimmung des Schwefelsäuregehalts wird die erhaltene Lösung nach Durchsaugen des Gases mit Essigsäure angesäuert und hierauf das Sulfat mit Bariumchlorid gefällt. Das an Formaldehyd gebundene Schwefeldioxyd bleibt quantitativ in Lösung.

Zur Ausführung einer Bestimmung saugt man die zu untersuchenden Gase mit etwa 50 l/h durch eine Filterplattenwaschflasche von 750 ml Inhalt, in der sich 300 ml 1/10 n NaOH und die ungefähr berechnete Menge Formaldehyd befinden (A). Die gleichen Mengen gibt man in einen Erlenmeyerkolben als Blindversuch (B) und läßt stehen. Nach Beendigung des Durchleitens in A werden die Flüssigkeiten in A und B unter Verwendung von Thymolphthalein als Indikator genau neutralisiert. Nun fügt man 30 ml einer neutralisierten Natriumsulfitlösung (300 g/l) hinzu und titriert mit 1/10 n Natronlauge bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Zum Schluß versetzt man die Lösung mit einigen Tropfen Natriumsulfit und titriert weiter, wenn eine neue Blaufärbung eingetreten ist. Die Differenz von B und A, multipliziert mit 8 und dividiert durch Liter angewandtes Gas (L), gibt den vorhandenen Gehalt  $\text{SO}_2$  an, ausgedrückt als  $\text{SO}_3$ .

$$\text{g/m}^3 \text{SO}_2 \text{ als SO}_3 = \frac{(\text{B} - \text{A}) \cdot 8}{\text{L}}$$

Da normale und halbnormale NaOH-Lösungen mit Formaldehyd unter Bildung von Methylalkohol und Natriumformiat reagieren, jedoch

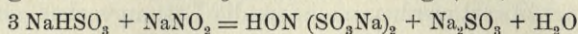
269) Lemme, Chem.-Ztg. **27**, 896 (1903).

270) Kolthoff, Z. anorg. allg. Chem. **109**, 75, (1920).

271) Brochet, C. R., hebdom. Sc. Acad. Sci. **120**, 449 (1895).

1/10 n Lösungen ohne Wirkung sind, verwendet man nicht stärkere als 1/10 n Lösungen. Luft greift weder den Formaldehyd, noch die Aldehyd-Bisulfitverbindung an.

Die Reaktion des  $\text{NaHSO}_3$  mit Formaldehyd erfolgt in neutraler Lösung augenblicklich. Ist aber die Lösung alkalisch, dann bildet sich nach Gl. 3  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , welches auf Formaldehyd langsam einwirkt: Gl. 4. Weiters reagiert das  $\text{NaHSO}_3$  nach Raschig (272) mit dem Nitrit:



wobei wiederum  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  entsteht, welches die Reaktion verlangsamt. Aus diesen Gründen werden die Reaktionsstörungen kleiner mit steigendem Schwefeldioxydgehalt (Verminderung der Alkalinität) und andererseits soll die  $\text{NaNO}_2$ -Konzentration nicht 0,33 g/l überschreiten. In den meisten Fällen liegen die  $\text{NaNO}_2$ -Werte niedriger, ist es aber nicht der Fall, dann wendet man weniger Gas zur Analyse an.

### **$\text{SO}_2$ -Bestimmung in der Luft zur Untersuchung von Rauchschäden**

Prinzip: Den Schwefelgehalt der Luft kann man bestimmen a) durch direkte Untersuchung der Luftproben, d. i. Oxydation mittels Bromlauge, b) mittels der Lappenmethode, nach der im Freien Gewebe aufgehängt werden, die mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getränkt sind, und in diesen das gebildete Sulfat bestimmt wird.

Mit der ersten Methode kann man örtlich genauere Resultate erhalten, jedoch wird die Methode zur Beurteilung von Rauchschäden um so ungenauer sein, je geringere Durchschnitte man nimmt.

Da die Windrichtung und Windstärke sehr wechseln kann, wird es stets sehr schwierig sein, nach a) den Schwefelgehalt zu erfassen, der durch längere Zeit eine Landstrecke schädigt, obwohl man genaue Prozentgehalte der Luftprobe ermitteln kann.

a) Der Analysenapparat zur direkten Untersuchung besteht aus drei Zehnkugelhöhen mit je 50 ml Bromlauge (hergestellt durch Lösen von 100 g Kaliumcarbonat im Liter und Bromzusatz bis zur Braunfärbung), einer angeschlossenen leeren Waschflasche und einer Waschflasche, die Watte und Eisennägel enthält, um die Bromdämpfe zurückzuhalten.

Die Apparatur wird an eine Wasserstrahlpumpe oder einen Aspirator angeschlossen, mittels dem man in einer Stunde ca. 1 m<sup>3</sup> Gas durchsaugt und zwar insgesamt etwa 3—5 m<sup>3</sup> Luft. Die Gasmenge mißt man mittels Gasuhr. Es ist vorteilhaft, mehrere solche Apparate an verschiedenen Orten aufzustellen, um einen größeren Bereich zu erfassen.

272) Raschig, Angew. Chem. 17, 1402, (1904).

Als Schädlichkeitsgrenzen für Gase werden angegeben:

Tabelle 14

		Vol. ‰	mg/m <sub>3</sub>
SO <sub>2</sub> . . . . .	1:1 000 000	0,00010	3
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	1: 20 000	—	50
NH <sub>4</sub> . . . . .	1: 25 000	0,00400	30
HCl . . . . .	1: 15 000	0,00660	110
Cl <sub>2</sub> . . . . .	1: 50 000	0,00200	64
HF . . . . .	1: 300 00	0,00033	—

b) Die zweite Methode ermöglicht insbesondere die Feststellung der Rauchverteilung im Gelände. Nach dieser Methode werden Baumwollstreifen von etwa 250 cm<sup>2</sup> Fläche einesteils mit Barytlaug, andernteils mit Kalkwasser getränkt und diese Stoffe der Luft ausgesetzt. Im Barytappen wird hernach der Schwefel, im Kalkappen der Fluorgehalt bestimmt.

Diese Methode wurde von M. Bamberger (273) verbessert, indem man statt Baryt als Absorptionsmittel Kaliumcarbonat in Wasser 1:1 anwendet und mit zwei Gewichtsteilen Glycerin (spez. Gew. 1,26) vermischt. Man überzieht eine Flasche mit Baumwollgewebe, trinkt das Gewebe mit der Lösung und stellt die Flasche in eine Schale. Dieses Gewebe hält sich infolge der hygroskopischen Eigenschaften des Glycerins stets gleichmäßig feucht. Solche Apparate stellt man auf Dächern auf und erhöht sie etwas. Man kann sie in beliebigen Entfernungen aufstellen und dadurch mit einem Versuch ziemlich genau den Schwefelgehalt in allen Richtungen und Entfernungen bestimmen. Die Apparate bleiben einige Monate im Freien und ergeben sehr gute Durchschnittswerte.

Nachdem der Versuch beendet ist, wird das Gewebe von den Flaschen heruntergenommen, die Gefäße abgespült und die Wässer mit dem Gewebe einigemal ausgekocht. Die vereinigten Wässer werden mit Bromwasser oxydiert, eingeengt, filtriert und der Schwefel mit BaCl<sub>2</sub> als Bariumsulfat gefällt und bestimmt.

#### Absorptionsflüssigkeiten zur Schwefeldioxyd-Bestimmung in Luft

Es eignen sich hierzu nach E. D. Ries (274) Natronlauge mit 5 bis 50% Glycerin, weiterhin Natronlauge mit 0,001—0,002 Mol Zinn(II)-chlorid auf 1 l und Natriumperoxyd.

273) M. Bamberger und J. Nußbaum. *Angew. Chem.* **41**, 22 (1928).

274) E. D. Rieß und D. E. Clark, *Ind. Engng. Chem.* **18**, 747 (1926).

Am vorteilhaftesten ist eine 10%ige Natronlauge, die als Antikatalysator auf 1 l 0,002 Mol  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  enthält. Man nimmt 10 ml dieser Lauge, leitet die schwefeldioxydhaltige Luft hindurch, verdünnt auf 50 ml, säuert mit Salzsäure an und versetzt nach dem Abkühlen mit 2 ml Tetrachlorkohlenstoff. Dann wird mit Kaliumjodatlösung (0,003 m) unter starkem Schütteln titriert, bis die Tetrachlorkohlenstoffschicht eine rosarote Färbung angenommen hat. Um genauere Resultate zu erhalten, macht man einen Blindversuch und bringt eine Korrektur an. (Der Antikatalysator verhindert die Oxydation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  durch Luft-sauerstoff.)

Weiters eignet sich nach J. D. Goldberger (275) eine 0,03%ige  $\text{MnSO}_4$ -Lösung, wobei das  $\text{Mn}^{++}$  als Katalysator bei der Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure dient. Man kann so sehr kleine Mengen Schwefeldioxyd jodometrisch bestimmen. Die Absorption mittels Jod-Jodkalium nach Reich ist für geringe Schwefeldioxyd-Mengen nicht geeignet, weil beim Durchleiten von Luft durch Jodlösungen Jod verdampft. In Jod-Jodkaliumlösungen wird der Dampfdruck durch Bildung von Trijod-Jon wohl herabgesetzt, aber noch nicht genügend um Spurenbestimmungen von Schwefeldioxyd durchzuführen.

Zepf und Vetter (276) haben die interessante Tatsache gefunden, daß nach Zusatz von Stärkelösung zur Jod-Jodkaliumlösung der Verlust an Jod beim Durchleiten von Luft absolut verschwindet, wenn man das Verhältnis von Stärke und Jod so wählt, daß alles Jod in die blaue Jodkalium-Stärkeverbindung überführt wird. Z. B. kann man eine 1/10 000 n Jodlösung verwenden, die pro Liter 3 g Kaliumjodid und  $\frac{3}{4}$  bis 1 ml einer Stärkelösung (4 g im Liter Stärke) enthält. Durch colorimetrische Bestimmungen lassen sich auf diese Weise Schwefeldioxydmengen von 1 :  $10^5$  bis 1 :  $10^6$  bestimmen. 1 ml der 1/10 000 n Jodlösung entspricht 0,0032 mg Schwefeldioxyd = 0,0012 ml.

### Die Glockenmethode von Liesegang Zur Bestimmung von Rauchschäden

Eine wesentliche Verbesserung der Methode von Bamberger und Nußbaum (272) ist die Glockenmethode von Liesegang (277).

275) J. D. Goldenberg, Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. (russ.) **7**, 1099 (1934).

276) K. Zepf und F. Vetter, Mikrochemie, Emich Festschrift S. 280 (1930).

277) W. Liesegang, Gesundheits-Ingenieur: a) **54**, 705 (1931). — b) **61**, 320 (1938).

Der Apparat besteht aus einer Porzellanglocke (Abb. 81), deren zylindrischer Teil 140 mm hoch ist und 175 mm Durchmesser hat; am unteren Ende ist der Zylinder auswärts und nach oben gebogen, so daß er in einer Wanne steht, die etwa 50 ml Flüssigkeit aufnehmen kann. Zum Gebrauch schiebt man über die Glocke eine Filtrierpapierhülse und tränkt sie mit 50 ml einer Lösung von Glycerin, Wasser und Kaliumcarbonat im Verhältnis 1 : 1 : 1. Unten wird die Glocke mit einem Kork, durch den ein Eisenstab führt, dessen oberes Ende in den Rohransatz paßt, verschlossen. Als Wetterdach setzt man ein Aluminiumblech auf, das durch einen Gummistopfen gehalten wird.

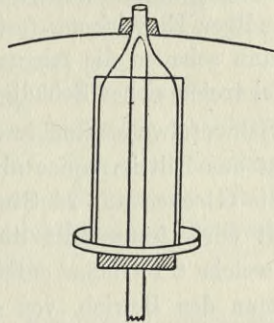


Abb. 81. Apparat zur Bestimmung von Rauchschäden nach Liesegang

Diese Geräte werden an verschiedenen Stellen 100 Stunden lang ausgesetzt, indem man den Eisenstab, der 1 m lang ist, in die Erde stößt. Dabei ist folgendes zu beachten:

1. die Luft soll von allen Seiten freien Zutritt haben,
2. es sollen keine fremden Abgase in die Nähe kommen (z. B. Hausfeuerungs-gase), weshalb man die Glocken nicht auf Dächer aufstellt,
3. sie sollen vor Beschädigung geschützt sein,
4. der Aufstellungsplan der Glocken wird zuerst gemacht und hierauf die Glocken möglichst schnell ausgelegt,
5. sollte sich in der Wanne die Lösung durch starken Regen vermehren, dann gießt man sie in vorbereitete Gläser ab, die neben den Glocken aufgehoben werden; bei sehr trockener Witterung gießt man dest. Wasser nach.

Nach 100stündigem Stehen wird das Filtrierpapier von der Glocke abgenommen und samt der Flüssigkeit in die Probeflasche gegeben. Selbstverständlich muß gut nachgespült werden. Man filtriert durch eine Nutsche in eine 1-Liter-Saugflasche, nimmt den Rückstand 2mal aus der

Nutsche, schwemmt in Wasser auf und filtriert wieder. Die vereinigten Filtrate werden mit verdünnter Salzsäure schwach sauer gemacht (Kongo-Papier) und in einem Becherglase auf 100 ml eingedampft. Man filtriert nochmals, säuert mit 5 ml Salzsäure an und fällt den Schwefel als Bariumsulfat.

Während der Probenahme muß man die prozentuale Verteilung der Windrichtung und Windstärke fortlaufend registrieren. Die Glocken werden in etwa 500 m Entfernung um die Abgasquelle herum aufgestellt, wobei man etwa 8 Glocken verwendet. Es wird dann berechnet, wie groß der prozentuelle Anteil an Abgas, den jede Glocke erhalten hat, ist. Bei der Auswertung der Ergebnisse werden die Schwefelwerte verwendet, die nach 100stündiger Einwirkung festgestellt wurden. Liegen sie unter 20—30 mg, dann schaden die Abgase der Vegetation nicht; erst über 50 mg Schwefel treten sicher Schädigungen auf.

Zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff in der Luft verwendet man dieselben Glocken, trinkt das Filtrierpapier aber mit essigsaurer Bleiacetatlösung und setzt die Glocken nur 24 Stunden der Luft aus. Der Schwefelwasserstoffgehalt wird festgestellt durch Vergleich der Färbungen mit einer Skala, welche 8 Farbtöne enthält. Dieses Verfahren ist insofern einfacher, als man den Betrieb, von dem die Gase kommen, nicht mit Glocken umstellen muß, weil die Windrichtung innerhalb 24 Stunden meist nicht, oder nur wenig wechselt.

Zur Bestimmung von Phenol in der Luft werden die Glocken auch nur 24 Stunden ausgesetzt. Das Filtrierpapier wird mit 50 ml gesättigter Sodalösung getränkt. Nach Beendigung des Versuches wird das Papier abgenommen, auf eine Glasfrittennutsche gegeben, abgesaugt und nachgewaschen.

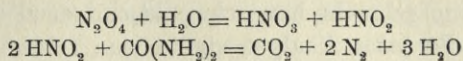
Die alkalischen Filtrate werden auf 150 ml eingedampft, nach dem Erkalten mit festem Kupfersulfat versetzt, um die Schwefelverbindungen (Sulfid, Merkaptid, Thiosulfat, Thiophenolat) unschädlich zu machen. Nun wird mit Phosphorsäure angesäuert (Kongo-Papier), die Probe wird destilliert und im Destillat der Phenolgehalt nach Folin und Denis (278) bestimmt.

Zur Bestimmung des Schwefeldioxyds besonders in Rauchgasen wird das Gas nach Francis (279) durch eine 10 vol.-%ige Wasserstoffper-

278) O. Folin und W. Denis, Kl. Mitt. Preuß. Landesamt Wasser-, Boden- und Lufthyg. 8, 70 (1932).

279) W. Francis, M. C. Morley und E. W. F. Gilham, J. Soc. Chem. Ind. 57, 419 (1938).

oxydlösung und 0,25% Harnstoff enthaltende Waschflasche geleitet. Die Spuren von  $\text{SO}_2$  werden zu Schwefelsäure oxydiert und die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit gemessen, wobei das Meßgefäß und die Platinelektroden auf konstanter Temperatur gehalten werden. Der Harnstoff bewirkt eine Zerstörung des meist vorhandenen  $\text{N}_2\text{O}_4$ .



Ein Kohlendioxydgehalt bewirkt keine erhebliche Störung, da er meist konstant bleibt und die Leitfähigkeit in nur geringem und gleichmäßigem Ausmaß beeinflusst.

Die Meßflüssigkeit kann dabei ständig oder auch alle 24 Stunden gewechselt werden, so daß die Gesamtmenge  $\text{SO}_2$  in 24 Stunden angezeigt wird. Die Resultate sind sehr gut.

Zur Spurenbestimmung von Schwefeldioxyd in Luft, bei Gegenwart von Kohlendioxyd verwendet *Thomas* (280) eine Lösung von 0,003%  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 0,0005%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Von dieser Lösung werden von Zeit zu Zeit 100 ml in das Absorptionsgefäß gegeben, die Luft mit einer Geschwindigkeit von 15 l/min durchgeleitet und der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit laufend gemessen.

### Bestimmung größerer Schwefelwasserstoffmengen in Schwelgasen

Prinzip: a) Hat man  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalte bis zu 10 ml in der Probe, dann wird er durch Kupfersulfat absorbiert.

b) Bei größeren  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalten verwendet man  $\text{MnO}_2$ -Kugeln, die mit Phosphorsäure getränkt sind.

Bei der Analyse der Schwelgase ist es notwendig, die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs und der Kohlensäure den anderen Bestimmungen vorausgehen zu lassen. Die Absorption des Schwefelwasserstoffs kann, wenn es sich um Mengen bis zu etwa 10% handelt, durch eine stark schwefelsaure Kupfersulfatlösung durchgeführt werden. Diese Kupfersulfatlösung stellt man her durch Vermischen von 200 g konz. Schwefelsäure mit 200 ml Wasser, die man mit Kupfersulfat sättigt. Da es sich bei solchen Analysen stets um eine Trennung des Schwefelwasserstoffs von  $\text{CO}_2$  und anderen Gasen handelt, muß darauf geachtet werden, daß die Absorptionsflüssigkeit keines der anderen Gase absorbiert. Das erreicht man am sichersten durch Anwendung möglichst kleiner Mengen an Absorptionsmittel.

Von der genannten Kupfersulfatlösung nehmen z. B. 2 ml 10—12 ml

Schwefelwasserstoff auf, aber nur 0,2—0,3 ml Kohlensäure, wenn im Gas 20—30% Kohlensäure enthalten sind. Dieser Fehler kann aber vernachlässigt werden. Von den anderen Bestandteilen nimmt das Absorptionsmittel praktisch nichts auf.

Man führt die Absorption in einer Pipette durch, in die man 2 ml Kupfersulfatlösung gebracht hat, schwenkt einigemal und die Absorption ist beendet. Zu jeder Analyse nimmt man frische Lösung. Es sei hier erwähnt, daß man mit der Absorption der Kohlensäure genau so verfahren kann; denn die Anwendung kleiner Mengen an Absorptionsmitteln vermindert die Fehler der Gaslöslichkeit beträchtlich.

Hat man aber größere Schwefelwasserstoffgehalte im Gas, dann müßte man mehr Absorptionsmittel anwenden und die Methode würde nicht mehr einwandfreie Resultate liefern.

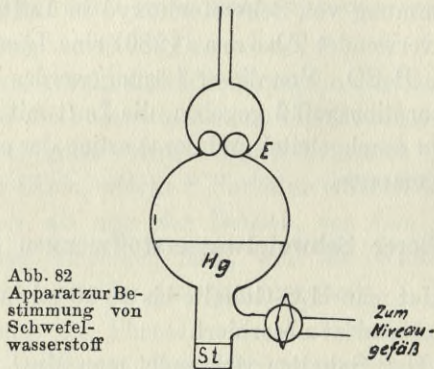


Abb. 82  
Apparat zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff

Die von Bunsen (281) beschriebene Methode der Absorption von Schwefelwasserstoff mit Mangansuperoxyd-Kugeln, die mit Phosphorsäure bestrichen sind, erwies sich nach A. Landgraf (282) als durchaus geeignet; sie läßt sich auch in den Gang der Hempelschen Analyse gut einfügen. Mit ihr kann man beliebige Konzentrationen von Schwefelwasserstoff bestimmen. Frisch aufgestrichene sirupdicke Phosphorsäure verzögert die Absorption erheblich, jedoch ist die Methode ohne Phosphorsäure nicht durchführbar, da diese das gebildete Wasser bindet und den Reaktionsraum trocken hält. Im trockenen Zustand wirkt der Schwefelwasserstoff nicht auf das Quecksilber der Sperrflüssigkeit ein.

Die Herstellung der  $MnO_2$ -Kugeln geschieht nach der Bunsenschen Methode durch Formen von reinstem  $MnO_2$  (Merck) mit Wasser,

281) Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., 111.

282) A. Landgraf, Chem. Fabrik 8, 71 (1935).



Trocknen auf dem Sandbade und Tränken mit im Vakuum zur Sirupkonsistenz eingedampfter Phosphorsäure. Nach wiederholter Imprägnierung mit Phosphorsäure folgt die Aufbewahrung im Exsikkator, bis die Kugeln völlig hart und trocken sind. Diese  $MnO_2$ -Kugeln sollen einen Durchmesser von ca. 10 mm haben, sie werden durch *St* Abb. 82 in die leere Pipette gefüllt, dann wird das Quecksilber in die Pipette gegeben und die Kugeln dadurch nach *E* gedrückt. Nun werden die Kugeln im Vakuum entgast. Danach wird das trockene Gas aus der Bürette eingesaugt und durch Hin- und Herleiten des Gases, dieses mit den Kugeln in innige Berührung gebracht. Nach 15—20 Minuten ist die Absorption beendet. Da diese Absorption nicht quantitativ verläuft, wird der Rest des Gases, wie oben beschrieben, über Kupfersulfat absorbiert. Natürlich müssen die Mangansuperoxydkugeln entgast werden und zum Schluß die Poren mit Quecksilber gefüllt sein: Die Kapazität dieser  $Mn_2O$ -Kugeln beträgt etwa 60—90 ml Schwefelwasserstoff. Zu jeder neuen Bestimmung verwendet man neue Kugeln, weil bei gebrauchten Kugeln die Reaktion zu träge wird.

Kohlendioxyd, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe sowie auch Stickstoff werden durch diese Mangansuperoxydkugeln nicht absorbiert.

#### Bestimmung von Schwefelwasserstoff in der Atmosphäre

Nach *Kraus* (283): In ein lackiertes rundes Metallgehäuse von ca. 16 cm Durchmesser ist ein 36 Stunden gehendes Uhrwerk eingebaut, zu dem eine Scheibe gehört, die in 24 Stunden eine Umdrehung macht. Der ebenfalls lackierte Metalldeckel besitzt einen 3 mm breiten, gegen die Mitte zu sich verjüngenden Schlitz. Die Scheibe des Laufwerkes trägt ein mit Pb-Acetat getränktes Filter, das an dem durch federnde Cubleche abgedichteten Schlitz knapp vorbeigeführt wird. Auf die Filter ist am Rand die Stundeneinteilung aufgedruckt. Bei Auftreten von Schwefelwasserstoff in der Leitung (Kanalsystem) erfolgt eine Bräunung oder Schwärzung der dem Gas ausgesetzten Stelle des Filters. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,00014 Vol.-% Schwefelwasserstoff; das ist ungefähr die Grenze, bei welcher der Schwefelwasserstoff noch riechbar ist. Die Filter werden mit einer Bleiacetatlösung befeuchtet, die im Liter etwa 30—40 g Bleiacetat und etwas Glycerin enthält, letzteres um das Austrocknen des Filters zu verhindern.

283) a) *R. Kraus*, Chem. Fabrik **9**, 241 (1936). — b) *Z. analyt. Chem.* **112**, 1 (1938). — s. a. c) *J. B. Reed*, *J. soc. chem. Ind.* **57**, 43 (1938).

Um einen richtigen Blick für die Farbtöne zu erhalten, ist es am besten, den Apparat selbst zu eichen. Man stellt ihn unter eine Glasglocke und gibt mittels einer Mikrobürette steigende Mengen einer  $n/100$ ,  $n/10$ ,  $n$  Natrium-Hydrosulfid-Lösung auf ein Uhrglas, in dem sich Schwefelsäure 1 : 3 befindet. Damit der Schwefelwasserstoff schnell ausgetrieben wird, gibt man zur Lösung noch 5 g Soda pro Liter zu.

Die auftretenden Schwärzungen und Bräunungen notiert man sich an Hand einer Farbskala.

Tabelle 15

Vol. %	H <sub>2</sub> O	Vol. %	H <sub>2</sub> O
0,00028	bräunlicher Anflug	0,011	braun
0,00042	schwach hellbraun	0,021	dunkelbraun
0,0007	" "	0,042	tiefdunkelbraun
0,0011	" "	0,07	schwarzbraun mit grauem Glanz
0,0014	" "	1,4	bleigrau
0,0028	" "		
0,0042	" braun		
0,007	" "		

Man kann jedenfalls die Grenze der gefährlichen Konzentrationen sehr gut feststellen und benötigt dazu auch keine Tabelle. Sie beginnt bei 0,007%, also beim Auftreten einer Braunfärbung, und wird tödlich bei 0,042—0,21%, wenn eine dunkelbraune Färbung auftritt.

Ein ähnlicher Apparat, der den Schwefelwasserstoffgehalt im Leuchtgas laufend anzeigt, ist im Utrechter Gaswerk (284) konstruiert worden. Es wird hier das Gas durch einen Blasenähler auf einen Filterpapierstreifen geblasen. Dieser Filterpapierstreifen läuft über zwei Rollen und wird kurz vor der Austrittsstelle des Gases durch einen Docht mit Bleiacetatlösung befeuchtet. Die Abgase werden durch eine Haube abgesaugt. Auch hier ist es am besten, sich bei einer bestimmten Kapillargröße und Blasesgeschwindigkeit eine Eich-tabelle anzufertigen. Alle Werte sind gute Betriebswerte.

Ein sehr empfindliches Reagens auf H<sub>2</sub>S ist mit Silbercyanid überzogenes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (285). Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Granalien werden mit 4%iger AgNO<sub>3</sub>-Lösung getränkt, dann 1 Stunde bei 105° getrocknet und mit 40%iger NaCN-Lösung behandelt. Nach weiterem Trocknen bei 105° sind sie gebrauchsfertig. Man läßt das zu prüfende Gas durch ein mit diesen Granalien beschicktes Röhrchen streichen. Je nach dem Schwefelwasserstoffgehalt wird eine mehr oder weniger lange Schicht der Grana-

284) Het Gas 48, 281 (1928).

285) U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Rep. Invest. 3276 (1935).

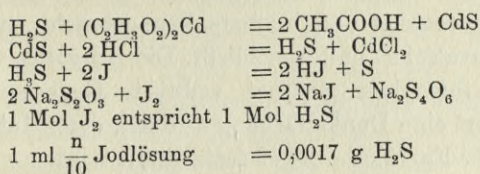
lien braun bis schwarz gefärbt. Die Rk. findet einwandfrei statt bei Temperaturen von  $-22$  bis  $+25^{\circ}$ .

Die Erfassungsgrenze ist  $0,0025\%$  Schwefelwasserstoff. Bei zu großen Schwefelwasserstoffgehalten wird das Verfahren wegen zu intensiver Schwarzfärbung unsicher. Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Chlor, Salzsäure, Naturgas, Alkohol und Methanol stören nicht. Dagegen verursachen Mercaptane ebenfalls Dunkelfärbung. Die Verwendung von Bleiacetat statt Silbercyanid, sowie der Ersatz der aktivierten Tonerde durch Silicagel, Bimsstein oder Quarz ist möglich, doch ist die Genauigkeit damit geringer.

Man läßt nach R u h r g a s A.-G. (286) einen Gasstrahl 60 Sek. lang gegen Filtrierpapier strömen, das mit Bleiacetat getränkt ist. Am besten ist es, wenn man einheitlich ein Glasrohr von 8 mm lichter Weite, das in eine Spitze von etwa 2 mm l. W. ausgezogen ist, verwendet. Das Glasrohr ist mit einem T-Stück verbunden, dessen einer Schenkel in eine mit Wasser gefüllte Flasche führt, wo er 60 mm tief eintaucht. Das Filtrierpapier hält man in etwa 1 cm Abstand von der Spitze. Die Apparatur wird vor der Probe mit Gas gut ausgespült. Schwärzt sich das Bleipapier während 60 Sek. nicht, dann sind in  $100 \text{ m}^3$  Gas weniger als  $0,2 \text{ g H}_2\text{S}$  enthalten.

### Schnellmethode zur stichprobeweisen Bestimmung des $\text{H}_2\text{S}$ -Gehaltes.

Reaktionen:



$$\frac{\text{ml verbrauchte Jodlösung} \times 0,0017 \times 1000}{\text{Literinhalt der Bürette}} = \text{g H}_2\text{S/m}^3$$

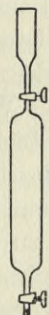


Abb. 83. Apparat zur Schnellbestimmung von Schwefelwasserstoff

Die Reaktion wird in einer Doppelhahnbürette mit Trichteraufsatz und etwa 850 ml Inhalt (Abb. 83) ausgeführt. Das Gas läßt man durch die getrocknete Bürette etwa 3 Min. lang durchströmen. Man schließt die Bürette, nachdem man Druckausgleich mit der Außenluft hergestellt hat und füllt in den Trichteraufsatz 20 ml Cadmiumacetatlösung (30 g kryst. Cadmiumacetat und 6 ml Eisessig in 1000 ml Wasser). Durch Blasen

286) R u h r g a s A. G., Analytische Methoden für die Untersuchung von Kokereigas. 2. Aufl. S. 12, Essen (1933).

mit dem Munde drückt man die Lösung in die Bürette. Die Bürette wird kräftig geschüttelt, wobei Cadmiumsulfid entsteht. Man läßt die Lösung mit Niederschlag in einem Erlenmeyerkolben, spült die Bürette mit essigsaurem Wasser nach und filtriert den Niederschlag, den man ebenfalls mit essigsaurem Wasser nachwäscht. Das Filter samt Niederschlag wird in einem Erlenmeyerkolben mit Stopfen gebracht, es wird 10 ml Jodlösung zugegeben, und mit einigen ml konz. Salzsäure angesäuert. Man schüttelt im verschlossenen Kolben, bis das Filter zerteilt ist und titriert das überschüssige Jod mit Thiosulfatlösung zurück (Indikator Stärkelösung).

Berechnung:

$$\frac{\text{ml verbrauchte Jodlösung} \times 0,0017 \times 1000}{\text{Literinhalt der Bürette}} = \text{g H}_2\text{S/m}^3$$

Zur Bestimmung des  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalts während einer längeren Betriebsperiode verwendet man eine Cadmiumacetatlösung mit 50 g kryst. Cadmiumacetat und 10 ml Eisessig in 1000 ml Wasser. Die anderen Reagenzien wie oben. Das Gas wird durch ein mit Cadmiumacetatlösung beschicktes 10-Kugelrohr und eine Waschflasche geleitet; die Gasmenge wird an einer Gasuhr gemessen. Das gebildete Cadmiumsulfid wird wie oben behandelt und titriert.

Als Reagens dient nach W o o g (287) eine Lösung von 10 g Bleiacetat in 50 ml Wasser und 50 ml Glycerin, mit der Filterpapierstreifen von 30 mm Länge und 8 mm Breite getränkt werden. Diese Streifen werden zwischen Filterpapier getrocknet und in Ampullen gebracht, die man auf 15 mm Quecksilber evakuiert und verschließt. Die Ampullen werden in der zu prüfenden Atmosphäre geöffnet, wobei in Gegenwart von Schwefelwasserstoff sofort eine Dunkelfärbung auftritt, deren Intensität durch Vergleich mit einer Farbskala S. 172 festgestellt wird.

### $\text{H}_2\text{S}$ in Kanalgasen

Wiley (288 a) empfiehlt, eine etwa 4 l fassende Glasflasche, die mit Wasser gefüllt und mit Auslauf versehen ist, in den Kanal hinabzulassen. Durch das auslaufende Wasser wird die Kanalluft durch eine angeschaltete Waschflasche gesaugt, die mit 10 ml 5%iger KOH gefüllt ist. Nach Beendigung des Durchsaugens gibt man Kaliumplumbat zum Kaliumhydroxyd, wodurch eine Färbung entsteht, die colorimetriert wird.

287) P. W o o g und R. S i g w a l d, Bull. Soc. Chim. France [5] 2, 1214, 1935.

288) a) W. J. W i l e y, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 7, 202 (1935). — s. auch:

b) G. O. A. L i e b a n, Gesundh.-Ing. 56, 164 (1933).

Zur Absorption des Schwefelwasserstoffs wird nach Schereschewskaja (289) eine 0,1%ige Silbernitratlösung verwandt. Das gebildete  $\text{Ag}_2\text{S}$  wird mit einer 20%igen KCN-Lösung zu  $\text{K}_2\text{S}$  und  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  umgesetzt, welches durch Natriumplumbit nachgewiesen wird. Die gebräunte Lösung wird colorimetrisch analysiert. Als Vergleichslösung wird Natriumthiosulfat verwendet, welches mit Silbernitrat ebenfalls  $\text{Ag}_2\text{S}$  gibt.

Die Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Gasen bei Gegenwart von viel ungesättigten Kohlenwasserstoffen kann nicht nach der Jodmethode durchgeführt werden. Scharnagel und Trusty (290) verwenden 0,1 n Bleinitratlösung in zwei hintereinander geschalteten Waschflaschen, wobei das Gas so schnell durch die Waschflaschen strömt, daß der Inhalt der zweiten Waschflasche gerade noch gebräunt wird. Es wird abfiltriert und ein aliquoter Teil des Filtrats mit Ammoniummolybdatlösung titriert.

Nach Quitmann. Prinzip: Der  $\text{H}_2\text{S}$  wird durch seine essigsäure Cadmiumacetatlösung zu Cadmiumsulfid und dieses wiederum mit eingestellter Jodlösung umgesetzt. Die Absorption geschieht im Rohr von Cauer (291).

Die mancherorts angegebenen Methoden zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff in der Luft beruhen auf einer Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch Brom oder Jod. Diese Methoden sind ungenau, denn es entweichen nicht unerhebliche Mengen von Jod beim Durchleiten von Luft. Je dünner die Jodlösung ist, um so größer wird der relative Jodverlust. Je bis zu 50 und 60% der angewandten Jodmenge betragen kann (siehe Zepf und Vetter, 276). Quitmann (292) nimmt die Bindung des Schwefelwasserstoffs mit einer schwach essigsäuren 2%igen Cadmiumacetatlösung vor. Das gebildete Cadmiumsulfid wird dann mit überschüssiger eingestellter Jodlösung zur Reaktion gebracht. Zur Durchführung der Absorption verwendet man ein Cauer'sches Absorptionsrohr Typ 3 (siehe S. 25).

Die vollständige Umsetzung von Cadmiumsulfid mit Jod vollzieht sich nur in verd. Lösung, d. h. wenn nur wenig und sehr fein verteiltes Sulfid vorhanden ist.

Zur Herstellung der Cadmiumacetatlösung werden 2 g Cadmiumacetat

289) J. S. Schereschewskaja, J. angew. Chem. russ. **9**, 572 (1936) durch Chem. Zbl. **1937**, I, 3523.

290) A. R. Scharnagel und A. W. Trusty, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. **3**, 29 (1931).

291) H. Cauer, Z. analyt. Chem. **103**, 166 (1935).

292) E. Quitmann, Z. analyt. Chem. **109**, 241 (1937).

und 2,5 g Natriumacetat in Wasser gelöst, darauf 2 ml Eisessig zugesetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung verwendet man ca. 10 ml.

Zum Abwaschen des Filters im Rohr nimmt man 0,1 n Jodlösung, spült mit Jodkaliumlösung und Wasser nach und titriert das unverbrauchte Jod zurück. 1 ml 0,1 n Jodlösung = 1,7 mg Schwefelwasserstoff.

Nach Smirnow (293) saugt man die Luft durch ein Drechselgefäß, das 25 ml Wasser, 2 ml einer 1%igen Nitroprussidnatriumlösung und einige Tropfen Ammoniak enthält und colorimetriert hierauf. Zur Herstellung der Vergleichslösung bringt man 0,0367 g  $\text{As}_2\text{S}_3$  in einen 100 ml fassenden Meßkolben, löst es in etwas Ammoniak und füllt bis zur Marke auf. Von dieser Lösung gibt man tropfenweise in den Vergleichszylinder, der dieselben Reagenzien enthält.

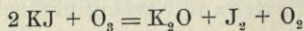
Ein ähnliches Verfahren ist der reversible Indikator von Bell (294), der aus einer Lösung von 0,5 g Nitroprussidnatrium, 3,7 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 1,9 g  $\text{NaHCO}_3$  im Liter besteht. Diese Lösung muß vollkommen dunkel aufbewahrt werden. Läßt man 100 l Luft durch 100 ml dieser Lösung streichen, dann erhält man verschiedene Färbungen:

Rosafärbung:	bei 50 Teilen Schwefelwasserstoff in 1 Million
Mauve:	bei 100 Teilen Schwefelwasserstoff in 1 Million
Tiefviolett:	bei 500 Teilen Schwefelwasserstoff in 1 Million

Ist das Gas noch verdünnter, dann verwendet man 1000 l Luft und nur 20 ml Reagens.

## Ozonbestimmung in der Luft

Die Bestimmung von Ozon in der Luft geschieht mittels Kaliumjodid, da diese Bestimmungsmethode genau und einfach ist. Die Adsorption des Ozons in Jodkalium geht sehr rasch vor sich, man kann demnach in verhältnismäßig schnellem Gasstrom die Luft durchleiten, und wird als Norm etwa 1 l Luft in 10 Minuten anwenden.



Die Gelbfärbung der Lösung durch Jodausscheidung kann man wohl zu einer colorimetrischen Methode verwenden; dies ist jedoch nicht zu emp-

293) K. A. Smirnow, Sawodskaja Labor. 6, 240 (1937).

294) a) J. Bell und W. K. Hall, J. Soc. chem. Ind., Chem. u. Ind. 55, 89 (1936). — s. auch: b) W. P. Majewskaja, Sawodskaja Labor. russ. 7, 181 (1938). —

c) I. S. Schereschewskaja, Chim. Sh. Sser. B. Sh. prikladnoi Chim. 9, 572 (1936).

fehlen, weil es sich meist um sehr kleine Mengen  $O_3$  handelt und die Bestimmung außerdem von den Lichtverhältnissen sehr abhängig ist. Nach Wartenberg (295) ist es am sichersten, die Titration des ausgeschiedenen Jods entweder mit Thiosulfat oder arseniger Säure durchzuführen. Wichtig bei der Absorption ist, daß die Jodkaliumlösung neutral und nicht sauer ist, weil in saurer Lösung zuviel Jod ausgeschieden wird.

Die Thiosulfatlösung soll n/100 und gut abgestanden sein, sie ändert dann ihren Titer kaum. Nach F. Hahn (296) wird frisch angesetzte Thiosulfatlösung sofort stabilisiert, wenn man sie mit  $Na_2CO_3$  versetzt, so daß sie n/50 000 in bezug auf Soda ist. Ebenso gut und stabil ist die arsenige Säure. Diese stellt man sich her, indem man 4,946 g  $As_2O_3$  in NaOH löst (Phenolphthalein) und nach Neutralisieren auf 1 l verdünnt. Die n/10 Lösung wird mit n/10 Jodlösung gestellt. 1 ml dieser Lösung wird auf 250 ml verdünnt und zur Erhöhung der Stabilität mit 1 ml 0,1 n Salzsäure versetzt. Die Lösung ist jetzt 0,0004 n. Diese Konzentration ist zweckmäßig, weil 1 ml davon 0,0198 mg Arsentrioxyd enthält. Da nun 0,027 mg Arsentrioxyd gleich 0,0529 mg Jod gleich 0,01 mg Ozon sind, so entspricht 1 ml der Lösung 0,01 mg Ozon. Der Stärkeindikator wird durch Lösen von 0,25 g löslicher Stärke in 50 ml Wasser hergestellt und mit etwas Zinkchlorid sterilisiert. Die zu untersuchende Luft wird nun mittels eines Aspirators durch ein Reagensglas gesaugt, in dem man 5 ml einer 1proz. Jodkali-Lösung in Wasser vorgelegt hat. Man kann ebensogut auch 20 ml einer 0,25proz. KJ-Lösung vorlegen. Im Reagensglas wird der Luftstrom durch eine Kapillare verteilt und nachdem man 1—2 Liter in 10 oder 20 Minuten durchgesaugt hat, säuert man die Flüssigkeit mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure an, gibt einen Tropfen Stärkelösung und eine Messerspitze Natriumcarbonat hinzu. Nun schüttelt man und titriert aus einer Bürette mit  $\frac{1}{100}$  ml Teilung. Die erhaltenen Werte sind gut und fallen eher etwas zu klein aus; die Differenz beträgt maximal 0,002 mg Ozon pro ml.

Man kann diese Bestimmung auch so ausführen, daß man einen 2-l-Kolben mit der zu untersuchenden Luft füllt (indem man die Luft längere Zeit durchleitet) und dann in einem kleineren Kolben die Kaliumjodidlösung vorbereitet. Man stellt nun rasch den kleinen Kolben auf den großen und läßt die Reaktionsflüssigkeit plötzlich in den großen Kolben fließen. Hierauf schüttelt man und titriert.

Verwendet man n/100 Thiosulfat, dann sind 1000 ml Thiosulfat = 0,24 g Ozon = 112,20 ml Ozon. 1 l Ozon = 2,139 g.

295) H. v. Wartenberg, G. v. Podiasky, Anorg. Chem. 148, 391 (1925).

296) F. Hahn und Windisch, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 3161 (1923).

Nach Briner und Paillard (297) gibt die Absorption von Ozon in Kaliumjodid und Arsenitlösung verschiedene Resultate. Die Anwendung von Kaliumjodid ist aber auch bei großen Verdünnungen des Ozons vorzuziehen, wobei man wegen der Verdampfung von Jod eine Korrektur anbringt.

Nach Briner und Perrottet (298) lassen sich sehr genaue Ozonbestimmungen in der Luft mit dem höchst empfindlichen Reagens Benzaldehyd ausführen. Man leitet die Luft durch eine Lösung von 5 g Benzaldehyd in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff, worauf der Säuregehalt der oxydierten Lösung gemessen wird. Es lassen sich auf diese Weise noch 0,00001% Ozon in der Luft genau nachweisen. Noch empfindlicher ist eine Lösung von Butylaldehyd in Hexan.

Weiters hat Briner (299) noch festgestellt, daß Ozon von Kieselsäure-Gel bei  $-65^{\circ}$  bis  $-75^{\circ}$  C vollkommen adsorbiert wird.

### Bestimmung von Ozon in Sauerstoff

Man verwendet auch hier Kaliumjodid, nur entsprechend mehr, und führt die Absorption nicht mittels Durchleitens durch eine Lösung aus, sondern im Glaskolben oder in einer Glaskugel mit 300—400 ml Inhalt. Nach dem Einführen des Kaliumjodids wird die Lösung gelb bis braun, und es entwickeln sich weiße Dämpfe von Jodpentoxyd. Nach kräftigem, wiederholtem Schütteln ist die Umsetzung etwa in einer halben Stunde beendet, worauf man mit  $n/10$  Thiosulfat titriert. Zur Titration wird der Kolben erst mit etwas Kaliumjodid und dann erst mit Wasser nachgespült. Man säuert mit verd. Schwefelsäure an und titriert.

### Bestimmung von Ozon und Stickstoff(IV)-oxyd in der Luft

Prinzip: Alkalinitrit und Ozon reagieren quantitativ miteinander. Am Verbrauch von Nitrit wird der Ozongehalt bestimmt.

Nach Gorodetzki (300) sind die jodometrischen Bestimmungsmethoden für Ozon ungenau, wenn noch Stickoxyde in der Luft vorhanden sind, weil diese analoge Reaktionen wie Ozon geben. Der Titer

297) E. Briner und H. Paillard, *Helv. chim. Acta* **18**, 234 (1935).

298) E. Briner und E. Perrottet, *Ibid.* **20**, 293, 458 (1937).

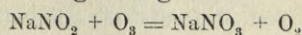
299) a) E. Briner, *Ibid.* **21**, 1218 (1938). — Siehe auch: b) F. A. Paneth und J. L. Edgar, *Nature (London)* **142**, 112 (1938). — c) W. C. Reynolds, *Ibid.* **142**, 571 (1938).

300) G. A. Gorodetzki, *Chim. Sh. Sser. B. Sh. prikladnoi Chim. russ.* **9**, 353 (1936).



einer Jodlösung wird erniedrigt, wenn man bloß Luft durchleitet. Es wird daher eine modifizierte Methode nach Usher und Rao(301) vorgeschlagen:

Ozon und Alkalinitrit reagieren gemäß:



Der Ozongehalt wird aus der Abnahme der Nitritkonzentration colorimetrisch nach Grieb-Ilosvay, s. S. 188, bestimmt. Die Standardlösung wird durch Lösen von 0,1437 g  $\text{NaNO}_2$  im Liter Wasser bereitet; 5 ml dieser Lösung werden auf 1 l verdünnt (1 ml = 0,0005 mg  $\text{O}_3$ ). Man verwendet davon 50 ml.

In einer 10-l-Flasche mit luftdichtem Glasstopfen wird durch ein mit  $\text{CrO}_3$  gefülltes U-Rohr, das sich in einem siedenden Wasserbad befindet, 30 Minuten lang reine Luft geleitet, dann wird die Flasche auf 80 mm Quecksilberdruck evakuiert und die zu analysierende Luft eingesaugt. Hierauf gibt man 50 ml Reagens und 2 ml 0,1  $\text{MnSO}_4$ -Lösung dazu. Man schüttelt etwa 30 Minuten lang. Zur Analyse gibt man in einen 25 ml fassenden Meßkolben 20 ml aus der Reaktionsflasche, fügt 3 ml Ilosvaysches Reagens dazu und läßt 3—5 Minuten bei 70 bis 80° C auf dem Wasserbad stehen, kühlt ab, füllt auf 25 ml auf und colorimetriert gegen die Vergleichsprobe.

## Stickstoff

In der technischen Gasanalyse wird der Stickstoff als sehr reaktionsträges Element meist als unabsorbierbarer Gasrest bestimmt; jedoch wird seine Bestimmung oder auch seine Entfernung aus Gasen durch Bindung oft gefordert. In diesen Fällen wird der Stickstoff bei höherer Temperatur mit anderen Elementen verbunden: 1. durch Absorption an Metalle wie Calcium, Lithium, Magnesium, 2. durch Verbrennung mittels elektrischer Funken.

1. Die Absorption von Stickstoff durch Calcium, welches mit Alkalimetall aktiviert ist, beginnt nach Cori(302) bei 370° C und ist bei 385° C quantitativ. Die günstigste Absorptionstemperatur für Wasserstoff liegt bei 360° C. Die unteren Grenztemperaturen für die Absorption von Kohlendioxyd und Methan liegen bei 730—800° C bzw. 530 bis 650° C. Die Aufnahme von Methan ist bei 400—500° C fast 0 und be-

301) F. L. Usher und B. S. Rao, Journ. Chem. Soc. London **111**, 799 (1917); C. **1918 I**, 656.

302) P. de Cori, Angew. Chem. **47**, 372 (1934).

ginnt erst bei 650° C merklich zu werden. Durch Calciumnitrid wird Methan bei 400° C schnell aufgenommen, Sauerstoff und Kohlendioxyd werden bei 500—550° C und Wasserstoff bei 380° C absorbiert. Durch eine Mischung von Calcium und Calciumnitrid kann bei 500° C eine ziemlich vollständige Absorption von Wasserstoff, Stickstoff, Methan und Sauerstoff bewirkt werden. Soll auch Kohlendioxyd durch diese Mischung entfernt werden, dann muß man auf 600° C erhitzen. Siehe auch S. 229. Stickstoffbestimmung im Edelgas nach Severynes (303).

Lithium bildet im geschmolzenen Zustand mit Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff nicht flüchtige Produkte. Der Gehalt an solchen Gasen oder ihrer Mischungen an inerten Gasen (Helium) kann demnach aus der Druckabnahme nach der Absorption berechnet werden. Die Reaktion wird in einem 400 ml Pyrex-Rundkolben, dessen Boden 3 Kapillarröhren trägt, ausgeführt. Einer der Kapillarröhren führt zum Manometer, ein anderer zur Hochvakuum-pumpe, der dritte zum Gasometer. Zum Schmelzen des Lithiums ist an dem Kolben eine kleine Heizspirale angebracht, die das Eisenschiffchen, in dem sich das Lithium befindet, trägt und erhitzt.

Nach dem Einsetzen des Lithiums wird der Kolben evakuiert und auf Dichtheit geprüft. Hierauf läßt man die Gasprobe langsam ein. Bei 550 mm Hg wird die Gaszufuhr beendet und der Druck genau abgelesen. Nun wird das Lithium geschmolzen und bleibt so lange erhitzt, bis die Druckabnahme konstant ist. Allenfalls schmilzt man das Lithium nochmals auf und prüft so auf vollständige Absorption. Vor der Analyse müssen der Wasserdampf und das Kohlendioxyd entfernt werden. Die Ergebnisse sind sehr genau, weil die Reaktion vollständig verläuft. Die Fehler betragen etwa 0,1%.

Über die chemische Bindung des Stickstoffs an Lithium, sowie über den Mechanismus dieser Reaktion hat Frank enburger (304) ausführlich berichtet.

2. Bei fast allen Arbeiten mit Edelgasen ist die Entfernung der letzten Spuren von Sauerstoff und Stickstoff eine der häufigsten Operationen. Nach Antropoff (305) wird der Stickstoff mit einem Überschuß an Sauerstoff mit Hilfe des elektrischen Funkens verbrannt und die gebil-

303) J. H. Severynes, E. R. Wilkinson und W. C. Schumb, Ind. Engng. chem. Analyt. Edit. **4**, 371 (1932).

304) W. Frank enburger, Z. Elektrochem. u. angew. physik. Chem. **32**, 481 (1926).

305) A. v. Antropoff, Z. Elektrochem. u. angew. physik. Chem. **25**, 269 (1919).

deten Stickoxyde in Natronlauge absorbiert. Das „Funken“ geschieht im Apparat Abb. 84.

*a* ist ein Rohr, in dem die Verbrennung stattfindet. Die Elektroden und das Gas werden eingeführt. Dann werden Rohr *b*, Kugel *c* und Kapillare *d* mit Natronlauge gefüllt, der Napf *e* mit Quecksilber. Der Quetschhahn *f* wird geschlossen. Nun wird die Kapillare *d* auch in das Rohr *a* eingeführt und das Quecksilber aus Napf *e* nach *b* gesaugt, hierauf wird die Lauge durch Blasen bei *g* nach *e* gedrückt und das Funken begonnen. Nach dem Funken wird die Lauge aus *e* wieder zu-

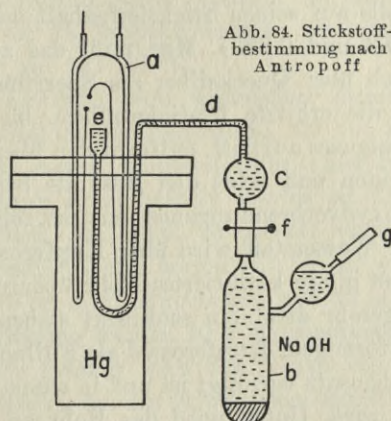


Abb. 84. Stickstoffbestimmung nach Antropoff

rückgesaugt und der Absorptionsapparat herausgenommen. Auf diese Weise bleibt im Verbrennungsrohr keine Spur von Lauge zurück.

Den Sauerstoff zur Verbrennung stellt man sich am besten durch Erwärmen von Kaliumpermanganat her. Die Entfernung des Sauerstoffüberschusses geschieht durch Phosphor. Man nimmt ein mit Quecksilber gefülltes Glasröhrchen und läßt unter Quecksilber eine getrocknete Phosphorperle in das Röhrchen steigen. Durch Erwärmen des Rohrendes schmilzt der Phosphor und bleibt an den Wandungen haften. Läßt man das Gas in dieses Rohr, so verbrennt der Sauerstoff sofort.

Eine Bestimmung des Stickstoffs durch Verbrennung im Flammenbogen ist von Treadwell und Zürrer (306) durchgeführt worden. Das mit Sauerstoff gemischte Gas wird in raschem Strom über die Funken, die zwischen zwei Platinspitzen erzeugt werden, geleitet. Die gebildeten Stickoxyde werden in Natronlauge aufgenommen und durch Leitfähigkeitsmessung bestimmt, da die Abnahme der Leitfähigkeit der Lösung, dem Stickstoffgehalt entspricht.

306) W. D. Treadwell und Th. Zürrer, *Helv. Chim. Acta* **16**, 1180 (1933).

### Bestimmung von Stickstoff in technischem Wasserstoff

**Prinzip:** Zu dieser Bestimmung benützt man nach Heyne (307) die Verbrennung des Wasserstoffs mittels Sauerstoff. Die Anwendung der Explosionsmethode ergibt falsche Resultate infolge der Bildung von Stickoxyden. Am besten ist die langsame Verbrennung in einer mit Platindrähten gefüllten Quarzkapillare, die man nur mäßig erwärmt, oder die Bestimmung mittels Kupferoxyd.

Der zur Verbrennung dienende Bombensauerstoff wird zuvor gasanalytisch ebenfalls auf seinen Stickstoffgehalt untersucht (er schwankt meist zwischen 0,3 und 0,8%). Man mißt das zu untersuchende Gas-Sauerstoff-Gemisch über Quecksilber als Sperrflüssigkeit ab, drückt es mehrmals durch die erhitzte Platinkapillare, bis keine Änderung des Volumens des Restgases auftritt, entfernt den überschüssigen Sauerstoff mit Oxyhydrochinon und setzt den Rest als Stickstoff in Rechnung. Für die Kupferoxydverbrennungsmethode ist folgendes Arbeitsverfahren geeignet. Der Wasserstoff wird über Kupferoxyd verbrannt, der unverbrannte Gasrest in ein kalibriertes Rohr übergetrieben und gemessen. Als Verbrennungsrohr dient ein senkrecht stehendes Hartglasrohr mit etwa 100 g drahtförmigem Kupferoxyd als Füllung, das oben und unten zu einem Schlauchansatz verjüngt ist und in einem elektrischen Ofen auf 400° C erwärmt wird. Unten wird das Rohr an die Gaszuleitung angeschlossen, oben an ein Azotometer, das etwa 5 ml faßt und mit Kalilauge beschickt ist. Durch die Gaszuleitung werden sowohl der zu untersuchende Wasserstoff als auch Kohlensäure zum Spülen in die Apparatur eingeleitet. Die Kalilauge im Azotometer wird nach der Vorschrift von Dubsky (308) zuvor mit Bariumhydroxyd gereinigt, damit sich beim Durchperlen von Gas kein Schaum bildet.

Zur Ausführung einer Bestimmung wird die Apparatur zuerst mit Kohlendioxyd durchgespült, bis die im Azotometer aufsteigenden Gasblasen verschwinden. Dann wird der zu untersuchende Wasserstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1— $\frac{1}{2}$  l/h durchgeleitet, darauf wird wieder mit CO<sub>2</sub> nachgespült. Der im Azotometer gesammelte Stickstoff wird nach etwa 15 Min. langem Stehen gemessen, nachdem sich die Blasen verteilt haben und das Gas auf normale Temperatur gekommen ist.

307) H. Heyne, Techn. wiss. Abh. d. Osram-Konzernes 1, 343 (1930).

308) Dubsky, Vereinfachte Qualit. Mikro Elementar-Analyse org. Subst. 13 (1917).

### Herstellung von sauerstofffreiem Stickstoff

Prinzip: Die Hempelschen Lösungen von Cu(II)-salzen in Ammoniak und Ammoncarbonatlösungen zusammen mit Kupfer absorbieren den Sauerstoff nur langsam. Wenn man aber die Lösung reduziert, dann steigert sich ihr Absorptionsvermögen. Als bestes Reduktionsmittel hat sich Zinn bewährt; Zinn schlägt Kupfer aus der Lösung nieder, und zwar so weitgehend, daß die Absorptionslösung nach Absperrung der Sauerstoffzufuhr entfärbt wird, d. h. daß keine Cu(II)-ionen mehr in Lösung sind. Durch Schütteln kann demnach bei Gegenwart von Zinn so lange Absorption von O<sub>2</sub> erreicht werden, bis alles Kupfer aufgebraucht ist. 1 g Cu = ca. 177 ml O<sub>2</sub>.

Nach Wartenberg (309) wird technischer Bombenstickstoff mit 100 Atm. in eine 2-l-Stahlflasche eingepreßt, die mit 300 g Kupfer in 50 cm langen Stücken dicken Kupferdrahtes, einer Stange Zinn und 300 ml Absorptionslösung zuvor gefüllt worden ist. Die beste Absorptionslösung für Sauerstoff, die 10mal so schnell wirkt wie die Hempelsche, wird in folgender Weise hergestellt: 25 ml gesättigte Ammoniumcarbonatlösung, 25 ml konz. Ammoniak und 50 ml Wasser werden gemischt. In dieser Mischung werden 10 g Ammoniumchlorid aufgelöst. Zwecks Einfüllung der Lösung wird das Ventil der Stahlflasche abgeschraubt; die Flüssigkeit, die zur Absorption von 20 l Sauerstoff genügt, darf jedoch nicht so hoch reichen, daß sie beim Hinlegen der Bombe ausläuft bzw. mit dem Ventil in Berührung kommt. Dann wird das Ventil mit Hanfdichtung eingeschraubt und der technische Stickstoff eingelassen. Die Bombe wird auf vier leicht eingefettete Möbelrollen gelegt, die auf ein Brett aufgeschraubt und leicht schräg gestellt sind, und mittels einer herumgeschlungenen Schnur etwa 3 Stunden lang langsam durch einen kleinen Motor um sich selbst gedreht, wobei sie sich anfänglich infolge rascher Sauerstoffabsorption erwärmt. Darauf wird auf das Hauptventil ein Rossignol-Regulierventil aufgesetzt. Der sauerstofffreie Stickstoff wird bei der Entnahme zur Entfernung der Ammoniakdämpfe durch eine Waschflasche mit verdünnter Schwefelsäure und zur Entfernung des Wasserdampfes durch eine mit konz. Schwefelsäure geleitet. Das Absorptionsmittel kann man in der Stahlflasche belassen und reinigt die Flasche erst vor der neuen Füllung. Der Sauerstoffgehalt des so gereinigten Stickstoffs beträgt etwa 10<sup>-4</sup>%\*).

309) H. v. Wartenberg, Z. Elektrochem. u. angew. physik. Chem. **36**, 295 (1930).

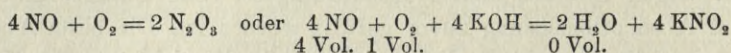
\*) Die Ermittlung so geringer O<sub>2</sub>-Gehalte geschieht nach Hand, Journ. Chem. Soc. London **123**, 2573 (1923), mit Mn(OH)<sub>2</sub>, KJ — Stärke — colorimetrisch (ähnlich Winkler, Meth. z. Best. v. O<sub>2</sub> in Wasser).

## Bestimmung von Stickoxyd (NO)

Diese kann man mittels verschiedener Methoden durchführen.

1. Die Absorption mittels Eisen(II)-sulfat geschieht in einer oder besser zwei H e m p e l - Pipetten, die mit frischer gesättigter Eisen(II)-sulfatlösung gefüllt sind. Da das Eisen(II)-sulfat auch Stickoxydul ( $N_2O$ ) außer dem Stickoxyd auflöst und das Oxydul fast stets zugegen ist, fallen die Werte zu hoch aus. Hat man bestimmt stickoxydulfreies Gas, dann stimmen die so erhaltenen Werte gut.

2. Eine ebenfalls einfache aber nicht ganz genaue Methode ist die von B a u d i s c h (310). Die Absorptionspipette ist mit feuchtem KOH gefüllt, als Sperrflüssigkeit dient Quecksilber. Man füllt nun eine abgemessene Menge Luft in die Pipette und gibt das Stickoxyd zu. Dabei wird es oxydiert.



Es verschwinden bei dieser Reaktion für 4 Volumen Stickoxyd 5 Volumen Gas, und es ist die Kontraktion multipliziert mit  $\frac{4}{5}$  gleich der Menge Stickoxyd. Diese Ergebnisse schwanken etwas mit der Verdünnung und auch hier werden zu hohe Werte gefunden, was wahrscheinlich damit zusammenhängt, daß das gebildete  $NO_2$  sich mit Kalilauge umsetzt, bevor es sich zu Salpetersäure-Anhydrid mit Stickoxyd vereinigt hat. Dadurch entsteht eine zu große Kontraktion. Für technische Analysen ist die Methode jedoch gut und rasch durchzuführen.

3. Die Bestimmung des Stickoxyds in der D r e h s c h m i d t s c h e n Platinkapillare ergibt keine richtigen Werte wegen der Durchlässigkeit des Platins für Wasserstoff, weiterhin wegen der Ammoniakbildung und wegen der Möglichkeit einer Bildung von Stickoxydul.

4. Am sichersten ist die Bestimmung durch Zersetzung des Stickoxyds mittels glühenden Kupferblechs. Man füllt ein 10—15 cm langes Rohr aus Jenaer Kaliglas mit Kupferblechstreifen oder Spiralen, reduziert es im Wasserstoffstrom und vertreibt allen Wasserstoff durch Kohlendioxyd bei Rotglut. Dann führt man das Gas bei rotglühendem Rohr einigemal hin und her und sammelt den gebildeten Stickstoff in einem Gasometer, der mit KOH 1 : 1 gefüllt ist. Schließlich bringt man das Gas in eine Eudiometerröhre und mißt das Volumen des Stickstoffs. Es wird hier das Volumen des Ausgangsgases und des Stickstoffs gemessen. Eine Wägung des Kupferblechs bringt keine analytischen Vorteile.

5. Maßanalytische Bestimmung des Stickoxyds nach Klemenc (311). Durch eine angesäuerte Bromat- oder Kaliumpermanganatlösung wird Stickoxyd absorbiert. Das Gefäß *A* (Abb. 85) von ca. 80 ml Inhalt wird mit ausgekochter verd. Schwefelsäure gefüllt und zwar mittels Niveau-gefäß durch Hahn 2 bis etwas über Hahn 3. Durch Hahn 1 wird das Gas eingefüllt. Nun gibt man in die Kugeln *R* 5—10 ml Bromatlösung (2—3%  $\text{KBrO}_3$ ). Man läßt aus Hahn 3 die Bromatlösung in den Re-

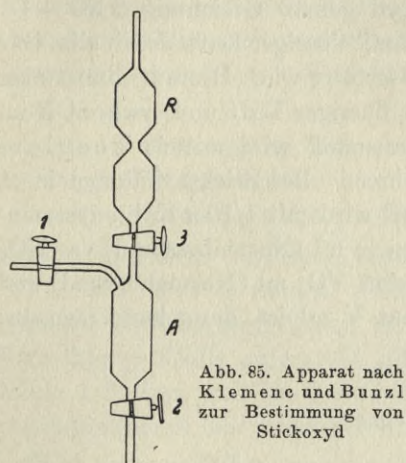


Abb. 85. Apparat nach Klemenc und Bunzl zur Bestimmung von Stickoxyd

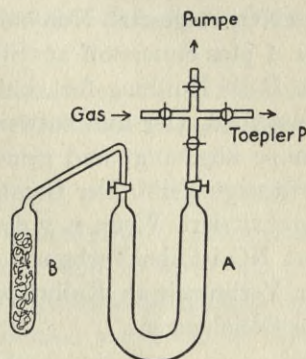
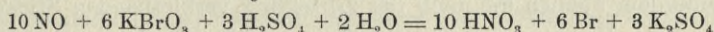


Abb. 86. Apparat nach Klemenc und Neumann

aktionsraum *A*, kühlt, und schüttelt etwa 5 Minuten. Danach gibt man reines luftfreies Wasser zu. Man spült alles in einen Kolben und erwärmt etwas unter Durchblasen von Luft, um alles Brom zu vertreiben. Nun versetzt man mit Kaliumjodid und titriert mit Thiosulfat.



Berechnung: Die gesamte zugesetzte Bromatmenge verbraucht *a* ml Thiosulfat. Nach der Absorption des Stickoxyds verbraucht das Bromat *b* ml Thiosulfat, *a*—*b* ist der Verbrauch an Thiosulfat bzw. Bromat.  $\text{Thiosulfat} \times \text{Titer} \times 5/18 = \text{Mole Stickoxyd}$ . Diese Methode ist einfach und genau. Man kann mit ihr auch Stickoxyd neben Kohlensäure aber auch neben anderen Gasen wie Stickoxydul gut und genau bestimmen.

#### Bestimmung von Stickstoffdioxyd und Stickoxyd bei Mengen über 0,1%

Prinzip: Die Gasmischung wird nach Klemenc (312) durch Silicagel adsorbiert, dann wird ein Sauerstoffüberschuß zugegeben und der

311) A. Klemenc und C. Bunzl, Anorg. Chem. **122**, 315 (1922).

312) A. Klemenc und W. Neumann, Mh. Chem. **70**, 273 (1937).

Verbrauch an Sauerstoff bestimmt (entspricht NO); hierauf wird der Gesamtstickstoff mit  $\frac{1}{10} n$  Kaliumpermanganat titriert.

Aus einem Vorratsbehälter, in dem sich reiner Sauerstoff befindet, wird dieser entnommen und dem Gas beigemischt. Nach Abmessung des Volumens bei dem betreffenden Druck wird das Gasgemisch in das Ausfriergefäß gebracht, so daß es vom Silicagel in *B* (Abb. 86) adsorbiert wird. Nach etwa 15 Minuten langem Stehenlassen bei Zimmertemperatur ist alles Stickoxyd in Stickstoffdioxyd gemäß Gleichung  $2 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$  umgesetzt. Nun kühlt man *B* mit flüssiger Luft, damit alles Gas aus *A* plus Sauerstoff am Silicagel adsorbiert wird. Hierauf nimmt man von *B* die Kühlung fort, kühlt *A* mit flüssiger Luft und erwärmt *B* im Wasserbad. Der nun entweichende Sauerstoff wird mittels Toepler-Pumpe abgesaugt und gemessen, während alles Stickstoffdioxyd in *A* verflüssigt bleibt. Der Gesamtstickstoff wird mit  $\frac{1}{10} n$  Kaliumpermanganat titriert. Wenn  $x$ ,  $y$  das Volumen in ml (Normalzustand) des  $\text{NO}_2$  bzw. NO ist, der Verbrauch an Sauerstoff  $\text{VO}_2$  ml (Normalzustand) und der Verbrauch an Kaliumpermanganat  $V$  ml ist, dann kann man aus den Gleichungen

$$\begin{aligned} y &= 2 \text{VO}_2 \\ x + y &= 22,4 V \cdot n \end{aligned}$$

die Zusammensetzung des Gases berechnen.

### Bestimmung von Spuren von Stickoxyd

Die Bestimmung von Stickoxyden im Koksofengas hat große Bedeutung erlangt, weil durch die Anwesenheit von NO bei der Zerlegung des Koksofengases durch Tiefkühlung explosive harzartige Körper entstehen und außerdem können die nach der Zerlegung verbleibenden Stickoxyde auch nach der Umsetzung in Stickstoffdioxyd ähnliche harzartige Körper (Gums) bilden.

Prinzip: Da einerseits im Koksofengas nur sehr geringe Mengen von NO zu bestimmen sind (von 0,003% bis herunter zu etwa 0,0001%) und andererseits die quantitative Umsetzung so kleiner Mengen zu Stickstoffdioxyd sehr schwierig ist und vor allem lange Zeit benötigt, beruhen alle Methoden auf einer partiellen Oxydation des NO zu  $\text{NO}_2$  und der Bestimmung des Grades dieser partiellen Oxydation unter genau festgelegten Bedingungen.

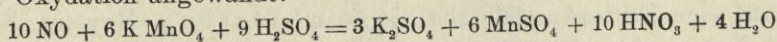
Schufftan (313) hat in mehreren umfangreichen Arbeiten zur Oxydation reinen Sauerstoff verwendet und die Umsetzung in strömendem Gas vorgenommen, wobei eine Teiloxydation stattfindet. Auf Grund

313) P. Schufftan, Von den Kohlen und den Mineralölen **1**, 198 (1928); **2**, 31 (1929). Brennstoffchemie **13**, 105 (1932).



dieser Ergebnisse stellt Tropsch eine Kurve auf, in der der Umsetzungsgrad berücksichtigt ist und die eine direkte Ablesung des NO-Gehaltes pro cbm Gas gestattet, wenn man die verbrauchte Menge von Nitritreagenz hat. Tropsch und Kassler (314) haben eine statische Methode ausgearbeitet, in der die Oxydation in einer geschlossenen Flasche während genau 15 Minuten vorgenommen wird. Die Ergebnisse decken sich sehr gut mit denen von Schuftan. Ebenso arbeiten Tramm und Grimme (315) nach der statischen Methode, sie nehmen aber eine Reaktionszeit von 3 Tagen, nach welcher Zeit die Umsetzung quantitativ ist und keiner Korrektur bedarf.

A. Guyer und R. Weber (316) haben statt elementaren Sauerstoff gebundenen Sauerstoff in Form von saurer Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation angewandt:



Auch nach diesem Verfahren konnte keine quantitative Umsetzung des NO zu NO<sub>2</sub> erreicht werden, weshalb Guyer und Weber für verschiedene NO-Konzentrationen bei gleichen Versuchsbedingungen eine Umrechnungstabelle aufgestellt haben. Im Bereich von 1 bis 10 Teilen NO in 1 Million sind die Quadrate der oxydierten NO-Mengen in Prozenten annähernd den jeweiligen Stickoxydkonzentrationen proportional.

Seebaum und Hartmann (317) haben insbesondere die Methoden von Schuftan und Guyer überprüft und konnten keine ganz befriedigende Übereinstimmung finden, wobei sie Stadtgas und Stickstoff als Träger des Stickoxyds zur Prüfung verwendeten. Da es außerdem wahrscheinlich ist, daß in jedem Gas andere katalysierende Gasbestandteile vorhanden sind, so wäre am sichersten die Aufstellung einer eigenen Eichkurve für jedes Gas, solange die quantitative Umsetzung des Stickoxydes in so kleinen Mengen in kürzerer Zeit noch nicht gelungen ist, oder der Einfluß anderer Gase auf den Oxydationsprozeß noch nicht geklärt ist. Zur Ausschaltung eventuell katalysierender Einflüsse im Gas, wird das Gas vor der Bestimmung mit konz. Schwefelsäure gewaschen; darnach stimmen die Werte von technischem Gas, mit denen von Stickstoff als Träger des NO gut überein. Schließlich haben Seebaum und Hartmann eine einfachere Apparatur konstruiert, und verwenden Kaliumpermanganat zur Oxydation. Als Absorptionslösung wurde Ilosvay Reagens (Herstellung siehe S. 188) verwandt. Die

314) H. Tropsch und R. Kassler, Brennstoffchemie 12, 345 (1931).

315) H. Tramm und W. Grimme, Brennstoffchemie 14, 25 (1933).

316) A. Guyer und R. Weber, Brennstoffchemie 14, 405 (1933).

317) H. Seebaum und E. Hartmann, Brennstoffchemie 16, 41 (1935).

Natrium-Nitrit-Vergleichslösung wurde durch Auflösen von 0,03 g reinen Natriumnitrits in 1000 ml Wasser hergestellt und der Gehalt an Nitrit durch Titration mit Kaliumpermanganat genau kontrolliert. Diese Lösung hält sich lange in dunklen Flaschen. Die Vergleichslösungen müssen stets frisch angesetzt werden.

Die Apparatur: Das Gas gelangt durch einen Strömungsmesser in eine Drehselsche Waschflasche mit Kalilauge 1 : 3 (zur Aufnahme von  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), dann, bei Gegenwart von Ammoniak, durch eine Waschflasche mit 1/10 n Schwefelsäure und dann durch eine Greiner-Friedrich-Flasche mit Ilosvay-Reagens zur Prüfung auf  $\text{NO}_2$ -Freiheit des Gases. Schließlich durchströmt das Gas eine Fritten-Waschflasche mit 50 ml Kaliumpermanganatlösung (500 ml einer 5%igen Kaliumpermanganatlösung + 500 ml einer 10%igen Schwefelsäure) und hierauf eine Frittenwaschflasche mit 15 ml Ilosvay-Reagens. Zum Schluß passiert es einen Gaszähler und allenfalls eine Saugpumpe. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases wird auf 25 l/h eingestellt, und die Kaliumpermanganatlösung nach 20 l Durchgang gewechselt. Unter diesen Bedingungen ist der Umsetzungsgrad 45% und gilt für NO-Konzentrationen von 0,05 bis 5,0 ml NO pro cbm Gas. Der Umsetzungsgrad ist nur abhängig von der Durchströmungsgeschwindigkeit des Gases, nicht von der Konzentration in den angegebenen Grenzen.

#### Berechnung:

Angewandt  $V = 10 \text{ l Gas} = 9,1 \text{ l Gas norm.}$

10 ml Ilosvay-Lösung entsprechen 10 ml Vergleichslösung mit 0,10 ml Natriumnitritlösung (0,03‰) im Vergleichsfarbt. 15 ml Ilosvay-Lösung (= 9,1 l Gas) entsprechen daher 0,15 ml Nitritlösung. 1 ml Nitritlösung entspricht 0,00974 ml NO, folglich entsprechen 0,15 ml (= 9,1 l Gas) = 0,0146 ml NO oder 1000 l Gas 0,161 ml NO. Der Umsetzungsgrad beträgt 45%, folglich ist der NO-Gehalt des Gases 0,357 ml pro cbm.

Die Bestimmung von Stickoxyd nach Hollings (318) beruht auf der Methode von Guyer und Weber (316), bei der das Stickoxyd mit saurer Kaliumpermanganatlösung oxydiert, das oxydierte Produkt in Grießschem Reagens (0,25%  $\alpha$ -Naphthylamin in 20%iger Essigsäure + 0,4% Sulfanilsäure in 20%iger Essigsäure) aufgefangen und die dabei entstehende Färbung mit der Färbung verglichen wird, die durch Hinzufügen einer Standardlösung von Natriumnitrit zu der ursprünglichen farblosen Grieß-Reagenslösung entsteht. Das Gas tritt, 318) H. Hollings, Gas J. 218, 522 (1936).

durch das Überdruckgefäß *B* (Abb. 87) auf einem bestimmten Druck gehalten, durch die Kapillare *C* in die Apparatur ein. In dem Gefäß befindet sich soviel Butyl-phthalat (wegen seines niedrigen Dampfdrucks), daß rund 14 l Gas stündlich durchgesetzt werden können. Das Gas streicht durch die Kapillare *A*, in der eine 10%ige Lösung kaustischer Soda mit einer Geschwindigkeit von 35—45 ml/h (eingestellt durch die Kapillare *D*)

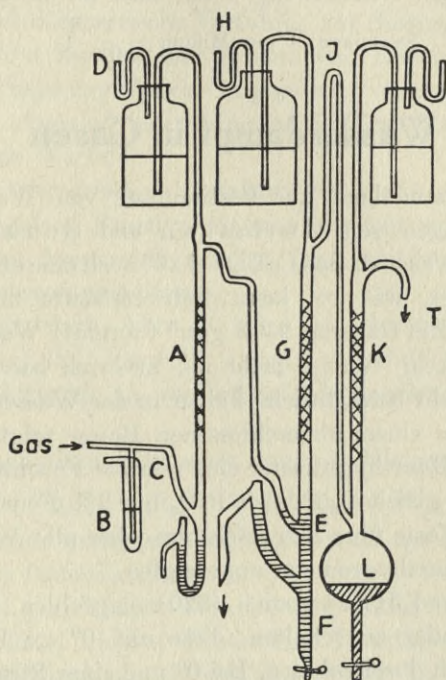


Abb. 87. Apparat nach Hollings

herabfließt. Das so von Schwefelwasserstoff und Blausäure befreite Gas sprudelt bei *E* durch saure Permanganatlösung, wobei sich bildender Schlamm in *F* absinkt und dort abgezogen werden kann. Dem durch die Spirale *G* aufsteigenden Gas fließt saure Kaliumpermanganatlösung entgegen (durch Kapillare *H* auf 70—80 ml/h eingestellt). Über *J* strömt das Gas durch den Wäscher *K*, in dem das oxydierte Stickoxyd durch das entgegenfließende Grießsche Reagens (35—45 ml/h) aus dem Restgas entfernt wird. Die gefärbte Grießsche Reagenslösung fließt dann in das Gefäß *L*, wo sie möglichst vor Licht geschützt wird. Vor Verlassen der Apparatur strömt das Gas noch durch einen Gasmesser *T*.

Am Ende eines Versuchs wird die gefärbte Lösung aus *L* abgezogen,

gemessen ( $V$  ml) und 100 ml dieser Lösung in ein Neßler-Glas gegeben. In ein gleiches Neßler-Glas werden 100 ml der ungebrauchten Grießschen Lösung aus dem Vorratsbehälter  $g$  eingefüllt und aus einer 1 ml Mikrobürette bis zur übereinstimmenden Färbung  $n/2500$  Natriumnitritlösung zutropfen gelassen.

Beträgt das durchgesetzte Gasvolumen  $X$  l bei  $15^{\circ}$  C und 760 mm Hg und das Volumen der Nitritlösung  $Y$  ml, dann ist die Stickoxydkonzentration:

$$\text{Stickoxyd, 1 pro Million} = \frac{V \cdot Y}{100 \cdot X}$$

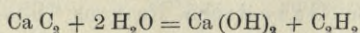
## Wasserdampf in Gasen

Die Chlorcalciummethode zur Bestimmung von Wasserdampf birgt nach Untersuchungen von Guthmann und Schumacher (319) merkliche Fehler in sich, da das  $\text{CaCl}_2$  bei  $20^{\circ}$  noch eine erhebliche Wasserdampf-tension zeigt, was bei konz. Schwefelsäure und Jodpentoxyd nicht der Fall ist. Ein Gas, das 2—3  $\text{g/m}^3$  (normal) Wasser enthält, gibt an Chlorcalcium kein Wasser mehr ab, wodurch bei kleinen Wassergehalten im Gas sehr beträchtliche Fehler in der Wasserbestimmung angezeigt werden. In einem abgeschlossenen Raum zeigte die Luft über Chlorcalcium am Haarthygrometer eine relative Feuchtigkeit von 15 bis 20%, während die gleiche Luft über  $\text{P}_2\text{O}_5$  nur 2% Feuchtigkeit enthielt. Ebenso sind die Werte über Schwefelsäure, aber alle Werte liegen noch unter dem vom Haarthygrometer angezeigten.

Seebaum und Hartmann (320) empfehlen, 3 Chlorcalciumröhren hintereinander zu schalten, diese auf  $0^{\circ}$  zu kühlen, und das Gas stets mit 80 l/h durchzuleiten. Bei  $0^{\circ}$  und einer Strömungsgeschwindigkeit von 80 l/h enthält das Gas 0,27  $\text{g/m}^3$  und dieser konstante Wert wird zum Analysenergebnis dazugezählt. Die Resultate sind gut, die Methode aber mehr für das Laboratorium als für den Betrieb geeignet.

Silicagel in Form von Blaugel und auch Karbogel (das aus 52%  $\text{CaCl}_2$  und 48% aktiver Kohle besteht) nehmen das Wasser wohl auf, aber auch Kohlenwasserstoffe, wenn diese vorhanden sind; ihre Anwendung beschränkt sich daher auf solche Gase, die keine KW enthalten.

Die Karbidmethode ist sehr einfach, die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Es bildet 1 g Wasser 0,716 g Acetylen, d. i. bei  $0^{\circ}$  760 mm 610 ml und

319) K. Guthmann und G. Schumacher, Stahl und Eisen S. 7 1177 (1937).

320) Seebaum und Hartmann, Ges. Ber. Betrieb u. Forschg., Ruhrgas A. G., 1, 89 (1939).

bei 25° = 667 ml Acetylen. Einen einfachen Apparat zu dieser Bestimmung hat Jolson (321) konstruiert. Orshechowski und Chail (322) weisen darauf hin, daß die Fehler dieser Methode darauf beruhen, daß Carbid selbst hygroskopisch ist und Wasser enthält, weshalb es Acetylen entwickelt. Man muß, um genaue Resultate zu erhalten, das getrocknete Carbid speziell auf Wasser untersuchen, bevor es gebraucht wird.

Neuerdings sind titrimetrische Verfahren zur Bestimmung von Wasserdampf ausgearbeitet worden, und es wird von Nieuwenburg (323) geschmolzenes Cinnamoylchlorid angegeben, welches durch Wasserdampf Salzsäure abspaltet, die titriert wird. Diese Methode liefert etwa auf 0,1 mg genaue Werte.

Ein weiteres titrimetrisches Verfahren von Roth und Schulz (324) beruht auf folgendem Prinzip: Magnesiumnitrid wird durch Wasser unter Bildung von Ammoniak zersetzt. Das gebildete Ammoniak wird in Säure aufgenommen und titriert.

In ein U-Rohr nach Abb. 88 wird gepulvertes Magnesiumnitrid (0,2 mm Körnung) auf Glaswolle verteilt, eingefüllt (Glaswolle nimmt man, um Verstopfungen zu verhindern); es werden 2,5—3 g  $Mg_3N_2$  angewandt.

Das grüne Magnesiumnitrid setzt sich mit Wasser gemäß folgender Gleichung um:

$$Mg_3N_2 + 6 H_2O = 3 Mg(OH)_2 + 2 NH_3$$

wobei weißes Magnesiumhydroxyd gebildet wird, an dem man den Verbrauch des Nitrits feststellen kann.

Man verwendet zur Analyse etwa 5 l Gas, die in 1 Stunde durch das Reaktionsrohr geleitet werden. Hinter dem Reaktionsrohr befindet sich eine Kontrollwaschflasche, in die das Gas mittels Dreiweghahn geleitet werden kann, oder die Kontrollflasche umgangen wird, wobei dann das Gas in die Waschflasche mit 1/20 n Salzsäure geleitet wird. Um zuerst zwischen Gasfeuchtigkeit und Magnesiumnitrid den Gleichgewichtszustand herzustellen, leitet man etwa 10—20 Minuten lang das Gas durch das Reaktionsrohr und die Kontrollwaschflasche. Dann erst schaltet man um auf die Waschflasche mit Salzsäure. Nach dem Versuch haftet  $NH_3$  am Nitrid, welches bei der nächsten Bestimmung wieder wie beschrieben entfernt wird, wenn das Gleichgewicht mit dem neuen Wassergehalt eingestellt wird. Dabei ist es sehr wichtig, die Temperatur

321) H. Jolson, Z. analyt. Chem. 108, 321 (1937).

322) P. H. Orshechowski und K. B. Chail, Z. f. angew. Chem. russ. 9, 1141 (1936).

323) C. J. Nieuwenburg, Mikrochem. Acta 1, 71 (1937).

324) F. Roth und A. Schulz, Brennstoffchemie 20, 317 (1939).

auf  $1/10^{\circ}$  genau einzuhalten, um das Gleichgewicht  $\text{NH}_3\text{—Mg(OH)}_2$  nicht während der Analyse zu stören.

Zum Trocknen von Gasen, die der Analyse zugeführt werden, ist Phosphorpentoxyd nicht ohne weiteres geeignet, da man Verunreinigungen dadurch in das Gas bekommen kann.

HCl, HBr, HF reagieren mit Phosphorpentoxyd und geben nach Bailey und Fowler (325) flüchtige Phosphorverbindungen. Ammoniak reagiert nach Moles und Balnecas (326) auch mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Nur besonders gereinigter, im trockenen Sauerstoffstrom unter  $300^{\circ}\text{C}$  sublimiertes  $\text{J}_2\text{O}_5$  ist für empfindliche Gastrocknung geeignet. Eine in Wasser gelöste Probe darf beim Kochen mit Quecksilber(II)-chlorid keine Trübung geben.

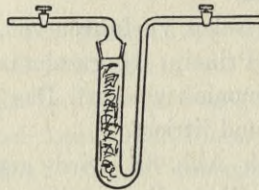


Abb. 88. Apparat zur Bestimmung von Wasserdampf

Verwendet man Alkalimetalle zur Trocknung, so muß man beachten, daß dabei Wasserstoff entsteht.

Die sicherste und vollkommenste Trocknung ist Tiefkühlung, da bei  $-90^{\circ}\text{C}$  z. B. der Dampfdruck des Eises nur mehr  $0,00007\text{ mm Hg}$  beträgt.

Ein neues Trocknungsmittel nach Ziener (327) ist das Blaugel, ein körniges Kieselgel, das durch Zusatz einer Kobaltverbindung blau gefärbt ist. Nimmt es Wasser auf, dann bildet sich eine wasserhaltige rotgefärbte Kobaltverbindung, durch die das Kieselgel hellrosa erscheint. Durch Erhitzen auf  $180^{\circ}\text{C}$  kann das Gel wieder entwässert werden, wobei die blaue Färbung wiederkehrt.

### Bestimmung geringer Wasserdampfgehalte von Gasen

**Prinzip:** Der Wasserdampf wird in einem tiefgekühlten Rohr kondensiert und hierauf in eine Apparatur verdampft. Die nun auftretende Volumänderung wird gemessen.

325) G. H. Bailey und G. J. Fowler, J. Chem. Soc. London **53**, 755 (1888).

326) E. Moles und T. Balnecas, J. Chim. Physique **27**, 568 (1930).

327) Th. Ziener, Glas und App. **20**, 221 (1939). Aus Glastechn. Berichte **18**, 55 (1940).

Das Trocknen der Gase über Phosphorperoxyd und Wägen der Gewichtszunahme gehört zu den verbreitetsten Methoden der Wasserdampfbestimmung. Sind aber sehr kleine Mengen Wasserdampf im Gas, dann wird die Methode umständlich wegen der benötigten großen Oberflächen an Phosphatperoxyd und der längeren Zeitdauer der Gasdurchströmung.

Die Bestimmung sehr kleiner Wasserdampfmengen gelingt nach H. Kahle (328) sehr gut. Sie besteht in der Kondensation des Wasserdampfes aus einer gemessenen Menge des zu untersuchenden Gases in einem tiefgekühlten Rohr mit nachfolgender Bestimmung des ausgeschiedenen Wassers durch Messung des Volumens, welches dieses Wasser nach der Verdampfung einnimmt. Dieses Verfahren gestattet eine wesentlich größere Gasgeschwindigkeit (50 l/h) für die Kondensation und eine

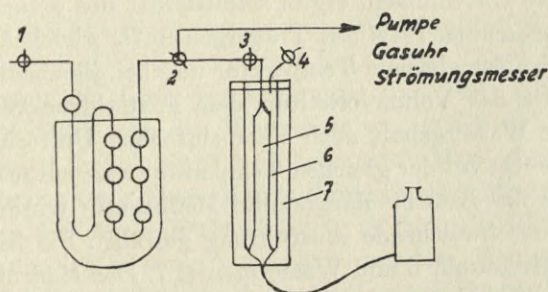


Abb. 89. Bestimmung von Wasserdampf nach Kahle

genauere Bestimmung als durch Wägung. Der Apparat besteht im wesentlichen aus dem Kondensationsrohr, das aus einer Reihe von etwa 10—15 mm weiten Glasröhrchen besteht, die durch Kapillaren miteinander verbunden sind (Abb. 89). Dieses Rohr wird in flüssige Luft getaucht, und es kondensiert sich schon im ersten Rohrstück fast der gesamte Wasserdampf.

Vor der eigentlichen Untersuchung trocknet man das Rohr gut aus und bestimmt die Volumzunahme der Luft im Kondensationsrohr beim Erhitzen auf die Siedetemperatur des Wassers. Dieser Eichwert gilt nur dann, wenn bei der Messung gleicher Luftdruck und gleiche Badtemperatur herrschen. Nun stellt man das Rohr in flüssige Luft (bei größeren Wassergehalten genügt auch ein anderes Kältebad) und saugt durch Hahn 1—2—Pumpe das Gas mit einer Geschwindigkeit von 50 l/h durch das Rohr. Nach dem Durchleiten öffnet man Hahn 2 und 3 und stellt Verbindung mit der Atmosphäre her. Dann erwärmt man das Rohr

328) H. Kahle, Chem. Fabrik 7, 364 (1934).

auf Wassertemperatur, wobei das Eis schmilzt und das Wasser sich in der Kapillare unter der ersten Erweiterung sammelt. Bei einiger Übung kann man an der Höhe der Wassersäule schon den Wasserdampfgehalt abschätzen. Nach Temperaturengleich in der Bürette verbindet man diese durch Hahn 3 mit dem Kühlrohr. Man erhitzt das Kondensat, wobei der Dampf die äquivalente Luftmenge nach der Meßbürette verdrängt. Nach etwa 2 Minuten ist die Einstellung des Meniskus im Meßrohr konstant. Man stellt alsdann Atmosphärendruck her und liest das verdrängte Luftvolumen ab. Nach Abzug des Eichwertes von letzterem Volumen ergibt sich das durch den entwickelten Wasserdampf verdrängte Gasvolumen, gemessen bei Zimmertemperatur und dem jeweiligen Luftdruck. Der Quotient dieses Volumens durch das gesamte, an der Gasuhr abgelesene Gasvolumen, ergibt unmittelbar den Feuchtigkeitsgehalt in Volumenprozenten, falls das Trägergas unter gleichen Bedingungen, d. h. feucht, bei der gleichen Temperatur und bei gleichem Druck gemessen wurde. Da das Volumverhältnis dem Partialdruckverhältnis gleich ist, kann der Wassergehalt nach einer einfachen Umrechnung in Millimeter Quecksilber bei der gleichen Temperatur ausgedrückt werden.

Für die in der Abb. 89 dargestellte Meßbürette wurde eine von der üblichen etwas abweichende Ausführung gewählt. Sie besteht aus dem Meßrohr 5, Niveauruhr 6 und Wassermantel 7. Das Meßrohr 5 kommuniziert mit Niveauruhr 6, und dieses ist über Hahn 4 mit der Atmosphäre verbunden.

Dieser Apparat eignet sich zur Bestimmung von Wasserstoff, indem man das Gas erst über flüssiger Luft entwässert, dann über Kupferoxydasbest verbrennt und das gebildete Wasser im Apparat bestimmt. Auch Sauerstoff läßt sich auf gleiche Weise bestimmen, indem man zur Verbrennung Wasserstoff zusetzt und das Wasser bestimmt. Ebenso kann man  $\text{CO}_2$  und andere kondensierbare Gase bestimmen, indem man die Gase ausfriert und hernach verdampfen läßt.

Nach Kriwoschejew (329) kann man die Feuchtigkeit sehr einfach bestimmen. Man macht sich dünnwandige Glasampullen, die mit Phosphorpentoxyd oder konz. Schwefelsäure gefüllt sind. In eine Flasche gibt man so eine Ampulle und füllt sie hernach mit dem Gas. Hierauf wird die Flasche, die sich in einem Thermostaten befindet, mit einem sehr empfindlichen Manometer verbunden, die Ampulle wird durch Schwenken der Flasche zertrümmert und hierauf nach einiger Zeit die Druckverminderung im Gase gemessen. Diese Druckverminderung entspricht dem vorhandenen Wasserdampfpartialdruck. Die Methode liefert für nicht zu

329) S. Kriwoschejew, Betriebslabor. russ. 3, 368 (1934).



wasserarme Gase gute Werte. Für sehr kleine Wassergehalte ist diese Methode nicht sicher, da das angewandte Gasvolumen meist zu klein ist.

## Bestimmung von Jod in der Luft

**Prinzip:** Die Bestimmung geschieht nach Fellenberg (330), indem man eine gemessene Luftmenge durch wäßrige Pottaschelösung leitet und das aufgenommene Jod bestimmt.

Als Apparatur hat sich das Cauersche Rohr (331) S. 25 bestens bewährt und zwar benutzt man je nach der Jodmenge, die Größe I, II bzw. III.

bei Jodmengen über 2,5–3 g	im cbm . . . . .	Rohr I
„ „ „ 0,25–2,5 g	„ „ . . . . .	Rohr II
„ „ „ unter 0,25 g	„ „ . . . . .	Rohr III

Man füllt in das Beschickungsgefäß des Waschrohres 10–15 ml einer wäßrigen 13proz.  $K_2CO_3$ -Lösung (2 g  $K_2CO_3$  auf 15 ml dest. Wasser). Nun beginnt man die Luft durchzusaugen und zwar 200–300 l pro Stunde. Danach leert man das Waschrohr aus, spült nach, dampft ein, gibt 10–20 ml Alkohol hinzu und kocht auf. Man schüttelt gut um, läßt unter Abscheidung eines Kristallbreies und Abtrennung des Alkohols erkalten. In der alkalischen Lösung ist das gebildete Kaliumjodid enthalten. Diese wird in eine Platinschale gegeben. Man wiederholt das Auswaschen des Kristallbreis noch zweimal, vereinigt die Waschflüssigkeit und dampft sie über dem Wasserbad in der Platinschale ab. Nach dem Eindampfen hält man die Schale ohne zu glühen über die Flamme, um alle organischen Substanzen zu verbrennen. Nach dem Erkalten gibt man einige Tropfen Wasser zu und verreibt alles zu einer zähen Masse. Dann fügt man 5 ml Alkohol (98–99%ig) zu, vermischt gut, um den Brei auszulaugen. Den Alkohol schüttet man in eine kleinere Schale und wäscht den Brei wiederum zweimal aus. Die kleine Platinschale mit den drei Waschflüssigkeiten wird auf dem Wasserbad erhitzt. Ist alles verdampft, dann bleibt ein hauchdünner Rückstand an den Wandungen. Man erhitzt nochmals ohne zu glühen, um organische Bestandteile zu verbrennen. Nach dem Erkalten fügt man 0,3 ml Wasser zu und spült alles in ein Glühröhrchen mit etwa 6 mm Weite. Hierauf setzt man 0,02 ml Chloroform und 0,05 ml 3 n Schwefelsäure zu. Zur Schwefelsäure gibt man kurz vorher eine Spur Natriumnitrit. Man schüttelt sehr gut, bis eine Emulsion entsteht, zentrifugiert die Tröpfchen zusammen und vergleicht die Färbung des Chloroforms mit einer Standardlösung.

330) Th. v. Fellenberg, Z. analyt. Chem. **65**, 326 (1924/25).

331) H. Cauer, Ibid. **104**, 161 (1936).

Nach Burksser (332) werden 200 l Luft durch 75 ml einer 0,02 n Kalilauge geleitet. Die Lösung wird zur Trockene eingedampft, man glüht schwach und nimmt mit Wasser auf. In der einen Hälfte dieser Lösung werden Brom und Jod mittels Hypochlorit in Gegenwart von Natriumchlorid und Borsäure zu Bromat bzw. Jodat oxydiert. Hierauf wird die Summe beider Halogene jodometrisch ermittelt. In der zweiten Hälfte der Lösung wird das Jodid mit Chlor zu Jodat oxydiert und der Chlorüberschuß mit Natriumformiat vertrieben. Das Jodat wird wieder jodometrisch ermittelt. Von Jod kann man 0,5—20  $\gamma$ , von Brom 1—20  $\gamma$  bestimmen.

### Nachweis von Chlor und Brom in der Luft und in Gasgemischen

Nach Weselsky (334) geben die tiefroten Lösungen des Resorufins in Alkalicarbonaten mit Brom oder Chlor Tetrabromresorufin, das in Alkali gelöst das sog. Irisblau gibt. Während die Lösung des Resorufins stark gelbrot fluoresziert, tun dies die blauen alkalischen Lösungen der Brom- oder Chlorverbindungen nicht. Nach Eichler (335) bringt man in ein zylindrisches Gefäß etwa 1—3 ml einer Resorufinlösung (0,1 g Resorufin, 1,5 g Soda in 100 ml Wasser), verdünnt diese Lösung mit etwa 100—200 ml Wasser und saugt unter zeitweisem Umschütteln ein gewisses Luftvolumen bis zum Verschwinden der Fluoreszenz durch. Wenn Chlorwasserstoff zugegen ist, gibt man etwas Soda zu. Zur Chlorierung oder Bromierung werden pro Gramm-Mol Resorufin vier Gramm-Mole Chlor bzw. Brom benötigt. Eine annähernd quantitative Bestimmung des Chlors und Broms ist so möglich.

### Der Ammoniaknachweis in der Luft nach Korenmann (336)

Prinzip: Der Nachweis von Ammoniak in der Luft gelingt leicht mit diazotierten Aminen, die farbige Stoffe mit Ammoniak geben.

Man stellt sich z. B. das salzsaure p-Nitrodiazobenzol nach Feigl (337) her: Ein Gramm p-Nitranilin wird in 20 ml Wasser und 2 ml Salzsäure unter Erhitzen gelöst. Man verdünnt die Lösung mit 160 ml Wasser unter kräftigem Umschütteln und gibt nach dem Erkalten 20 ml 2,5proz. Natriumnitritlösung zu. Nach dem Filtrieren ist die

332) J. S. Burksser u. W. W. Burksser, J. angew. Chem. russ. **10**, 2153 (1937), aus Chem. Zbl. **1938 II**, 125.

334) P. Weselsky u. R. Benedikt, Mh. Chem. **5**, 612 (1884).

335) H. Eichler, Z. analyt. Chem. **99**, 272 (1934).

336) M. Korenmann, Z. analyt. Chem. **90**, 115 (1932).

337) Feigl, Mikrochem. **7**, 19 (1929).

Lösung klar. (Oder man gibt zu 3—5 ml gesättigter wäßriger Aminlösung einige Körnchen Natriumnitrit und 2 Tropfen 2 n Salzsäure.) Diese so bereiteten Lösungen müssen eine Woche stehen und sind dann gebrauchsfertig. Man tränkt Reagenspapiere mit dieser Lösung und trocknet sie leicht. Solche Reagenspapiere müssen frisch verwendet werden, weil sie sonst ihre Empfindlichkeit verlieren. In folgender Tabelle werden die Wirkungen einiger diazotierter Amine auf Ammoniak wiedergegeben.

Tabelle 16

	Farbe des Reagenspapiers	Verfärbung durch Ammoniak	Empfindlichkeit NH <sub>3</sub> mg/l
Anilin . . . . .	fast farblos	gelb	0,01
Sulfanilsäure . . . . .	blaßgelb	grellgelb	0,0075—0,01
Benzidin . . . . .	farblos	rosaviolett rosa	0,015
Phenylhydrazin . . . . .	farblos	gelb	0,035
Naphthylamin . . . . .	fast farblos	violettrot	0,07
" . . . . .	grünlichgelb	orange dunkelbraun	0,018
p-Nitranilin . . . . .	blaßgelb	rosa rot bis rosa	0,0025

Auf die Bestimmung der Empfindlichkeit übt man sich ein und wartet jedesmal 5 oder 10 Minuten, um dann den Farbton zu bestimmen. Die Gegenwart von Schwefelwasserstoff stört bei allen erwähnten Aminen nicht. In Gegenwart von SO<sub>2</sub> kann p-Nitranilin nicht verwendet werden. Pyridin, Anilin und Aldehyde stören nicht, Halogene setzen die Empfindlichkeit herab.

### Bestimmung brennbarer Gase in Luft oder Rauchgasen

Prinzip: Die Luft wird in einem isolierten Quarzrohr bis zur Verbrennungstemperatur der Gase erhitzt und die Temperaturerhöhung im Rohr elektrisch gemessen.

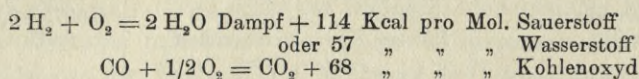
Obwohl für manche Gasmische festgestellt ist, daß der Anteil an brennbaren Bestandteilen noch unter der Explosionsgrenze liegt, kann die Explosionsfähigkeit dennoch durch Staubbeimengungen erreicht werden. In solch einem Fall bestimmt man einfach den gesamten verbrennbaren Anteil der Luft (des Gases).

Der Apparat von Görlacher (338) besteht aus einem Quarzrohr, das elektrisch geheizt wird und das in einem gut wärmeisolierten Ge-

338) H. Görlacher, Chem. Fabrik 8, 329 (1935).

häuse steckt. In das Rohr wird ein Thermolement eingeführt, das an ein Millivoltmeter angeschlossen ist.

Zur Bestimmung erhitzt man das Rohr über die Verbrennungstemperatur des Gases, worauf man das Gas einführt. Es findet im Rohr eine stille Verbrennung statt, die durch die Temperaturerhöhung angezeigt wird. Um die Gehalte festzustellen, die noch unter der Explosionsgrenze liegen, ermittelt man durch Versuche die Ausschläge am Instrument. Wenn der Apparat stets für ähnliche Gase z. B. in Bergwerken verwendet wird, dann nimmt man stets die gleiche Gasmenge und läßt sie in immer gleicher Strömungsgeschwindigkeit durch das Rohr streichen. Man erhält für die Praxis ausreichend genaue Werte, da die Reaktionswärmen groß sind. Die Reaktionswärmen für Wasserstoff und Kohlenoxyd sind z. B.



Wenn man z. B. ein Luftgemisch mit 1% Wasserstoff hat, so ist die entstehende Wärmemenge 25 g/cal pro Liter Luft. Da die spez. Wärme der Luft 0,18 g/cal je Liter ist, so ergibt sich für die Verbrennung ohne Wärmeverlust eine Temperaturerhöhung von 140° C.

Nach Evans und Davenport (339) gibt man nach Abtrennung der sauren Gasbestandteile und O<sub>2</sub> durch Absorption zum Gemisch reinen O<sub>2</sub> und verbrennt über einer glühenden Pt-Spirale. Nach Bestimmung der Kontraktion C in einer Bürette, deren Teilung 0,02 ml beträgt und des Kohlendioxydgehalts wird in einem Parallelversuch mittels J<sub>2</sub>O<sub>5</sub> der CO-Gehalt bestimmt, A. Für die Errechnung des Gehalts des Gases an Wasserstoff sowie an Kohlenwasserstoffen gelten dann folgende Gleichungen:

$$\begin{array}{l} B - A = \% \text{ Kohlenwasserstoffe} \\ C - 1/3 A = \% \text{ Kontraktion für Kohlenwasserstoffe + Wasserstoff} \\ C - 1/2 A - (B - A) = \% \text{ Kontraktion H}_2 \\ \frac{2}{3} [C - 1/2 A - (B - A)] = \% \text{ Wasserstoff} \end{array}$$

Ferner kann man die unverbrannten Bestandteile auch calorimetrisch bestimmen. In einem Quarzrohr von 8 mm Durchmesser befindet sich ein Platincylinder der 4 cm lang ist und mit 4,5 g Platinasbest beschickt ist. Das Quarzrohr befindet sich in einem Ofen und wird elektrisch auf 850° erhitzt. Das zu untersuchende Gas wird mit einer Geschwindigkeit von 20 ml/sek durch das Rohr geleitet. Ein Thermolement, dessen Ende im Platinasbest steckt, zeigt die Temperaturerhöhung an, wenn brenn-

339) R. N. Evans u. J. E. Davenport, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7, 174 (1935).

bare Gase zugegen sind. Sind z. B. 4% Sauerstoff und nur 0,4% Methan anwesend, so steigt die Temperatur im Rohr um 37° C. Aus der Verminderung der Heizstromstärke, die benötigt wird um die Temperatur von 850° C zu halten, kann man auf den Gehalt an brennbaren Gasen schließen.

Nach Gerschenowitsch (340) eignet sich von den gebräuchlichen Katalysatoren zur Verbrennung von brennbaren Gasen in der Luft am besten platinierter Chromnickeldraht. Wasserstoff verbrennt bei 510° C, Kohlenoxyd bei 135° C, Äthylen bei 165° C und Methan bei Rotglut.

Nach Schwiedessen und Barth (341) geht man bei der Bestimmung der brennbaren Gase in Rauchgasen so vor, daß man nach der Verbrennung über Platin dem Gas etwas Wasserstoff zusetzt und nochmals verbrennt. Auf diese Weise wird der Fehler ausgeschaltet, wenn vor der ersten Verbrennung nicht aller Sauerstoff absorbiert war und als Kohlenoxyd in Erscheinung tritt.

### Bestimmung des Gesamtoxydationswertes der Luft mit dem Rohr von Cauer (331)

Prinzip: In dem Rohr von Cauer wird mittels Kaliumjodid der Gesamtjodverbrauch pro Kubikmeter bestimmt.

Man verwendet das Waschrohr Typ Nr. 2. Man stellt sich eine Kaliumjodidlösung mit 1000  $\gamma$  Jodid-Ion je Milliliter her (1,3081 g je 1 l). Diese Lösung wird zum Gebrauch verdünnt. Zur Bestimmung des Oxydationswertes stellt man sich eine Lösung mit 3  $\gamma$  Jodid-Ion her und beschickt das Rohr mit 3 ml. Damit der pH-Wert unter 2,8 liegt, gibt man zu je 1 ml Lösung 0,005 ml konzentrierte nitritfreie Schwefelsäure zu (oder man bestimmt den Oxydationswert der gewöhnlichen chemisch reinen Schwefelsäure). Dem Absorptionsrohr werden 3 Mikrowaschflaschen nachgeschaltet. Diese enthalten zusammen 3 ml nitritfreies destilliertes Wasser und 3,0 ml Ilosvaysches Reagens. Nach Guyer und Weber (316) werden 2 g Sulfanilsäure in 400 ml Wasser und 100 ml Eisessig unter Luftabschluß gelöst. Dazu gibt man eine Auflösung von 0,5 g  $\alpha$ -Naphthylamin in 400 ml Wasser und 100 ml Eisessig. Das  $\alpha$ -Naphthylamin darf nicht gekocht werden, da es bei 54° C schmilzt und sich dann leicht rosa verfärbt. Wenn man zur Bereitung des Reagens nitritfreies destilliertes Wasser verwendet und die Lösung

340) a) M. Gerschenowitsch, G. Daletzki u. N. Kotelko, Chem. Fabrik 8, 329 (1935); s. auch: b) Doherty, Am. P. 2 057 246 (1937).

341) H. Schwiedessen und G. Barth, Arch. f. Eisenhüttenwesen 8, 15 (1934/35).

gut verschlossen in dunkler Flasche aufbewahrt, hält sie sich lange Zeit farblos.

Nun pumpt man etwa 1 Stunde lang die zu untersuchende Luft (100 l) durch das Rohr, die Waschflaschen, die Pumpe und den Gasmesser. Zeigt das Reagens in den Waschflaschen eine Färbung, dann muß man den Versuch abbrechen, das Kaliumjodid ist verbraucht. Dann bläst man das Kaliumjodid in das Beschickungsgefäß und ersetzt das verdunstete Wasser. Hierauf pipettiert man 0,3 ml der Lösung in ein Indikatorrohr von 85 mm Länge und 6 mm lichter Weite, gibt 0,02 ml Chloroform und 0,05 ml 3 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit einer Spur Natriumnitrit zu. Hierauf emulgiert man den Inhalt des Rohres durch Klopfen mit dem Finger, dann muß man sofort zentrifugieren und erhält die gefärbten Chloroformtröpfchen.

Man stellt sich dann Vergleichslösungen her. Aus einer Kaliumjodidstandardlösung von 10 mg Jod je Liter werden 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 ml in gleiche Indikatorröhrchen pipettiert, mit 0,3 ml destilliertem Wasser aufgefüllt und wie oben behandelt. Die hier entstehenden Chloroformtröpfchen zeigen nun Farbintensitäten von 0,5  $\gamma$ , 1  $\gamma$ , 2  $\gamma$ , 3  $\gamma$  usw. Der Vergleich ergibt das restliche Jodid-Ion der Probe. Die Berechnung geschieht am besten als Verlust pro Kubikmeter (Jodverlust). Um sicher zu gehen, macht man 2—3 Untersuchungen. Blindversuche mit bekannten Mengen braucht man nicht zu machen.

## Naphthalin

Die Bestimmung von Naphthalin in Leuchtgas und auch Steinkohlengas ist sehr wichtig, da Naphthalin zu lästigen Rohrverstopfungen führt. Sein Dampfdruck ist in folgender Tabelle angegeben.

Tabelle 17

$^{\circ}\text{C}$	mm/Hg	In 100 m <sup>3</sup> sind g Naphthalin
0	0,006	4,51
10	0,021	15,23
20	0,054	37,83
30	0,133	90,10
40	0,320	209,88
50	0,815	517,94
80	7,400	4 301,50

Fast alle Methoden verwenden nach Fritsch (342) zur Bindung des  
342) Fritsch, J. prakt. Chem. 57, 282 (1858).

Naphthalins Pikrinsäure, die eine Verbindung mit dem Schmelzpunkt 149° C gibt.

Erst in neuerer Zeit hat man bei der Bestimmung des Naphthalins den starken Einfluß der Temperatur beachtet und Seebaum und Oppelt (343) erkannten, daß die Methode bei Raumtemperatur unbrauchbare Resultate ergibt [s. auch Pieters, Penners und Geel (344)].

Sie sättigen bei 4° C Wasser mit Pikrinsäure (= 0,9%) und halten die Temperatur der Pikrinsäure während der Analyse zwischen 4 und 7° C wobei alles Naphthalin in Naphthalinpikrat übergeführt wird. Hat man mehr als 10 g/100 m<sup>3</sup> Naphthalin, dann kühlt man die erste Vorlage nicht sondern nur die zweite. Da nach Zwieg und Kossendey (345) die Temperatur in den Kühlkästen schnell ansteigt und dadurch die Umsetzung unvollständig wird, haben diese eine andere Apparatur konstruiert, welche aus Spezialwaschflaschen besteht, die in ein Dewargefäß eingebaut werden. Die Arbeiten von Seebaum und Oppelt wurden u. a. noch von V. Funk (346) vollauf bestätigt. Sie verwenden aber eine bei 0° C gesättigte (0,7proz.) Pikrinsäurelösung und haben ebensogute Resultate erhalten. Die Kühlung durch Eis ist einfacher, als eine Temperatur von 4—7° C einzuhalten.

Zuerst wird das Gas in einer 150 ml fassenden Vorflasche, die 50 ml 15proz. Schwefelsäure enthält, gewaschen. In die daran anschließenden 2 Dewarflaschen wird Eis gegeben und die Spezialwaschflaschen selber sind mit 80 ml einer 0,7proz. Pikrinsäurelösung gefüllt. Die Verbindung der Waschflaschen darf nicht mit Gummi erfolgen, da dieser Naphthalin absorbiert. Hinter den Waschflaschen ist der Gasmesser. Das Durchleiten dauert etwa 24 Stunden bei einer Gasgeschwindigkeit von 25 bis 30 l/h. Nach dem Durchleiten scheidet sich ein reingelber Niederschlag von Naphthalin-Pikrinsäure aus, der durch ein Glasfrittenfilter filtriert (Jena G 3) und 20 Min. scharf abgesaugt wird. Der Niederschlag muß frei von farblosen Pikrinsäurekrystallen sein, was zutrifft, wenn die angewandte Lösung nicht mehr als 0,7% Pikrinsäure enthält. Man stellt die Filtertiegel in ein Becherglas, gibt 300 ml kaltes Wasser zu, erhitzt zum Sieden, bis der Niederschlag restlos gelöst und das Naphthalin verdampft ist. Die jetzt freigewordene Pikrinsäure wird mit n/10 Kalilauge und Phenolphthalein titriert, wobei 1 ml KOH n/10 = 0,0128 g Naph-

343) H. Seebaum u. W. Oppelt, a) Gas- u. Wasserfach **77**, 280 (1934);  
b) Brennstoffchemie **154** (1935).

344) H. A. J. Pieters, K. Penner u. W. Geel, Chem. Weekbl. **32**, 286 (1935).

345) W. Zwieg u. F. Kossendey, Gas- u. Wasserfach **78**, 101 (1935).

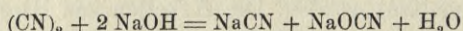
346) V. Funk, Ibid. **78**, 263 (1935).

thalin entspricht. Seebaum und O p p e l t ziehen 0,3 ml KOH ab für die in der Fritte anhaftende Pikrinsäure. Der Wert wird auf  $G$  in  $100 \text{ m}^3$  Gas angegeben.

An Stelle der Drechselschen Vorwaschflasche kann eine von Dellmeier (347) gebaute Waschflasche angewandt werden. Keinesfalls ist der Gebrauch eines Zehnkugelrohres zur Bestimmung geeignet.

## Bestimmung von Blausäure

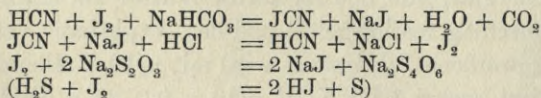
Die Blausäurebestimmungen erfassen die Cyanwasserstoffsäure und je nach der Methode mehr oder weniger Dicyan. Die Schwefelsäuremethode hydrolysiert sowohl die Blausäure als auch das Dicyan zu Ammoniak und erfaßt beide vollständig. Die alkalischen Verfahren erfassen nur die Hälfte des im Gas enthaltenen Dicyan, da es sich gemäß Gleichung umlagert:



Aus diesem Grunde liegen öfters die nach der Schwefelsäuremethode gefundenen Werte etwas höher als die anderen. Meistens ist der Dicyan-gehalt der Gase sehr gering.

Die Jodcyanmethode ist eine Schnellmethode. Die Schwefelsäuremethode ist von Brender, Brandis und Bohlken (348) nachgeprüft und als rasche und einfache Methode bestätigt worden. Diese wird in Amerika fast ausschließlich angewendet. Die Feldsche Methode, die man früher als Standardmethode angesehen hat, ist nicht so genau. Ihre Resultate sind um 3—5% zu niedrig. Die Nickelcarbonatmethode eignet sich nur für schwefelwasserstofffreie Gase.

Die Jodcyanmethode nach Seil (349) beruht darauf, daß man in bicarbonatalkalischer Lösung mit Jod die Blausäure in Jodcyan überführt. Durch Ansäuern wird aus der Lösung das Jod wieder frei gemacht und mit Thiosulfatlösung titriert. Die Gegenwart von Schwefelwasserstoff stört die Reaktion nicht, da das hierfür verbrauchte Jod beim Ansäuern nicht wieder frei wird.



Reagenzien: 1.  $n/10$  Jodlösung, 2. Natriumthiosulfatlösung 1 ml = 0,00092 g Thiosulfat.

347) W. Dellmeier, Chem. Ztg. **60**, 449 (1936).

348) a) Brender, Brandis u. Bohlken, Het Gas **53**, 194 (1933).

b) Seil, Skelly u. Heiligmann, Gas Age Rec. **60**, 223 (1927).

349) G. Seil, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **18**, 142 (1926).



Die Lösung muß vor dem Gebrauch frisch hergestellt werden, indem man 3,7 ml n/10 Thiosulfatlösung auf 100 ml verdünnt. 3. Stärke-Bicarbonatlösung: Man stellt eine 0,5proz. Stärkelösung her und sättigt sie mit Natriumbicarbonat. 4. Salzsäure 1 : 8.

Die Bestimmung wird am besten in der Gasbürette Abb. 90 ausgeführt. Durch Ausfließenlassen von Wasser wird das Gas in die Bürette eingesaugt. Der Inhalt beträgt etwa 500 ml. In die Bürette läßt man mit Hilfe eines Niveaugefäßes von unten her bis zur 500-ml-Marke Stärkebicarbonatlösung eintreten, stellt Druckausgleich mit der Außenluft her, senkt das Niveaugefäß, so daß die Bicarbonatlösung auf der Marke 540 ml steht und schließt das Gefäß. (Die Bürette enthält jetzt 500 ml Gas unter geringem Unterdruck.) Nun läßt man aus dem zylindrischen Aufsatz der Bürette ganz langsam tropfenweise bis zur Blaufärbung Jodlösung zufließen. Nach jeder Jodzugabe schüttelt man die Bürette. Schließlich spült man die bläuliche Lösung in einem Erlenmeyerkolben und entfärbt durch vorsichtigen Zusatz von Thiosulfatlösung. Nun säuert man mit einer Menge Salzsäure an, die man in einem Vorversuch auf gleiche Weise festgestellt hat, indem man die Stärke-Bicarbonatlösung bis zur deutlich sauren Reaktion (Indikator Methylorange) titriert. Nachdem man die Stärke-Bicarbonatlösung des Hauptversuchs so angesäuert und etwa 1 Min. stehen gelassen hat, titriert man genau bis zum Farbumschlag mit Natriumthiosulfatlösung. 1 ml Thiosulfatlösung = 0,1 g HCN pro m<sup>3</sup> Gas.

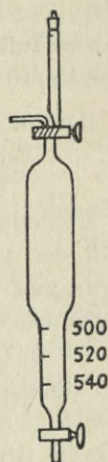
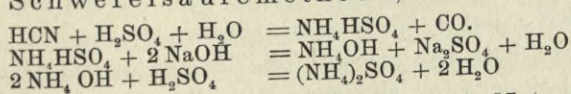


Abb. 90. Apparat zur Bestimmung von Blausäure

Schwefelsäuremethode, Reaktionen:



Reagenzien: Konzent. Schwefelsäure, Natronlauge 320 g NaOH/1, 2 n Schwefelsäure = 55 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/1 Wasser, n/10 Schwefelsäure, n/10 Natronlauge.

Man leitet das zu untersuchende Gas durch eine mit 2 n Schwefelsäure besetzte Waschflasche und dann durch 3 kleine Waschflaschen, die soweit mit konz. Schwefelsäure gefüllt sind, daß die Einleitungsrohre 4 cm in die Säure eintauchen. (Etwa 15 ml je Flasche.) Hierauf wird das Gas durch einen mit Luxmasse (Gasreinigungsmasse zur Entfernung des nicht oxydierten Schwefelwasserstoffs und des gebildeten Schwefeldioxyds) geleitet. Darnach wird das Gas in einem Gasmesser gemessen.

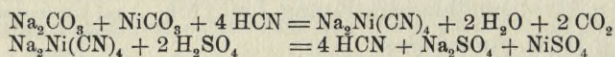
Die Strömungsgeschwindigkeit soll 20—30 l/h betragen. Insgesamt benötigt man etwa 500 l gereinigtes oder 100 l ungereinigtes Gas. Hierauf wird die konz. Schwefelsäure quantitativ in einen Rundkolben von 1 l Inhalt gespült. Man gibt Siedesteinchen zu, stellt den Kolben in kaltes Wasser und gibt zur Säure vorsichtig unter Umschütteln 8 n Natronlauge hinzu, bis sie ungefähr neutral ist (Lackmuspapier). Nun gibt man Wasser zu, bis der Kolben etwa zur Hälfte gefüllt ist. Hierauf setzt man rasch einen Überschuß von Natronlauge zu, schließt den Kolben an eine Destilliervorrichtung an und destilliert in bekannter Weise das Ammoniak, welches man in einer gemessenen Menge n/10 Schwefelsäure auffängt. Den Überschuß an Schwefelsäure titriert man mit n/10 Natronlauge zurück. 1 ml n/10 Schwefelsäure = 0,0027 g HCN.

Berechnung:

$$\frac{\text{Verbrauchte ml Schwefelsäure} \times 1000 \times 0,0027}{\text{Liter durchgeleitetes Gas (Normalzustand)}} = \text{g HCN/Nm}^3$$

Methode nach Feld (350). Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß der Cyanwasserstoff mit Hilfe einer Suspension von Eisen(II)-hydroxyd in überschüssiger Natronlauge als Natrium-Eisen(II)-cyanid gebunden und diese Cyanverbindung durch lösliche Quecksilbersalze in Quecksilbercyanid übergeführt wird. Aus dem Quecksilbercyanid wird die Blausäure durch Schwefelsäure frei gemacht, abdestilliert, in Natronlauge aufgefangen und mit Silbernitratlösung und Jodkalium als Indikator titriert.

Die Nickelcarbonatmethode nach Seebaum (351).



Die Blausäure wird in Natronlauge aufgefangen und wie bei Feld titriert. Weitere Methoden s. unter (352), (353), (354).

Nach Cupples (355) erhält man einwandfreie Resultate, wenn man eine Lösung von 100 ml einer 2proz. Natriumcarbonatlösung mit 10 ml 10proz. Jodkaliumlösung und 5 ml 2proz. Stärkelösung zur Absorption verwendet. Ebenso gut ist die Anwendung von Natriumbicarbonat mit Stärke und Jod, wenn man das Gas bis zur Entfärbung einleitet.

350) Feld siehe Bunte, Zum Gaskursus, Seite 190 (1929).

351) H. Seebaum u. E. Hartmann, Nickelcarbonatmethode, Brennstoff-Chem. **16**, 321 (1935).

352) Polysulfidmethode, Gluud, Kempt u. Riese, Brennstoff-Chem. **14**, 21 (1933).

353) Koppersmethode, Seil, Skelly u. Heiligmann, Gas Age Rec. **60**, 259 (1927).

354) C. Eymann, Gas- u. Wasserfach **81**, 484 (1938).

355) H. L. Cupples, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **5**, 50 (1933).

Sodaalkalische Lösungen von Pikrinsäure in Wasser geben nach Boye (356) mit wasserlöslichen Cyaniden in der Wärme gefärbte Kaliumverbindungen der Isopurpursäure, welche Färbungen je nach dem Blausäuregehalt von Gelb über Orange nach Dunkelrot übergehen.

### Bestimmung von Spuren Blausäure

Prinzip: Blausäure gibt mit Benzidin-Kupferacetat je nach seiner Konzentration verschieden intensiv blaue Färbungen. An Hand von Farbtafeln kann man die Konzentration gut abschätzen.

Wenn es sich um die Bestimmung von Blausäureresten in Räumen handelt, dann ist die Anwendung der Benzidin-Kupferacetat-Mischung die beste Methode.

Die von Sieverts (357) ausgearbeitete Methode ist seither nur wenig geändert worden. Das Reagenspapier wird jetzt der auf Blausäure zu prüfenden Luft 10 Sek. (früher 7) ausgesetzt; die durch die Zeitverlängerung bewirkte Vertiefung der Färbung ist gering, aber die Probe hat dadurch an Sicherheit etwas gewonnen. Ferner ist der Gehalt der beiden wäßrigen Lösungen an Benzidinacetat und an Kupferacetat gegen früher erhöht worden. Bei Anwesenheit von Blausäure färbt sich der mit der Mischung getränkte Papierstreifen blau. Die Färbungen nach den drei Stufen der amtlich vorgeschriebenen Farbtafeln (stark *st*, deutlich *d*, und schwach) waren

56	42	28	21 mg HCN/m <sup>3</sup>
st	> d	d	< d

Die für die positive Bewertung der Probe entscheidende Farbstufe *d* liegt also etwas unterhalb der für Erwachsene eben noch erträglichen Konzentration von 40 mg Blausäure/m<sup>3</sup> Luft. Man verwendet das Kupferacetat des Handels  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die Lösungen bleiben brauchbar, auch wenn sich ein weißer Niederschlag bildet. Man stellt eine Lösung von 3 g Kupferacetat auf 1 Liter Wasser her.

Vom Benzidinacetat nimmt man das Mono- oder Diacetat (1 g in 1 l Wasser). Der pH-Wert dieser Lösungen liegt bei 5,0; nimmt man wenig Wasser, dann wird die Lösung sauer (pH 4,1) und ist unbrauchbar.

Zur Herstellung der Mischung nimmt man gleiche Volumen der Kupferacetat- und Benzidinlösung. Das für den Nachweis benutzte Fil-

356) E. Boye, Chemiker-Ztg. **60**, 508 (1936).

357) a) A. Sieverts u. K. Rehn, Angew. Chem. **50**, 88 (1937). — b) A. Sieverts u. A. Hermsdorf, Angew. Chem. **34**, 3 (1921). — c) vgl. auch A. Page u. F. Gloyns, J. chem. Ind. **55**, 209 (1936). — d) Runderlaß des Ministers des Innern über die Schädlingsbekämpfung mit hochgiftigen Stoffen, 16. Juni 1934.

trierpapier muß rein weiß sein. Die vorgeschriebene Sorte „Schleicher und Schüll 597“ ist ausgezeichnet. Das Filtrierpapier 589 der quantitativen Filter von Schleicher und Schüll gibt bei der Blausäureprobe einen deutlich grünblauen Ton, der mit den graublauen Farbmustern nicht übereinstimmt. Nach dem Eintauchen des Papiers in die Testlösung läßt man gut abtropfen. Nach Anstellung der Probe muß der Farbton sofort bei gutem Tageslicht oder bei einer Tageslichtlampe mit der Farbtafel verglichen werden. Die Temperatur hat insoweit Einfluß auf die Probe, als die Probe unempfindlicher wird, wenn der Streifen wärmer ist als die Luft und umgekehrt. Bewegung macht die Probe empfindlicher, jedoch macht es in den normalen Grenzen kaum einen halben Farbton aus.

Die Gegenwart von Bromessigester und Chlorkohlensäureester schwächt die Reaktion etwas ab. Wichtig ist, daß nach der Probe der Farbton sofort ermittelt wird.

Ein Apparat zu dieser Bestimmung wurde von W. Deckert (358) angegeben.

## Bestimmung von Quecksilberdämpfen in der Luft

Prinzip: Die Bestimmung der Quecksilberdämpfe in der Luft muß nach Stock (359) auf  $1\gamma/m^3$  genau geschehen. Aus diesem Grunde muß das Quecksilber erst angereichert werden, was am besten durch Kondensation mit flüssiger Luft geschieht. Das kondensierte Quecksilber wird dann in Chlorwasser gelöst und kann entweder mikrometrisch oder colorimetrisch bestimmt werden.

Zum Kondensieren des Quecksilbers nimmt man ein dünnwandiges Doppel-U-Rohr von etwa 25 cm Länge und 1—2 cm Weite. Dieses Rohr taucht man in flüssige Luft und saugt etwa 500 l Luft durch, während man die Gasmenge mittels Gasuhr oder Rotamesser mißt. Ein Vortrocknen oder Waschen der Luft ist nicht angebracht. Das Durchsaugen soll in etwa 500 Minuten (8 Stunden) beendet sein. Hierauf saugt man etwa 50 bis 100 ml Chlorgas nach. Es haben sich nun alle kondensierbaren Bestandteile niedergeschlagen. Gegen Schluß der ganzen Operation schüttet man den Rest flüssige Luft weg und stellt das Gefäß wieder unter das Rohr. Durch die langsame Erwärmung verdampft die mitkondensierte Kohlensäure der Luft, das Chlor löst sich im Wasser und verbindet sich mit dem Quecksilber. Bei diesem Verdampfungs-

358) W. Deckert, Z. Desinfektion **22**, 81 u. 213 (1930).

359) A. Stock u. H. Lux, Angew. Chem. **44**, 200 (1931).

vorgang muß man vorsichtig vorgehen, um nicht wieder Quecksilber mitzuverdampfen. Auf diese Weise wird alles Quecksilber in der Luft erfaßt. Hat man viel Kohlensäure in der Luft (über 5%), dann kann man beim Verdampfen die flüssige Luft durch ein Kohlendioxyd-Aceton-Bad ersetzen und die Verdampfung der Kohlensäure viel langsamer vornehmen. Bei stürmischem Verdampfen geht Quecksilber verloren.

Wenn das *U*-Rohr Zimmertemperatur angenommen hat, wird es dreimal mit je 5 ml Chlorwasser ausgespült und die Wässer im Becherglas gesammelt. Da in der Luft auch Metallstaub enthalten sein kann, scheidet man aus dieser Lösung das Quecksilber (360) elektrolytisch auf Kupfer ab, um sicher zu gehen, daß man es nur mit Quecksilber zu tun hat. Dazu versetzt man die Lösung mit 0,3 ml konz. Salzsäure. Als Anode verwendet man einen ausgeglühten Platindraht, etwa 0,5 mm dick. Als Kathode benutzt man einen 25 cm langen, 0,5 mm dicken Kupferdraht, der ausgeglüht und abgerieben wird. Mit einer Pinzette biegt man ihn schlangenförmig parallel zum Boden des Becherglases und zieht oben ein Stück Kapillarrohr darüber. Das Becherglas wird bedeckt. Die Elektrolyse wird mit 4 Volt und 20—80 mA während 6—10 Stunden durchgeführt. Die Kathode darf sich nicht schon in der ersten Stunde schwärzlich färben, weil das auf Platinabscheidung beruht. In diesem Falle gibt man zu einer neuen Analyse 2 Tropfen 1proz. Kupfersulfatlösung hinzu. Nach beendeter Analyse spült man den Kupferdraht mit destilliertem Wasser vorsichtig ab, trocknet ihn über Chlorcalcium und destilliert das Quecksilber vom Kupferdraht ab. Zu diesem Zweck reinigt man sich einige Glasrohre mit etwa 2 mm lichter Weite und 20 cm Länge durch Erhitzen in Bichromat-Schwefelsäure und gutem Nachspülen sowie Trocknen durch Erhitzen des Rohres. Hierauf zieht man das Rohr in der Mitte zu einer Verjüngung aus und biegt ein Ende etwa 3 cm lang rechtwinklig ab. Der quecksilberhaltige Kupferdraht wird eingeschoben, das eine Ende des Rohres zugeschmolzen und über die Verjüngung ein Lappen gelegt, der zur Kühlung dient. Nun erhitzt man den Kupferdraht, während man die Verjüngung mit Wasser kühlt. Das Erhitzen steigert man, bis das Glas zusammenfällt und schließlich der Kupferdraht im Glas vollkommen eingeschmolzen ist. Nun soll sich alles Quecksilber in der Verjüngung befinden. Man zieht das Glas einige Zentimeter vor der Verjüngung ab und prüft mittels Lupe, ob sich an der ersten Kühlstelle Quecksilbertröpfchen oder auch ein gelber bis roter Beschlag von Oxyd gebildet hat.

360) Vgl. auch R. Heinze, Angew. Chem. 27, 237 (1914).

Das umgebogene Rohrende kürzt man auf 1 cm und gibt 1 Tropfen reinen Alkohol hinein. Hierauf gibt man das Rohr in eine Zentrifuge und schleudert bei hoher Tourenzahl die Quecksilbertröpfchen zu einem Tropfen zusammen in die ausgezogene Spitze. Durch Eintauchen in heißes Wasser erleichtert man das Zusammenfließen. Sollte die Vereinigung der Tröpfchen trotzdem Schwierigkeiten machen, dann muß man eben mehrere Tröpfchen ausmessen. Man bringt nun durch Klopfen das Tröpfchen von der Spitze weg, schneidet die Spitze ab und bringt das Tröpfchen auf einen Objektträger, verdunstet den Alkohol und mißt das Tröpfchen bei etwa 300facher Vergrößerung aus.

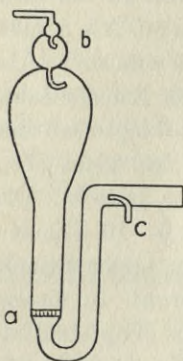


Abb. 91. Apparat zur Bestimmung von Quecksilber nach Moldawskj

Will man bei sehr kleinen Quecksilbermengen ganz sicher gehen, um Verluste beim Kondensieren zu vermeiden, dann gibt man auf die Verjüngung statt des Lappens einen Aluminiumstreifen, dessen Ende in flüssige Luft taucht.

Nach dem Verfahren von B. Moldawskj (361) verwendet man zur Bestimmung von Quecksilber in der Luft eine oder zwei Glasfilter-Waschflaschen (Abb. 91). *a* ist eine Filterplatte, auf der etwa 4 ml Wasser sind. *b* verhindert das Verspritzen, bei *c* werden Bromdämpfe eingeleitet. Die Luft wird mit 100—300 l/h eingesaugt.

Vor den Waschflaschen befindet sich das Hauptrohr zum Ansaugen der Luft mit der Abzweigung *c*, die zu einem Blasenähler führt. Im Blasenähler befinden sich 2 ml Brom mit 2 ml Wasser überschichtet. Wird nun durch das Hauptrohr die Luft angesaugt (Menge und Geschwindigkeit wie früher angegeben), so stellt man den Luftstrom durch die Abzweigung so ein, daß etwa 1—2 Blasen in der Sekunde durchströmen. Diese Luft im Nebenstrom nimmt aus dem Blasenähler Bromdampf mit und vermischt den Bromdampf mit dem Hauptstrom. Es bildet sich Quecksilberbromid, welches in den Waschflaschen quantitativ aufgenommen wird. Man achte darauf, daß in der ersten Waschflasche das Wasser dauernd gelblich gefärbt ist, um sicher zu sein, daß genügend Brom vorhanden ist. In die zweite Waschflasche gibt man etwas Natronlauge zur vollständigen Absorption der Bromdämpfe.

Nach beendetem Durchleiten gibt man den Inhalt der ersten Waschflasche in ein Becherglas, vertreibt das freie Brom durch Erhitzen, säuert mit Salzsäure etwas an und elektrolysiert. Das Quecksilber wird mikro-

metrisch wie oben oder colorimetrisch wie unten bestimmt. Zur colorimetrischen Bestimmung wird nach Beendigung der Absorption die Flüssigkeit ausgeblasen, mit 2—4 ml Wasser nachgespült, mit Chlor gesättigt, über KOH im Vakuumexsikkator verdunstet und das Hg colorimetrisch bestimmt.

### Colorimetrische Methode zur Bestimmung des Quecksilbers

**Prinzip:** Das auf Kupfer wie oben elektrolytisch abgeschiedene Hg wird in Chlorid überführt, mit Carbazonlösung versetzt und colorimetrisch bestimmt.

Hat man das Quecksilber aus der Luft (wie auf S. 206 angegeben) angereichert, auf Kupfer abgeschieden und destilliert, dann löst man das reine destillierte Quecksilber im Röhrchen durch Zugabe von etwa 0,5 ml Chlorwasser.

Nach dem Verfahren von Stock (359) wird das Entfernen des überschüssigen Chlors durch Durchströmen von Luft erreicht. Dabei bildet sich etwas Salzsäure, welche die Bestimmung von Quecksilberchlorid mit Diphenylcarbazid bzw. Diphenylcarbazon stört, bis zu einem Ausmaß, daß man Standardlösungen von  $\text{HgCl}_2$  und Diphenylcarbazon damit entfärben kann. Nach Moldawsky wird diese Salzsäurebildung verhindert, wenn man die Lösung im Vakuumexsikkator eindampfen läßt. Ebenso verfährt man, wenn man Bromwasser zur Absorption des Quecksilbers verwendet. Die Lösung wird mit einem Tropfen kaltgesättigter Harnstofflösung versetzt und in das Colorimetergefäß gegeben (welches klein sein muß, etwa 0,5 ml Inhalt). Hierauf gibt man einen Tropfen Carbazonlösung zu und colorimetriert bei gelbem Licht. Die Vergleichslösung wird ebenfalls erst im letzten Moment hergestellt, da die entstehenden Färbungen wieder verschwinden.

Ursprünglich wurde als Reagens von Cazeneuve (362) das Diphenylcarbazid  $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$  verwandt, das von Ménière (363) und Heinze (364) zur colorimetrischen Bestimmung von Quecksilber verwendet wurde. Es hat sich aber herausgestellt, daß das Oxydationsprodukt, welches leicht an der Luft entsteht, das Diphenylcarbazon  $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) (\text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$  das eigentlich wirksame Agens ist. Zur Analyse verwendet man eine kaltgesättigte alkoholische Lösung, welche tiefrot und gut haltbar ist. Mit Quecksilber gibt das Diphenyl-

362) M. P. Cazeneuve, C. r. **130**, 1478 (1900).

363) P. Ménière, C. r. **146**, 754 (1908).

364) a) W. Böttger, Z. Elektrochem. u. angew. physik. Chem. **22**, 69 (1916).  
Siehe auch b) A. Stock, Angew. Chem. **39**, 791 (1926); **41**, 546 (1928).

carbazon eine blaue Färbung. Ist kein Quecksilber vorhanden, dann färbt sich die Lösung nach Zugabe der roten Lösung nur gelblich. Etwa  $\frac{4}{100} \gamma$  Quecksilber färben noch bläulich, und das ist die untere Grenze der Wahrnehmbarkeit. Die blaue Farbe ist nicht beständig, sie wird von Säure und Alkali zerstört. Am günstigsten ist eine genau neutrale Lösung. Nach Krumholz und Hönel (365) steigt bei Verwendung von Di- $\beta$ -naphthylcarbazon in neutraler Lösung die Empfindlichkeit der Quecksilberreaktion auf 0,015  $\gamma$ , was etwa der vierfachen Empfindlichkeit gegenüber dem Diphenylcarbazon entspricht.

Die Zugabe von Harnstoff bewirkt eine Bindung der entstehenden Säure und macht die Färbung etwas beständiger. Schwermetalle und eine Reihe von Salzen stören den Nachweis, weshalb eine Reinigung des Quecksilbers über Kupfer sehr wichtig ist.

Nach Golse und Jean (366) entsteht eine Trübung, wenn man zu Quecksilber(II)-salzen Kaliumjodid und ein Alkaloidsalz (Strychninsulfat) gibt; diese Trübung kann nephelometrisch gemessen werden.

Man versetzt 1 ml der Lösung, die nicht weniger als 2 mg Hg/l enthält mit je 0,1 ml 2,5proz. Strychninsulfatlösung und 0,5proz. Kaliumjodidlösung. Die entstehende Trübung wird mit einer Vergleichsprobe mit bekanntem Quecksilbergehalt verglichen. Nach Ssinjakova (367) ist diese Methode für Quecksilbermengen bis zu 2  $\gamma$  geeignet. Ein Zusatz von stabilisierenden Substanzen, wie Gelatine oder Zucker verringert die Empfindlichkeit. Ein Überschuß an Kaliumjodid koaguliert das Kolloid. Kleine Bleispuren stören nicht, größere Mengen werden als Bleijodid gefällt.

Zur Absorption der Quecksilberdämpfe aus der Luft bewährte sich ein Absorptionsgefäß mit Glasfritte, in dem eine Mischung von 60 Teilen einer 1proz. alkoholischen Jodlösung mit 40 Teilen sehr verdünnter Kaliumjodidlösung ist. (Die Menge des KJ darf 0,01 g nicht übersteigen wegen Ausfällung des Kolloids.) Die Luft wird mit einer Geschwindigkeit von 60 l/h durchgeleitet. Nach der Absorption wird die Lösung in eine Porzellanschale gegossen, der Überschuß von Jod und Alkohol durch Eindampfen bei 60—70° C entfernt, der Rückstand in 1—2 ml Wasser gelöst und wie oben bestimmt.

Nach Pjankow (368) saugt man die Luft durch eine Spirale in der sich Jodkristalle befinden. Es bildet sich Quecksilberjodid, welches nach

365) P. Krumholz u. F. Hönel, Mikrochim. Acta **2**, 177 (1937).

366) J. Golse u. Jean, Bull. soc. Pharm. Bordeaux **3**, 168 (1931).

367) S. J. Ssinjakova, Analyt. Chem. **100**, 190 (1935).

368) W. A. Pjankow, J. angew. Chem. russ. **9**, 580 (1936).



Auflösung des Jods in Äther durch Filtration gewonnen, bei 40° C getrocknet und gewogen wird.

Eine Bestimmung des Quecksilbers durch Abscheiden auf Gold ist nicht geeignet, erstens weil die Oberfläche des Goldes durch andere Stoffe inaktiviert werden kann und zweitens weil das Quecksilber aus dem Gold viel schwieriger auszutreiben ist. Siehe auch V. Majer (369).

Die Absorption des Quecksilbers in Aktivkohle bildet kein geeignetes Verfahren.

### Quecksilbernachweis mit dem Dräger-Schröter-Gerät

Nach Dräger kann der Nachweis von Quecksilberdämpfen in der Luft durch eine Emulsion von kolloidalem Schwefel, welche rein weiß ist und eine Farbänderung bei Quecksilbergehalt gibt, nachgewiesen werden. Da diese Reaktion nicht genügend empfindlich ist, wurde von Großkopf (370) die Reduktion mit Gold(III)-chlorid ausgearbeitet. Das Gold(III)-chlorid wird auf analysenreinem Kieselsäuregel fixiert, getrocknet und im Vakuum aktiviert. Daraufhin wird es in die Prüfröhren der Dräger-Schröter-Geräte eingefüllt. Gegen den Einfluß von reduzierenden Gasen in der Luft wird eine Vorreinigungsschicht, ebenfalls aus aktivem Kieselsäuregel, in das Rohr gegeben. Quecksilber selbst wird vom reinen Gel nicht adsorbiert.

Leitet man quecksilberhaltige Luft durch das Rohr, dann erscheint schon am trockenen Gel ein scharf umgrenzter Ring von metallischem Gold, welcher die Farben grauschwarz bis tiefblauschwarz annehmen kann. Eine quantitative Schätzung wird durch Vergleichsröhren möglich. Bei dieser Reduktion bildet sich Quecksilber(II)-chlorid. Die Methode gestattet den Nachweis von 0,1  $\gamma$  bis 0,2  $\gamma$  Quecksilber absolut (1  $\gamma$  =  $\frac{1}{1000}$  mg). Obschon diese Methode zwar nicht spezifisch für Quecksilber ist, so ist sie doch sehr brauchbar als einfache und schnelle Methode zur annähernden Bestimmung des Gehalts an Quecksilberdampf in der Luft.

### Bestimmung von Phosphorwasserstoff

Prinzip: Nach Moser (371) reagiert eine 2 n wässrige Jodsäurelösung sofort mit Phosphin unter Jodabscheidung.

Man läßt den Phosphorwasserstoff in langsamem Strom durch eine Waschflasche, die mit Jodsäurelösung gefüllt ist. Dabei achte man dar-

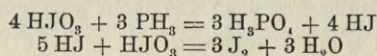
369) a) V. Majer, Chem. Listy Vedu Prumysl 28, 228, 244 (1934). — b) V. Majer, Coll. Trav. chim. Tcheoslovaquie 8, 339 (1936).

370) F. Großkopf, Dräger-Heft Juli—August, 3589 (1937).

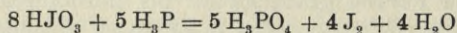
371) L. Moser u. A. Bruckl, Anorg. allg. Ch. 121, 73 (1922).

auf, daß nur wenig weiße Nebel von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff entstehen, der über der Flüssigkeitsoberfläche lagert und erst nach einiger Zeit ( $1/2$  Stunde) verschwindet, indem er dann durch die Jodsäure oxydiert wird. Die ausgeschiedene Jodmenge kann nicht direkt titriert werden, sondern muß erst durch Schütteln mit Chloroform herausgelöst und kann dann mit Thiosulfat titriert werden. Die so erhaltenen Werte sind nicht ganz genau, da in der Kälte nicht alles zu Phosphorsäure oxydiert wird, sondern ein Teil in phosphorige Säure übergeht. Wenn man aber nach dem Einleiten des Gases das Reaktionsgemisch erwärmt und das entstandene Jod im Kohlensäurestrom überdestilliert und in Jodkalium auffängt, dann erhält man ganz genaue Werte.

Man kann ebenso ganz genaue Werte erhalten, wenn man den mit Chloroform ausgeschüttelten oder den ausgekochten Rückstand mit  $\text{SO}_2$  reduziert, das gebildete Jod austreibt und die Phosphorsäure mit Magnesiummischung fällt und als Magnesiumpyrophosphat  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  wiegt. Die Übereinstimmung zwischen der ausgeschiedenen Jodmenge und der durch die Oxydation des Phosphorwasserstoffs gebildeten Phosphorsäure ist eine praktisch vollkommene. Es wird der für den Vorgang notwendige Sauerstoff nur von der Jodsäure geliefert. Es finden daher folgende Vorgänge statt:



und der Gesamtvorgang der Absorption des Phosphorwasserstoffs durch Jodsäure läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Die Absorption kann man statt in einer Waschflasche auch in einer H e m p e l s c h e n Pipette durchführen, was insbesondere den Vorteil hat, daß man besser schütteln und die entstehenden weißen Nebel von  $\text{P}_2\text{H}_4$  leichter oxydieren kann.

### Bestimmung kleiner Mengen von Arsen und Phosphorwasserstoff

Nach R a s c h k o w a n (372) gibt man in eine Flasche 10 ml Salpetersäure ( $d = 1,4$ ) und gibt das Gas hinzu. Man läßt unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen, dampft am Wasserbad ein und löst den Rückstand in heißem Wasser. Diese Lösung wird in zwei Teile geteilt. Ein Teil dieser Lösung wird mit einer bestimmten Menge Schwefelsäure, Ammonmolybdat und  $\text{SnCl}_2$  als Reduktionsmittel versetzt und die blaue Lösung colorimetriert.

372) B. A. R a s c h k o w a n, J. allg. Chem. russ. 5, 675 (1935).

Zur Bestimmung von Phosphorwasserstoff wird zum anderen Teil der Lösung 1 ml 12proz. Kaliumbromidlösung zugegeben, (Reduktion von  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) und die Lösung zweimal mit 5 ml 18—19proz. Salzsäure eingedampft. Der trockene Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Gehalt wie oben colorimetrisch bestimmt. Die Empfindlichkeit dieser Methode beträgt 0,02  $\gamma$ . Siehe auch (373).

## Bestimmung von Gasen in Glas

Der Extraktionsapparat von Dalton (374)

(Abb. 92). Der Entgaser besteht aus einem Sillimanitrohr, welches direkt am Pyrexglas angeschmolzen werden kann und eine Temperatur von 1450° C aushält.

Die Heizung besteht aus einem Tantaldraht, der um das Rohr gewickelt wird und eingebettet ist in Tonerde. Der Heizkörper  $H$  ist umgeben von zwei Zylindern  $C_1$  und  $C_2$  aus Tantal oder Molybdän, um die Wärmestrahlung zurückzuhalten. Um den Heizkörper vor Oxydation zu schützen, wird er in ein evakuiertes Pyrexglasrohr  $D$  eingesenkt, von wo ein Rohr zu einer eigenen Vakuumpumpe führt. Der Schliff  $J$  wird mit Wachs gedichtet und das ganze System in ein Wasserbad gestellt.

Ein Proberohr  $G$  mit einem magnetischen Kolben  $M$  stellt die Art der Einführung der Probe dar, welche die Form kurz geschnittener Stäbe hat. Zur Entgasung des Systems wird es evakuiert und solange erhitzt, bis Prüfproben zeigen, daß das entwickelte Gas zu vernachlässigen ist im Vergleich zu der Menge, die aus dem Glas zu erwarten ist. Die Schmelztemperatur soll 50° über der Entgasungstemperatur liegen und die Zeit 30 Min. betragen.

Eine ernstliche Fehlerquelle konnte nicht völlig beseitigt werden; sie beruht auf der Flüchtigkeit von  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  usw., die sich im Rohr gerade über dem Ofen kondensieren und einen Teil der Gase absorbieren.

### Die analytische Apparatur

Der analytische Apparat muß geeignet sein, die Gase aus dem Ofen

373) W. G. Gurewitsch u. B. A. Raschkowan, *Ibid.* 5, 1317 (1935). Aus *Chem. Zbl.* 1936, I, 35 145.

374) R. M. Dalton, *J. Amer. chem. Soc.* 57, 2150 (1935).

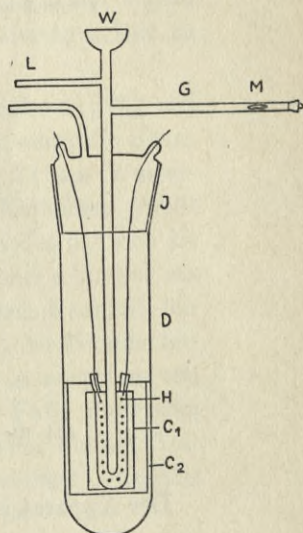


Abb. 92. Ofen zur Extraktion von Gasen aus Glas nach Dalton

zu pumpen und Wasser,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  zu bestimmen. Wenn  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  vorhanden sind, sollten auch diese bestimmt werden können.  $\text{N}_2$  und andere inerte, nicht kondensierbare Gase werden zusammen als Rückstand bestimmt. Die Tatsache, daß die Gasproben von auf  $1400^\circ$  erhitztem Glas stammen, vereinfacht das Problem, da oxydierende und reduzierende Gase nicht zusammen vorkommen. Der Vorgang besteht im allgemeinen im Ausfrieren von Wasser,  $\text{SO}_2$  und  $\text{CO}_2$  in der aufgeführten Reihenfolge, dann im Abtrennen von  $\text{O}_2$  durch erhitztes  $\text{Cu}$  und schließlich in der Oxydation von  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  mittels  $\text{CuO}$ .

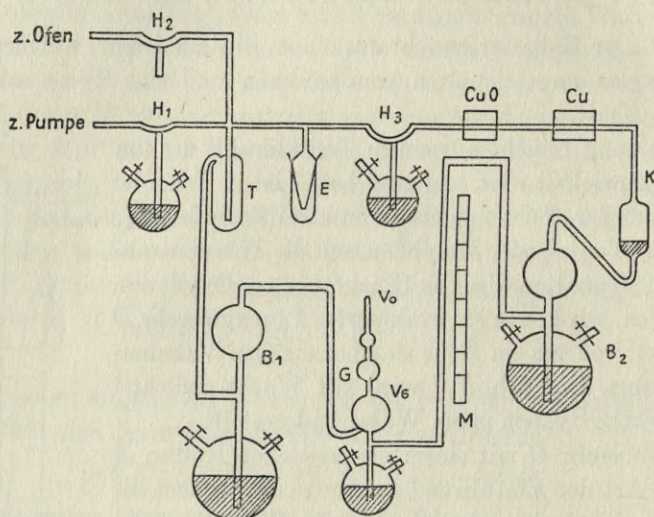


Abb. 93. Apparat zur Bestimmung von Gasen in Glas nach Dalton

Der Apparat ist in Abb. 93 dargestellt.

In der Absicht, die Einzelteile klar darzustellen, wurden die kleinen Teile in vergrößertem Maßstabe gezeichnet, so daß kein Rückschluß auf die relative Größe, wie sie in der Abb. 93 wiedergegeben ist, gezogen werden darf.

Nach der Evakuierung des Apparates erhält man aus der Ablesung des Pirani-Manometers (S. 275)  $E$  den Wert des erreichten Vakuums; das Quecksilber steigt dabei in  $H_1$  und  $H_3$  und verschließt die Pumpe und die Reagenzröhre. Die Glasprobe wird dann dem Extraktionsofen zugeführt und die Toepler-Pumpe  $B_1$  in Bewegung gesetzt. Dadurch wird das Gas aus dem Ofen herausgesaugt und gelangt durch die Waschflasche  $T$  in den Gasbehälter  $G$ , wo es komprimiert wird; daselbst wird

das Volumen gemessen. Von  $V_0$  bis  $V_6$  sind Ablesemarken, die in der Zeichnung nicht gezeichnet sind. Der Wasserdampf wird vom Gase in der Waschflasche  $T$  abgetrennt, da diese mit festem  $\text{CO}_2$  gekühlt wird. Wenn der Hauptteil des Gases extrahiert ist, welche Operation eine halbe Stunde benötigt, wird der Ofen am Verschuß  $H_2$  abgeschaltet. Man läßt das Wasser verdampfen; es füllt dann den Zwischenraum zwischen  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$ , die Waschflasche und die Kapillare, welche zu  $G$  führt, aus. Das Volumen des Zwischenraumes ist bekannt, und aus dem Druck, welchen man an dem Manometer  $E$ , welches für Wasserdampf geeicht ist, abliest, kann man die Wassermenge bestimmen. Der Stromkreis entspricht demjenigen, welcher von Campbell (375) vorgeschlagen wurde, worin das Manometer einem Arm der Wheatstoneschen Brücke entspricht. Die drei ändern Widerstände haben fixe Werte, so daß das Gleichgewicht auf der Brücke hergestellt ist, wenn der Faden etwa  $100^\circ$  hat. Die nötige Brückenspannung, um ein Gleichgewicht zu erhalten, ist ein Maß für den Gasdruck in  $E$ .

Bei der Verwendung eines Pirani-Manometers (siehe S. 275) mit einem 28 cm langen Faden von 2 mm starkem Pt-Draht steigt die Spannung von 1 Volt im Vakuum auf ungefähr 9 Volt bei 4,59 mm Wasserdampfdruck. Die Voltmeterskala kann in 0,01 Volt-Einheiten geteilt werden. Diese Methode zur Bestimmung des Wasserdampfes hat sich als ziemlich befriedigend erwiesen und ist viel einfacher und schneller als die im Vorhergehenden beschriebene. Sie hat jedoch einen Nachteil, der darin besteht, daß manchmal ein allmählicher Anstieg in der Manometerablesung entsteht, welcher wahrscheinlich durch die Absorption von Gasen an der Fadenoberfläche bedingt ist. In diesem Falle muß man warten, bis ein konstanter Wert erreicht ist, bevor man abliest. Das Manometer ist in ein Wasserbad getaucht (nicht gezeichnet), welches auf einer annähernd konstanten Temperatur gehalten ist.

Nachdem das Wasser bestimmt ist, wird es durch Öffnen von  $H_1$  zu den Pumpen aus dem Apparat entfernt. Als nächstes Gas wird Schwefeldioxyd bestimmt, indem man es in  $T$  auf  $-140^\circ$  mit einem speziellen Bad abkühlt und das Restgas mit den Toepler-Pumpen  $B_2$  und  $B_1$  herauspumpt.  $H_1$  ist natürlich geschlossen und  $H_3$  offen. Das Kühlbad besteht aus Petroläther in einer schweren Kupferröhre. Diese endigt unten in einem Kupferstab, welcher in flüssige Luft getaucht ist. Das Rohr ist mit einer Widerstandsheizung umwickelt. Durch guten Ausgleich des Kühleffekts der flüssigen Luft und des Heizeffekts durch

den Strom ist es möglich, die Temperatur des Bades in den Grenzen zwischen 2 und 3° zu halten, was für diesen Zweck genügt. Die Temperatur wird mit einem schmalen Thermolement, welches in den Äther eintaucht, gemessen. Die Abnahme des Drucks in *G*, nachdem alles Gas zurückgekehrt ist, ergibt den SO<sub>2</sub>-Gehalt. Wenn das Pirani-Manometer für dieses Gas geeicht wäre, so könnte die Bestimmung in derselben Weise erfolgen wie für Wasser.

Für CO<sub>2</sub> läßt man die Gase wie vorher zirkulieren, nur mit dem Unterschied, daß die Waschflasche *T* in flüssige Luft taucht. Um über die Natur des ausgefrorenen Gases sicher zu sein, kann der Dampfdruck in demselben Maße verfolgt werden, wie die Waschflasche *T* sich allmählich erwärmt. Der Dampfdruck eines Gases ist eine ziemlich charakteristische Eigenschaft und in einem Falle wie dem vorliegenden, wo ohnehin nur wenige Gase überhaupt vorhanden sein können, dient er als eine befriedigende Methode zur Identifizierung.

Sauerstoff wird dadurch bestimmt, daß man die metallisches Kupfer enthaltende Röhre auf ungefähr 300—400° erhitzt und die Gase erneut zirkulieren läßt. Bevor die Gase eingelassen werden, ist die Reagenzröhre während einer ausreichenden Erhitzungsdauer zu den Pumpen offen gelassen. Dies ist nötig, um Fehler zu vermeiden, welche dadurch entstehen, daß das heiße Gas und das Kupfer ihrerseits Gase abgeben. Wenn nur eine kleine Menge O<sub>2</sub> erwartet wird, kann das Gas über dem Kupfer komprimiert werden, indem *H*<sub>3</sub> geschlossen wird und die Röhre *K* mit Hg von *B*<sub>2</sub> gefüllt wird. Dies beschleunigt die Reaktion.

Um CO und H<sub>2</sub> zu bestimmen, werden die Gase über heißes CuO geleitet. Beim CO ist die Oxydation ziemlich langsam, so daß das Gas soviel als möglich komprimiert werden und für einige Zeit in ständigem Kontakt mit dem CuO stehen muß. In diesem Falle muß das vorhergehende Entgasen der Reagenzröhre besonders exakt durchgeführt werden, weil Wasserdampf das hauptsächlichste Gas ist, welches durch Abgabe aus den Glaswänden der Röhre entsteht. Alles Wasser wird in *T* durch Kühlung mit festem CO<sub>2</sub> gesammelt und wie oben beschrieben gemessen. Das gebildete CO<sub>2</sub> wird wie oben erwähnt gemessen.

Jedes inerte, nicht kondensierbare Gas, welches nach der Analyse in *G* zurückbleibt, wird voraussichtlich N<sub>2</sub> oder eines der inerten Gase sein.

Die vollständige Analyse einer Glasprobe beansprucht etwa einen halben Tag. Dies schließt die Zeit für das Vergasen der Glasprobe nicht in sich ein. Die Fehler betragen etwa 0,5%.

### Untersuchung von Gasblasen in Glas

**Prinzip:** Nach Enß (376) wird die Gasblase unter Glycerin aufgestochen und die aufsteigende Gasblase durch einen Objektträger aufgefangen, unter dem Mikroskop ausgemessen, dann mit Absorptionsmitteln umgeben und nach jeder Absorption wieder ausgemessen. Zur Berechnung nimmt man an, daß die Gasblase Kugelgestalt hat.

Zur Ausmessung der Gasblase schwimmt der Objektträger auf dem Glycerin und ist auf zwei Seiten leicht unterstützt. Das Umspülen der Gasblase mit dem Absorptionsmittel geschieht nach Enß durch eine feine Pipette, deren Spitze man unter das Gasbläschen bringt und auf diese Weise die Blase mit dem Absorptionsmittel umspült. Zum Transport der Gasblase bedient man sich ebenfalls feiner Pipetten, saugt die Blase an und bringt sie unter einen andern Objektträger.

W o a n o (377) hat die Methode des Umspülens dahingehend abgeändert, daß er die Blase zur Absorption in die Pipette saugt, in der sich das Absorptionsmittel befindet.

Die Absorptionsmittel:

CO<sub>2</sub>: 10 g KOH in 100 ml Glycerin (Enß)

5 g KOH in 4 ml Wasser + 8 ml Glycerin (W o a n o).

H<sub>2</sub>S: 10 g Cadmiumacetat in 100 ml Glycerin

O<sub>2</sub>: Pyrogallol in Salpetersäure gelöst, dann mit KOH alkalisch gemacht (W o a n o)

Wässrige alkalische Natriumhyposulfitlösung (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ohne Glycerin nach Treadwell

NO: Kaliumpermanganatlösung in Wasser (ohne Glycerin) mit Schwefelsäure angesäuert (Enß)

Gesättigte Eisen(II)-sulfatlösung mit Schwefelsäure angesäuert (W o a n o)

CO: Ammoniakalische Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung ohne Glycerin

H<sub>2</sub>: Kolloidales Palladium

PH<sub>3</sub>: 15,6 g CuSO<sub>4</sub> gelöst in 100 ml Glycerin + 1 ml konz. Schwefelsäure ohne Wasser

N<sub>2</sub>: ist der Rest.

Beim Auffangen der Gasblase in Glycerin muß man berücksichtigen, daß im Glycerin löslich sind: SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>. Das NO setzt sich momentan zu NO<sub>2</sub> um. Die Gase: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NO, CO und PH<sub>3</sub> zeigen während 10 Minuten langer Einwirkung keine merkliche Löslichkeit im Glycerin.

376) J. Enß, Sprechsaal f. Keramik, Glas, Email, 66, 662 (1933).

377) W. G. W o a n o, Optico mechan. Promyschlenost 7, 14 (1937).

Vor der Absorption prüft man qualitativ auf  $\text{NO}_2$ , indem man die unaufgebrochene Gasblase im Glas in einem Trockenschrank auf  $150^\circ \text{C}$  erhitzt. Bei Gegenwart von  $\text{NO}_2$  tritt ein rötlicher Ton auf, da die  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Moleküle in die rotbraunen  $\text{NO}_2$ -Moleküle übergehen. Da sich im Gang der Analyse das  $\text{NO}_2$  in Glycerin löst, findet man es nicht mehr.

Sofort nach dem Aufstechen der Blase wird diese ausgemessen, und nach einer halben Minute noch einmal; hat ihr Volumen abgenommen, dann ist  $\text{SO}_2$  im Gas. (Findet man nach mikroskopischer Untersuchung der Glaswände der Gasblase Krystalle, dann sind das Sulfat- bzw. Sulfitkrystalle und die Blase ist dann gasleer.) Hierauf prüft man auf Schwefelwasserstoff, den man an sofortiger Gelbfärbung am Blasenrand erkennt. Dann prüft man ohne Zeitverlust (wegen der Löslichkeit der Gase in Glycerin) auf Kohlendioxyd. Weil, wie unten gezeigt wird, die Löslichkeit der Gase mittels der Einwirkungszeit berechnet wird, ist es hier notwendig, daß die Zeiten der Absorption sowie die Zwischenzeiten genau notiert werden.

Man prüft nun auf die Gase, die sich im Glycerin nicht lösen, in folgender Reihenfolge:  $\text{PH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ . Der Rest wird als Stickstoff in Rechnung gesetzt. Bevor man die Gasblase nach der Kohlenoxydabsorption wieder ausmißt, muß das  $\text{NH}_3$  durch verdünnte Salzsäure entfernt werden. Bei der Identifizierung von  $\text{NO}$  darf man nicht soviel Eisen(II)-sulfat anwenden, daß das Glycerin gefärbt wird. Es bildet sich nämlich bei Anwesenheit von  $\text{NO}$  ein gelbbrauner Ring.

**Berechnung:** Während die Werte für die in Glycerin nicht löslichen Gase ohne weiteres richtig sein können, muß man bei der Berechnung der Werte für  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$  die Löslichkeit dieser Gase in Glycerin berücksichtigen. Dazu wurde folgendes festgestellt. Eine  $\text{SO}_2$ -Blase von 3,5 mm Durchmesser löst sich in Glycerin in 40 Sek. restlos auf.  $\text{H}_2\text{S}$  löst sich bedeutend langsamer auf; es werden in zwei Minuten nur 50% gelöst. Am langsamsten löst sich das  $\text{CO}_2$ : es werden nach 10 Minuten nur 50—60% gelöst. Findet man z. B. nach der zweiten Ausmessung (halbe Minute nach der ersten Ausmessung) 43%, nach der dritten Ausmessung (2 Minuten nach der ersten) 76% und nach der  $\text{CO}_2$ -Absorption (5 Minuten nach der ersten) 100%, dann war bestimmt  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$  im Gas enthalten, denn wenn z. B. 76%  $\text{H}_2\text{S}$  im Gas wären, dann kann in der ersten halben Minute nicht 43% absorbiert worden sein; es war daher ein schneller lösliches Gas ( $\text{SO}_2$ ) zugegen. (Um hier sicher zu sein, kann man einige Gasblasen sammeln, in wenig Wasser waschen, das  $\text{SO}_2$  oxydieren und die Lösung auf Sulfat prüfen.)



Es sind mindestens 24%  $\text{CO}_2$  im Gas, wozu noch der Anteil kommt, der sich in den ersten 2 Minuten mitgelöst hat, was etwa 10—12% der gesamten vorhandenen  $\text{CO}_2$ -Menge ausmacht. Der wirkliche Anteil an  $\text{CO}_2$  beträgt demnach ca. 27%. Der Anteil von  $\text{H}_2\text{S}$  von  $76 - 43 = 33\%$  muß noch vermehrt werden, um den Betrag der  $\text{H}_2\text{S}$ -Löslichkeit während der ersten halben Minute. Aus dieser Berechnung ergibt sich demnach ein Gehalt von 27%  $\text{CO}_2$ , 34%  $\text{H}_2\text{S}$ , 38%  $\text{SO}_2$ . Die erhaltenen Werte sind in der Größenordnung richtig und geben einen Anhaltspunkt über die vorhandenen Mengen.

## Bestimmung von Gasen in Metallen

**Prinzip:** Nach Oberhoffer (378) geschieht die Entfernung der Gase aus dem Eisen durch Abpumpen im Vakuum aus dem geschmolzenen Metall. Der Schmelzpunkt des Eisens wird durch Legieren erniedrigt.

Im Eisen werden hauptsächlich Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure bestimmt. Die Metallprobe (4 g) wird in einen Magnesiatiegel gegeben, der vor dem Gebrauch bei  $1100^\circ$  im Vakuum entgast werden muß. Ein einmal entgaster Tiegel bleibt völlig gasfrei und kann für weitere Versuche ohne weiteres wieder verwandt werden. Zu der Metallprobe gibt man 8 g einer bei  $800^\circ$  entgasten Legierung von Zinn-Antimon 1:1. Der  $\text{MgO}$ -Tiegel wird in ein Quarzrohr mit seitlichem Ansatz und Schliffdeckel gegeben. Das Quarzrohr wird in einen elektrischen Ofen gebracht, dann völlig luftleer gepumpt und hierauf das Metall zum Schmelzen erhitzt. Bei  $1000$ — $1100^\circ$  ist das Metall in 20 Min. völlig entgast. Das Gas wird in eine Vorlage abgepumpt und in bekannter Weise untersucht.

## Bestimmung von Sauerstoff in Metallen

**Prinzip:** Die Bestimmung von Sauerstoff in Metallen geschieht nach Jander (379) durch Reduktion des Sauerstoffs mittels Wasserstoff und Bestimmung des Wassers durch seinen Dampfdruck.

Man nimmt 0,5—3 g der Metallprobe und gibt sie in ein Schiffchen aus Aluminiumoxyd, welches in ein Quarzrohr eingeschoben wird. In das Quarzrohr ist noch ein kleineres Quarzrohr eingeschoben, dessen Ende bis über das Schiffchen mit der Probe reicht; es dient zur Einführung

378) P. Oberhoffer u. A. Beutell, Stahl u. Eisen **39**, 1584 (1919).

379) W. Jander u. A. Krieger, Z. anorg. allg. Chem. **232**, 57 (1937).

des Wasserstoffs. Der verwandte Wasserstoff wird elektrolytisch entwickelt, zur Entfernung aller Spuren Sauerstoff über glühendes Platin geleitet und dann mit flüssiger Luft gekühlt. So erhält man absolut trockenen Wasserstoff.

Nun erhitzt man das Ende des Quarzrohres mit der Probe zunächst auf etwa 300—400° C und läßt den gereinigten getrockneten Wasserstoff in langsamem Strome über die Probe streichen. So wird der Oberflächensauerstoff verbrannt und entfernt. Dann erhitzt man bis zum Schmelzpunkt des Metalles (allenfalls kann man das Metall durch Zusatz eines andern legieren und damit den Schmelzpunkt herabsetzen), kühlt das andere Ende des Quarzrohres mit Wasser, jedoch so, daß es noch heiß bleibt, und leitet die Abgase, also den Wasserstoff samt dem Wasserdampf, in die auf S. 192 beschriebene Apparatur von Kahle und bestimmt den Wassergehalt.

Wenn das Metall außer Sauerstoff auch Wasserstoff enthält, dann kann man durch Abmessung der verbrauchten Wasserstoffmenge den schon vorhandenen Wasserstoff mitbestimmen, indem man von der Gesamtmenge des Wassers den Anteil abzieht, welcher der verbrauchten Wasserstoffmenge entspricht. Der Rest des im Wasser enthaltenen Wasserstoffs entspricht dem Wasserstoffgehalt des Gases. Diese Methode erfordert eine sehr genaue Messung der Wasserstoffmenge vor und nach dem Versuch.

Wenn außer Sauerstoff auch Kohlensäure im Metall enthalten ist, dann kondensiert sich diese auch im Kühlrohr. Zur getrennten Bestimmung von Wasser und Kohlensäure geht man so vor, daß man die gemeinsamen Kondensate in ein entsprechendes Kühlbad gibt, wobei dann nur Kohlensäure verdampft; man kondensiert die reine abgedampfte Kohlensäure nochmals und bestimmt die Menge wie angegeben durch Erwärmung. Man kann auch so vorgehen, daß man gleich zwei Kältebäder mit Kondensationsröhren vorsieht und auf diese Weise fraktioniert kondensiert. Beide Röhren werden nacheinander an den Apparat S. 193 geschaltet.

### Gase in Eisen

Das technische Eisen enthält Sauerstoff in gebundener Form als Eisenoxydul, oder wenn Mangan darin ist, als  $MnO$  und bei Chrom als  $Cr_2O_3$ .

Außer diesem Sauerstoff enthält es noch Gase als Gasblasen in einer Form, die auch nicht mikroskopisch festgestellt werden kann. Der Sauerstoff in Oxydform (Eisenoxydul) wird entweder durch Reduktion mit Wasserstoff nach Jander und Krieger (379) bestimmt (wobei aber

evtl. vorhandenes  $MnO$  oder  $Cr_2O_3$  nicht mitreduziert werden), oder es wird die Eisenprobe nach Herty, Gainer, Freeman und Lightner (380) im Schmelzfluß mit Aluminium desoxydiert und das gebildete Aluminiumoxyd bestimmt.

Man schöpft etwa 1 kg Stahl und gibt sofort ein Stück Aluminium von etwa 12,5 cm Länge und 6 mm Dicke dazu. Nach der Zugabe des Aluminiums wird der Stahl in eine Form gegossen, die 61 mm hoch ist und oben einen Querschnitt von 45 mm und unten von 32 mm hat. Nach dem Erstarren wird die Probe mit einem 19 mm-Bohrer durchbohrt und die Späne als Durchschnittsmuster verwandt. Eine Blindprobe macht man in gleicher Weise mit einem nicht desoxydierten Stahl.

Die Bestimmung des Aluminiumoxyds geschieht durch Auflösen von 20 g der Probe mit 100 ml konz. HCl und 400 ml Wasser und Stehenlassen der erwärmten Lösung während einiger Stunden. Hierauf filtriert man durch ein ganz dichtes (Whatman-) Filter, wäscht viermal mit heißer HCl (1:1) und nach Weinberg und Beninson (381) noch mit 30%iger Salpetersäure und dann erst mit heißem Wasser. Vom Aluminiumoxyd, welches als Korund vorliegt, geht fast nichts in Lösung, es bleibt auf dem Filter. Dieses wird im Platintiegel verascht und mit Schwefelsäure-Flußsäure abgeraucht und geglüht. Der Rückstand, mit dem Faktor 2,11 multipliziert, gibt den Gehalt an Eisenoxydul an.

Nach Kirillow (382) bestimmt man das Aluminiumoxyd nicht direkt, sondern bestimmt die Verunreinigungen und berechnet das Aluminiumoxyd aus der Differenz.

Nach Meißner (383) wird bei Verwendung von Spänen der Sauerstoffgehalt wegen Oberflächenoxydation zu hoch gefunden.

### Heißextraktionsverfahren

Zur Bestimmung von Gasen in Eisen sind die sichersten Methoden die Heißextraktionsverfahren, bei denen dem Eisen zuerst zur Erniedrigung des Schmelzpunktes nach Wüst und Goerens Antimon und Zinn zugesetzt wird, hierauf werden die Proben in Gefäßen aus geschmolzenem Bergkristall geschmolzen und im Hochvakuum die Gase extrahiert. Der Gasgehalt kann zwischen 10—195 ml pro 100 g Stahl betragen.

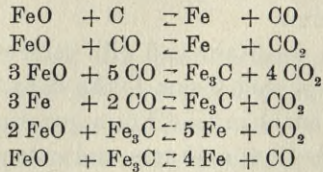
380) C. H. Herty jr., J. M. Gainer jr., H. Freemann u. M. W. Lightner, Stahl u. Eisen 50, 893 (1930).

381) G. I. Weinberg u. S. Beninson, Betriebslabor. russ. 4, 623 (1935).

382) P. J. Kirillow, Betriebslabor. russ. 4, 630 (1935).

383) F. Meißner, Mitt. d. Forschungsinst. d. Vereinigt. Stahlwerke A.G. Dortmund, 1, 223 (1930).

Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, wenn sie gefunden werden, sind reine Reaktionsgase, da das Eisen nichts davon enthalten kann. Die möglichen Reaktionen sind folgende:



Nach Hessenbruch und Oberhoffer (384) wird erst bei 1500 bis 1600° C aller vorhandener Sauerstoff frei.

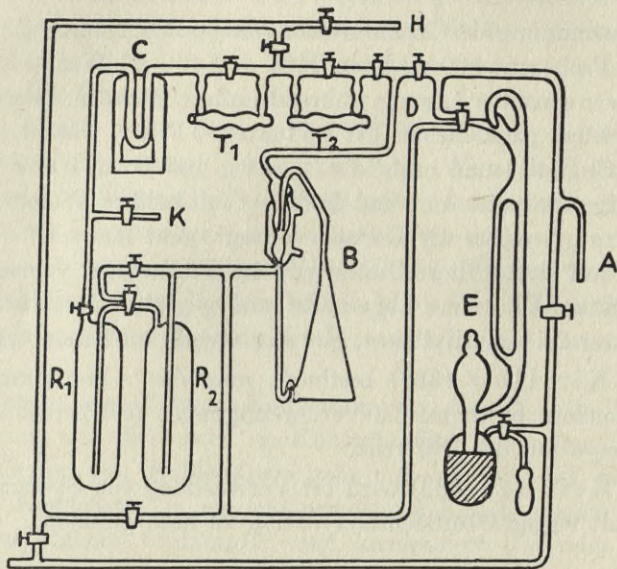


Abb. 94. Gasbestimmungsapparatur nach Vacher und Jordan

Von Vacher und Jordan (385) wurde ein Verfahren entwickelt, welches die bisherigen Ergebnisse verwertet. Die Gasbestimmungsapparatur von Jordan und Eckmann (386) wurde vereinfacht.

In Abb. 94 ist die Apparatur dargestellt. Der bei A angeschlossene Ofen (nicht gezeichnet) wird zuerst auf 1700—1750 ° C erhitzt; gleichzeitig wird die ganze Apparatur mittels einer Luftpumpe durch H bis

384) Hessenbruch u. Oberhoffer, Arch. f. Eisenhüttenwesen 1, 583 (1928).

385) H. C. Vacher u. L. Jordan, Bureau Standards Journ. Research Paper 7, Nr. 376, 375 (1931). Aus Z. analyt. Chem. 92, 211 (1933).

386) L. Jordan u. J. R. Eckmann, Scient. Papers Bureau Standards Nr. 514 (1925) u. 563 (1927).

auf 0,1 mm Quecksilber evakuiert. Der Druck darf während 3—4stündigem Erhitzen nur wenig abnehmen. Die Vakuumpumpe wird abgeschaltet und die Temperatur auf 1600° C gesenkt und die Probe eingeworfen. Die nun entweichenden Gase werden durch eine zweistufige Quecksilber-Diffusionspumpe *B* aus dem Ofen in die Behälter *R*<sub>1</sub> und *R*<sub>2</sub> abgesaugt. Wird durch McLeod-Vakuummeter *E* wieder derselbe Druck angezeigt wie vor dem Entgasen der Probe, dann ist die Gasabgabe beendet und der Ofen wird von der Apparatur abgeschlossen. Hierauf werden die Gase mit der Diffusionspumpe über das auf 300° C erhitzte Kupferoxyd *C* und durch die Absorptionsröhren *T*<sub>1</sub>, welche mit Phosphorpentoxyd, und *T*<sub>2</sub>, die mit Askarit gefüllt ist, solange umgepumpt, bis alle absorbierbaren Gase restlos absorbiert sind. Dann schließt man die Gasbehälter *R*<sub>1</sub> und *R*<sub>2</sub> ab und pumpt das Restgas, welches Stickstoff ist, in diese hinein. Durch Druckmessung wird die Menge Stickstoff bestimmt.

Die Absorptionsröhren *T*<sub>1</sub> und *T*<sub>2</sub> werden gewogen und damit Wasser und Kohlendioxyd bestimmt.

Statt der gravimetrischen Bestimmung läßt sich auch ebensogut eine volumetrische Bestimmung von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff durchführen. Man leitet die Gase über das Kupferoxyd und absorbiert nur das Wasser, bis sich der Druck während 5 Minuten nicht mehr ändert. Man sammelt die Gase in *R*<sub>1</sub> und *R*<sub>2</sub>, mißt den Druck, leitet sie wieder über das Kupferoxyd und absorbiert nun das Kohlendioxyd wie vorher. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Druckablesungen geben die Teildrucke für Wasserstoff und Kohlenoxyd, das Restgas ist Stickstoff. Aus den Druckunterschieden berechnet man Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff mittels der vorher berechneten Faktoren. Die Resultate sind sehr genau, die Genauigkeit beträgt 0,002%.

Das Kupferoxyd des Handels reduziert man vor der Anwendung mit Wasserstoff bei 150—200° C, um es dann wieder bei 300° C zu oxydieren. Die Absorptionsröhren haben Schliche und sind mit der Dichtungsmasse von Shepherd und Ledig (387) angeschlossen.

Bei diesem Verfahren ist zu beachten:

Man verwendet die Probe in Stückform (nicht Späne). Ist mehr als 0,24% Mangan im Stahl, dann verdampft es und reagiert mit dem Kohlenoxyd, wodurch weniger Sauerstoff gefunden und mehr Manganoxydul gebildet wird. Silicium übt keinen merklichen Einfluß auf die Sauerstoffbestimmung aus. Aluminium wirkt ähnlich wie Mangan.

387) M. Shepherd u. P. G. Ledig, Ind. Engng. Chem. 19, 1059 (1927).

In reinen Stählen ist der Sauerstoff fast ganz an Eisen und Mangan gebunden. Der Sauerstoff kann aber auch an Silicium und Aluminium gebunden sein. Bis zu 4% Si wurde noch vollständige Reduktion erreicht. Wenn sich im Graphittiegel ein stark Si-haltiger Rückstand von einem vorhergehenden Versuch befand, hatte ein Teil des Sauerstoffs mit dem Si reagiert und konnte nicht mehr gefunden werden. Das Ende der Reaktion (Reduktion) wurde festgestellt, wenn der Enddruck gleich dem Anfangsdruck war. Tonerde läßt sich schwerer als  $\text{SiO}_2$  reduzieren.

In den Arbeiten von Diergarten (388) wurde die Anwendung des Kohlespiral-Vakuumofens sowie die Grundlagen der Vorgänge beim

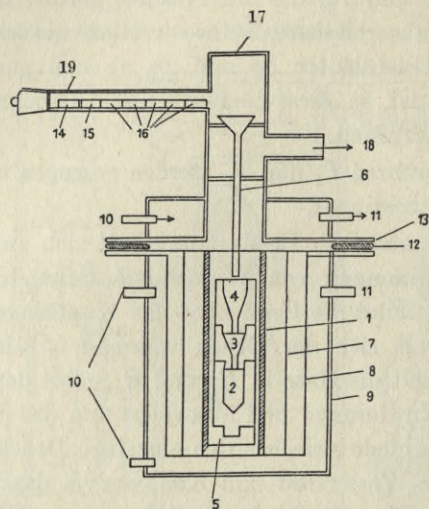


Abb. 95. Ofen zur Entgasung von Metallen

Schmelzen besprochen. Die Apparatur ist von Castro und Portevin (389) ausgebaut worden. Ein Schema dieses Ofens stellt Abb. 95 dar. Die anschließende Analysenapparatur kann, ähnlich der von Dalton (374) oder wie bei der Mikroanalyse beschrieben sein. 1 ist das Spiralkohlerohr als Heizkörper, 2 ist der Tiegel aus Achesongraphit, 3 und 4 sind Trichter aus Graphit, 5 ist der Tiegelfuß, 6 ist der Zuführungstrichter aus Ventilstahl, 7 ist ein Strahlungs-Schutzrohr aus Molybdänblech, 8 ist der Ofenkörper aus Flußstahl, 9 der Kühlmantel, 10 der Wasserzufluß und 11 der Wasserabfluß, 12 ein Dichtungsring, 13 der Deckel mit Wasserkühlung, 14 ein magnetischer Schieber aus Eisen,

388) H. Diergarten, *Ibid.* 2, 813 (1928/29), 3, 577, 627 (1929/30).

389) R. Castro u. A. Portevin, *Arch. Eisenhüttenwes.* 9, 555 (1936).

15 ein unmagnetischer Schieber aus Glas, 16 sind die Stahlproben, 17 ein Schauglas, 18 das Gasentnahmerohr von mindestens 30 mm lichter Weite, 19 das Proberohr.

Die Proben, von denen man mindestens 10 g nimmt, werden auf  $8 \times 30$  mm abgedreht, gut entfettet und poliert. Bei stark blasigen Proben müssen diese schnell verarbeitet werden, da die Gefahr der Oxydation der an die Oberfläche mündenden Gasblasen besteht. Hierauf wird die Proberöhre 19 beschickt, der Ofen fertig gemacht und evakuiert. Zuerst evakuiert man mit der Wasserstrahlpumpe, dann mit einer Hochvakuumpumpe bis auf  $10^{-6}$  mm Hg. Hierauf erhitzt man langsam die Spirale bis zu einer Temperatur von  $2100^{\circ}$  C und hält diese Temperatur 2 bis  $2\frac{1}{4}$  Stunden. Nun sind der Ofen und die Spirale völlig entgast; eine Kohlenoxydentwicklung tritt nicht mehr auf. Nach dem Entgasen senkt man die Temperatur auf  $1700^{\circ}$  C und macht eine Bestimmung des etwa vorhandenen Gases. Die während 15 Minuten abgegebene Gasmenge besteht ungefähr aus: 0,02 bis 0,05 ml CO, 0,10 bis 0,15 ml H<sub>2</sub>, 0,08 bis 0,12 ml N<sub>2</sub>.

Nun beginnt man mit der Gasextraktion, indem man eine Probe einwirft. Es entsteht anfänglich eine ziemliche Drucksteigerung, die aber bald wieder abnimmt und nach 15 bis 30 Minuten den ursprünglichen Wert des Druckes annimmt. Nach dieser Zeit ist die Gasextraktion sicher beendet, da schon nach ca. 5 Minuten 90% der Gase extrahiert sind. Bei der hohen Temperatur von  $1700^{\circ}$  C werden alle Oxyde einschließlich der Tonerde reduziert.

Hat man sehr oxydreiche Metalle, deren Oxyde leicht zu reduzieren sind, dann neigen diese leicht zum Spritzen im Tiegel. Um das zu verhindern, stellt man den Strom ab, kühlt auf etwa  $1350^{\circ}$  C ab, und wirft erst dann die Probe ein, worauf man die Temperatur langsam steigert.

Meist bestehen die abgesaugten Gase nur aus CO, H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>. Die brennbaren Gase werden nach Hinzufügen von reinem Sauerstoff durch Verbrennung bestimmt. Bei sehr sauerstoffreichen Metallen kommt es manchmal vor, daß auch Kohlendioxyd abgesaugt wird; dieses muß man vor der Verbrennung durch Absorption bestimmen. Eine Verunreinigung des Sauerstoffs, der zur Verbrennung verwendet wird, muß berücksichtigt werden. Weiters ist darauf zu achten, daß man nicht zuviel Sauerstoff beimengt, weil die Verbrennung dabei unvollständig wird. Ebenso hindert ein zu hoher Stickstoffgehalt (bei hoch stickstoffhaltigem Ferrochrom) die Verbrennung. In diesem Falle bestimmt man das Kohlenoxyd durch Absorption und auf die Wasserstoffbestimmung muß dann ver-

zichtet werden. Weiters muß man bei stickstoffreichen Stählen darauf achten, daß die Nitridzersetzung von einer bestimmten Temperatur an sehr heftig wird, wodurch explosionsartige Gasentbindungen vorkommen können.

Zum Unterschied zu den Arbeiten von Diergarten, der nur 30 bis 60% des Wasserstoffs finden konnte (da die Kohle den anderen Teil adsorbierte) wird mit dieser Apparatur der ganze vorhandene Wasserstoff gefunden, weil die Temperatur im Ofen höher und der Druck geringer ist. Die Druckverminderung während der Gasentbindung wird hier durch die weiten Gasentbindungsrohre gewährleistet, wohingegen in der Apparatur von Diergarten zu enge Kapillaren angewandt wurden. In der beschriebenen Apparatur können demnach vollständige Analysen durchgeführt werden, wie sie sonst nur im teuren Hochfrequenzofen gemacht werden können.

### Bestimmung von Stickstoff in Metallen

Prinzip: Nach L. Jordan (386) wird der in den Metallen enthaltene elementare Stickstoff sowie der Nitrid-Stickstoff durch Schmelzen des Metalles im Vakuum ausgetrieben und mittels fein verteiltem Calcium absorbiert. Das nitridhaltige Calcium wird in verd. Salzsäure gelöst, die Lösung wird mit NaOH alkalisch gemacht und dann zum Sieden erhitzt. Das entweichende Ammoniak wird in vorgelegter Schwefelsäure mit bekanntem Gehalt aufgefangen, deren Überschuß mit 0,01 n Natronlauge zurücktitriert wird.

In ein Quarzrohr, das an einem Ende zugeschmolzen ist und am anderen Ende einen Schliffaufsatz mit Rohransatz hat, wird ein einseitig geschlossenes Eisenrohr gebracht, das etwa 2 g metallisches Calcium enthält. Das offene Ende des Eisenrohres reicht in seiner Länge bis etwas unter den Schliff. Das Quarzrohr wird ungefähr bis zur halben Länge in einen Ofen gesteckt, so daß das Calcium in die heiße Zone kommt. Der Schliffaufsatz wird luftdicht aufgesetzt und der Rohransatz einerseits mit einer Vakuumpumpe, andererseits mit einem Quarzrohr verbunden, in dem sich die Metallprobe befindet. Nun evakuiert man das ganze System, während man schon beide Rohre heizt. Wenn die Apparatur auf 0,02 mm Quecksilber evakuiert ist, schließt man den Weg zur Pumpe, verbindet beide Quarzrohre und heizt das Calcium auf ca. 780° C. Bei dieser Temperatur verdampft das Calcium. Das aus dem Ofen herausragende Ende des Quarzrohres samt Schliffansatz wird mit Luft gekühlt, damit sich die Calciumdämpfe kondensieren. Gleichzeitig schmilzt man das Metall, und es verbindet sich der entweichende Stickstoff sofort und vollkommen mit den Calciumdämpfen bzw. dem fein verteilten, kondensierten



Calcium. Die Kühlung richtet man so ein, daß das herausragende Ende des Quarzrohres etwa 550—600° C heiß bleibt. Nach etwa einer Stunde ist die Absorption beendet. Man schaltet die Öfen aus und läßt während der Abkühlung Kohlensäure einströmen. Nach beendigter Durchführung des Versuchs löst man die gebildeten Calciumnitride mit verd. HCl und destilliert nach Zusatz von NaOH das nun entstehende Ammoniak über, welches man in vorgelegter Schwefelsäure auffängt. Die Ammoniakmenge gibt den Stickstoffgehalt des Metalles an.

Weinberg und Proschutinsky (390) geben eine kombinierte Methode zur Stickstoffbestimmung im Stahl an, wobei der Stahl gelöst wird. Die Methode ist ähnlich der von Tschischewski (391), Allen (392), der der Friedrich-Krupp-Werke und der des Bureau of Standards (393).

Nach Weinberg und Proschutinski löst man 5 g des Stahls in 35 ml Salzsäure ( $d = 1,19$ ) unter Zugabe von 20 ml Wasser zuerst kalt und später unter Erwärmen. In einem Destillationskolben mit einem besonderen Dephlegmator, der das Überspritzen von Lauge absolut verhindert, werden 50 ml einer 50%igen Natronlauge, 250 ml destilliertes Wasser, 20 ml einer 10proz. Eisen(II)-sulfatlösung sowie 10 g Natronkalk (zur Verhinderung des Stoßens bei der Destillation) und noch 100 ml Wasser gegeben. In die Vorlage gibt man 8 ml Wasser und 20 ml einer 0,01 n Schwefelsäure. Hierauf gießt man die Lösung des Stahls in den Destillationskolben und destilliert 150 ml in die Vorlage. Zum Destillat gibt man einige Tropfen einer 0,5proz. Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium und titriert mit 0,01 n Lauge. Nebenbei muß ein Blindversuch in der gleichen Art durchgeführt werden. Löst sich der Stahl nicht völlig in der Salzsäure, so filtriert man, schließt mit Kaliumpyrosulfat auf, laugt mit Wasser aus, gibt die Lösung zum Filtrat und verarbeitet wie beschrieben.

## Edelgase

### Bestimmung von Helium in Gasen

Prinzip: Die Gasbeimengungen zum Helium werden an tiefgekühlter Adsorptionskohle adsorbiert, das Helium spektroskopisch untersucht, abgemupmt und gemessen.

390) G. J. Weinberg u. S. Proschutinsky, Betriebslabor. russ. 4, 390 (1935).

391) N. Tschischewski, Z. analyt. Chem. 47, 768 (1908).

392) A. H. Allen, Z. analyt. Chem. 21, 143 (1882).

393) L. Jordan u. F. E. Swindells, Bureau of Standards Scient. Paper 457 (1922).



biert; nach 15 Minuten ist die Adsorption beendet. Der nichtadsorbierte Teil des Gases wird spektroskopisch untersucht, hierauf nach  $d$  gepumpt, um in dem geeichten Rohr  $d$  bei verschiedenen Drücken volumetrisch gemessen zu werden. Man kann Helium in einem Gas nachweisen, das nur 0,0005 Vol. % Helium enthält.

Nach einer anderen Methode (395) bestimmt man die Edelgase, indem man sie von Stickstoff mit Hilfe eines Gemisches von 10 Gwt. metallischem Calcium und 1 Gwt. Natriumspänen in der Hitze trennt. Dieses Metallgemisch gibt man zweckmäßig in ein Eisenrohr, welches unten mit einem Eisendrahtnetz verlegt ist und gibt auf das Gemisch im Zwischenraum von ca. 2 cm eine Kupferspirale und auf diese noch etwas Kupferoxyd. Die Anwendung von Glas oder Porzellan ist nicht zu empfehlen, weil diese zu stark angegriffen werden und bei jedem Versuch erneuert werden müßten.

Durch das Kupferoxyd im Eisenrohr werden Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe und Kohlenoxyd zu Wasser und Kohlensäure verbrannt, welche durch das Metallgemisch zurückgehalten werden. Die Absorption des Stickstoffs erfolgt durch das Metallgemisch sehr schnell und wird durch eine Zirkulation über das heiße Metall rasch vervollständigt. Vor dem Einfüllen des Gases evakuiert man die ganze Apparatur und prüft auf Dichtigkeit. Dann erhitzt man das Rohr, wobei etwas Wasser entweicht, welches man über Phosphorpentoxyd wegnimmt.

Zur Ausführung der Absorption wird das Rohr auf 500—650° C erhitzt. Die Absorption des Stickstoffs erfolgt nach Sieverts (396) meist schon oberhalb 300° C. Durch die Reaktionswärme steigt die Temperatur an, sie soll aber 650° C nicht überschreiten, weil dann die Reaktion träger wird. Grobkrystallines Calcium ist am aktivsten; es sei hier vermerkt, daß nicht alle Calciumsorten gleich gut geeignet sind. Gegen Wasserstoff verhält sich Calcium ähnlich; es nimmt ihn schon bei 150° C auf. Das mit Stickstoff gebildete Calciumnitrid nimmt Wasserstoff, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Methan auf. Man kann demnach auch die Untersuchung auf Edelgase durchführen, ohne vorher die anderen Gase entfernt zu haben, am besten mit einer schon gebrauchten Füllung, da die Anwesenheit von Calciumnitrid vorteilhaft ist. Nachdem man die Gase einigemal durch das Calciumrohr geleitet hat, läßt man das Gas im Rohr erkalten und kann hierauf die Bestimmung der Edelgase im Gasrest vornehmen. Zur Messung des Gasrestes und zur spektralanalyti-

395) a) F. Henrich u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1940 (1920). — b) **55**, 3021, 3026 (1922). — c) **56**, 1259 (1923). — d) **60**, 2047 (1927).  
396) Sieverts, Chem. Ztg. **39**, 804 (1915).

schen Prüfung kann man den Apparat in Abb. 96 verwenden. Die Anwendung von flüssiger Luft fällt bei diesem Verfahren weg.

### Zur schnellen Bestimmung von Helium und Neon nach E. Schröer (397)

Das Verfahren von Paneth und Peters (398) und (399) zur Bestimmung von Helium und Neon in Gasgemischen, aus denen nur der Wasserstoff entfernt wurde, ist von Schröer weiterentwickelt worden.

Prinzip: Der Sauerstoff, Stickstoff, das Methan und andere Begleitgase werden durch Adsorption an Silicagel vom Helium (Neon) getrennt. Dem Gasgemenge wird zunächst eine größere, dann eine kleinere Menge Silicagel geboten. Die größere Menge adsorbiert die Hauptmenge der Begleitgase und die kleinere Menge bewirkt die Absenkung des Partialdrucks der Begleitgase auf einen Wert, der die Bestimmung nicht mehr beeinträchtigt. Die Prüfung erfolgt durch Betrachtung des Emissionsspektrums, wobei kleine Mengen Stickstoff neben großen Mengen von Helium immer noch erkennbar sind.

Abb. 97 zeigt den Apparat. Mit einer Art McLeod-Manometer von 500 ml Inhalt ist durch die Hähne 4 und 1 das große Adsorptionsrohr *A* verbunden, das mit etwa 10 g Silicagel von Hirsekorngröße beschickt ist; diese Menge reicht aus, um bei  $T = 90^{\circ} \text{C}$  etwa 500 ml Stickstoff mit einem Partialdruck von etwa 0,25 mm Hg zu binden. Das Volumen der Zwischenräume beträgt 5,3 ml, also 4,47% des Kugelvolumens, bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs. Die Gasprobe wird über die Hähne 3 und 4 in die evakuierte Kugel gedrückt, das Rohr zwischen 3 und 4 mit Quecksilber gefüllt und hierauf das ganze Gas nach *A* gedrückt. Nach etwa einer halben Stunde sind genügend viel Begleitgase adsorbiert und man läßt jetzt aus *A* nach der Kugel wieder desorbieren. Nach etwa 5 Minuten wird das Gas über Hahn 4 und 2 nach *a* gedrückt. Im kleinen Adsorptionsgefäß *a* werden die restlichen Mengen Stickstoff aufgenommen, und man prüft nach einiger Zeit das Spektrum im Entladungsrohr über Hahn 5. Ist das Gas stickstofffrei, dann bringt man das Gas durch Umstellen von Hahn 2 nach dem Meßrohr *M*, wo das Volumen unter bestimmten Drücken gemessen wird, und auf Normalmilliliter umgerechnet wird. An Korrekturgrößen kommen zu dieser Zahl an Milliliter Helium dazu: 1. das Volumen im Entladungsraum und kleinen Adsorptionsrohr *a*; 2. die im großen Rohr *A*

397) E. Schröer, Z. analyt. Chem. **111**, 161 (1937).

398) F. Paneth u. K. Peters, Z. physik. Chem. Abt. A **134**, 353 (1928).

399) K. Peters, Z. physik. Chem. Abt. A **180**, 44 (1937).

verbliebene Menge (einige Prozent); 3. die durch Adsorption an das Gel gebundene Menge Helium (einige Promille). Die Adsorption wird bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs durchgeführt. Die Apparatur und das Meßrohr sind so gebaut, daß als obere Grenze 2 ml Helium in 500 ml Gas mit  $\pm 0,3$  bis  $0,5\%$  bestimmt werden können,  $0,01$  ml mit  $\pm 1\%$  und so fort. Heliumreichere Gemische kann man mit reinem Sauerstoff, Stickstoff oder anderen Gasen verdünnen, heliumarme Gase

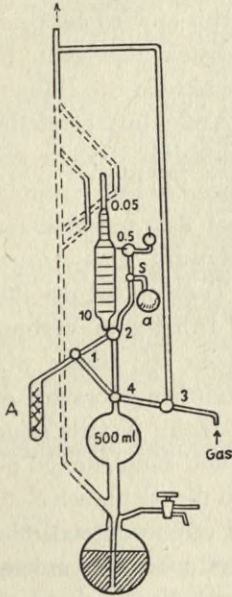


Abb. 97. Apparatur nach Schröer

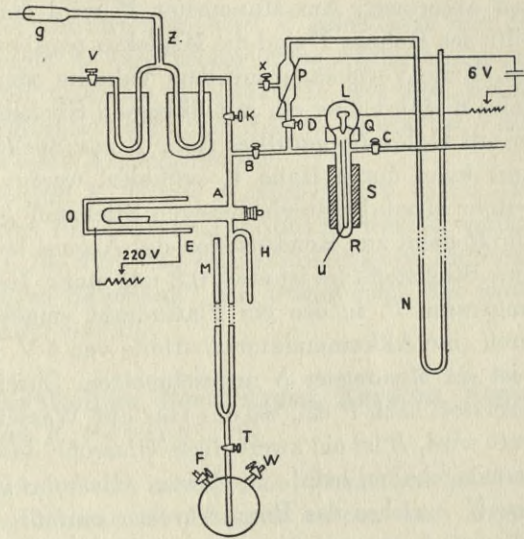


Abb. 98. Apparatur zur Bestimmung von Lampenfüllungen

kann man so bestimmen, daß man wiederholt in *A* adsorbiert und den Rest in *a* sammelt.

Die Gleichgewichtsdrucke des Stickstoffs sind sehr niedrig. Für 50 ml Gas/g Gel betragen sie einige Hundertstel mm Hg, für 10 ml Gas/g Gel unter einem Zehntausendstel mm Hg.

Da Neon leichter adsorbiert wird als Helium, und besonders dann, wenn wenig Begleitgase vorhanden sind, so daß in *A* die normale Besetzungsdichte nicht erreicht wird, sind die Neonbestimmungen etwas unsicherer. Helium und Neon werden gemeinsam bestimmt, indem man die Zähigkeit des Gemisches nach Schröer (400) bestimmt und daraus den Anteil der Gase berechnet.

400) E. Schröer, Chem. Fabrik 7, 113 (1934).

**Bestimmung von Argon-Stickstoff-Mischungen,  
insbesondere zur Untersuchung von Lampenfüllungen  
nach Liem p t und W i j k (401)**

Die Apparatur Abb. 98 besteht aus einem Absorptionsrohr *E* aus Chromeisen von 2,5 mm Wandstärke und ist bei *A* an die übrige Apparatur angeschlossen. Das Natronglas der Apparatur hat den gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie das Chromeisenrohr. In *E* ist ein Schiffchen, in dem Lithiummetall ist. *O* ist ein Ofen. Durch das Lithium wird der Stickstoff absorbiert. Am Manometer *M* wird der Gasdruck abgelesen. Mit Hilfe des Hahnes *T* sind die Menisken regulierbar, während die Hähne *F* und *W* die Verbindung mit dem Vakuum oder der Außenluft herstellen. Hahn *K* führt über ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes U-Rohr über ein mit Goldfolie gefülltes Rohr *Z* zur Spektralröhre *G*. Der Spektralraum kann durch Hahn *V* evakuiert werden, wobei das anschließende U-Rohr ebenfalls durch flüssigen Stickstoff gekühlt wird. Das Ansatzrohr *H* dient zur Kondensation des Argons bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs; es ist etwa 0,8 mm stark. Hahn *D* führt zum Verbrennungsraum *P*, in den ein Platindraht eingeschmolzen ist; dieser wird durch eine Akkumulatorenbatterie von 6 V. zum Glühen gebracht. An *P* ist ein Manometer *N* angeschmolzen. Durch den Hahn *X* tritt reiner Sauerstoff nach *P* ein, wo das Gas auf Wasserstoff und Kohlenoxyd geprüft wird. *R* ist ein zweiteiliges Glasrohr, das durch den Schlauch *S* zusammengehalten wird. In diesem Glasrohr ist ein offenes Metallröhrchen *U*, welches das Pumpröhrchen umfaßt. Bewegt man den unteren Teil von *R* hin und her, dann wird die Spitze des Pumpröhrchens abgebrochen. Die Hähne *C* und *V* führen zur Pumpe mit McLeod-Vakuumkontrolle.

Arbeitsweise: Die Glühlampe wird zuerst mittels Ruhmkorff-Induktorium auf Gasgehalt geprüft. Dann läßt man die Lampe eine Stunde brennen und prüft damit auf Dichtigkeit. Schließlich wird der Metallsockel abgenommen (evtl. weggelöst), der Kitt mit Lauge entfernt und die Lampe nun mit Picein auf der Platte *Q* vakuumdicht derart befestigt, daß das Ende des Pumpröhrchens in die offene Metallröhre *U* paßt. Nun wird die ganze Apparatur hoch evakuiert, das Lithium auf 500° C erhitzt und 15 Min. entgast. Nach dem Abkühlen werden die Hähne *C*, *D*, *K* geschlossen und das Pumpröhrchen abgebrochen. Nach kurzer Zeit wird *B* geschlossen, bei *M* abgelesen und die

401) J. A. M. van Liem p t u. W. van W i j k, Rec. Trav. chim. Pays Bas 56, 310, 755 (1937).

Temperatur notiert. Nun wird der Stickstoff am Lithium bei  $350^{\circ}\text{C}$  absorbiert. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde wird *O* entfernt und *E* gekühlt und wieder an *M* abgelesen. Der Stickstoff wird darauf berechnet. Nun öffnet man *D* und läßt einen Teil des Gases nach *P* und liest in *N* ab. Durch *X* wird dann Sauerstoff zugegeben. *N* wird wieder abgelesen und der Platindraht einige Minuten auf Weißglut gebracht. Nach Erkalten wird *N* wieder abgelesen. Zur Identifizierung des Argons wird das Gas mit flüssigem Stickstoff in *H* kondensiert. Bei dieser Temperatur beträgt der Dampfdruck des Argon etwa 21 cm.

Um das Argon weiter zu identifizieren, wird *V* geschlossen und das Argon über *Z* nach *G* gebracht. *G* wird vorher etwas erhitzt und mehrmals mit Argon ausgespült, während die Elektrode mit dem Induktorium verbunden bleibt. Schließlich wird *G* mit einem Druck von 5 mm gefüllt und man erhält das reine Argonspektrum.

Das Gesamtvolumen zwischen *K*, *C* und *D* beträgt etwa 15 ml. Das einmal entgaste Lithium kann für mehrere Analysen verwendet werden. Will man diese Apparatur für Krypton-Stickstoff-Gemenge benutzen, dann verwendet man flüssigen Sauerstoff; der Dampfdruck des festen Kryptions beträgt dabei rund 2 mm Hg.

### Technische Edelgasanalyse (Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon) nach K. Peters (402)

Prinzip: Der Reststickstoff der technischen Gasanalyse wird an Calcium gebunden. Aus der Summe der Edelgase werden dann Argon, Krypton und Xenon an Aktivkohle bei tiefer Temperatur adsorbiert und das Helium und Neon gemessen. Durch fraktionierte Desorption werden nacheinander Argon, Krypton und Xenon gemessen.

Der Analysengang ist folgender: Der Reststickstoff aus der technischen Gasanalyse wird durch den Kapillarahn 1 Abb. 99 in das vorher evakuierte, mit Phosphorpentoxyd gefüllte Rohr *a* eingefüllt, das mit einem Rührer nach Dennis (403) versehen ist. Durch Senken des Niveaugefäßes *c* wird ein Teil des Stickstoffs in die Bürette *b* übergeführt und genau gemessen. Durch Umstellen von Hahn 3 wird das Gas in die eigentliche Apparatur gebracht, die vorher unter Erhitzen von *e* und *f* sorgfältig evakuiert worden ist. Schliff 7 bleibt zunächst verschlossen, so daß die in *f* enthaltene Aktivkohle vom Gas nicht berührt wird. Im Rohr *e* sind die Calciumspäne, die nach Antro-

402) K. Peters, Chem. Fabrik 10, 371 (1937).

403) L. H. Dennis, Gasanalysis, Verlag The Mc. Millen Comp. New York 1913.

po fff (404) mittels Natriumhydroxyd aktiviert worden sind, auf etwa 400—450° C erhitzt. Nach 15—20 Minuten ist aller Stickstoff absorbiert, was man am Manometer *d* verfolgen kann. Durch wiederholtes Steigenlassen des Quecksilbers nach Umstellen der Hähne 5 und 6 kann man das Ende der Absorption feststellen. Man läßt hierauf *e* erkalten, läßt das Quecksilber nach *g* steigen und stellt durch Drehen des Schliffs 7 Verbindung mit der Aktivkohle in *f*, die mit flüssiger Luft gekühlt

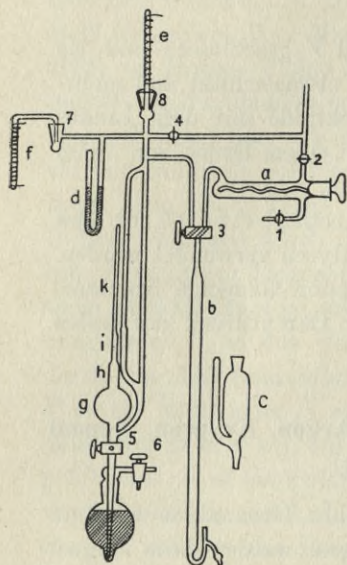
wird, her. Die Kapillaren *h*, *i* und *k* sind vorher mit Quecksilber ausgewogen und geeicht und haben einige Volumenmarken. Bei der Messung läßt man das Quecksilber nacheinander bis zu einigen Marken und liest so bei verschiedenen Drücken ab; aus mehreren Messungen wird der Mittelwert genommen.

Da hier nur ein Teil des Gases zur Messung gelangt, weil der andere Teil in der Apparatur verbleibt, muß man vorher den Verteilungsfaktor bestimmen, indem man in die Apparatur eine bestimmte Gasmenge einfüllt, das Quecksilber steigen läßt, bei Hahn 4 zum höchsten Vakuum pumpt, das Quecksilber in *g* hinunter-saugt, so daß sich das ganze Gas in der Apparatur verteilt und nach abermaligem Steigenlassen von Quecksilber in *g* erneut mißt. Mit dem so ermittelten Verteilungsfaktor wird die gemessene Edelgasmenge multipliziert und auf die angewandte, in *b* gemessene Reststickstoffmenge bezogen.

Abb. 99. Apparatur zur technischen Edelgasanalyse

Hat man so die Summe der Edelgasmenge bestimmt, dann wird durch abermaliges Senken des Quecksilbers bis zu Hahn 5 und Öffnen von Schliff 7 Verbindung mit *f* hergestellt, wo in wenigen Minuten Argon, Krypton und Xenon adsorbiert werden. Im Gasraum bleiben Helium und Neon, deren Menge in *k* ebenso gemessen wird wie vorher. Diese gemessene Menge ist wiederum mit einem neuen Verteilungsfaktor zu multiplizieren, der gesondert mit einer bekannten Neon-Helium-Menge bei

- 404) a) A. v. Antropoff u. E. German, DRP. 492 212. — Siehe auch:  
 b) F. Paneth u. K. Peters, Heliumuntersuchungen I—IV Z. physik. Chem. **134**, 353 (1928); Abt. B **1**, 170, 253 (1928). — c) Dies. u. H. Gehlen, Z. anorg. allg. Chem. **175**, 383 (1928). — d) F. Paneth u. W. D. Urry, Heliumuntersuchungen VII, Mikrochemie, Emich-Festschrift 233 (1930). — e) K. Peters u. A. Warnecke, Glückauf **69**, 1181, 1210 (1933).





gekühltem Aktivkohlerohr  $f$  zu ermitteln ist. Sollen Krypton und Xenon bestimmt werden, so ist die Aktivkohle in  $f$  durch ein geeignetes Temperaturbad (S. 98) auf  $-100$  bis  $-95^{\circ}$  C zu erwärmen. Man pumpt durch Hahn 4 das Argon, Neon und Helium ab. Nach Erwärmung auf  $-85$  bis  $-75^{\circ}$  C desorbiert das Krypton und kann in  $k$  gemessen werden. Hierauf wird  $f$  mit Wasser auf  $40^{\circ}$  C erwärmt, wobei das Xenon desorbiert und gemeinsam mit dem Krypton gemessen wird.

Bei sorgfältig ermittelten Verteilungsfaktoren sind die Argonwerte auf  $1\%$ , die Helium-, Neon-, Krypton- und Xenon-Werte auf  $1-2\%$  ihrer Größen genau.

## Mikrogasanalyse

Die Untersuchung sehr kleiner Gasmengen ist in manchen Zweigen der Forschung notwendig, wie z. B. in der Physiologie, Bakteriologie, überhaupt Biochemie. In den übrigen Zweigen der Technik und Wissenschaft wird die Mikrogasanalyse sehr häufig für exakte Untersuchungen angewandt, wo man nur wenige Milliliter oder gar  $\frac{1}{1000}$  ml des Gases zur Verfügung hat. Auch zur Untersuchung von chemischen Reaktionen bei niedrigem Druck, die besonders in der Technik und der Glühlampenindustrie von Bedeutung ist, spielt die Mikrogasanalyse eine große Rolle.

Die Apparaturen kann man je nach der benötigten Untersuchung ändern, so, daß man für feinere Untersuchungen engere Kapillaren, Temperaturbäder und feinere Ablesevorrichtungen anbringt und umgekehrt.

Im Prinzip geschieht die Untersuchung sehr kleiner Gasmengen meist durch Absorption oder Verbrennung. Gemessen werden bei diesen Untersuchungen, wie auch bei den Makromethoden, Volum- oder Druckänderungen. Bei den Volummessungen wird bei konstantem Druck und bei den Druckmessungen bei konstantem Volumen gemessen. In einem Punkte aber unterscheiden sich die Messungen von den Makromethoden wesentlich, nämlich darin, daß man die Messungen auch bei beträchtlichen Unterdrücken vornimmt, um das Volumen des Gases zur Ablesung zu vergrößern. Man mißt aber auch, Unterdruck vorausgesetzt, wieder Volum- oder Druckänderungen nach der Absorption oder Verbrennung.

### Die Mikrogasbürette nach A. Krogh-Timiriazeff (405)

Prinzip: Die Methode beruht auf genauer Messung der durch die Berührung mit verschiedenen Absorptionsmitteln bedingten Längenänderung einer zylindrischen Gasblase.

Der Apparat Abb. 100 besteht aus einer Kapillarröhre von 0,2—1,0 Millimeter Durchmesser, die mit einer Millimeterteilung versehen ist. Einer Länge von 10 mm entspricht ein Volumen von etwa 0,0003 bis 0,0078 ml.

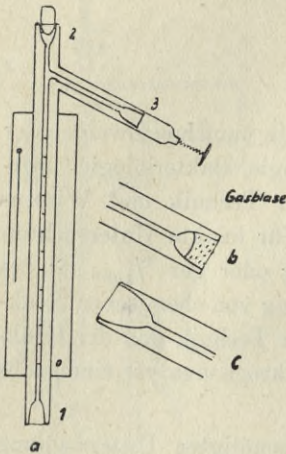


Abb. 100. Mikrogasbürette

An beiden Enden erweitert sich die Röhre zu einem Ansatzstück (Becher), von denen das obere (2) mit einem Stöpsel verschlossen ist. Es dient zur Reinigung des Apparats. In dem seitlichen Ansatzrohr (3) befindet sich Quecksilber und in diesem eine eiserne Schraube, durch deren Bewegung der Inhalt der Bürette langsam auf und ab gehoben werden kann. Die in Millimeter geteilte Kapillare dient zur Messung des Gasbläschens. Die Absorption wird in dem untersten Teil, dem Ansatzstück (1) vorgenommen. Der kalibrierte Teil der Röhre befindet sich in einem Wassermantel, in dem ein mindestens in  $\frac{1}{5}$  Grade geteiltes Thermometer ist. Der ganze Apparat ist so an einem Stativ befestigt, daß er um eine horizontale Achse gedreht werden kann.

Dadurch wird das Kühlwasser im Mantel gemischt und dessen Temperatur ausgeglichen. Während der Analyse kommen drei Stellungen des Apparates in Anwendung. Diese sind in Abb. 100 durch *a*, *b*, *c* angedeutet.

Zur Reinigung der Röhre setzt man auf Becher 2 einen durchbohrten Gummistopfen mit Rohr, schließt an eine Saugpumpe an und gibt in Becher 1 die Waschflüssigkeit (Wasser, konz. Schwefelsäure mit Bichromat), um diese durchzusaugen. Das Quecksilber in 3 kann man meistens lassen. Beim Trockensaugen der Kapillare wird das nasse Quecksilber aus 3 einfach fallen gelassen, indem man die Schraube etwas dreht. Zum Füllen bringt man den Apparat in Stellung *b*, verschließt Becher 1 mit einem Kork und läßt von Becher 2 her Quecksilber eintropfen. Die Stellschraube ist weit herausgeschraubt. Wenn

405) C. Timiriazeff, *Botanique*, S. 99, Paris 1885. — A. Krogh, *Skand. Arch. f. Physiol.* 20, 279 (1908).

sich Becher 3 etwas mit Quecksilber gefüllt hat, dann wird die gut eingefettete Stellschraube langsam eingeschraubt und so Becher 3 und die Kapillare zwischen Becher 2 und Becher 3 mit Quecksilber gefüllt. Jetzt kann Becher 2 völlig gefüllt und der Schlauchansatz, der sich auf Becher 2 befindet, mittels Quetschhahn verschlossen werden. Die Meßkapillare kann man mittels Stellschraube füllen. Will man Becher 1 füllen, dann dreht man den Apparat in Stellung *c* und füllt das Bechergen mittels einer Glaspipette.

Die Ablesungen macht man gewöhnlich mit einer Lupe, die 6—8fach vergrößert. Diese Lupe kann man in ein rechteckig zugeschnittenes Brettchen einmontieren, so daß der parallaktische Fehler hinreichend ausgeschaltet wird.

#### Ausführung der Analyse

Der völlig mit Quecksilber gefüllte Apparat wird bei Stellung *a* in ein mindestens 10 cm weites, dickwandiges Becherglas mit Quecksilber getaucht und das zu analysierende Gas in 1 aufgefangen. Von da zieht man die Gasblase mit Hilfe der Schraube in die Kapillare so, daß diese mit ihrem unteren Rande auf die Marke 0 eingestellt wird. Die Länge der Blase ist dann, bei vertikaler Stellung *a* des Apparates, bedingt durch Gasmasse, Temperatur und Barometerdruck minus dem hydrostatischen Druck des die Blase nach unten abschließenden Quecksilbers. Zum Einfüllen des Absorptionsmittels wird das Quecksilber aus 1 durch Kalilauge ersetzt, wobei man darauf acht haben muß, daß die Lauge nicht in die Kapillare kommt, vielmehr nur in 1 bleibt. Das Einfüllen der Kalilauge geschieht in Stellung *c*. Um aber bei den folgenden Messungen die wässrigen Lösungen in dem Becher 1 nicht immer durch Quecksilber austauschen zu müssen, um richtige Ablesungen zu erhalten, bringt man eine Korrektur in Anwendung und arbeitet mit den wäßrigen Absorptionsflüssigkeiten.

Um das über Quecksilber gemessene Blasenvolumen mit dem über Wasser gemessenen Volumen vergleichen zu können, braucht man nur stets einen gleich großen hydrostatischen Druck herzustellen. Der hydrostatische Druck bei Wasserfüllung von 1 und der Kapillare bis 0 ist bestimmt durch die Länge  $AB - C$  ( $C =$  Steighöhe des Wassers in der Kapillare), die für den äquivalenten hydrostatischen Druck bei Quecksilberfüllung dann gleich

$$\frac{AB - C}{13,6} - d$$

( $d =$  Depression des Quecksilbers) werden muß.

Die Länge  $AB$  beginnt am unteren Rande von Becher 1 und reicht bis zur Nullmarke 0. Um also die Messungen über Wasser und die über Quecksilber vergleichen zu können, stellt man zwischen dem Quecksilberspiegel der pneumatischen Wanne und dem unteren Meniskus eine Niveaudifferenz  $N$  her.

$$N = \frac{AB - C}{13,6} - d$$

Diese Differenz wird am besten empirisch durch einige Versuche bestimmt, indem man eine Luftblase einmal über Quecksilber und einmal über Wasser ausmißt. Bei einem Kapillarrohrdurchmesser von 1 mm wurde für  $C = 15$  mm und für  $d = 7$  mm gefunden. Wenn  $AB = 83$  mm beträgt, dann ist die Differenz  $N = -2$  mm.

Bei der ersten Abmessung der Gasblase wird also der ganze Apparat so tief in die pneumatische Wanne getaucht, bis sich der äußere Quecksilberspiegel genau um  $N$  mm über der Nullmarke der Kapillare befindet. Um das gut beobachten zu können, drückt man den Glasmantel des Apparates an die Glaswand der pneumatischen Wanne. Es weicht das Quecksilber seitlich aus, so daß gute Ablesung möglich wird.

Nachdem man die Länge der Blase gemessen hat, nimmt man den Apparat aus dem Becherglas heraus, wobei das Quecksilber aus 1 ausfließen gelassen wird. Nun drückt man die Gasblase noch etwas nach unten, damit der Quecksilberfaden in der Kapillare verkürzt wird und bringt den Apparat in Stellung  $c$ . Hierauf treibt man den Quecksilberfaden noch etwas näher an die Becheröffnung und füllt mittels einer kleinen Glaspipette 10%ige KOH ein, dann dreht man den Apparat vorsichtig in die Stellung  $b$ , wobei der Quecksilbertropfen aus  $B1$  ( $B =$  Becher) herausfällt. Nun drückt man die Gasblase bis an das Ende der Kapillare, so daß sie mit der Kalilauge in Berührung kommt (siehe Abb. 36 b), läßt sie 5 Min. in Berührung mit der Lauge, wobei man sie vorsichtig bewegt. Nach beendeter Absorption stellt man  $B1$  in ein großes Becherglas mit reinem Wasser, wobei die Kalilauge aus  $B1$  heraus und Wasser hineinrinnt. Die Gasblase wird bis 0 zurückgezogen und wieder gemessen. Bei dieser Messung ist es nicht mehr notwendig, daß der untere Meniskus genau auf 0 steht, da kleine Abweichungen keine merklichen Fehler verursachen. Zur Absorption des Sauerstoffs geht man ähnlich vor, man verwendet am besten frisch hergestellte Oxyhydrochinonlösung.

Pyrogallollösungen werden wegen Schaumbildung nicht so häufig angewandt, jedoch sind sie bei vorsichtiger Anwendung auch geeignet (siehe Absorptionsmittel für Sauerstoff S. 58). Zum Auswaschen des Bechers kann man auch so vorgehen, daß man die Lösung mittels

Filtrierpapier herausaugt und dann nachwäscht. Die Absorption des Kohlenoxyds erfolgt am besten mit neutraler Kupfer(I)-chloridlösung, wie auf S. 108 beschrieben.

Ammoniakalische Kupfer(I)-chloridlösungen ergaben schlechte Resultate, die wahrscheinlich den hohen Dampfdruck des Ammoniaks zur Ursache haben. Die Volumenkorrektur des Gases, die infolge der geringfügigen Temperaturänderungen notwendig erscheint, wird vorgenommen, und zwar rechnet man auf die Arbeitstemperatur um. Daß die vorstehende Arbeitsmethode Fehlerquellen in sich birgt, ist nicht verwunderlich. Um diese möglichst zu vermindern, muß man verschiedene Vorsichtsmaßregeln beachten, die im wesentlichen erwähnt werden sollen.

Das wichtigste ist ein absolut reiner Apparat. Dies erkennt man an der normalen Form der beiden Menisken und daran, daß die Blasen den geringsten Bewegungen der Schraube folgen müssen. In dem von der Blase eingenommenen Teil der Kapillare darf keine Spur Feuchtigkeit sein. Wichtig ist weiterhin, daß die Flüssigkeit (Quecksilber) über der Blase beim Herabdrücken der Blase in die Absorptionsmittel nicht mit diesen in Berührung kommt.

Wird das Absorptionsmittel ersetzt, dann muß die Blase ganz in die Kapillare gezogen werden. Ebenso wichtig ist das Bewegen der Blase im Absorptionsmittel.

Die Genauigkeit dieser Methode beträgt ca.  $\pm 0,2\%$ . Erwähnt sei noch, daß man auch mit anderen Flüssigkeiten als Quecksilber arbeiten kann, die im allgemeinen die Handhabung erleichtern.

### Mikroorsatapparatur nach Schenk und Dingmann (406)

Dieser Apparat eignet sich für Gasmengen von 10—15 ml. Aus Abb. 101 kann man das Wesentliche entnehmen. Es sind keine Gummiverbindungen in den aus Kapillarrohr bestehenden Leitungen, die Pipetten sind durch doppelt gebohrte Hähne angeschlossen. *a* und *b* sind Quecksilberpipetten, von denen eine einen seitlichen Ansatz hat, so daß man während der Analyse das Absorptionsmittel auswechseln kann. *c* ist eine Spezialpipette für rauchende Schwefelsäure, ohne Gummiverbindung, *d* ist die Verbrennungspipette. Um das zu untersuchende Gas unter Luftabschluß in die Apparatur überführen zu können, ist das Ende der Rohrleitungen U-förmig gebogen und in eine Spitze, die sich unter Quecksilber befindet, ausgezogen.

Zum Auffangen der Gasproben dienen Glasgefäße in verschiedenen

Größen, deren Form Abb. *a* wiedergibt. Das Füllen der Gasauffanggefäße mit Quecksilber geschieht mittels einer Heberpipette nach Travers (407).

Die Meßbürette ist in  $\frac{1}{20}$  ml geteilt und mit einer Temperatur- und Barometerkorrektur versehen. Zum Einfüllen des Gases in die Meßbürette bringt man das Gasgefäß unter Quecksilber zum Rohrende des Apparates, dessen Kapillaren mit Quecksilber gefüllt sind, saugt das Gas in die Bürette, bis wieder Quecksilber nachkommt, und absorbiert in der bekannten Reihenfolge. Die Absorption der Kohlenwasserstoffe

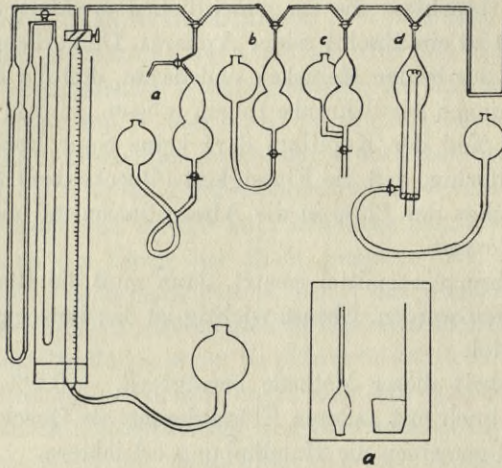


Abb. 101. Mikrogsatapparat nach Schenk und Dingmann

mit rauchender Schwefelsäure soll nicht länger als 3—5 Min. dauern, und auch dann muß jedenfalls eine Absorption mit Kupfer(I)-chlorid folgen, weil die rauchende Schwefelsäure bei Anwesenheit von Acetylen in dieser Zeit nicht immer alles absorbiert, aber der Rest durch Kupfer(I)-chlorid aufgenommen wird. Ein zu starkes Schütteln der Schwefelsäurepipette ist ebenfalls zu vermeiden, da bei viel Methan auch etwas Methan aufgenommen wird. Andererseits desorbiert rauchende Schwefelsäure Sauerstoff. Der Gasrest besteht dann aus reinem Wasserstoff und Methan, oder auch aus einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Methan-Gemisch. Dieses wird verbrannt. Reiner, durch Elektrolyse gewonnener Sauerstoff wird in abgemessener Menge vorgelegt, der Platindraht zum Glühen gebracht und das Gasgemisch langsam verbrannt. Nach Beendigung 407) M. W. Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen, 1905.

der Verbrennung läßt man 1 Min. glühen, wobei man das Gas etwas bewegt, mißt die Kontraktion neben dem Kohlensäuregehalt und berechnet daraus in bekannter Weise die Werte.

Sind im Gasgemisch nicht mehr als 40—50%  $\text{CH}_4$ , dann erhält man richtige Werte. Bei höheren Methangehalten findet man zu niedrige Werte für Methan und zu hohe für Wasserstoff; der Fehler wird um so größer, je mehr Methan vorhanden ist. Der Grund dieses Fehlers dürfte darin zu suchen sein, daß vielleicht Formaldehyd, Methanol oder Ameisensäure entstehen, die nach R. E. Allum (408) bei der Verbrennung von Methan mit Sauerstoff als Zwischenprodukte auftreten. Man vermischt deshalb ein solches Gas vorher in der Bürette mit so viel Wasserstoff, daß sein Prozentgehalt an Methan 40% nicht übersteigt, und führt dann mit dem verdünnten Gas die Verbrennung aus.

Eine Kombination des eben beschriebenen Verfahrens verbindet die sehr genau auszuführende Bestimmung der einzelnen Bestandteile eines Gasgemischs durch die Messung des Drucks bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur mit der in sich geschlossenen Absorptions- und Verbrennungsvorrichtung, die sich gut bewährt hat. Die Meßgenauigkeit ist sehr groß bei einem angewandten Volumen von 1—2 ml. Eine auf gleichem Prinzip aufgebaute Apparatur von A. Schmidt (409) ist auf S. 244 beschrieben; die Apparatur von Schmidt ist auch für größere Gasmengen geeignet.

Die hier beschriebene Apparatur ist in Abb. 102 dargestellt.

Die genaue Gasmessung geschieht mittels des vor einer Spiegelglas-skala befestigten offenen Manometers *A* und der Bürette *B*. Der äußere Schenkel des Manometers steht über einem Stück Druckschlauch mit Schraubenquetschhahn *D* und über den Hahn *H*<sub>1</sub> mit einem Niveaugefäß *N* in Verbindung. Der innere Schenkel ist U-förmig in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise angesetzt. Dadurch wird vermieden, daß Luftblasen, die infolge von Undichtigkeit des Druckschlauchs etwa aufsteigen, in die Bürette gelangen. Durch einen Kugelschliff *E* ist dieser Schenkel mit der Bürette *B* verbunden. Diese besteht aus zwei länglichen Kugeln. In den Einschnürungen der Kugeln sind zwei Platindrähte *a* und *b* eingeschmolzen, auf deren Spitze beim Abmessen des Gasgemischs das Quecksilber eingestellt wird. Ein dritter Platindraht *c* befindet sich noch im inneren Schenkel des Manometers eingeschmolzen. Der Kontakt zwischen Platinspitze und Quecksilberkuppe wird durch ein Galvano-

408) R. E. Allum und W. A. Bone, Proc. Roy. Soc. London Serie A **134**, 578 (1932).

409) A. Schmidt, Gas- und Wasserfach **73**, 1137 (1930).

meter angezeigt. Die Einstellung ist außerordentlich fein und der Einstellung auf eine Strichmarke bei weitem vorzuziehen. Die Bürette wird durch Wasser aus einem Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten.

Vor dem Gebrauch der Apparatur bestimmt man die Höhe der Quecksilberkuppe in der Bürette bei dem Kontakt mit den Platinspitzen *a* und

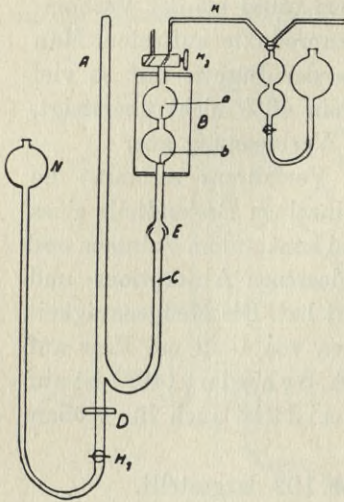


Abb. 102. Analysenapparatur nach Schenk und Dingmann

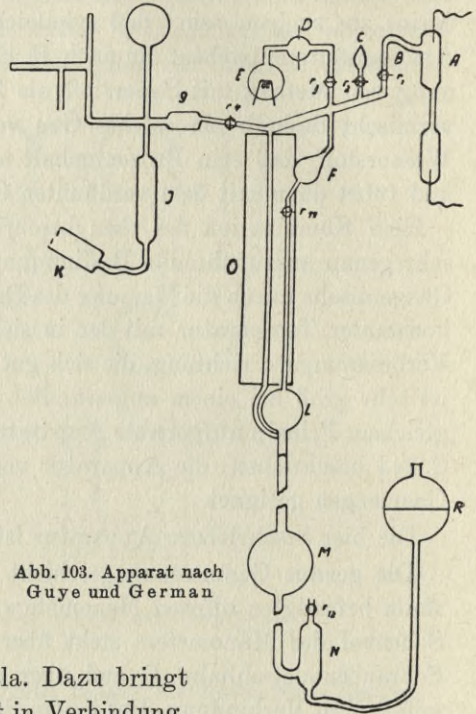


Abb. 103. Apparat nach Guye und German

*b* in bezug auf die Manometerskala. Dazu bringt man die Bürette mit der Außenluft in Verbindung, stellt das Quecksilber genau auf den jeweiligen Kontakt ein und liest den Stand an der Skala ab. Die genaue Einstellung erfolgt mit dem Quetschhahn *D*. Das Gasgemisch wird, wie auf S. 240 beschrieben, eingefüllt und untersucht. Die gemessenen Druckabnahmen ergeben im Verhältnis zum Anfangsdruck, mit 100 multipliziert, den Prozentgehalt der Gase.

#### Apparat von Ph. A. Guye und F. E. German (410)

Der Apparat gestattet, 1—1,5 ml Gas, bezogen auf den Normalzustand, zu untersuchen. Er ist aus Natronglas gefertigt (Abb. 103) und beruht auf folgendem Prinzip:

410) A. Guye u. F. E. German, C. r. 159, 154 (1914).



Die Analyse wird bei konstantem Volumen ausgeführt und zwar mit einem Volumeter von 25—50 ml Inhalt, das mit einem vereinfachten *McLeod*-Manometer in Verbindung steht und 0,01 mm Quecksilberdruck abzulesen gestattet. Indem man mit einem Anfangsdruck von 7—8 mm arbeitet, analysiert man auf diese Weise 100mal kleinere Gasvolumina als z. B. bei Benutzung des *Regnault*schen Apparates.

Das eigentliche Volumeter besteht aus dem Raum *F* und den benachbarten Röhren bis zu den Hähnen  $r_1, r_2, r_3, r_4$  und steht mit den benachbarten Röhren und Nebenräumen in Verbindung. Diese Nebenräume bestehen

1. aus einer kleinen Röhre *E*, die eine Eisenspirale enthält. Diese Spirale wird elektrisch zur Weißglut gebracht und dadurch der Sauerstoff absorbiert;
2. einer kleinen Röhre *C*, die festes Kaliumhydroxyd enthält und zur Absorption der Kohlensäure dient;
3. einem kleinen Reaktionsraum *D*, versehen mit zwei Platinelektroden, wo das zu untersuchende Gas, nötigenfalls gemischt mit Sauerstoff oder Wasserstoff, der Wirkung des elektrischen Funkens ausgesetzt werden kann;
4. einer *Plücker*röhre *A* mit Aluminiumelektroden und
5. einer Vorlage *B*, die zur Absorption der störenden Quecksilberdämpfe ein Blättchen Gold enthält. Eine Quecksilberpumpe gestattet eine sehr rasche Evakuierung der verschiedenen Apparateteile oder ein allmähliches Einströmenlassen in die entsprechenden Reaktionsräume und schließlich ein Überführen in das Volumeter. Deshalb ist der Ballon *M* ziemlich groß (etwa 180 ml) gehalten, was auch den Vorteil hat, daß man bei approximativen Bestimmungen die Volumina der Räume *A, B, C, D, E* gegenüber dem Volumen von  $L + M + F$  vernachlässigen kann.

Die Druckablesungen geschehen am Vakuummeter *O, L, r<sub>11</sub>* und liefern bei gleichbleibender Temperatur direkt die Bestandteile des Gasgemisches. Der bei verschiedenen Operationen nicht absorbierte Rückstand wird in die *Plücker*röhre zurückgeleitet, wo er mittels Taschenspektroskop näher charakterisiert wird. Man kann ihn auch in der Kammer *D* mit anderen Gasen zur Reaktion bringen.

Die Inhalte der verschiedenen Apparateteile werden mittels eines geeigneten Ballons (von 72 ml) in der üblichen Weise bestimmt. Bei gleichbleibender Temperatur beschränken sich die Kalibrierungsoperationen auf einfache Druckablesungen.

Bei der Analyse von Gasen, die aus festen, in  $K$  erwärmten Substanzen freigemacht wurden, nimmt das Volumen der ausgetriebenen Gase anfangs die Räume  $K + J + G + M c L e o d$  ein; dieses Volumen beträgt etwa 50 ml, von denen sich ungefähr die Hälfte rechts von  $r_4$  befindet. Die eigentliche Analyse betrifft nur das rechts vom Hahn  $r_4$  befindliche Gas; übrigens kann man mit der Quecksilberpumpe  $R$  aus  $NM$  leicht den größten Teil des zu untersuchenden Gases auf die gedachte Seite dieses Hahnes schaffen.

### Der Apparat von A. Schmidt (139)

Es wurde schon auf S. 241 ein Apparat für die exakte Gasanalyse beschrieben, der in mancher Hinsicht diesem gleich ist. Dennoch soll der Apparat von Schmidt hier ausführlich beschrieben werden, da er eine weitere Verwendungsmöglichkeit bietet. Zudem werden die Berechnungen der Analysen hier angeführt. Er eignet sich besonders zur Bestimmung von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sauerstoff, Wasserstoff, Methan und „schweren“ Kohlenwasserstoffen; seine Eignung erstreckt sich daher besonders auf die Untersuchung von Wassergas, Generatoren-gas, Leuchtgas, ferner aber auch von Explosionsschwaden, Brand- und Grubengasen und anderen Gasgemischen ähnlicher Zusammensetzung.

Weiterhin erstreckt sich seine Anwendung auf alle Gase und Dämpfe, die durch rauchende Schwefelsäure oder durch ein anderes Absorptionsmittel aufgenommen werden. Bei diesem Apparat wird der Druck des Gases bei stets gleichem Volumen gemessen und außerdem wird zur Vereinfachung der Apparatur die Verbrennungspipette zugleich als Absorptionspipette verwendet. Schließlich kann man auch Mikroanalysen mit ihm durchführen.

Die Bauart der Apparatur ist aus Abb. 104 ersichtlich.  $B$  stellt die Gasbürette dar, die mit einem Manometer  $M$  und Niveaugefäß  $N_1$  kommuniziert. Die Bürette besteht aus drei Kugeln  $c, d, e$  von je etwa 25 ml Inhalt und zwei Kugeln  $a$  und  $b$ , die 3—4 ml fassen. Letztere sind für die Mikroanalyse vorgesehen. Auf den 4 mm weiten Verbindungsrohren der Kugeln sind Markierungsringe  $m_1$  bis  $m_4$  eingätzt, auf die beim Abmessen des Gases die Absperrflüssigkeit (Quecksilber) eingestellt wird. Der Abstand  $m_1 - m_2 - m_3$  beträgt je 50,0 mm, der Abstand  $m_3 - m_4$  30,0 mm.

Man kann auch hier, wie auf S. 241 beschrieben, Platinkontakte einschmelzen, um die Einstellung auf das Niveau sehr genau vorzunehmen. Die Bürette  $B$  befindet sich in einem mit Wasser gefüllten Glaszylinder,

der als Thermostat dient. In ihm sind ein in der Zeichnung nicht wieder-gegebener Rührer und ein in Zehntel Grade geteiltes Thermometer angebracht. Dahinter befindet sich eine Mattglasscheibe, die durch eine kleine elektrische Birne beleuchtet werden kann, um eine genaue Einstellung des Quecksilbers zu ermöglichen. Das Manometerrohr  $M$  ist mit einer Millimeterskala von  $-200$  bis  $+340$  mm versehen und enthält auf der Rückseite einen Spiegel für parallaxefreie Ablesung. Der Nullstrich dieser Skala wird auf gleiche Höhe wie  $m_1$  angebracht, indem man bei offener Bürette (Verbindung  $K_1 - K_2 - K_3$ ) das Quecksilber auf  $m_1$  einstellt und das Manometerrohr mittels einer Messingschraube, die das

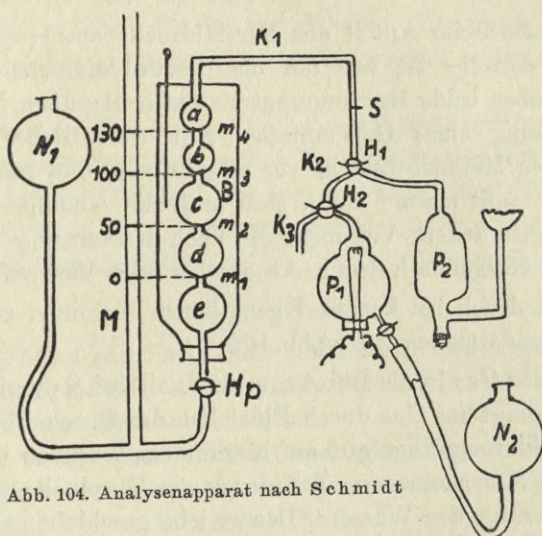


Abb. 104. Analysenapparat nach Schmidt

Rohr trägt, entsprechend einreguliert. Auf diese Weise wird der Einfluß der Kapillardepression ausgeschaltet. Die Bewegung des Niveaugefäßes  $N_1$  erfolgt über eine geeignete Führungsrolle mit einer Schnur, evtl. mit Feineinstellung.

Die Bürette steht über die Kapillarrohre  $K_1$  und  $K_2$  und die Karlsruher Dreiweghähne  $H_1$  und  $H_2$  mit der Absorptions- und Verbrennungspipette  $P_1$  und der Oleumpipette  $P_2$  in Verbindung.  $P_1$  ist durch einen Druckschlauch mit einem zweiten Niveaugefäß  $N_2$  verbunden. Die erforderliche Absorptionsflüssigkeit wird in möglichst geringer Menge (wenige ml) nach  $P_1$  gesaugt, um Verluste an dem zu untersuchenden Gas infolge seiner Löslichkeit in den verschiedenen Flüssigkeiten auf ein Minimum zu beschränken. Aus dem gleichen Grund ist die Oleumpipette

mit Glasröhren ausgefüllt, die dem Gasgemisch eine möglichst große absorbierende Fläche bieten. In dem oberen, etwas verjüngten Teil der Pipette  $P_1$  befindet sich ferner ein Glühdraht aus Platin, dessen Stromzuführung durch zwei Glasrohre erfolgt. Dieses Stück muß leicht auswechselbar sein, da die Platindrähte öfter durchschmelzen können. Oberhalb  $H_1$  wird man die Verbindung am besten mittels Druckschlauch herstellen, um das System nicht zu starr zu bauen.

### Prinzip und Genauigkeit der manometrischen Methode

Da der prozentische Anteil des Partialdrucks am Gesamtdruck des Gasgemischs derselbe ist wie der des Partialvolumens am Gesamtvolumen, so geben beide Bestimmungsmethoden dieselben Werte für die Zusammensetzung eines Gasgemischs. Ein wesentlicher Vorteil der manometrischen Methode besteht vor allem darin, daß man sehr kleine Gasvolumina damit messen kann. Man mißt die Abnahme des Druckes bei konstant gehaltenem Volumen, die nach Entfernung der einzelnen Gase aus dem Gasgemisch durch Absorption oder Verbrennung eintritt.

Um den Gasdruck bei konstant gehaltenem Volumen zu bestimmen, geht man folgendermaßen vor (Abb. 104):

Man saugt das Gas in die Bürette, schließt sie bei  $S$  durch Quecksilber (aus  $P_1$ ) ab, bringt das Gas durch Einstellen des Quecksilber (in  $B$ ) auf einen der Markierungsringe auf ein bestimmtes Volumen und mißt den Überdruck am Manometer, den Luftdruck am Quecksilberbarometer sowie die Temperatur des Wassers. Das gleiche geschieht nach jeder Absorption bzw. Verbrennung. Die dabei gemessenen Abnahmen der Drucke, die bei Temperaturschwankungen auf gleiche Temperatur umzurechnen sind, geben — im Verhältnis zum Anfangsdruck — den gesuchten Prozentgehalt der einzelnen Gase. In der Bürette muß sich stets ein wenig Wasser befinden, etwa 1 Tropfen, damit das Gas stets mit Wasserdampf gesättigt ist und der Dampfdruck bzw. seine Änderung mit der Temperatur bei der exakten Analyse genau berücksichtigt werden kann. Wenn man alle 5 Kugeln mit Gas gefüllt hat und nun auf  $m_1$  einstellt, so beträgt der Überdruck am Manometer etwa 300 mm ( $P = p_{at} + \text{Überdruck}$ ). Sind etwa 50% des Gasgemischs entfernt, dann wird der Unterdruck so klein, daß man ihn am Manometer nicht ablesen kann. Man stellt in dem Fall das Quecksilber in der Bürette auf  $m_2$  ein, man erhöht damit den Druck im Verhältnis  $(a + b + c) : (a + b + c + d) = F_1$ .

Die Zahl  $F_1$  wird für jeden Apparat ein für allemal bestimmt (siehe unten).

Mit dieser Zahl  $F_1$  sind dann die bei Einstellung auf  $m_2$  ermittelten Drucke zu multiplizieren, um sie wieder auf das alte Volumen ( $a + b + c + d$ ) umzurechnen. Durch diese Erhöhung des Druckes in  $B$  kann man nach Absorption eines Gasbestandteiles sowohl den Meßbereich, als auch die Ablesegenauigkeit erhöhen.

Die hier beschriebene Arbeitsmethode findet in genau der gleichen Weise Anwendung auf die Mikrogasanalyse, für die die beiden Kugeln  $a$  und  $b$  und die entsprechenden Markierungsringe  $m_3$  und  $m_4$  vorgesehen sind. Hierbei bedarf man der Kenntnis des Volumenverhältnisses  $F_2 = a : (a + b)$ . Diese Zahl  $F_2$ , die wie  $F_1$  eine „Konstante“ des Apparates ist, wird in der gleichen Weise manometrisch bestimmt (Beispiel S. 249).

Zur Berechnung des Druckes geht man von folgender Überlegung aus:

Ist der Anfangsdruck (Überdruck + Luftdruck) des Gasgemischs  $P_a$  und wird mit  $\Delta P$  die Differenz des vor und nach einer Absorption gemessenen Drucks bezeichnet, so beträgt der Gehalt an absorbiertem Gas in Prozenten des Gasgemischs:

$$\frac{\Delta P}{P_a} \cdot 100$$

In sehr vielen Fällen kann man ohne wesentliche Einbuße an Genauigkeit den Atmosphärendruck als konstant annehmen und die Druckunterschiede  $P$  direkt am Manometer ablesen.

Bei höchsten Ansprüchen an die Genauigkeit der Analysen ist dagegen der Einfluß der Änderung von Temperatur und Atmosphärendruck zu berücksichtigen. Dies geschieht in folgender Weise:

Von dem Gesamtdruck wird der Dampfdruck des Wassers abgezogen; die Drucke der trockenen Gase sind nun noch auf eine gemeinsame Temperatur umzurechnen. Für den Gehalt an einem Gas in Prozenten des Gasgemischs ergibt sich dann die Formel:

$$\frac{\frac{P_v}{T_v} - \frac{P_n}{T_n}}{\frac{P_a}{T_v}} \cdot 100$$

$P_a$  = Anfangsdruck des trockenen Gasgemischs,

$P_v$  = Druck vor der Absorption des Gases,

$P_n$  = Druck nach der Absorption des Gases,

$T_a, T_v, T_n$  = die entsprechenden absoluten Temperaturen bei den Ablesungen.

Die Durchführung der Analysen geschieht wie folgt: Man verbindet die Kapillaren  $K_1, K_2$  und  $K_3$  durch  $H_1$  und  $H_2$ , hebt  $N_1$  und füllt die Burette mit Quecksilber, und zwar bis an die Mündung von  $K_3$ . Nun

saugt man durch  $K_3$  das Gas in die Bürette, verschließt die Kapillaren und  $H_2$  mit Quecksilber. Dann wird der Gasdruck nach Einstellung abgelesen.

Die Absorptionsflüssigkeiten werden durch  $K_3$  nach  $P_1$  in möglichst geringer Menge eingesaugt, wobei darauf zu achten ist, daß kein Luftbläschen mitgezogen wird. Während der Absorption achte man auch darauf, daß das Gas annähernd unter Luftdruck steht, um die Hähne nicht zu belasten. Nach der Absorption reinigt man mit Wasser, was aber zwischen der Kohlensäure- und Sauerstoffabsorption nicht zu geschehen braucht. Um Kohlenoxyd vollständig zu entfernen, muß man 3—5mal frisches Absorptionsmittel nehmen. Gasdämpfe des Absorptionsmittels müssen entfernt werden.

So wie bei der volumetrischen Analyse überzeugt man sich bei schwerer absorbierbaren Gasen durch mehrere Ablesungen von der Druckkonstanz. Wenn man genau arbeiten will, wendet man öfter kleine Mengen frischer Absorptionslösung an; kommt es aber nicht auf große Genauigkeit an, dann kann man mit einer größeren Menge Absorptionsmittel 1—2mal absorbieren. Bei Anwendung der neutralen  $\text{CuCl}$ -Lösung ist eine Wegnahme des  $\text{HCl}$  bzw.  $\text{NH}_3$ -Dampfes nicht nötig.

Zur Absorption der „schweren“ Kohlenwasserstoffe bringt man das Quecksilber, das bei der Druckmessung bei  $S$  stand, nach  $K_2$  zurück, verbindet  $K_1$  mit  $P_2$ , nachdem man das Gas in  $B$  auf mäßigen Überdruck eingestellt hat, und bringt das Gas in die Oleumpipette hinein; das Quecksilber aus  $B$  führt man dicht bis an die rechte Biegung von  $K_1$  heran und verbindet dann  $P_2$  mit  $K_2$ . In  $P_1$  bringt man ein wenig konz. Schwefelsäure hinein und verbindet  $P_1$  mit  $K_2$ . Einer von E. Ott gegebenen Vorschrift entsprechend, bewegt man, um auch bei größeren Mengen von schweren Kohlenwasserstoffen restlose Absorption zu erzielen, das Gas in Abständen von 2—3 Min. einigemal zwischen  $P_2$  und  $P_1$  hin und her, so daß das Gas immer mit den frisch benetzten Glasrohren in Berührung kommt. Das Oleum läßt man dabei nicht zu dicht an den Kapillaransatz heran, weil sonst die Gefahr besteht, daß die Flüssigkeit durch die kapillaren Verbindungsrohre hindurch in  $P_1$  eindringt. Man reguliert hierbei die Bewegung der Flüssigkeit am besten durch vorsichtiges Heben und Senken des Niveaugefäßes  $N_2$  bei geöffnetem Hahn  $H_p$ . Nach beendeter Absorption bringt man das Oleum mit äußerster Vorsicht wieder in die Kapillare bis dicht an  $H_1$  heran (etwa 4—5 mm Abstand). Dann reinigt man  $P_1$  von der Schwefelsäure, bringt etwas Kalilauge hinein und absorbiert die  $\text{SO}_3$ -Dämpfe des Gases in  $P_1$ .

## Die Verbrennung

Zur Verbrennung gelangen der Wasserstoff und das Methan. (Bei Abwesenheit von Methan kann man auch Kohlenoxyd verbrennen.) Das Quecksilber, das vorher bei  $S$  stand, bringt man so weit zurück, daß nur noch ein Flüssigkeitstropfen (Wasser) in  $K_2$  verbleibt.

Um Sauerstoff dem Gas beizumischen, stellt man in  $B$  Unterdruck her und saugt durch  $K_3$  Sauerstoff oder von Kohlensäure befreite Luft ein, nachdem man das Quecksilber aus den Kapillaren nach  $P_1$  genommen hat. Vor der Verbrennung muß man den Platindraht ausglühen. Dies macht man so, daß man in  $P_1$  durch  $K_3$  so viel Wasser ansaugt, bis der Platindraht nicht mehr ins Quecksilber taucht, dann Luft nachläßt, den Draht gut ausglüht und die Luft, nicht aber das Wasser austreibt. Der Draht soll vor der Verbrennung nicht mehr in Quecksilber eintauchen.

Ist das Gasgemisch explosiv, dann verbrennt man in zwei Teilen. Es ist gut, bei Unterdruck zu verbrennen, um den Explosionsstoß geringer zu machen. Bei sehr geringen Methanmengen dauert die Verbrennung 10—15 Min., bei Mengen über 1% 3—4 Min. Das Gas wird nach  $B$  gebracht, der Druck gemessen, das Wasser ausgelassen und die Kohlensäure bestimmt.

Bestimmung der Umrechnungsfaktoren  $F_1$  und  $F_2$

$$A. F_1 = \frac{\text{Vol.: } a + b + c}{\text{Vol.: } a + b + c + d}$$

Man saugt so viel Luft in die Bürette, daß bei Einstellung auf  $m_2$  der Überdruck mindestens 250 mm beträgt.

1. Einstellung auf  $m_2$  (Vol.:  $a + b + c$ )

$$a = \text{Manometer} \dots\dots\dots + 273,4 \text{ mm}$$

$$b = \text{Barometer} \dots\dots\dots 761,3 \text{ mm } t = 18,1^\circ$$

$$c = \text{Tension des Wassers} \dots\dots 15,6 \text{ mm}$$

$$\underline{\hspace{10em}} P \text{ trocken} = 1019,1 \text{ mm } (= 273,4 + 761,3 - 15,6)$$

2. Einstellung auf  $m_1$  (Vol.:  $a + b + c + d$ )

$$a = \text{Manometer} \dots\dots\dots - 153,3 \text{ mm}$$

$$b = \text{Barometer} \dots\dots\dots 761,3 \text{ mm } = 18,8^\circ$$

$$c = \text{Tension des Wassers} \dots\dots 15,6 \text{ mm}$$

$$\underline{\hspace{10em}} P = 592,4 \text{ mm } (= 761,3 - 153,3 + 15,6)$$

$$F_1 = \frac{592,4}{1019,1} = 0,5813_2$$

$$B. F_2 = \frac{\text{Vol.: } a}{\text{Vol.: } a + b}$$

Man saugt so viel Luft in die Bürette, daß bei Einstellung auf  $m_4$  (Vol.:  $a$ ) der Überdruck etwa 200—250 mm beträgt.

1. Einstellung auf  $m_1$  (Vol.: a)

$$a = \text{Manometer} \dots\dots\dots + 232,5 \text{ mm}$$

$$b = \text{Barometer} \dots\dots\dots 760,8 \text{ mm} = + 18,5^\circ$$

$$c = \text{Tension des Wassers} \dots\dots 16,0 \text{ mm}$$

$$P = 977,3 \text{ mm} = (232,5 + 760,8 - 16,0)$$

2. Einstellung auf  $m_2$  (Vol.: a + b)

$$a = \text{Manometer} \dots\dots\dots - 183,4 \text{ mm}$$

$$b = \text{Barometer} \dots\dots\dots 760,8 \text{ mm}$$

$$c = \text{Tension des Wassers} \dots\dots 16,0 \text{ mm}$$

$$P = 561,4 \text{ mm} (= 760,8 - 183,4 - 16,0)$$

$$F_2 = \frac{\text{Vol.: a}}{\text{Vol.: a + b}} = \frac{561,4}{977,3} = 0,5744$$

Will man aus einem bei kleinem Volumen ( $a + b + c$  bzw.  $a$ ) gemessenen Druck (Überdruck + Luftdruck) den Druck berechnen, der dem größten Volumen entspricht ( $a + b + c + d$  bzw.  $a + b$ ), so hat man einfach mit  $F_1$  bzw.  $F_2$  zu multiplizieren, im umgekehrten Falle zu dividieren.

Unter Berücksichtigung sämtlicher Fehlermöglichkeiten bei Einstellung auf konstantes Volumen sowie bei Druck- und Temperaturbestimmung, läßt sich mit einiger Sorgfalt eine Genauigkeit von 0,01 bis 0,02%, bei Mikrogasanalysen von etwa 5 ml Gesamtgasmenge eine Genauigkeit von 0,05% erzielen.

### Mikroanalyse von Gasen nach F. E. Blacet und Mitarbeitern

Mit diesem Apparat können Mengen von 25—10  $\mu\text{l}$  bestimmt werden. Die Genauigkeit beträgt 0,3—1,0%.

Der Apparat von Blacet und Leighton (411) ist in Abb. 105 dargestellt. Er ist im wesentlichen schon von Christiansen und Huffmann (412) beschrieben worden. Er besteht aus einer Mikrogasbürette *A*, die mit einem Wassermantel umgeben ist. Diese ist ein Kapillarrohr von ca. 0,5 mm Durchmesser und 45 cm Länge, welches in Millimeter geteilt und mit Quecksilber kalibriert ist. Das Kalibrieren der Kapillare geschieht durch Auswägen mit Quecksilber, indem man die Kapillare mit Quecksilber füllt, als Index für die Bewegung des Quecksilbers eine kleine Luftblase einschließt und hierauf das Quecksilber von einer Marke zur anderen verschiebt und das jeweils austretende Quecksilberkügelchen wägt. Das obere Ende ist, wie die Abbildung zeigt, abgebogen, am unteren Ende ist ein Vakuumschlauch

411) a) F. E. Blacet u. Ph. A. Leighton, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. **3**, 266 (1931). — b) Blacet, McDonald u. Leighton, *ibid.* **5**, 272 (1933). — c) Blacet u. McDonald, *ibid.* **6**, 334 (1934). — d) Blacet u. D. H. Volman, *ibid.* **9**, 44 (1937).

412) J. A. Christensen u. J. R. Huffmann, Z. analyt. Chem. **80**, 435 (1930).



angesetzt. Vor dem Gebrauch wird der Apparat umgedreht, dann ganz mit Quecksilber gefüllt und hierauf der Vakuumschlauch mit einem Gummistopfen dicht verschlossen. Durch einen Schraubenquetschhahn *B* kann der Quecksilberspiegel im Kapillarrohr fein eingestellt werden. *C* ist die Tischplatte eines durch Schraube in der Höhe verstellbaren Tisches, der einen Quecksilberbehälter *D* trägt. In dem Behälter *D*, der

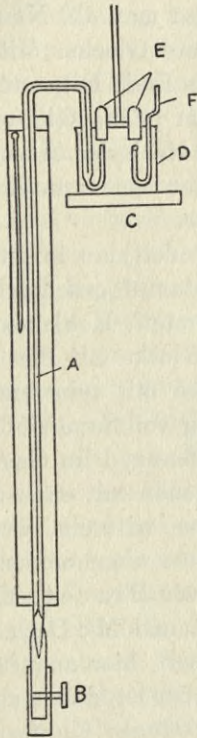


Abb. 105

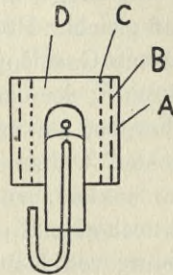


Abb. 106

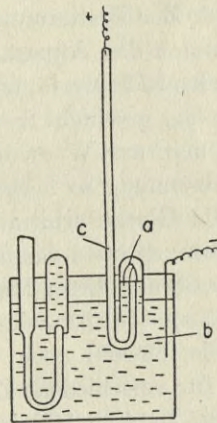


Abb. 107

Abb. 105–107. Mikroanalysenapparatur nach Blacet und Mitarbeitern

einen Durchmesser von etwa 7 cm hat, befinden sich 4 Glasglocken *E* mit etwa 2 ml Inhalt; sie sind revolverartig drehbar.

Zur Ausführung von z. B. einer Sauerstoffbestimmung in trockener Luft werden die Glocken zuerst mit Quecksilber gefüllt, was durch Ausaugen der Luft mittels Kapillarrohr geschehen kann. In eine der Glocken werden hierauf etwa 100  $\mu$ l Luft gegeben. Zur Abmessung eines bestimmten Volumens wird die Bürettenspitze unter die Oberfläche des Quecksilbers getaucht, dann dreht man an der Schraube *B* bis

alle Luft aus der Kapillare entfernt ist und bringt die Glasglocke genau über die Spitze der Bürettenkapillare. Durch Senken des Tisches *C* bringt man die Spitze bis in den Gasraum der Glocke und saugt 25—100  $\mu$ l Gas ein. Nun hebt man den Tisch, bis das Quecksilberniveau im Behälter *D* mit dem obersten Skalenteil der Bürette im Wassermantel auf gleicher Höhe ist, dann wird durch weiteres Lüften der Schraube das Gas in die Bürette weiter eingesaugt, bis der obere Quecksilberspiegel mit dem des Behälters *D* auf gleicher Höhe ist. Jetzt liest man ab. Nun bringt man die so abgemessene Gasmenge in eine andere Glocke. Mit Hilfe eines gebogenen Halters *F*, der eine Platinöse am Ende hat, auf welcher geschmolzener Phosphor ist, bringt man diesen in die Glocke und absorbiert den Sauerstoff während 15 Minuten. Nach der Absorption dreht man die Glocke wieder zurück und mißt das Volumen. Zur Sicherheit absorbiert man noch einmal und mißt wieder.

Zur Bestimmung von Kohlensäure verwendet man in gleicher Weise Ätzkali und zur Bestimmung von Wasserdampf geschmolzenes Phosphorperoxyd. Zur Bestimmung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan ergänzt man den Apparat durch eine Glocke mit Platinelektroden, eine Ruhmkorffspirale und eine Glocke mit reinstem Sauerstoff. Die Verbrennung geschieht nach Beimengung von Sauerstoff, durch Explosion. Hat man nur Wasserstoff und Kohlenoxyd im Gas, dann kann man die Verbrennung so herbeiführen, daß man mit einer Stichflamme von außen die Glocke erhitzt. Die Explosion tritt ein, wenn das Gas infolge Erwärmung etwa das doppelte Volumen angenommen hat.

Eine Verbesserung dieser Methode wurde von Blacet, McDonald und Leighton (411 b), wie von Blacet und McDonald (411 c) eingeführt, die, obwohl noch weiter verbessert, hier angeführt werden soll, weil sie für verschiedene Zwecke brauchbar ist, da sie ein Temperaturlad besitzt. In Abb. 106 ist *C* ein oben offenes Kupferrohr, dessen unterer Boden eine Einstülpung hat, in welche die Glocke gerade hineinpaßt. *B* ist eine Heizwicklung, die durch Glimmer vom Kupferrohr isoliert ist. *A* ist eine Asbestschutzwicklung um die Heizung. In den Hohlraum *D* kann man etwa 2—3 ml einer festen Substanz mit definiertem Schmelzpunkt geben, die Gasprobe und das Absorbens wird wie oben beschrieben eingebracht.

Zur Bestimmung von Wasserstoff schmilzt man auf die Platinöse etwas Kupferoxyd und tupft das heiße Kupferoxyd in carbonatfreies Ätzkali. Nach dem Erkalten entsteht eine dunkelblaue Perle, die man in die Gasprobe einführt; hierauf gibt man in das Schmelzbad *D* Blei und bringt es zum Schmelzen. Der Durchschnittsfehler beträgt 0,15%.

Das Kohlenoxyd kann, wenn es neben Methan vorhanden ist, ebenso wie der Wasserstoff bestimmt werden. Der Fehler beträgt 0,09%. Ist das Kohlenoxyd neben Wasserstoff vorhanden, dann kann man es nur mit Silberoxyd bestimmen (413). Frisch gefälltes Silberoxyd wird sehr gut ausgewaschen und etwas feucht zu Pastillen mit 1,5 mm Durchmesser gepreßt. Diese Pastillen werden bei Zimmertemperatur getrocknet, sollen aber möglichst wenig der Luft ausgesetzt werden. Eine solche Pastille wird zwecks Einführung in die Glocke mit etwas Wasserglas befeuchtet, an der Platinöse angeklebt und etwa 15 Min. trocken gelassen. Die Absorption ist in 10 Min. beendet. Dieses Silberoxyd ist auch besser als Hopcalit, da es schneller reagiert und zugleich das gebildete Kohlendioxyd absorbiert, wie Gautier (414) zeigte.  $2 \text{Ag}_2\text{O} + \text{CO} = 2 \text{Ag} + \text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Demnach wird kein Kohlendioxyd frei und es entspricht die Kontraktion dem vorhandenen Kohlenoxyd. Die Gegenwart von Wasserstoff stört die Genauigkeit, da er stets mitabsorbiert wird. Da aber der Wasserstoff viel langsamer absorbiert wird, werden die Bestimmungen um so genauer, je weniger Wasserstoff zugegen ist. Wenn z. B. 50% Wasserstoff und 50% Kohlenoxyd im Gas sind, dann findet man den Kohlenoxydwert um 1,25% zu hoch. Bei gut getrocknetem Silberoxyd werden die Fehler auch kleiner.

Salzsäuregas wird wie Kohlendioxyd bestimmt, nur verwendet man statt der Platinöse eine Sinterglasperle. Die Fehler betragen 0,05%. Die Sinterglasperle wird aus zerriebenem Glas mit bestimmter Körnung durch Erhitzen bis nahe zum Schmelzpunkt hergestellt. Man macht eine Perle von 2 mm Durchmesser und bettet einen Platindraht ein.

Äthylen wird ebenfalls mit der Sinterglasperle bestimmt, indem man die Perle in rauchende Schwefelsäure taucht, die überschüssige Säure mit Filtrierpapier abnimmt und 2 Min. einwirken läßt.

Acetylen: Man befeuchtet etwas Kupfer(I)-chlorid mit verdünnter Kalilauge, formt einen zähen Teig und drückt ihn in die Platinöse, trocknet durch gelindes Erwärmen ohne daß er dunkel wird. Die Absorption dauert 5 Minuten.

Ammoniak wird mit konz. Schwefelsäure auf Sinterglas bestimmt. Fehler 0,25%.

Die absoluten Gasvolumen kann man nicht so genau bestimmen wie die prozentuale Zusammensetzung. In der Reihenfolge kann man be-

- 413) a) Lamb, Bray u. Frazer, *Ind. Engng. Chem.* **12**, 213 (1920). —  
 b) Lamb, Scalione u. Edgar, *J. Amer. chem. Soc.* **44**, 738 (1922). —  
 c) Lamb u. Vail, *ibid.* **47**, 123 (1925).  
 414) Gautier, *C. R. Acad. Sci. Paris* **126**, 871 (1898). — Christiansen, *J. Amer. chem. Soc.* **47**, 109 (1925).

stimmen: Wasser, Kohlendioxyd, Äthylen, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Methan, Äthan, Stickstoff.

Schließlich haben *Blacet* und *Volman* (411 d) diese Methode weiter verbessert und zur Verbrennung der Gase glühendes Platin verwendet. Die neue Verbrennungspipette ist in Abb. 107 dargestellt. *a* ist der Platinglühdraht, der in einem Weichglasrohr *b* eingeschmolzen ist und dessen Ende etwa 10 mm herausragt und so gebogen ist, daß seine Spitze in das Quecksilber der Glasglocke taucht. An der oberen Schleife des Platindrahts wird eine 1 mm lange Strecke auf  $\frac{1}{3}$  ihres Querschnittes abgefeilt. Der elektrische Kontakt wird einerseits durch die Quecksilberwanne, andererseits durch eine Quecksilberfüllung im Rohr *c* vermittelt. Der Stromkreis wird durch einen Widerstand reguliert.

Zur Aufbewahrung von Proben und Vorratsgasen verwendet man Glasglocken, die man an der Wand eines Quecksilberbehälters befestigt. Man kann sie leicht mittels einer pneumatischen Wanne transportieren.

Zur Bestimmung von Stickoxyd wird zuerst aus dem Gas der Sauerstoff und die Feuchtigkeit entfernt. Das Stickoxyd wird hierauf mit reinem Wasserstoff zu Stickstoff und Wasser verbrannt. Wenn der Draht rotorange glüht, ist die Verbrennung in 4 Minuten beendet. Der Glühdraht wird entfernt und hierauf geschmolzenes Ätzkali zur Absorption des Wassers eingeführt. Die Kontraktion ist ein direktes Maß für die vorhandene Menge Stickoxydul.

Methan wird auf bekannte Weise verbrannt, wobei es hier natürlich nicht nötig ist ein explosives Gemisch zu erzeugen, aber auch dann kann man das Methan über glühendem Platin bestimmen, wenn nicht genügend davon vorhanden ist um ein explosives Gemisch zu erzeugen. Bei Rotorange glut das Platinfadens ist die Verbrennung in 2 Minuten beendet.

Nach Entfernung des Wassers mit Phosphorpentoxyd wird die Kohlenensäure bestimmt.

Da das Quecksilber die Tendenz hat während der Messung zu schwanken, drückt es nach unten in den Schlauch und verursacht Bewegungen, die so stark sein können, daß das Gas nach unten verloren geht. Nach *Grahame* (416) werden diese Schwankungen vermieden, wenn man das obere Kapillarenende waagrecht abbiegt, wie es in Abb. 108 gezeigt ist. Das Kapillarrohr ist außerdem näher der Vorderfront und nicht in der Mitte des Wassermantels angeordnet, so daß der Quecksilberspiegel ohne parallaxtische Fehler abgelesen werden kann. Die Ablesungen wer-

415) *M. H. Seevers* u. *R. T. Stormont*, *Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit.* **9**, 39 (1937).

416) *C. Grahame*, *Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit.* **11**, 351 (1939).

den wie bei Blac et beschrieben gemacht und der obere Quecksilber-  
spiegel nur bis zur Marke *a* oder *b* gebracht. Der untere Quecksilber-  
spiegel wird an der Einteilung der Bürette abgelesen. Zur Reinigung der  
Bürette wird der Quecksilberbehälter abgenommen und durch einen  
Becher ersetzt, in dem sich Chromschwefelsäure befindet.

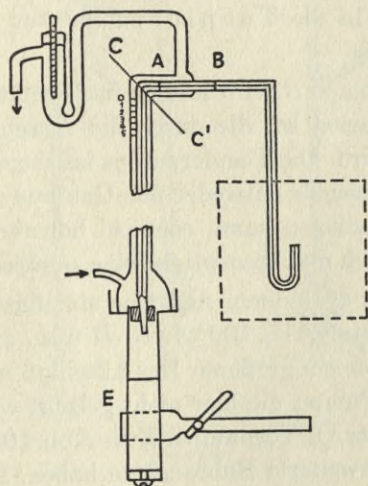


Abb. 108. Mikrobürette nach Grahame

### Mikrogasanalysenapparat nach C. H. Prescott (419)

Die Apparatur gestattet Gasmengen von etwa 5 bis 25  $\mu\text{l}$  mit einem Fehler von 2—5% zu untersuchen. Die Anwendung erstreckt sich auf die Untersuchung von Wasser, Kohlendioxyd, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Sauerstoff oder Methan. Die Analysendauer beträgt etwa 1 Stunde. Wie in den meisten Fällen, werden auch hier die Gase bei niederem Druck gehandhabt, durch Quecksilber abgeschlossen, mittels einer Toeplerpumpe bewegt und an feste Reagenzien absorbiert. Die Gasmenge wird in einer Kapillarpipette bei definierten Drücken gemessen.

Der Apparat ist zusammengestellt etwa 1,5 m hoch und 2,2 m breit. Er wird aus Pyrexglas hergestellt. Die Kapillarpipette Abb. 109 A ist 10 cm lang und hat 1 mm lichte Weite und einige Marken eingätzt. Durch die Toeplerpumpe wird das Gas zur Pipette gepumpt, dann

417) F. W. Bruce, Mikrochemie, N. F. 18, 261 (1935).

418) F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, II. Aufl. 23 (1923).

419) a) C. H. Prescott, J. Amer. chem. Soc. 50, 3237 (1928). — b) Ders. u. J. Morrison, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 11, 230 (1939).

wird das Quecksilber in *A* durch Einblasen von Druckluft in den unteren Behälter bis zu einer Marke gehoben und der Druck am Vergleichs-Kapillarrohr abgelesen. Beim Einpumpen des Gases muß der Quecksilberspiegel so hoch stehen, daß der Rohransatz *a* durch Hg gesperrt ist. Wird der Hg-Spiegel gesenkt, dann ist der Weg für das Gas zur Absorptionsreihe frei und das Gas strömt bei *b* in die Absorptionsreihe und wieder bei *c* zurück in die Toeplerpumpe zur neuerlichen Messung in der Kapillarpipette.

Diese Toeplerpumpe *B* wird automatisch betätigt, indem bei *d* eine Luftpumpe angeschlossen ist, die durch die Anschlüsse bei *e*, *f* und *g* elektrisch reguliert wird. Die Toeplerpumpe ist so gebaut, daß sie je nach dem Stand des Hg-Spiegels entweder das Gas aus dem Probegefäß und der Gasleitung *h* entnehmen kann, oder bei höherem Stand des Hg das Gas im Kreislauf durch die Absorptionsreihe pumpen kann.

Um das System zu evakuieren und Gas einzulassen, wird die eigentliche Analysenapparatur Abb. 109 *A*, *B*, *D* usw. an eine Hauptleitung angeschlossen, die zu einem größeren Hg-Abschluß und zur Pumpe führt (Abb. 109 *C*). Diese Pumpe, die hier nicht gezeigt wird, ist eine Hg-Diffusionspumpe mit einer Öl-Vorpumpe. *E* in Abb. 109 *C* und *D* sind Hg-Behälter, die unten erweiterte Rohransätze haben. Diese kann man vertikal heben und senken, wodurch der Hg-Spiegel steigt oder fällt und die Verschlüsse freigibt oder sperrt.

Die Absorptionsreihe besteht aus einer Reihe von Reagensröhren *i*, die zwischen Hg-Abschlüssen *k* so angeordnet sind, daß das Gas bei Senken von  $E_1$  gezwungen wird, durch das Absorptionsrohr zu strömen. Senkt man hingegen  $E_2$ , dann kann man dieses Reagensrohr umgehen und das Gas zum nächsten Reagensrohr führen. (Hier ist nur ein solches Reagensrohr gezeigt.) Die Abschlüsse *k* sind etwa 2,5 cm lang und haben eine lW. von 0,6 cm. Um die barometrischen Druckschwankungen auszugleichen, sind die Behälter *E* etwa 760 mm unter den Absorptionsröhren beweglich angeordnet. Die in den Reagensröhren angewandten Reagenzien sind: Kupferoxyd, Magnesiumperchlorat und Natronkalk, von denen 0,3—0,8 g angewendet werden. Die Gestalt der Reagensröhren (oben mit *i* bezeichnet) sind in Abb. 110 *D* und *E* gezeigt. *D* ist das Rohr für Natronkalk und Magnesiumperchlorat. Diese Reagenzien werden zwischen 2 Ballen aus Pyrexglaswolle gelagert. *E* ist das Rohr für Kupferoxyd; es werden 0,8 g Kupferoxyd in Drahtform zwischen zwei Kupfernetzen gelagert. Vor Gebrauch dieses Rohres wurde das Kupferoxyd stets frisch reduziert und wieder oxydiert. Dieses Rohr hat einen kleinen Strö-

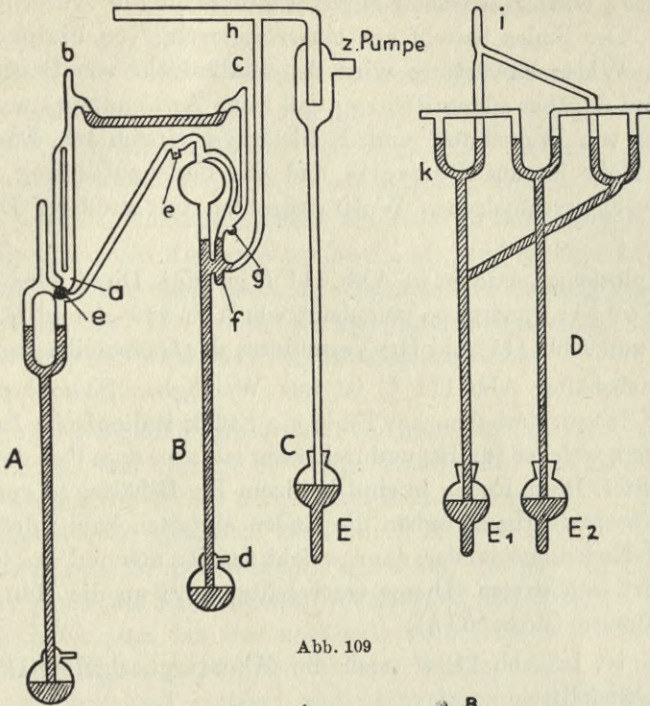


Abb. 109

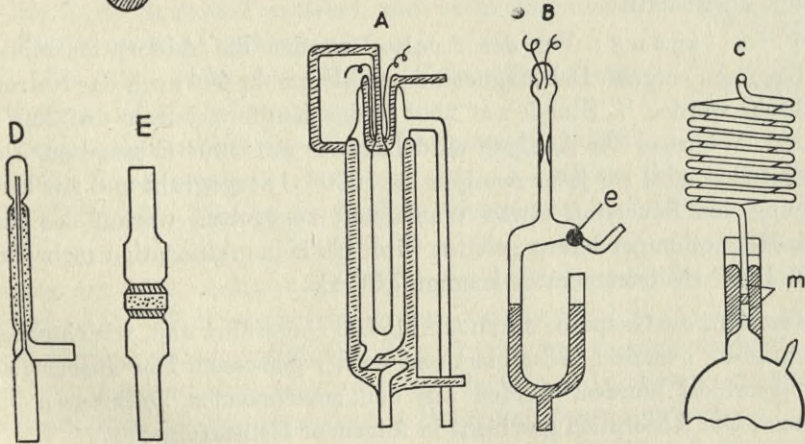


Abb. 110

Abb. 111 A-C

Abb. 109-111. Mikroanalysenapparatur nach Prescott

mungswiderstand und gestattet die Anwendung einer Miniatur-Hg-Diffusionspumpe zum Umlauf der Gase an Stelle der Toeplerpumpe.

Zur Verbrennung wird eine Pipette, wie Abb. 111 A zeigt, verwandt.

Diese wurde wieder zwischen Hg-Abschlüsse in die Absorptionsreihe eingebaut. Der Faden besteht aus einer Legierung von Platin mit 20% Rhodium. Wider Erwartung wird der Platindraht von Sauerstoff bei 700° C und darüber angegriffen, so daß seine Anwendung nur in einem Überschuß von Wasserstoff und Kohlenoxyd ratsam ist. Das wassergekühlte Rohr ist aus Pyrexglas und die Fadenzuführung wird am besten aus eingeschmolzenen Wolframdrähten von größerer Dicke hergestellt.

Die Explosionspipette ist in Abb. 111 *B* gezeigt. Diese wird mit einer zweiten *Toepler*pumpe so eingebaut wie Abb. 109 *A* und *B. e* in den Abb. 109 und Abb. 111 sind Hg-Verschlüsse der Gaszuleitungen.

Der Gasbehälter Abb. 111 *C* ist aus Weichglas. Sowohl dieser als auch die Glasspirale haben am Ende ein Stück italienische Lavite angeschmolzen, welcher für Hg undurchlässig ist, aber dem Gas den Durchtritt gestattet. Diese Enden *m* sind in einem Hg-Behälter so angeordnet, daß bei Gassperre Hg zwischen die Enden eintreten kann; drückt man die Lavite-Enden aneinander, dann weicht das Hg aus und das Gas kann ungehindert durchtreten. Dieser Gasbehälter wird an die Hauptleitung *h* angeschlossen (Abb. 109 *h*).

Endlich ist in Abb. 112 *F* noch die Miniaturquecksilber-Diffusionspumpe dargestellt.

**Arbeitsgang:** Vor der Analyse werden die Absorptionsröhren vollkommen entgast. Das Magnesiumperchloratrohr und auch das Natronkalkrohr werden  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 250° C, das Kupferoxydrohr auf 350° C erhitzt. Während der Analyse wird letzteres auf 300° C gehalten. Der Platinfaden wird vor jeder Analyse bei 1000° C ausgeglüht und zur Entfernung von Sauerstoff etwas Wasserstoff zugegeben, worauf das Gas über Magnesiumperchlorat geleitet wird, bis keine Absorption mehr eintritt. Die Arbeitstemperatur beträgt 720° C.

Nun wird die Gasprobe durch *h* Abb. 109 eingeführt und, wie eingangs beschrieben, gemessen, absorbiert und wieder gemessen. Die Gasmengen, die absorbiert wurden, werden aus den zunehmenden Differenzen berechnet. Die Absorption geschieht in folgender Reihenfolge:

1. Wasserdampf wird durch Magnesiumperchlorat aufgenommen;
2. Kohlendioxyd durch Natronkalk.
3. Wenn auf Sauerstoff geprüft wird (bei Abwesenheit von Methan) wird das Gas über den Platinfaden geleitet und darauf über Magnesiumperchlorat, wodurch der Sauerstoff und etwas Wasserstoff ent-



fernt werden. Es ist vorausgesetzt, daß ein Überschuß an Wasserstoff und Kohlenoxyd vorhanden ist.

4. Etwa gebildetes  $\text{CO}_2$  bei Gang 3 wird mittels Natronkalk entfernt.
5. Der Wasserstoff wird über Kupferoxyd verbrannt und das Wasser mittels Magnesiumperchlorat absorbiert. Hier verbrennt auch etwas Kohlenoxyd, was aber keine Volumänderung verursacht.
6. Durch weiteres Verbrennen über Kupferoxyd wird alles Kohlenoxyd verbrannt und die Kohlensäure bestimmt. Sind Methan und Kohlenoxyd vorhanden, dann kann die Sauerstoffbestimmung nicht durchgeführt werden. Da jedoch Methan durch Kupferoxyd bei  $300^\circ \text{C}$  nicht angegriffen wird, läßt sich dieses neben Kohlenoxyd gut bestimmen.
7. Zum Gasrest wird 2,5- bis 3mal so viel Sauerstoff zugegeben und das Gas in der Explosionspipette bei einem Druck von 17 cm durch Explosion verbrannt. Die Gase werden gemessen, dann durch Magnesiumperchlorat geleitet und nochmals gemessen. Um alle Spuren von etwa vorhandenem Wasserstoff zu entfernen, leitet man das Gas nochmals über Kupferoxyd und Magnesiumperchlorat. Dabei werden auch die Reste Sauerstoff entfernt, weil stets elementares Kupfer im Rohr vorhanden ist.

Die jetzt vorhandene Menge Kohlendioxyd entspricht der Methanmenge.

Beim Arbeiten mit der Toeplerpumpe genügen etwa 20 Hube sowohl für die Absorption, als auch zur Sammlung in der Kapillarpipette. Eine solche Analyse dauert etwa 5—6 Stunden.

Wendet man hingegen statt der Toeplerpumpe eine Hg-Diffusionspumpe an, dann verkürzt sich die Dauer auf 1 Stunde. Die Diffusionspumpe Abb. 112 *F* ist ähnlich der von Norton und Marshall (420) und wird am Sammelgefäß der Toeplerpumpe so angeschlossen, daß sie umgangen werden, aber auch mit der Toeplerpumpe gearbeitet werden kann. Sie ist also zwischen Hg-Abschlüssen montiert.

Eine Reaktion zwischen den Gasen und dem heißen Quecksilberdampf konnte nicht festgestellt werden.

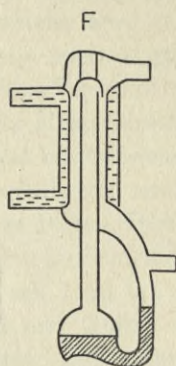


Abb. 112. Mikroanalysenapparat nach Prescott

420) Norton u. Marshall, General Electric Co. Reprint 613: (Abstract) Am. Inst. Mining Met. Eng. 102, 287 (1932); 104, 136 (1933).

### Bestimmung von Äthylen nach B. E. Christensen, E. Hansen und V. H. Cheldelin (421)

Die Apparatur dient hauptsächlich zur Bestimmung von geringen Äthylenmengen in Früchten. Der Chemismus entspricht der Methode von Davis Crandall und Higbee (142).

In Abb. 113 ist *A* eine Kammer aus Eisen und *B* die Pumpe; das System ist nach dem Prinzip einer Toepplerpumpe gebaut. Am Boden und am Deckel der Kammer *A* ist ein Eisenrohr, an dem die übrige Apparatur mittels Vakuumschläuchen angeschlossen ist. Die Pumpe *B* besteht aus einer Kugel aus Pyrexglas mit 250 ml Inhalt und hat

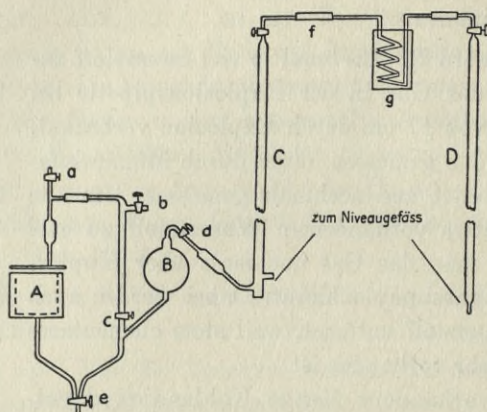


Abb. 113. Apparat zur Bestimmung von Äthylen

Kapillarrohranschlüsse mit 1 mm Weite. Hahn *c* vermittelt die Verbindung zwischen Kammer und Pumpe. Hahn *a* dient zum Entlüften des Vakuums, während Hahn *b* zum Manometer führt, mit dem der Druck in der Kammer *A* gemessen wird. Um die Apparatur beweglicher zu machen, ist zwischen *a* und *b* ein Stück Gummischlauch angeordnet. Mittels Hahn *e* kann man das Quecksilber aus dem Niveaugefäß entweder nach *A* oder *B* bringen. Hahn *d* stellt die Verbindung mit einem Nitrometer *C* her, wo das Gas gesammelt wird.

Zur Reinigung des Gases ist bei *f* ein Chlorcalciumrohr zwischen- geschaltet, hinter dem ein Kupferrohrkühler mit 2 mm IW. und 100 cm Länge zur Aufbewahrungs- und Meßbürette *D* führt. Der Kühler wird mit einer Kältemischung aus festem Kohlendioxyd und Äther gekühlt.

421) B. E. Christensen, E. Hansen und V. H. Cheldelin, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 11, 114 (1939).

Das Volumen des Kühlers betrug 5.3 ml. Sowohl *C* als auch *D* sind in Verbindung mit einem Niveaugefäß, das mit Quecksilber gefüllt ist.

Die Reaktionsflasche besteht aus einem 50 ml Erl en m e y e r kolben mit Normalschliff und Kapillarrohransatz mit Hahn.

**A r b e i t s g a n g :** In *A* wird die gewogene Substanz eingefüllt, dann über Hahn *e* mit Quecksilber beschickt, während *a* offen ist. Nachdem *a* wieder geschlossen worden ist, wird das Quecksilber zurückgenommen. Ebenso wird nun in *B* ein Vakuum erzeugt. Das Nitrometer *C* wird auch mit Quecksilber gefüllt, auf das man 1 ml von 2,5%iger Ammoniaklösung gibt. Durch Betätigung der Hähne *c* und *d* sowie durch mehrmaliges Heben und Senken des Niveaugefäßes wird das Gas vollständig nach *C* befördert. Nach 15 Min. Stehen im Nitrometer wird das Gas ganz langsam (4 ml je Minute über die Reinigung nach *D* gedrückt, wo es gemessen und aufbewahrt wird. Die Reaktionsflasche wird nun mit 5 ml von 0,0025 n Kaliumbromatlösung mittels Mikrobürette gefüllt und 0,5 ml 6 n Schwefelsäure zugegeben, worauf sie teilweise evakuiert wird. Aus *D* werden nun ca. 40 ml Gas eingefüllt und noch 1 ml 0,1 n Kaliumbromid zugegeben, ohne das Vakuum zu lüften. Diese Flasche wird nun 15 Minuten lang kräftig oder mittels Schüttelmaschine geschüttelt und dann mit dem Restvakuum noch 1 ml 0,1 n Kaliumjodid zugegeben. Das freigewordene Jod wird mit 0,0025 n Natriumthiosulfatlösung und einer Mikrobürette titriert. Der wahre Verbrauch wird nach Abzug des Verbrauchs in einem Blindversuch ermittelt. 1 ml der 0,025 n Kaliumbromatlösung entspricht 0,0028 ml Äthylen im Normalzustand. Weitere Verfahren siehe unter (422), (423), (424) und (425).

### Mikrobestimmung von Kohlenwasserstoffen

Nach Peters und Lohmar (140) wird die Trennung durch fraktionierte Desorption mit Hilfe von Temperaturbädern durchgeführt. Bei dieser Methode enthält jede Fraktion 2 benachbarte Glieder einer homologen Reihe, wenn also gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorliegen, enthält sie bis zu 4 Kohlenwasserstoffen (z. B. Äthan, Äthylen und Propan, Propylen). In diesem Falle ist die Analyse der Fraktionen durch Molgewichtsbestimmungen oder Verbrennung nicht

422) C. Brooks, Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. **35**, 202 (1938).

423) a) E. Hansen, Science **86**, 272 (1937). — b) E. Hansen u. H. Henry, Ore. Agr. Expt. Sta. Bull. **342** (1935).

424) R. C. Nelson, Plant Physiol. **12**, 1004 (1937).

425) J. B. Niederl u. M. W. Brenner, Mikrochemie **24**, 134 (1938).

mehr ausreichend. Peters und Lohmar (156 b) desorbieren daher in 2 Proben, wobei alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe vorher in der 1. Probe mit aktivierter Schwefelsäure absorbiert und in der 2. Probe an einem Nickelkontakt hydriert werden. Bei sehr kleinen Gasmengen ist eine Absorption der Olefine jedoch kaum gut durchzuführen.

Eine andere Art der fraktionierten Desorption ist von A. Eucken und H. Knick (426) angewandt worden. Bei dieser Methode erfolgt die Desorption nicht durch Abpumpen bei verschiedener Badtemperatur, sondern es wird das Adsorbens, das sich in einem sehr dünnen Röhrchen befindet, langsam aus einem auf konstante Temperatur gehaltenen Kältebad heraus- und in einen auf etwa 250° C geheizten Ofen hineingezogen. Dabei wird das in der heißen Zone desorbierte Gas durch die noch gekühlte Adsorbenschicht getrieben, wo es Gelegenheit hat, seine schwer desorbierbaren (höher siedenden) Bestandteile gegen die dort adsorbierten leichteren auszutauschen. Das schließlich das Adsorbens verlassende Gas besteht daher zuerst nur aus der am leichtesten desorbierbaren Komponente. Unter den entsprechenden Versuchsbedingungen ist dann die Desorption eines Kohlenwasserstoffs praktisch beendet, ehe der Durchbruch des nächsten erfolgt. Es wird einfach fortlaufend die Menge des desorbierten Gases sowie der Druck des abströmenden Gases gemessen. Dieser Druck hängt von der je Sekunde desorbierten Gasmenge ab und zeigt jedesmal einen Anstieg beim Durchbruch des nächsten Kohlenwasserstoffs. Man kann so z. B. Äthan und Äthylen mit 1% Genauigkeit nebeneinander bestimmen. Zu einer solchen Analyse benötigt man nur 1—2 ml Gas und sie ist vorzüglich zur serienmäßigen Analyse von Gemischen, die 2 bis höchstens 4 niedrig siedende Kohlenwasserstoffe enthalten, geeignet. Bei komplizierteren Gemischen, und wenn die qualitative Zusammensetzung ebenfalls erst ermittelt werden muß, ist sie nicht anwendbar.

Nach L. Küchler und O. G. Weller (427) werden zuerst die mit flüssiger Luft nicht kondensierbaren Gase ( $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2$ ) abgetrennt und gesondert durch Verbrennung bestimmt. Dann werden die 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Kohlenwasserstoffe nach der Verdrängungsmethode desorbiert, wobei die einzelnen Fraktionen in mehreren mit flüssiger Luft gekühlten Vorlagen kondensiert werden. Als Zeichen dafür, daß die Desorption des nächsten Kohlenwasserstoffs einsetzt, dient wie bei Eucken der Druckanstieg im abströmenden Gas. Die einzelnen Fraktionen enthalten 1—2 Kohlenwasserstoffe und be-

426) A. Eucken u. H. Knick, Brennstoffchemie 17, 241 (1936).

427) L. Küchler u. O. Weller, Mikrochemie 26, 44 (1939).

tragen nur wenige Zehntel oder Hundertstel ml. Zur Analyse dieser kleinen Gasmengen verwendet man die Verbrennung an einer glühenden Platinspirale.

Apparatur: Abb. 114 durch den Hahn 1 wird das zu analysierende Gas eingelassen. In den Fallen  $F_1$  werden alle kondensierbaren Teile mit flüssiger Luft ausgefroren und von den nichtkondensierbaren Gasen ( $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2$ ) getrennt. Zum Abpumpen dieser nicht kondensierbaren Gase dient die mit Wasserstrahlvakuum betriebene Toepler-

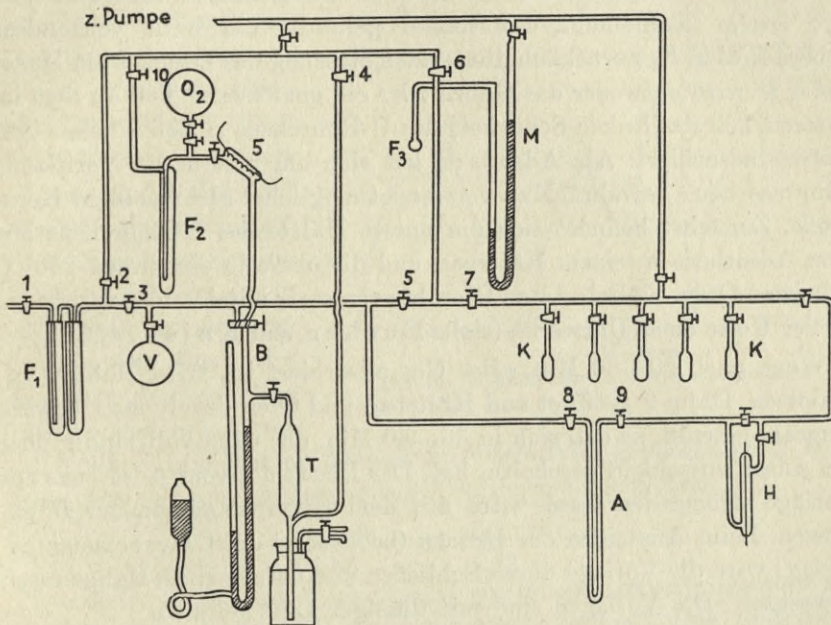


Abb. 114. Apparat zur Mikrobestimmung von Kohlenwasserstoffen

pumpe  $T$ . Die Leitungsführung ist so gewählt, daß man mit dieser Pumpe Gase aus den verschiedenen Teilen in die Bürette  $B$  oder durch diese Bürette in die Leitung zwischen den Hähnen 3, 5 und 8 bzw. in das Hilfsvolumen  $V$  pumpen kann. In der Mikrobürette  $B$  sind 3 Glas-  
spitzen eingeschmolzen, die ein Volumen von 0,8, 2 und 5 ml anzeigen. Zur genauen Einstellung des Quecksilberspiegels ist das Niveaugefäß mit einer Schraube verstellbar. Es wird bei konstantem Volumen der Druck gemessen. Zum Abmessen größerer Gasmengen ist das Volumen zwischen den Hähnen 5, 6, 7 und 3, 6, 7, 8 sowie das Hilfsvolumen  $V$  für verschiedene Stellungen des Manometers  $M$  geeicht.

Zur fraktionierten Desorption dient das 40 cm lange und 1—2 ml fassende U-Röhrchen *A*, dessen linker Schenkel bis zur Hälfte mit dem Adsorbens gefüllt ist, weiters das Hitzdrahtmanometer *H* und die Vorlagen *K*. Die Verbrennung erfolgt in dem Verbrennungsgefäß *S*, das Ausfrieren des gebildeten Wassers bzw. Kohlendioxyds in der Falle *F* 2.

Die fraktionierte Desorption. Die in  $F_1$  kondensierten Kohlenwasserstoffe werden nach Entfernen der flüssigen Luft von  $F_1$  durch Kühlen von  $F_3$  mit flüssiger Luft in das Meßvolumen zwischen den Hähnen 5, 6, 7 (bei größeren Mengen zwischen 3, 6, 7, 8) gebracht. Dabei wird  $F_1$  mit festem Kohlendioxyd-Methanol gekühlt, um evtl. vorhandene höhere KW in  $F_1$  zurückzuhalten. Nach Messung des Druckes am Manometer *M* wird entweder das Ganze oder ein gemessener Teil an dem im unteren Teil des linken Schenkels des U-Röhrchens *A* befindlichen Adsorbens adsorbiert. Als Adsorbens hat sich am besten die Noritkohle „Suprasorbon“ bewährt. Man verwendet möglichst gleichmäßige Korngröße. Zunächst befindet sich die untere Hälfte des U-Röhrchens mit dem Adsorbens in einem Kältebad und die obere in einem auf 250° C geheizten Ofen. Kältebad und Ofen hängen starr miteinander verbunden an der Kette eines Uhrwerks (siehe Eucken und Knick, 426).

Wenn nach 20—30 Min. alles Gas adsorbiert ist, wird Hahn 8 geschlossen, Hahn 9 geöffnet und Kältebad und Ofen durch das Uhrwerk langsam gesenkt, so daß sich in 30—60 Min. der Ofen vollständig über die Adsorbenschicht geschoben hat. Der Druck des vom Adsorbens zur Vorlage strömenden Gases wird mit dem Hitzdrahtmanometer *H* gemessen. Beim Ansteigen des Druckes (beobachtet am Galvanometerausschlag) wird die Vorlage durch Schließen und Öffnen eines Hahns rasch gewechselt. Die Vorlagen sind mit flüssiger Luft gekühlt.

In Abb. 115 sind einige typische Kurven für den Druckverlauf gezeigt. Die strichlierten Linien bezeichnen die Zeitpunkte, in denen die Vorlage gewechselt wurde. Liegen die Siedepunkte der Gemische weit auseinander (*b*), dann ist die Trennung sehr scharf. In *c* sieht man, daß Äthan und Äthylen durch Desorption nicht zu trennen sind. Sie bilden zusammen die 1. Fraktion; das prozentuelle Verhältnis dieser beiden Gase kann man durch Verbrennungsanalyse dieser 1. Fraktion bestimmen. Bei einem Gemisch von 5 und mehr KW kann es vorkommen, daß eine Fraktion mehr als 2 Bestandteile enthält. Man kann in diesem Falle durch eine nochmalige Desorption erreichen, daß das Gemisch nicht mehr als 2 Bestandteile enthält. Die Bestimmung der Fraktionen geschieht durch Verbrennungsanalyse.

Die Verbrennung erfolgt nach Zumischen von Sauerstoff an der elektrisch geheizten Platinspirale *S*. Zuerst wird eine Gasprobe (0,5 bis 0,02 ml) mit der *T o e p l e r*pumpe in die Bürette gepumpt und dort gemessen ( $p_1$ ). Hierauf wird aus dem Vorratskolben ( $O_2$ ) etwa die 2fache Menge des benötigten Sauerstoffs zugepumpt und der Druck der Mischung gemessen ( $p_2$ ). Dann wird das Gemisch verbrannt, was nach 1—2 Min. quantitativ beendet ist. Nun werden die Verbrennungsprodukte und der restliche Sauerstoff durch die Falle  $F_2$  (die auf  $-80^\circ$  gekühlt ist) zurück in die Bürette gepumpt und die Druckabnahme ( $p_2 - p_3$ ) gemessen. Diese Druckabnahme setzt sich zusammen aus der Änderung der Mol-Zahl bei der Verbrennung und der Entziehung des gebildeten Wassers, das in der Falle ausgefroren wurde. Der Rest wird auf dem gleichen Wege (10,4) nochmals durch

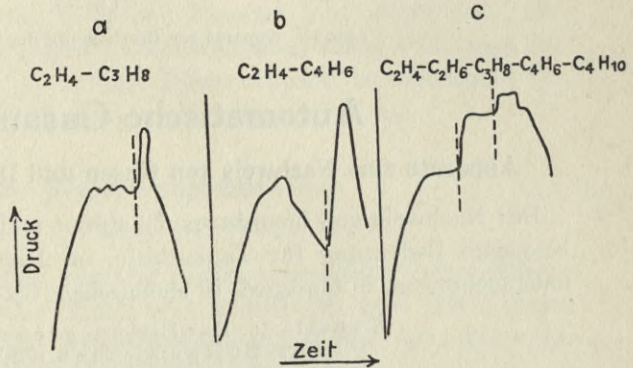


Abb. 115. Siedekurven von Kohlenwasserstoffen

die Falle  $F_2$ , die jetzt mit flüssiger Luft gefüllt ist, gepumpt. Die 2. Druckabnahme ( $p_3 - p_4$ ) entspricht dem Ausfrieren des gebildeten  $CO_2$ .

$$\frac{p_2 - p_3}{p_1} = \Delta_1, \quad \frac{p_3 - p_4}{p_1} = \Delta_2$$

Durch die Werte von  $\Delta_1$  und  $\Delta_2$  ist ein reiner Kohlenwasserstoff sowie ein Gemisch von 2 KW eindeutig gekennzeichnet. Den theoretischen Wert von  $\Delta_1$  und  $\Delta_2$  für jeden KW erhält man aus der Gleichung für die Verbrennungsreaktion. Zu einer Analyse wird ungefähr 1 ml Gas benötigt, die Genauigkeit beträgt etwa 1%.

### Mikromethode zur Bestimmung der Gasdichte nach E. W. B l a n k (428)

Eine Glaskugel mit 8—10 ml Inhalt, die einen Glashahn *A* hat (Abb. 116), wird nach Füllen mit Wasser auf der Mikrowaage ausgegogen. Dann wird sie mittels Schliiff an ein T-Stück angesetzt. An Hahn *B* wird das Vakuum angesetzt und über Hahn *C* wird die Gas-

428) E. W. B l a n k, Mikrochemie 13, 149 (1933).

probe eingelassen. Nach mehrmaligem Auspumpen und Durchspülen des Gerätes mit dem Gas wird die Kugel abgenommen und gewogen. Unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur kann man das Litergewicht und die Dichte des Gases berechnen.

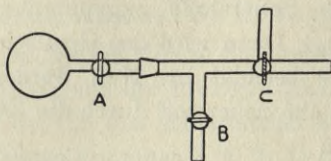


Abb. 116. Apparat zur Bestimmung der Gasdichte

## Automatische Gasanalyse

### Apparate zum Nachweis von Gasen und Dämpfen in der Luft

Der Nachweis von brennbaren Dämpfen und Gasen in der Luft hat besondere Bedeutung für Tankschiffe, im Kohlenbergbau, für Kanaluntersuchungen, in Garagen, in chemischen Wäschereien usw.

Tabelle 18. Explosionsgrenzen von Gas-Luftgemischen s. S. 305

	Vol. %	
	untere	obere
Methan . . . . .	5,3	14
Leuchtgas . . . . .	7,5	24
Wasserstoff . . . . .	7	75
Acetylen . . . . .	3	80

Tabelle 19. Explosionsgrenzen von Dampf-Luftgemischen nach Weißenberger und Piatti (429)

	untere		obere	
	Vol. %	g/ml	Vol. %	g/ml
Benzol 100proz. . . . .	2,65	92	6,5	238
„ 90proz. . . . .	1,5	48,7	9,5	308
Toluol . . . . .	1,3	49,8	7,0	268
Methylalkohol . . . . .	5,5	73,4	21,0	280
Äthylalkohol . . . . .	3,95	81,0	13,6	280
Aceton . . . . .	2,5	60,5	2,0	218
Äthyläther . . . . .	2,75	89,5	7,7	253
Äthylacetat . . . . .	2,25	82,4	11,0	403
Schwefelkohlenstoff . . . . .	—	81,3	—	—
Benzin . . . . .	2,4	137	4,9	281



### 1. Redwood-Apparat

Dieser besteht aus einem Wasserstoffbrenner mit zwei Gaszuführungen, einer Stahlflasche mit Wasserstoff und einem Luftkessel mit Handpumpe zur Komprimierung der zu untersuchenden Luft. Zuerst stellt man eine Wasserstoff-Flamme ein von  $\frac{1}{2}$ —1 cm Höhe bei geöffnetem Kamin. Dann wird aus dem Luftbehälter, in dem ein Druck von 2,1 Atm. herrscht, Luft zur Flamme geleitet. Die Luft strömt in etwa 2 Min. aus und erhöht die Wasserstoff-Flamme je nach dem Gehalt an brennbaren Gasen. Die Höhe der Flamme gibt unmittelbar den Prozentgehalt an. Bei hohem Gehalt an brennbaren Gasen wählt man die Wasserstoff-Flamme nur  $\frac{1}{2}$  cm lang. Dieser Apparat ist anwendbar bei etwa 5 Volumprozent brennbarer Gase. Er wiegt ca. 27 kg.

### 2. Union-Registrierapparat (430)

Meßprinzip: Viskosität, Dichte

Der Apparat (430) beruht auf dem großen Unterschied in der Zähigkeit der Dämpfe gegenüber ihrem spezifischen Gewicht. An einigen Beispielen wird das gezeigt. Die Zähigkeit und Dichte der Luft wird gleich 1 gesetzt.

Tabelle 20

	Luft	H <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Spez. Gewicht . . . . .	1	0,070	0,967	1,103	1,529	2,21	2,69
Viskosität . . . . .	1	0,488	0,972	1,1	0,811	0,727	0,72

Auf Grund der verschiedenen Viskosität werden die Gase eine Kapillare verschieden schnell durchströmen. Die Viskositäten der zu untersuchenden Gase und Dämpfe liegen nicht weit voneinander entfernt und sind ähnlich der des Wasserstoffs. Luft hingegen, vor allem der Sauerstoff, weist die höchste Viskosität auf. Andererseits besitzen die anderen Gase ein viel höheres spezifisches Gewicht als die Luft. Nach dem Gesetz von **Bunsen** (431) ist das spezifische Gewicht eines Gases eine Funktion des Durchgangswiderstandes durch eine Düse.

Auf diese Eigenschaften gründet sich der Apparat.

Die Düsen der Apparatur sind so eingestellt, daß bei Luftdurchgang durch beide Düsen keine Stauung entsteht. Läßt man aber auf einer

430) Union, Apparatebauges. m. b. H. Karlsruhe.

431) **R. Bunsen**, Gasometrische Untersuchungen, 2. Aufl. 1877; siehe auch **F. Kohlrausch**, Lehrb. d. prakt. Phys., 12. Aufl. 1914, 91.

Seite Rauchgas ( $\text{CO}_2$ ) einströmen und auf der anderen Seite Luft, dann entsteht auf einer Düse eine Stauung gegenüber der anderen. Diese Druckdifferenz wird auf eine Ringwaage (S. 43) übertragen, die mit einem Zeiger und Schreiber verbunden ist. Auf der Skala wird dann direkt Kohlendioxyd angezeigt. Auch zur Überprüfung der Reinheit von Wasserstoff oder zur Bestimmung von Lösungsmitteldämpfen in der Luft ist dieser Apparat geeignet.

Zur Bestimmung von Kohlenoxyd neben Kohlendioxyd kombiniert man zwei solche Apparate. Durch die erste Kapillare wird Luft gesaugt, durch die zweite das Rauchgas — Anzeige Kohlendioxyd im Rauchgas. Durch die dritte Kapillare wird ebenfalls Rauchgas gesaugt und durch die vierte Rauchgas, welches vorher über Kupferoxyd verbrannt worden ist. Der zweite Apparat (Kapillare 3 u. 4) zeigt dann die Differenz der Kohlendioxydgehalte vor und nach der Verbrennung an; das entspricht dem Kohlenoxydgehalt des Rauchgases.

### Union- $\text{SO}_2$ -Schreiber

Meßprinzip: Dichte

Der Unterschied des spez. Gewichts eines Gases gegenüber der Luft äußert sich als Auftrieb, der als Druck oder Zug auftreten kann. Um den Auftrieb zu erzeugen, läßt man das Gas durch eine Röhre strömen, die auf einer Seite geschlossen ist, aber zwei seitliche Rohransätze hat und auf der anderen Seite offen ist. Strömt das Gas durch das eine seitliche Rohr ein, dann entsteht am geschlossenen Ende ein Druck oder Zug, je nach dem spez. Gewicht des Gases; dieser wird ausgedrückt durch die Formel:

$$p \text{ mm WS} = l \cdot (s - 1) \cdot \gamma \text{ Luft}$$

Hierbei ist:  $p$  der Auftrieb der am geschlossenen Ende entsteht,  $l$  die Länge des Meßrohres in Metern,  $s$  das spez. Gew. des Gases,  $\gamma$  Luft die Dichte der Luft.

Nehmen wir beispielsweise ein 6 m langes Rohr und als Mittel ein spez. Gew. von 1,12, entsprechend rund 10%  $\text{SO}_2$  im Röstgas, so erhalten wir für den Auftrieb:

$$p = 6 \cdot (1,12 - 1) \cdot 1,2 = 0,864 \text{ WS}$$

Groß ist dieser Auftrieb also nicht, aber dennoch leicht meßbar mit einer Mikroringwaage, welche ohne weiteres im Stande ist, noch Änderungen um einen Betrag von 0,01 mm WS. zu registrieren. Es ist von größtem Vorteil, den Auftrieb nicht als Druck, sondern als Zug zu erzeugen und zu messen. Deshalb läßt man auch das schwere  $\text{SO}_2$ -Gas herabfallen und nicht aufsteigen.

Der in Abb. 118 gezeichnete Apparat ist für Gase, die leichter als Luft sind. Bei 1 strömt das Gas ein und durch das Meßrohr 2 aus. Dadurch entsteht bei 7 ein Zug, der durch die Leitung 3 zur Waage 4 übertragen wird. 5 ist ein Ölgefäß, mittels dem die Übertragung des Zuges auf die Waage fast reibungslos vollzogen wird. Bei 6 befindet sich eine sehr kleine Öffnung, durch die durch den Zug dauernd etwas Luft eingesaugt wird, damit kein Gas in das Meßrohr 3 hineindiffundieren kann.

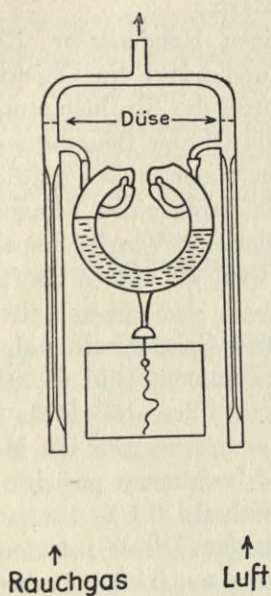
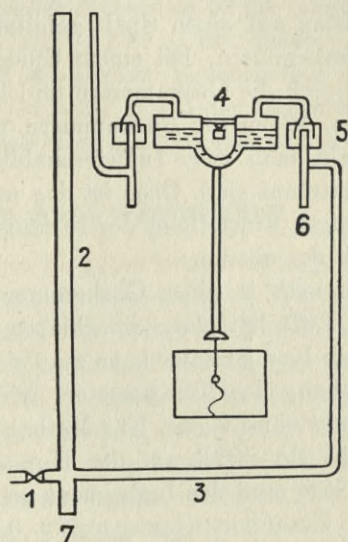


Abb. 117. Union-Registrierapparat

Abb. 118. Union-SO<sub>2</sub>-Dichteschreiber

Das ist außerordentlich wichtig, weil sonst das Rohr mit Gas gefüllt wird und durch den Auftrieb des Gases im Übertragungsrohr die Resultate um so mehr verfälscht werden, je höher der Meßapparat über der Entnahmestelle aufgebaut ist. Es kann vorkommen, daß der dadurch entstehende Fehler größer wird als der ganze Meßbereich. Bei 4 ist die Waage auf Achat gelagert. Will man schwerere Gase als Luft messen, dann wird das System 1, 2, 7, 3 nach oben angeordnet, so daß das schwere Gas durch das Meßrohr 2 nach unten fällt und ebenfalls einen Zug erzeugt. Siehe auch Schuftan (432).

432) s. auch P. Schuftan, Chem. Fabrik 6, 513 (1933).  
 433) s. Eucken-Jakob, Der Chemieingenieur, II, 328.

### 3. Interferometer

Das Gasinterferometer beruht darauf, daß jedes Gas ein spezifisches Brechungsvermögen hat, und daß das Brechungsvermögen von Gasgemischen gleich der Summe der Brechungsvermögen der einzelnen Gase ist [Biot (434) - Aragoses Gesetz]. Die interferometrische Untersuchung beruht auf dem Vergleich des Brechungsvermögens eines Gases mit dem eines Gases mit bekanntem Brechungsvermögen (Stickstoff). Das Prinzip des Apparates wird kurz erklärt.

Von einer Lampe wird Licht durch einen Kondensator, Reflektor und Prisma auf einen Spalt geleitet, es durchdringt ein Objektiv und zwei Gaskammern. Bei einem Spiegel kehren die Strahlen um, gehen wieder durch die Gaskammern und lassen im Okular Beugungsspektren entstehen. Wenn die Gaskammern mit dem gleichen Gas gefüllt sind, dann sieht man zwei Interferenzbilder, die durch einen waagerechten Strich getrennt sind. Oben ist das unveränderliche Vergleichsspektrum; bei richtiger Einstellung des Instrumentes wird die untere Hälfte identisch mit der oberen.

Wenn man in einer Gaskammer nun das Gasgemisch und in der anderen Luft hat, dann verschieben sich im unteren Bild die Streifen. Mit einem Kompensator kann man sie wieder auf den alten Platz rücken. Die Drehung des Kompensators wird gemessen und gibt ein Maß für den Gehalt eines Gases. Für Methan ist das Instrument geeicht, und es entspricht ein Strich auf der Kompensatorscheibe 0,1% Methan. Für andere Gase muß das Instrument geeicht werden. Dieses Interferometer zeigt die Zusammensetzung auf  $\pm 0,2\%$  genau an, ist dabei sehr zuverlässig und einfach zu bedienen. Es sei hier darauf aufmerksam gemacht, daß es oft nicht unwichtig ist, sich zu überzeugen, ob der von einer Gasanalyse verbleibende Rest, wie es immer angenommen wird, wirklich nur Stickstoff ist. Diese Prüfung ist schnell und sicher mit dem Interferometer durchzuführen. Ebenso ist es mit diesem Apparat möglich, geringe Mengen von Gasbeimengungen (besonders organische Dämpfe) zu bestimmen, für die ja keine spezifischen Reaktionen und Absorptionsmittel bekannt sind. Er wird von Zeiß (435) gebaut.

### 4. Vulkan-Gasprüfer, System Severin

Dieser Apparat beruht auf der Diffusion der Gase durch eine halbdurchlässige Membran. Je nach der Geschwindigkeit und Richtung der

434) 1806.

435) Carl Zeiß, Jena.

Diffusion gegen Luft wird in der Luftkammer ein größerer und kleinerer Druck oder Unterdruck entstehen. Bei spezifisch leichten Gasen wird das Gas in den Luftraum diffundieren und Druck erzeugen, der am Manometerrohr gemessen wird, oder umgekehrt. Die Membran besteht aus einem präparierten Papier. Um die Manometerempfindlichkeit steigern zu können, stellt man den Apparat schräg. Für Gas-Luft-Gemische mit 1% Beimengung werden angezeigt: bei Wasserstoff 10,7 mm, Leuchtgas 6,0 mm, Methan 1,9 mm,  $\text{CO}_2$  1,3 mm. Die Empfindlichkeit beträgt bis zu 0,02% Wasserstoff.

Eine vereinfachte Verbesserung dieses Apparates ist der Vulkan-Gasanzeiger „Glückauf“, System Callenberg. Bei diesem Apparat ist die Diffusionskammer ganz von der porösen Scheidewand umgeben und taucht ganz in die zu prüfende Luft ein. Durch den Überdruck wird ein elektrischer Kontakt ausgelöst, wodurch eine Glühlampe aufleuchtet.

### Bestimmung der Gase durch Wärmetönung

Bei der Verbrennung von Gasen an Katalysatoren werden je nach der Natur der Gase und ihrer Konzentrationen entsprechende Wärmemengen frei. Z. B. entstehen bei der Verbrennung von je 1 Mol Kohlenoxyd 68 kcal, eine Wärmemenge, die genügt, um in einem 1%igen Gas-Luft-Gemisch die Temperatur auf  $167^\circ \text{C}$  zu erhöhen. Die Messung dieser Wärmemengen bzw. der Temperaturerhöhung bei der Verbrennung nimmt man entweder durch das verhältnismäßig träge Quecksilberthermometer, durch ein Thermoelement oder am besten durch die Messung der Widerstandsänderung eines erhitzten Drahtes vor.

Die Verbrennung selbst geschieht entweder a) durch Katalysatoren, die von außen geheizt werden (Hopcalite u. a. m.) oder b) durch erhitzte Platindrähte, an denen die Verbrennung katalytisch stattfindet und zugleich die Widerstandsänderung gemessen wird. In beiden Fällen treten durch den Gasstrom, durch Strahlung und durch Wärmeleitung Wärmeverluste auf.

Apparat in Abb. 119 ist ein Schema eines Wärmetönungsapparates, dessen Katalysator von außen geheizt wird. In diesen Apparaten kann man eine 100%ige Verbrennung der Gase erreichen. Diese von Katz, Reynolds, Frevert und Bloomfield, sowie von Stampe (Drägerwerk Lübeck) konstruierten Apparate (433) sind in ihrer Wirkungsweise aus der Abb. 119 gleich zu erkennen. Die Katalysatorkammer wird durch ein Wasserdampfbad auf  $100^\circ \text{C}$  erhitzt. Beim Drägerkohlenoxydmesser ist statt des Thermoelementes ein Quecksilber-

thermometer eingebaut. Der Katalysator in diesem Kohlenoxydmesser besteht aus einem Gemisch von Metalloxyden wie z. B. die sogenannten Hopcalite. Der Meßbereich dieser Apparate liegt zwischen 0 und 1% CO; hat man höhere CO-Gehalte, dann muß man das Gas mit reiner Luft verdünnen. Die kleinste nachweisbare Menge Kohlenoxyd beträgt 0,002 bis 0,0004%.

Apparate nach Abb. 119. Bei der Anwendung eines Heizdrahts zugleich als Katalysator wird nur ein Teil der Gase verbrannt, ohne daß die Genauigkeit der Bestimmung darunter leidet, solange der Heizdrahtkatalysator in seiner katalytischen Wirkung nicht vergiftet wird.

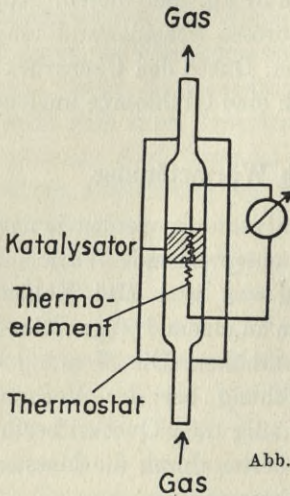


Abb. 119

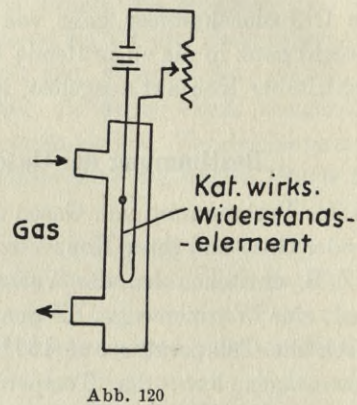


Abb. 120

Abb. 119 und 120. Apparate zur Bestimmung der Wärmetönung

Während nach a) die Ergebnisse aus chemischen und physikalischen Konstanten berechenbar sind, müssen die Apparate nach b) für jedes Gasgemisch empirisch geeicht werden. Von Siemens u. Halske wurde ein Wärmetönungsapparat nach Moeller konstruiert, der dem auf S. 276 beschriebenen Wärmeleitfähigkeitsapparat sehr ähnlich ist.

Hier werden die Gase an heißen Drähten verbrannt, und zwar hat sich gezeigt, daß z. B. Kohlenoxyd und Wasserstoff an unedlen Metallen wohl auch verbrennen, daß aber die Temperatur der Drähte so hoch gehalten werden muß, wie die Verbrennungstemperatur der Gase ist. Platin bzw. Pt—Ir wirkt katalytisch und verbrennt diese Gase schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (400—500° C).

Es werden die zu untersuchenden Gase, Kohlenoxyd und Wasserstoff, mit Luft gemischt durch die Rohrkammern wie beim Kohlensäure-

schreiber geleitet. Die Platindrähte sind auf 400—500° C erhitzt. Es verbrennen das Kohlenoxyd und der Wasserstoff am Platin, wodurch eine starke Temperaturerhöhung am Draht, die den Widerstand des Drahtes erhöht, stattfindet. Auf diese Weise kann man Kohlenoxyd und Wasserstoff technisch genau bestimmen. Methan verbrennt nicht mit, da die Temperatur des Drahtes zu niedrig ist. Zu bemerken wäre noch, daß in den Verbrennungsapparaten die Platindrähte viel kürzer und dicker sein können, weil die Verbrennungswärme durch den katalytischen Effekt viel größer ist, als die durch Wärmeleitfähigkeit des Gases hervorgerufene Temperaturänderung des Drahtes.

### Gasanalyse durch Messung des Wärmeleitvermögens

Von den physikalischen Methoden zur Gasanalyse hat das Verfahren zur Messung des Wärmeleitvermögens die größte Verbreitung gefunden. Die Vorteile dieser Methode gegenüber anderen sind: 1. kontinuierliche Anzeige, 2. die Möglichkeit zur Übertragung der gemessenen Werte, 3. Betriebssicherheit, 4. Genauigkeit der Werte.

Während bei der Bestimmung der Wärmetönung von Gasen die Reaktionsfähigkeit (Verbrennung) der Gase ausschlaggebend ist, ist man bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit vom Reaktionsvermögen der Gase unabhängig, weil die Wärmeleitfähigkeit auf charakteristischen Molekulareigenschaften der Gase beruht. Mit steigendem Molekulargewicht sinkt das mittlere Geschwindigkeitsquadrat der Gasmoleküle proportional und damit auch die Wärmeleitfähigkeit. Schwere Moleküle haben geringe Leitfähigkeit. Wenn dieser Effekt auch durch die Erhöhung der spezifischen Wärme, insbesondere bei vielatomigen Gasen, etwas ausgeglichen wird, so sind die Unterschiede der Wärmeleitfähigkeiten groß genug, um brauchbare Meßwerte zu erhalten.

Da das Wärmeleitvermögen von der Gaszusammensetzung abhängt, können nur einfache Aufgaben gelöst werden, und es läßt sich stets nur ein Gasbestandteil bestimmen. Gase mit einem ähnlichen Wärmeleitvermögen wie Luft lassen sich nicht genau im Gemisch mit Luft bestimmen. Am besten kann man einen Gasbestandteil dann bestimmen, wenn er mit einem anderen gemischt ist, der ein stark abweichendes Wärmeleitvermögen besitzt. Es ist z. B. sehr leicht Kohlenoxyd neben Wasserstoff, aber unmöglich, Kohlenoxyd neben Luft zu bestimmen.

Die Wärmeleitfähigkeit ändert sich allgemein linear mit der Konzentration. Da Abweichungen möglich sind, wird man in der Praxis eine empirische Eichung vornehmen. Die besten Resultate werden erhalten,

wenn sich nur eine Komponente des Gasgemischs ändert, oder wenn die zu bestimmende Komponente in ihrer Leitfähigkeit so stark von der anderen abweicht, daß sie vernachlässigt werden kann. Dies trifft in sehr vielen Fällen zu, wie z. B. der Rauchgasanalyse im Kesselhausbetrieb (J. Krönert, 437 a), in den Kokereien (S. Hinrichs, 437 b), bei den Siemens-Martin-Öfen (W. Liesegang, 437 c), im Hochofenbetrieb (W. Liesegang) zur Bestimmung von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  im Gichtgas,  $\text{H}_2$  in den Kalköfen,  $\text{CO}_2$  in den Zementöfen,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO} + \text{H}_2$ . Zur Überwachung der Ammoniaksynthese und Oxydation (F. Lieneweg, 437 d), zur Bestimmung von  $\text{H}_2$  im Wassergas, Generatorgas und Synthesegemisch, zur Bestimmung von  $\text{O}_2$  im Stickstoff und von  $\text{NH}_3$ , zur Bestimmung von  $\text{SO}_2$  im Röstofenbetrieb (H. Grüß, 437 e), zur Bestimmung von Gasbestandteilen in der Luft oder anderen Gasen (F. Lieneweg), in Anlagen zur Wiedergewinnung von Lösungsmitteldämpfen, in der Wasserelektrolyse  $\text{H}_2$  in  $\text{O}_2$  und  $\text{O}_2$  in  $\text{H}_2$ , in der Wasserstoffdarstellung und noch weiteren Gebieten der Technik.

Abhängigkeit von der Temperatur: Da mit steigender Temperatur des Meßdrahts die Empfindlichkeit des Meßapparats gesteigert wird, wählt man die Temperatur möglichst hoch. Dabei ist aber auf folgende Besonderheit zu achten: Nach P. Gmelin und H. Grüß (438) steigt das Wärmeleitvermögen der Gase mit der Temperatur sehr verschieden schnell an, so daß z. B. bei einem Kohlendioxyd-Stickstoffgemisch und einem Temperaturgefälle von  $300^\circ \text{C}$  das Meßergebnis überhaupt nicht mehr vom Kohlendioxydgehalt abhängt, weil die Wärmeleitfähigkeit des Kohlendioxyds mit der Temperatur viel schneller ansteigt als die des Stickstoffs, und bei  $325^\circ \text{C}$  diesem gleich wird. So wie das Kohlendioxyd mit Luft (oder Stickstoff) gemischt, in einem gewissen Gebiete gleiches Wärmeleitvermögen besitzt, so verhalten sich auch Wasserdampf bei  $200^\circ \text{C}$ , Ammoniak bei  $65^\circ \text{C}$ , Acetylen bei  $100^\circ \text{C}$ , Äthylen bei  $120^\circ \text{C}$  und Schwefeldioxyd bei  $450^\circ \text{C}$ . Man sieht, daß es für manche Fälle eine optimale Temperatur gibt, bei deren Überschreiten die Empfindlichkeit wieder fällt.

Die Messung der Temperatureffekte wird fast nur mit Widerstands-

436) K. Andreß, Gas- u. Wasserfach **80**, 922 (1937).

437) a) J. Krönert, Arch. techn. Messen **V** 723—1; **V** 723—6; b) Hinrichs, ibid. **V** 8211—1; — c) W. Liesegang, ibid. **V** 8211—5; — d) F. Lieneweg, Z. angew. Chem. **45**, 531, 546 (1932); — e) H. Grüß, ibid. **38**, 488 (1925).

438) P. Gmelin u. H. Grüß in A. Eucken u. M. Jakob, Der Chemieingenieur. Akad. Verlagsges. Leipzig, Bd. II, 75, 1935.



messung durchgeführt, weil diese Anordnung die geringste Wärmekapazität und Verlustableitung besitzt und daher am wenigsten träge reagiert. Die Widerstandsdrähte sind in einer Wheatstoneschen Brückenschaltung angeordnet und werden durch einen Strom soweit aufgeheizt, daß sie genügend Temperaturgefälle erzeugen.

Da bei der Wärmeableitung der Gase durch die Apparatur eine Reihe von Größen apparativer Art mitbestimmend sind, verwendet man nur den Vergleich zwischen Widerständen, von denen der eine im Prüfgas und der andere im Vergleichsgas liegt. Die außerordentlich große Temperaturempfindlichkeit dieser Meßanordnung verlangt eine Gleichheit der Kammertemperaturen auf  $0,04^{\circ}$  C, was man durch dünne Kammerwände und gut wärmeleitendes Material erreichen kann. Nach außen hin sind die Kammern gegen Temperaturwechsel isoliert. Diese Meßmethode zeigt noch eine Änderung von  $0,01\%$  Wasserstoff oder  $0,2\%$  Methan an. S. auch Thiede (439).

Druckabhängigkeit. Obschon die Wärmeleitfähigkeit der Gase unter gewöhnlichen Bedingungen vom Druck nicht abhängt, wurde eine starke Abhängigkeit in Druckgebieten von  $10^{-1}$  bis  $10^{-4}$  mm Quecksilber festgestellt. Bei den niederen Drucken ist nämlich die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle etwa so groß wie die Dimension der Meßgefäße und daher die Wärmeleitfähigkeit eines Gases sehr stark vom Druck abhängig, da die Zahl der Wärme transportierenden Moleküle direkt proportional dem Druck ist. Pirani (440) hat diese Tatsache zur Druckmessung im Hochvakuum ausgenutzt in dem von ihm beschriebenen Manometer, das von Hale verbessert wurde. Man kann mit dieser Methode die Dampfdruckkurve von Spuren eines Gases bestimmen, und damit seine Identifizierung durchführen.

Da nach Paeschke (441) der Feuchtigkeitsgehalt der Gase anormale Einflüsse bewirkt, müssen die Gase vor der Wärmeleitfähigkeitsmessung getrocknet werden.

Bei den von Siemens u. Halske (442) gebauten Apparaten wird die zu untersuchende Wärmeleitfähigkeit mit der Luft verglichen. Aus der Tabelle 21 kann man gleich ersehen, daß die Messung der Kohlensäure in Rauchgasen sehr gut möglich ist, da ihr Wärmeleitvermögen von dem des Kohlenoxyds, des Sauerstoffs und des Stickstoffs sehr abweicht.

439) Thiede, Ind. Chimique **22**, 172 (1935).

440) a) M. Pirani, Ber. Deutsch. physik. Ges. 1906, S. 686. — b) C. F. Hale, Chem. Ztg. **35**, 1438 (1911).

441) W. Paeschke, Physik. Z. **36**, 564 (1935).

442) Siemens u. Halske, Berlin.

Tabelle 21

Relative Wärmeleitvermögen der Gase bezogen auf Luft = 100			
Wasserstoff . . . . .	700	Ammoniak . . . . .	90
Helium . . . . .	590	Acetylen . . . . .	78
Leuchtgas . . . . .	ca. 260	Äthylen . . . . .	72
Wasserdampf . . . . .	130	Äthan . . . . .	75
Methan . . . . .	126	Kohlendioxyd . . . . .	59
Sauerstoff . . . . .	101	Schwefelwasserstoff . . . . .	54
Stickstoff . . . . .	100	Benzol . . . . .	37
Luft . . . . .	100	Schwefeldioxyd . . . . .	34
Stickoxyd . . . . .	98	Chlor . . . . .	32
Kohlenoxyd . . . . .	96	Schwefelkohlenstoff . . . . .	28

Eine einfache Apparatur zur Messung der Wärmeleitfähigkeit eines Gases erhält man durch Anbohren eines Metallklotzes, in den ein Platin-

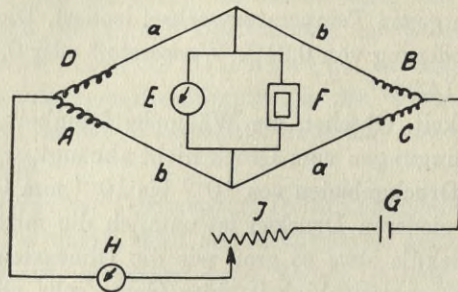


Abb. 121. Schaltschema zum Siemens-Rauchgasprüfer

draht gespannt wird, der durch den elektrischen Strom auf etwa  $100^{\circ}\text{C}$  erhitzt wird. Läßt man ein Gas durch die Bohrung strömen, so wird der Draht je nach dem Wärmeleitvermögen des Gases eine verschiedene Temperatur bei stets gleicher Belastung annehmen, und damit wird sich der Ohmsche Widerstand des Drahtes ändern. Die Widerstandsmessung geschieht mittels der bekannten Schaltung der Wheatstoneschen Brücke.

Um die Temperaturschwankungen der umgebenden Luft auszuschalten, wird ein zweiter Metallklotz armiert, durch den zugleich die Luft des Raumes streicht, und so mißt man dann nur den Widerstandsunterschied der beiden Drähte. In Abb. 121 ist der Apparat schematisch dargestellt. *AB* sind die Meßkammern für das Rauchgas, *CD* sind die Vergleichskammern, mit Luft gefüllt, *G* die Stromquelle zum Heizen der Drähte, *I* ein Widerstand zum Einstellen der konstanten Stromstärke, die bei *H* abgelesen wird. *E* ist ein Brückeninstrument, welches mit einem Schreiber *F* parallel geschaltet wird. Bei diesen Kohlensäureschreibern wird das Rauchgas vorher angesaugt, filtriert und getrocknet.

Indirekte Messung: Hat man z. B. Sauerstoff neben Stickstoff oder Kohlenoxyd zu bestimmen, dann würde eine direkte Messung, wegen nahe beieinander liegenden Wärmeleitfähigkeitswerten nicht möglich sein. Mischt man dem Gas reinen Wasserstoff bei und mißt die Leitfähigkeit, dann kann man nach dem Verbrennen des Gasgemischs die Abnahme des Wasserstoffgehalts sehr genau aus den Differenzen der Wärmeleitfähigkeit vor und nach der Verbrennung bestimmen. Auf diese indirekte Weise läßt sich der Sauerstoff sehr genau bestimmen.

## Die physiologischen Wirkungen der Gase

Oft wird es in der Praxis der Gasanalyse vorkommen, daß der Ausführende ein Urteil über Luft abgeben muß, wenn Menschen schwere Schädigungen oder gar den Tod erlitten haben. Dafür ist die Kenntnis der Grenzen der physiologischen Erträglichkeit von Gasen wichtig, auch insofern, als die Wahl von Untersuchungsmethoden oft davon abhängt. Jedenfalls aber muß der Gasanalytiker, sei es als Berater, oder als einer, der selbst in Gefahr kommen kann, die physiologischen Wirkungen der Gase kennen, bevor er an die Aufgabe herangeht.

Zunächst sollen hier nur zwei wichtige Begriffe aus der Physiologie der Atmung erwähnt werden, das Atemvolumen und der sog. Kohlendioxydreiz. Das Atemvolumen ist die Menge Luft, die pro Minute eingeatmet wird. Sie wechselt naturgemäß sehr stark mit der Körpertätigkeit. So werden z. B. im Schlaf ca. 6 l/min und bei höchster Anstrengung bis zu 100 l/min eingeatmet. Die Beachtung dieser Zahlen kann uns wichtige Aufschlüsse geben, besonders über die zulässigen Zeiten, bei der verdünnte Atemgifte geatmet werden dürfen, ohne physiologische Schädigungen hervorzurufen. Die oft sehr verschiedenen Angaben von Autoren über die Giftigkeitsgrenzen dürften zum Teil wohl auch aus der Nichtbeachtung des Atemvolumens sowie der individuellen Empfindlichkeit, die sehr verschieden ist, zu erklären sein.

Wenn der Mensch arbeitet, dann entsteht mehr Kohlensäure als in der Ruhe, und diese entstehende Kohlensäure ist es, welche die Atmung reguliert. Die Kohlensäure wird durch das Blut zu dem die Brust- und Zwerchfellmuskeln anregenden Atemzentrum geführt, wodurch die Muskeln zu erhöhter Tätigkeit gebracht werden. Dieser sog. Kohlendioxydreiz wird in vielen Sauerstoffrettungsgeräten zunutze gemacht, indem man dem Sauerstoff Kohlensäure zusetzt. Kohlensäure ist quasi das Hormon für die Atembewegungen.

### Einteilung der Atemgifte, Flury (443)

#### I. Stickgase.

- a) Neutrale Stickgase. Diese wirken nur in hoher Konzentration und dann durch Verdrängung des Sauerstoffs in der Atemluft. Hierher gehören Stickstoff, Wasserstoff, einfache Kohlenwasserstoffe ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ), Edelgase.
- b) Chem. wirksame Blutgifte-Stickgase. Diese verändern das Blut und verhindern so die Sauerstoffaufnahme: Kohlenoxyd, Blausäure, Nitrosegase.

443) Flury - Zernik, Schädliche Gase. Verlag Springer, Berlin 1931.

## II. Reizgase.

Diese verätzen die Körpergewebe und rufen Entzündungen hervor. In diese Gruppe gehören die chemischen Kampfstoffe, Chlor, Brom, Jod, Fluor, die Halogenwasserstoffe, Schwefel, Selen, Tellur in ihrer Wasserstoffverbindung und Sauerstoffverbindung, Stickstoffdioxyd (nitrose Gase), Ammoniak, Chlornstickstoff, Phosphor in Verbindung mit Wasserstoff und Sauerstoff, Arsenwasserstoffe, Aldehyde, organ. Säurechloride.

Aromatische und aliphatische Nitro-, Diazo- und Aminverbindungen.

## III. Narkotische Atemgifte.

Diese beteiligen sich am Gasaustausch in den Lungen, lösen sich im Blut und gelangen schnell in das Gehirn und Rückenmark: Benzine, Erdöl, Schwefelverbindungen des Kohlenstoffs. Höhere ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Benzolderivate. Äthylenoxyd, Chlorkohlenwasserstoffe, Phenole und Derivate, Äther und Alkohole der Fettreihe, Ketone und Ester sowie Terpene.

## IV. Zellgifte.

Dazu gehören Gase und Schwebestoffe, die Metalle oder Metalloide enthalten. Diese schädigen das Protoplasma. Die Wirkung ist eine allmählich steigende. Quecksilberdampf, Metallcarbonyle, Arsenverbindungen der Kakodylreihe, Phosphor, Metallrauche (Blei, Zink, Zinn, Antimon).

## V. Staube.

Grobkörnige Atemgifte in fester Form.

Quarzstaub (Silicose).

## Spezieller Teil

### I. Neutrale Stickgase

a) Methan. Über die neutralen Stickgase ist in der Einteilung der Atemgifte schon das Wesentliche gesagt worden. Diese Gase werden in physiologischer Hinsicht erst dann gefährlich, wenn sie in so großen Konzentrationen vorhanden sind, daß der Sauerstoff der Atmungsluft unter 15% sinkt.

Das Methan ist in anderer Hinsicht gefährlich, nämlich hinsichtlich der Explosionsgefahr. Methan ist bekanntlich geeignet, mit Luft, unter gewissen Verhältnissen gemischt, explosive Gasgemische zu liefern.

Die größte Explosionskraft hat ein Schlagwettergemisch Methan-Luft mit 9,38% Methan. Die Explosionsgrenzen sind 5% und 13% Methan. Die Entzündungstemperatur des Methans liegt bei 740° C. Je mehr das Gemisch mit Luft verdünnt ist, desto höher wird die Entzündungstemperatur, so daß das Methan nur unmittelbar in der Nähe der Flamme verbrennen kann. Die Folge davon ist, daß sich die Flamme mit einem Schleier umgibt, den man bekanntlich Aureole nennt. Je weniger Methan in dem Gasgemisch vorhanden ist, desto kleiner wird dann die Aureole sein, und umgekehrt. Diese Erscheinung benützt man bei den Indikationslampen, bei denen man aus der Größe der Aureole auf den Methangehalt direkt schließt.

b) Kohlendioxyd CO<sub>2</sub>. Litergewicht 1,83 g.

1 kg flüssige Kohlensäure = 509 l bei 0° 760 mm; bei normalem Druck verdampft die flüssige Kohlensäure und durch die Verdunstungskälte erstarrt ein Teil zu Kohlensäureschnee.

In geringen Mengen eingeatmet, ist die Kohlensäure nicht schädlich, bei höherem

Prozentsatz aber tritt sie nicht mehr allein als irrespirables Gas wie Stickstoff auf, sondern ist dann viel schädlicher, weil sie durch den hohen Partialdruck die Abgabe der Kohlensäure aus dem venösen Blut in der Lunge erschwert. Bis zu Gehalten von  $2\frac{1}{2}\%$  Kohlensäure ist stundenlanges Einatmen ohne Gefahr, jedoch ist ein dauerndes Verweilen in einer Atmosphäre von  $1-3\%$   $\text{CO}_2$  schon gesundheitsschädlich. Bei einem Gehalt von  $3-4\%$  stellen sich bereits Atmungsbeschwerden ein (hat doch die Ausatemluft  $4,2\%$   $\text{CO}_2$ ), und zwar besonders dann, wenn die Kohlensäure auf Kosten des Sauerstoffs entstanden ist. Gehalte von  $4-6\%$  ergeben deutliche Gesundheitsstörungen; bei noch höherem Gehalt tritt Herzklopfen, Kopfwere und schließlich Bewußtlosigkeit, und wenn der Mensch längere Zeit in einer solchen Atmosphäre verbleibt, tritt der Tod ein. Eine durch Kohlendioxyd hervorgerufene Bewußtlosigkeit kann durch rasches Eingreifen mit Wiederbelebungsapparaten wieder behoben werden. Bei rascher Einwirkung treten die Symptome früher auf, während bei langsamer Steigerung des Kohlendioxydgehaltes in hohem Grade Gewöhnung und Anpassung möglich sind. Diese Anpassung kann bis zu  $8\%$  Kohlensäure gehen.  $20\%$  Kohlendioxyd führen binnen wenigen Sekunden zur vollkommenen Lähmung aller lebenswichtigen Zentren.  $8-10\%$ , plötzlich eingeatmet, führen schnell Bewußtlosigkeit herbei und der Tod tritt durch Atemstillstand ein. Krämpfe sind unbedeutend oder fehlen ganz. Das Herz schlägt nach Stillstand der Atmung noch fort.

Neben diesen allgemeinen Erscheinungen ruft Kohlensäure auch örtliche Wirkungen hervor, die durch ihren Säurecharakter bedingt sind: Prickeln und Rötung auf der Haut, an den Schleimhäuten, Wärmegefühl, Schweiß.

Als Nachwirkungen werden einen Tag nach der Vergiftung beobachtet: Kopfschmerz, allgemeine Mattigkeit, ein Druckgefühl in der Brust, bei tiefer Atmung bis zur Beklemmung gesteigert. Es sei hier auch erwähnt, daß nach manchen geselligen Zusammenkünften, wenn viel geraucht wird und im kleinen Raum viele Menschen beisammen sind, fast stets die Beteiligten eine mehr oder minder starke Kohlensäurevergiftung, gemischt mit einer Kohlenoxydvergiftung, davontragen, die zu dem bekannten „Kater“ am nächsten Tag nicht unerheblich beiträgt. Eine chronische Kohlensäurevergiftung ist nicht bekannt, zumindest nicht bewiesen.

Hilfe: Künstliche Atmung, Sauerstoffzufuhr in Verbindung mit manueller Wiederbelebung. In den schwersten Fällen Aderlaß mit nachfolgender Kochsalzinfusion. Bei rechtzeitiger Entfernung aus der vergifteten Luft erfolgt meistens spontane Wiederherstellung, wenn noch Atmung besteht.

In Betrieben ist ein Kohlensäuregehalt von  $0,5\%$  zulässig. Verhütung: Es ist notwendig, bewohnte Räume zu lüften, besonders Schlafzimmer. In tieferliegende Räume, z. B. Brunnen, Gräber usw. läßt man zuerst eine brennende Kerze ein. Luft, die zum Brennen nicht taugt, taugt auch nicht zum Atmen. Bei  $8\%$  Kohlensäure erlischt die Kerze, bei  $2\%$  hat sie rötlichen Schein. In verdächtige Räume sollen stets zwei Personen eintreten, und zwar in Abstand usw. Die Grubenwetter enthalten in der Regel viel Kohlendioxyd, während gewöhnliche, reine atmosphärische Luft mit ziemlicher Konstanz  $0,04\%$  Kohlensäure enthält. Die Ausatemluft des Menschen enthält ca.  $4,6-5,2\%$  Kohlensäure, das ergibt eine Tagesproduktion von ca.  $1\text{ kg}$ .

c) Kohlenoxyd.  $\text{CO}$ .

Kohlenoxyd kann überall dort mit Kohlensäure zusammen entstehen, wo Kohle

und kohlenhaltige Substanzen erhitzt oder verbrannt werden; es entsteht also bei allen Bränden, da es kaum ein Brennmaterial gibt, das kein Kohlenoxyd liefert.

Tabelle 22

	Vol. %
Luft in Kohlenbergwerken . . . . .	0,002—0,004
Kohlendunst in Räumen . . . . .	0,1—0,2—2,5
Rauch von Lokomotiven (Tunnel) . . . . .	1,9—3,6
Tabakrauch . . . . .	0,5—1,0
Brandgase (Rauch) . . . . .	0,1—0,5 max. 3,0
Brandwetter (Braunkohle) . . . . .	1—2,0
Leuchtgas:	
Steinkohle . . . . .	4—12
Braunkohle . . . . .	3—8
Torf . . . . .	9—30
Auspuffgase . . . . .	3,5—7
Motorabgase . . . . .	bis 12
Luft hinter Auto . . . . .	0,04—0,06
Garagen . . . . .	0,05—0,2
In Explosionsgasen:	
Schwarzpulver . . . . .	3—9
Nitrozellulose . . . . .	46
Dynamit . . . . .	34
Pikrinsäure . . . . .	61
Minengas nach Sprengungen . . . . .	0,01—0,05
Schlagwetterexplosion . . . . .	0,5—1,5

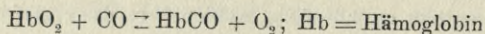
Eigenschaften: Gas, farblos, geruchlos, es ist ohne Geschmack, brennt mit bläulicher Flamme und ist sehr giftig.

Vergiftungsmöglichkeiten sind gegeben durch Leuchtgas, Heizgas aus Öfen, wenn die Klappen geschlossen, oder auch wenn die Tür rotglühend geworden ist, bei Kohlebügeleisen, Kokskörben und Gasbrennern, besonders wenn die Flamme zurückschlägt.

Die Giftwirkung des Kohlenoxyds beruht auf der Bildung von Kohlenoxydhämoglobin, und die Folge ist Erstickung. Kohlenoxyd ist sonst physiologisch indifferent, eben bis auf diese Reaktion mit dem Hämoglobin des Blutes. Tiere ohne Hämoglobin, z. B. Insekten, befinden sich in einer Atmosphäre von 80% Kohlenoxyd und 20% Sauerstoff vollkommen wohl.

Kohlenoxyd verdrängt also den Sauerstoff aus dem Blut. Da seine Affinität zum Hämoglobin etwa 200mal so groß ist wie die zum Sauerstoff, schadet das Kohlenoxyd auch in sehr großer Verdünnung. Mit der Zeit findet eben eine Sättigung des Blutes mit Kohlenoxyd statt, und dieses kann dann keinen Sauerstoff mehr aufnehmen und keinen an die Gewebe abgeben. Schon bei 0,1% Kohlenoxydgehalt der Luft treten Lähmungserscheinungen ein.

Die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Hämoglobin ist reversibel.



Über die chronische Kohlenoxydvergiftung sind meist übertriebene Vorstellungen verbreitet, und wenn auch zu den Folgeerscheinungen Schädigungen des Nervensystems und der Herzmuskeln gehören, so sind diese Schäden meist ausheilbar.

Vergiftungserscheinungen: Kopfweh, Klopfen der Schläfengefäße, Schwindel, Bewußtlosigkeit, Krämpfe, Atemnot, Erstickung. Die Anfangssymptome sind besonders wichtig und vielgestaltig.

Bis 0,05% wird der Kopf schwer; man bekommt das Gefühl einer Zange, eines schweren Ringes auf der Stirn, dann tritt Stirn- und Schläfenschmerz ein, die Augen flimmern, sehen schwarz, tränen stärker, man spürt Schläfenklopfen, Schwindel, Ohrensausen, Ekel und Unlustgefühl, Zittern, Schwäche, erhöhter Puls und Erbrechen. Von entscheidender Bedeutung ist das zweite Stadium: der Beginn der Lähmungen. Sie setzen ein mit Schwäche, Willenlosigkeit, Gefühl der Ohnmacht, Erschlaffung, Körperschwere, auch Wohlgefühl, Schläfrigkeit, Trübung des Bewußtseins, Rauschzustände, wie durch Alkohol, Äther u. a., Atemnot. Rasche Hilfe ist hier geboten.

Hilfe: Frische Luft, Sauerstoff, Anregung des Herzens, aber ohne Übertreibung. Dem Sauerstoff werden 5—6% Kohlensäure zugemischt, da Kohlensäure auf das Atemzentrum anregend wirkt. Ein besonders bemerkenswertes Symptom der Kohlenoxydvergiftung ist die starke Vermehrung der roten Blutkörperchen.

Zu empfehlen ist Schutz gegen Abkühlung durch warme Decken, die Brust soll frei sein.

Giftigkeit von Kohlenoxyd für den Menschen:

0,01 %	. . . . .	Störungen noch möglich
0,05 %	. . . . .	nach Stunden gefährlich
0,18—0,26 %	. . . . .	in $\frac{1}{2}$ —1 Stunde tödlich
0,5 %	. . . . .	in 5—10 Minuten tödlich

Kohlenoxyd ist brennbar und bildet explosible Luftgemische, deren Entzündungstemperatur sehr niedrig liegt, so daß sie schon durch rotglühenden Draht zur Explosion gebracht werden können. Die Explosion ist aber nicht so häufig wie bei Methan, weil die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle eine bedeutend kleinere ist. Die untere Grenze der Explosibilität ist 16%, die obere 70% Kohlenoxyd; es hat demnach einen sehr großen Explosionsbereich.

d) Blausäure. HCN.

Eigenschaften: farbloses Gas (Dampf), Geruch wird als bittermandelartig angenommen, ist es aber nicht, sondern die Blausäure verursacht ein stechendes Gefühl in der Nase und hinten im Gaumen ein deutliches Kratzen. Höhere Konzentrationen wirken atemhemmend nach vorübergehender Erregung und somit Vertiefung der Atmung. Litergewicht 1,12 g.

Die Vergiftungsmöglichkeiten sind überall da gegeben, wo mit Cyaniden gearbeitet wird, weil die Kohlensäure der Luft die Blausäure frei machen kann, z. B. in Gasanstalten, bei der Goldgewinnung, auch in der Galvanoplastik und Galvanostegie.

Die Giftwirkung beruht auf der Lähmung der Oxydationsprozesse dadurch, daß die Blausäure die oxydierenden Stoffe in den eisenhaltigen Oberflächenelementen verdrängt, weil sie eine hohe Affinität zu den Schwermetallen besitzt. Blausäure bildet auch eine Cyan-Hämoglobin-Verbindung, die aber im Gegensatz zur Kohlenoxyd-Hämoglobin-Verbindung für die Vergiftung bedeutungslos ist. Schwache Blausäurevergiftungen sind reversibel. Das venöse Blut ist in dem Fall hellrot, es behält die Farbe des arteriellen.

Da im Körper die Blausäure schnell zerstört wird, ist die Dauer der Einatmung nicht so ausschlaggebend wie die Konzentration. Die Dauer einer Blausäurevergif-

tung ist meist sehr kurz. Ist nach einer Stunde noch Atmung vorhanden, dann kann der Patient als gerettet betrachtet werden. Die Vergiftungserscheinungen beginnen mit einem Reiz an den Schleimhäuten, metallisch kratzendem Geschmack im Munde, Druckgefühl in der Stirn, Schwindel, Übelkeit, Erbrechen, Blutandrang nach dem Kopf. Es folgt zunehmende Schwäche, langsames Atmen, Angstgefühl, Atemnot, das Bewußtsein schwindet, schließlich treten Krämpfe und der Tod ein.

Konzentrationen von über 0,1 mg/l sind schon lebensgefährlich, 0,3 mg/l führen schnell zum Tod.

Zur Therapie nimmt man in leichteren Fällen Mittel zur Anregung der Herz-tätigkeit und Atmung, wie Lobelin, Coffein und Adrenalin zur Erhöhung des Blut-drucks. Selbstverständlich muß auch künstliche Atmung mit Sauerstoff und Koh-len-säure eingeleitet werden.

Bei schweren Fällen kommt jede Hilfe meist zu spät. Auch Natrium-Thiosulfat-Injektionen bis zu 1 g intravenös wurden neuerdings angewandt.

#### e) Stickstoffdioxid $\text{NO}_2$ und nitrose Gase.

Es ist ein braunes Gas, Litergewicht 1,92 g.

Stickstoffdioxid und nitrose Gase entstehen leicht durch Reduktion von Sal-petersäure, bei Explosion von Nitrokörpern, bei Filmbränden, in Druckereien beim Kupferätzen und auch in sehr gefährlichem Ausmaß beim Aufsaugen von ver-schütteter konz. Salpetersäure mit Sägespänen, wobei schon tödliche Vergiftungen vorgekommen sind. Die Giftwirkung ist um so gefährlicher, weil sie meist erst nach Stunden auftritt. Die Symptome sind ähnlich wie bei der Phosgenvergiftung: Ohrensausen, Bewußtlosigkeit, Cyanose.

Mit dem Hämoglobin des Blutes bildet es Methämoglobin, dessen Absorptions-spektrum gegenüber dem des Kohlenoxydhämoglobins sehr verschieden ist. Zur Therapie wird Sauerstoff angewandt.

Die nitrosen Gase sind als Inhalationsgifte sehr gefährlich. Konzentrationen von 0,5 bis 1,0 mg im Liter können sofort oder später tödlich wirken. Zuerst tritt Hustenreiz ein, dann ein stechendes Gefühl im Rachen, Kopfschmerz; es tritt dann eine Latenzperiode ein, die stundenlang völlig symptomlos anhalten kann, worauf plötzlich Lungenödem und der Tod eintreten kann. Auch hier gibt man zur Therapie Sauerstoff und Aderlaß.

## II. Reizgase

### a) Chlor. $\text{Cl}_2$ .

Es ist ein grünlichgelbes Gas, das schon in einer Verdünnung 0,001 $^{\circ}/_{00}$  etwa 1 : 1 Mill. durch den Geruch wahrnehmbar ist. Litergewicht 2,47.

1 kg flüssiges Chlor = 300 l Chlorgas. Wenn größere Mengen Chlor verdunsten, dann bilden sie mit dem Wasserdampf der Luft infolge Abkühlung weiße Nebel.

Die Vergiftungsmöglichkeiten sind besonders gegeben in Papierfabriken, Blei-cherereien, bei der Fabrikation von Chlorkalk und anderen Chemikalien, bei der Dar-stellung von Chlor, bei der Verflüssigung, beim Transport und beim Abfüllen des-selben.

Was die Wirkung des Chlors auf den menschlichen Organismus betrifft, kann man kurz zusammenfassen, daß es ein starkes Reizgas ist, das auf die oberen und tieferen Luftwege wirkt, derart, daß es die Gewebe oxydiert und nebenbei Salz-säure bildet; Chlorierungsprozesse durch Addition oder Substitution von Chlor treten ein und damit die Vergiftungserscheinungen ohne Latenzperiode.



Die Empfindlichkeit des Menschen gegen Chlor ist verschieden, und ein Gehalt von 0,009 mg/l—0,018 mg/l bewirkt schon eine Reizung aller Schleimhäute, Tränenfluß, Schnupfen, Husten und Speichelfluß. Da der Mensch in einer verdünnten Chloratmosphäre 95—100% des eingeatmeten Chlors aufnimmt, entsteht bei längerer Einwirkung dieser Verdünnung Absonderung von zähem Schleim, Bluthusten, Atemnot und ein ziehender Schmerz im Brustbein.

Bei 0,3—3,0 mg/l tritt momentan Atemnot ein und unter Cyanose, kaltem Schweiß und kleinem Puls erfolgt der Tod. Kurze Einwirkung von Chlor in großer Konzentration führt schnell zum Tod, was auch durch Zuführung reiner Luft nicht verhindert werden kann.

Hilfe: Vor allem Ruhe und Wärme, kalte Umschläge auf Hals und Brust, Sauerstoffzufuhr, Morphium und Aderlaß.

#### Brom. Br<sub>2</sub>.

Es ist eine schwarzbraune Flüssigkeit Litergewicht = 3,188. Als Gewerbegift hat es keine Bedeutung. Die Wirkung ist ähnlich wie bei Chlor, nur etwas schwächer.

#### Jod. J<sub>2</sub>.

Die Reizwirkung ist ähnlich wie bei Chlor und Brom, aber stärker.

Arbeit möglich bei 0,001 mg/l.

Arbeit unmöglich bei 0,003 mg/l.

Manche Leute zeigen eine erhöhte Empfindlichkeit gegen Jod.

#### b) Chlorwasserstoff. HCl.

Chlorwasserstoff ist auch ein Reizgas für die oberen Luftwege. Die Vergiftungsmöglichkeiten sind sehr häufig bei der Herstellung von Soda, Chlor, Sulfat, chlorierendem Rösten der Erze, in der Glasfabrikation, der Bleicherei, in der Kautschukindustrie, beim Beizen von Eisen u. a. m.

Die Schädigungen durch Chlorwasserstoff betreffen hauptsächlich die Nasenschleimhaut und die Zähne, besonders bei chronischer Vergiftung.

0,05 mg/l werden kurze Zeit ertragen, doch ist Gewöhnung häufig der Fall; 0,16 mg/l können schon reizen. An feuchter Luft entwickelt er weiße Nebel.

Für Fabrikluft ist die zulässige Höchstgrenze 0,1 mg/l. In frischen Fällen der Vergiftung zerstäubt man Sodalösung in die Atemluft, sonst gibt man Mittel zur Linderung der Reizung der Luftwege.

#### c) Schwefelwasserstoff. H<sub>2</sub>S.

Vergiftungsmöglichkeiten: In der Industrie und Technik, beim Zerkleinern von Hochofenschlacke, Steinkohlen, Braunkohlen, in der Asphaltindustrie, in Gasanstalten, Abwässern usw.

Schwefelwasserstoff ist ein Reizmittel für alle Atemwege, auch für die Hornhaut des Auges und ein schweres Nervengift. Kommt Schwefelwasserstoff mit feuchten Geweben in Berührung, dann verbindet er sich mit dem Alkali des Gewebes zu Sulfiden. Hierdurch entsteht ein Reiz, erstens durch Entziehen der alkalischen Stoffe, zweitens durch die Ätzwirkung des Sulfides. Ein Teil des Sulfides geht ins Blut über, wo wieder ein Teil durch Sauerstoff oxydiert wird. Der nicht oxydierte Teil aber wirkt als schweres Gift auf die Nerven. Es kann Lähmung und der Tod eintreten.

Die Ansicht, daß Schwefelwasserstoff sich bei gewöhnlichen Vergiftungen mit dem Hämoglobin des Blutes verbindet, ist nicht richtig. Der Tod erfolgt durch Atemstill-

stand, und zwar ebenso schnell wie bei Blausäure. Man soll, wie es oft geschieht, vor allem nicht an  $H_2S$ -Leitungen und  $H_2S$ -Wasser riechen! Man muß darauf achten, daß der Geruchssinn für Schwefelwasserstoff sehr rasch abnimmt und völlig verschwindet!

Wirkung von Schwefelwasserstoff auf Menschen:

0,14—0,18 mg/l . . . . .	leichte Erscheinungen ca. 0,15 Vol. ‰
0,5 —0,7 mg/l . . . . .	$\frac{1}{2}$ —1 Stunde gefährlich
0,6 —0,84 mg/l . . . . .	rasch tödlich
1,2 —1,8 mg/l . . . . .	sofort tödlich (Lehmann-Heß)

Die Giftwirkung des Schwefelwasserstoffs auf den Menschen beginnt mit Übelkeit, Kopfschmerz, Mattigkeit, Entzündung der Augenbindehaut und einem brennenden Schmerz an den Schleimhäuten.

0,7 mg/l Schwefelwasserstoff in der Luft bewirken Nasenkatarrh, Erbrechen, kalten Schweiß, Koliken, Durchfall, Atemnot, Husten, Herzklopfen, unsicheren Gang, Aufregungszustände. 1,5—2,0 mg/l: Krämpfe, Bewußtlosigkeit, schnellen Tod.

Hilfe: Frische Luft, künstliche Atmung mit Sauerstoff + 5% Kohlensäure. Aderlaß, Kochsalzinfusionen.

#### d) Sauerstoff. $O_2$ .

Dieses Gas oxydiert die im Körper aufgenommenen Nährstoffe, wobei Wärme erzeugt wird. Hierauf beruht seine physiologische Bedeutung. Der Sauerstoff spielt daher im menschlichen und tierischen Leben die größte Rolle, denn er ist ja bekanntlich die wichtigste Kraftquelle.

Wenngleich man in einer Luft, die nur die Hälfte des normalen Sauerstoffgehalts besitzt, kurze Zeit noch leben kann, so muß als die unterste Grenze 16—17% Sauerstoff bezeichnet werden für Luft, in der ein Mensch längere Zeit leben kann, besonders, wenn er arbeitet.

Über nachteilige Wirkungen von Sauerstoff auf den Menschen finden sich Angaben in der Literatur. Auch im Weltkrieg hat man solche Erfahrungen gemacht. Hochprozentiger Sauerstoff bewirkt bei kleinen Tieren Entzündungen der Lunge und Kreislaufstörungen. Zwei Tage Aufenthalt in reinem Sauerstoff kann tödlich sein. Reiner Sauerstoff, unter Druck eingeatmet, führt zu Krämpfen. Taucher vertragen 50proz. Sauerstoff auch unter höheren Drücken ohne Schaden. Jedenfalls sind Sauerstoffvergiftungen sehr selten.

#### e) Ozon. $O_3$ .

Der Geruch erinnert etwas an Chlor; auch spricht man von einem „elektrischen Geruch“. Ozon kommt in erster Linie in Elektrizitätslaboratorien vor, wo große Funken überspringen, aber auch in Röntgenlaboratorien und selbstverständlich in Ozonisierungsanlagen. Ozon reizt die Schleimhäute des Auges, der Nase, des Rachens; es erzeugt Speichelfluß, Schweiß und Müdigkeit, die Körpertemperatur sinkt bis um  $5^{\circ} C$ .

0,001 mg/l bewirkt noch deutlichen Reiz und Magenbrennen
0,002 mg/l „ Husten und Müdigkeit
0,006 mg/l „ Schlafsucht
0,009—0,019 mg/l bewirkt erhöhten Puls, anhaltenden Kopf- und Stirnschmerz

#### f) Schwefeldioxyd. $SO_2$ .

Litergewicht 2,66 g; es ist in Wasser leicht löslich und läßt sich leicht verflüssigen. 1 kg  $SO_2 = 350 l$ .

Schwefeldioxydvergiftungen können vorkommen in der Kälteindustrie, Erdölraffinerie, bei der Schädlingsbekämpfung, in Röstbetrieben von Kies, Blende usw.

Die Giftwirkung des Schwefeldioxyds beruht auf seiner leichten Oxydierbarkeit zu Schwefelsäure, die auf den Geweben leichtere oder schwerere Verätzungen verursacht. In geringer Konzentration reizt es nur die oberen Schleimhäute und Luftwege, bei größeren Mengen entstehen Heiserkeit, Schmerzen in der Brust, das Sprechen ist manchmal unmöglich. Höhere Konzentrationen verursachen Bewußtseinsstörungen. Tödliche Vergiftungen sind selten und da nimmt man Erstickung an, weil durch den starken Reiz ein reflektorischer Stimmritzenverschluß eintreten kann.

Der Mensch absorbiert etwa 65% des eingeatmeten Schwefeldioxyds. Seine Empfindlichkeit dagegen ist individuell verschieden; es kann außer Gewöhnung auch eine Überempfindlichkeit gegen Schwefeldioxyd eintreten. Als Grenzen der Empfindlichkeit kann man annehmen, daß ein Gehalt von

- 0,002 mg/l schon unangenehm empfunden wird,
- 0,008 mg/l stechend, Hustenreiz,
- 1,4—1,7 mg/l nach 30 Minuten bis 1 Stunde tödlich,
- 3—5 mg/l schnell tödlich wirken kann.

Die chronische Vergiftung erzeugt ein bleiches Aussehen, widerlichen Geschmack im Munde, Appetitlosigkeit, Verstopfung und Schleimabsonderung. Bei Frauen können Menstruationsstörungen und weißer Fluß eintreten. Bei leichteren Entzündungen spült und gurgelt man mit Natriumbicarbonat.

g) A m m o n i a k.  $\text{NH}_3$ .

Litergewicht 0,108 g.

Die Möglichkeiten zur Vergiftung sind in der Fabrikation desselben, in der Kälteindustrie und der Farbstoffindustrie gegeben, ferner bei Kloakenarbeiten und bei der Braunkohlenschwelerei.

Ammoniak reizt hauptsächlich die oberen Atemwege und Schleimhäute; es tritt Augen- und Nasenreiz ein, Speichelfluß, Kopfweh und Schweiß. Bei höheren Konzentrationen werden die Verätzungen stärker, es treten Schwindel, Erbrechen und Erstickungsgefühl ein, verbunden mit einem Schweißausbruch, der nach Ammoniak riecht. Als Nachkrankheiten wurden beobachtet: Stimmlosigkeit, Entzündung des Kehlkopfes, Verlust des Gehörs. — Eine Gewöhnung an Ammoniak mildert diese Erscheinungen.

Als chronische Vergiftungserscheinungen kann man Bronchialkatarrh, Taubheit und Verdauungsstörungen angeben. Beim Platzen von Ammoniakballons treten heftige Reizerscheinungen im Nasen-Rachenraum auf, es tritt Glottiskrampf ein, Bewußtlosigkeit und der Tod.

Geruch wird wahrnehmbar bei . . . . .	0,035 mg/l
Reizwirkungen bei . . . . .	0,5—1,2 mg/l
Gefährliche Mengen . . . . .	1,7—3,1 mg/l
Tödliche Mengen . . . . .	3,5—7,0 mg/l
Arbeitsmöglichkeit besteht bei . . . . .	0,07—0,14 mg/l

2,5—4 mg/l 30 Minuten bis 1 Stunde eingeatmet, kann sofort oder später tödlich sein.

Hilfe: Man gibt sofort Sauerstoff, auch Aderlaß mit Injektion von 10—20% Glucoselösung. Gegen Krämpfe wende man nicht Chloralhydrat an! In leichten Fällen

heilt Zitronenlimonade. Stets bedarf der Vergiftete der Wärme. Die Augen spült man mit Wasser, dann 2proz. Borsalbe.

#### h) Erdölprodukte.

Das Erdöl enthält an Kohlenwasserstoffen im wesentlichen solche der Methanreihe, der Äthylenreihe und Naphthene. Daneben sind noch manche Verbindungen im Erdöl enthalten wie Schwefelverbindungen als Schwefelwasserstoff, Thiophene, Stickstoffverbindungen als Chinoline u. a. m. Unter den aus Öl- oder Gasquellen entströmenden Gasen sind hauptsächlich Wasserstoff, Methan und Äthan zu nennen. Destilliert man Petroleum, dann gehen erst die gasförmigen Bestandteile wie Äthan, Propan und Butan über. Die weiteren flüssigen Fraktionen werden nach ihren Siedepunkten benannt:

40—90°	.....	Petroläther
90—120°	.....	Naphta
120—150°	.....	Benzin
150—300°	.....	Leuchtpetroleum
über 300°	.....	Schmieröle

Die Handelsbenzine bestehen aus den zwischen 40 und 150° C übergelenden Kohlenwasserstoffen.

Die Möglichkeiten zu einer Vergiftung durch diese Gase sind sehr häufig: So beim Reinigen oder Reparieren von Kesseln und Tankwagen, beim Destillationsprozeß, wenn Wasserdampf ausströmt, in geschlossenen Räumen durch Verdunstung und in der verarbeitenden Industrie. Das Naturgas, welches den Ölquellen entströmt, ist nicht eigentlich giftig, sondern schadet nur da, wo es sich um zu hohe Konzentrationen handelt. Dagegen können die bei der Destillation des Rohöls entstehenden Gase sehr giftig sein, weil sie viel Kohlenoxyd enthalten können, auch besonders dann, wenn sie schwefelhaltige Verbindungen enthalten. Es treten Hautveränderungen ein, die sog. Petrol- und Paraffinkrätze, Furunkulose und bösartige Tumoren.

#### i) Das Benzin.

Ein Gehalt von 10—20 mg/l Benzin in der Luft bewirkt eine vorübergehende Schädigung. Sie äußert sich in rauschähnlichen Zuständen, auch als Kopfschmerz, Herzklopfen und Übelkeit. Diese Erscheinungen verschwinden aber sehr bald in der frischen Luft. Die Rauschzustände werden manchmal von Handschuhwäscherinnen und Arbeitern in der Putzindustrie absichtlich durch Einatmung kleiner Benzinmengen herbeigeführt („Benzinsucht“).

Große Mengen führen schnell zu Bewußtseinsstörungen mit Zittern und Zucken bis zur Muskelstarre. Die Temperatur der Haut und des Körpers ist herabgesetzt; weitere Einatmung führt zu Herzschwäche und zum Tode. Der Mensch kann sich durch wiederholtes Einatmen von Benzin daran gewöhnen. Zu erwähnen wären noch Nachkrankheiten von Benzinvergiftungen, die sich als Benommenheit, Gedächtnisschwäche, geistige Trägheit, auch Nervenentzündung äußern.

Chronische Benzinvergiftung äußert sich ähnlich wie die akute; es kommen noch nervöse Störungen dazu, Muskelschwäche, Angst- und Depressionszustände. Da die Entgiftung durch Exhalation geschieht, ist die Lunge gefährdet, es kann zu Blutungen in derselben kommen.

Ähnlich wie die Vergiftungen durch Benzin, sind die durch Roherdöl. Bei längerem Einatmen mittlerer Mengen kann sich die Erregung bis zur Tobsucht steigern. Auch die Wirkung auf die Schleimhäute führt zu Entzündungen, besonders in den

Augen. Die chronischen Vergiftungen sind ähnlich wie bei Benzin, man hat festgestellt, daß bei ungenügender Arbeitshygiene alle über 4 Jahre lang beschäftigten Arbeiter erkrankten.

k) Äthylen.  $C_2H_4$ .

Es ist ein farbloses Gas mit etwas süßlichem Geruch. Litergewicht 1,17 g.

Es ist ein Stickgas mit narkotischer Wirkung und wirkt erst bei höherer Konzentration narkotisch und nur dann, wenn es mit Sauerstoff gemischt ist. Mit Luft gemischt, wirkt es als Stickgas, weil man so viel Äthylen nehmen muß, daß dann zu wenig Sauerstoff im Gemisch sein würde.

Zur Narkose nimmt man eine Mischung von 80—90 Vol% Äthylen in Sauerstoff; der Eintritt der Narkose ist in 5—10 Minuten vollständig. Nach Abstellen der Gaszufuhr erwacht der Betäubte in 3—4 Minuten, selbst wenn die Narkose stundenlang gedauert hat. Ein Nachteil dieser Narkose ist die Explosivität des Äthylens, sowie die zu rasche Ausscheidung aus dem Körper, wodurch der Wundschmerz viel früher in Erscheinung tritt. Vergiftungen durch reines Äthylen bei der Narkose sind nicht bekannt; wo solche vorkamen, lag Beimischung von Kohlenoxyd vor.

Eine Konzentration von

920 mg/l	ist in	5—10 Minuten	tödlich
570 mg/l	„ „	$\frac{1}{2}$ —1 Stunde	gefährlich
100 mg/l	„ „	$\frac{1}{2}$ —1 „	erträglich

l) Propylen.  $C_3H_6$ .

Das Gas ist farblos und läßt sich leicht verflüssigen. Die Giftwirkung ist wie bei Äthylen, nur viel stärker. Ein Zusammenhang der Zahl der Kohlenstoffatome mit der Giftwirkung besteht darin, daß bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Äthylenreihe die Giftigkeit und die narkotische Kraft mit der Zahl der Kohlenstoffatome steigt.

m) Acetylen.  $C_2H_2$ .

Es ist ein Gas, das in reinem Zustand etwas ätherisch riecht und süßlich schmeckt. Es läßt sich leicht verflüssigen. Litergewicht 1,08 g. Acetylen ist sehr explosibel, seine Explosionsgrenzen mit Luft liegen zwischen 3,5 und 55,2% Acetylen. Wird Acetylen zusammengedrückt, dann gehen Veränderungen im Molekül vor sich, die durch ihre Wärmeentwicklung zur Explosion führen können. Solche Explosionen können schon bei 2 Atmosphären statthaben. Das Handelsacetylen wird in Stahlflaschen, die mit einer porösen, mit Aceton getränkten Masse gefüllt sind, in den Handel gebracht.

Acetylenvergiftungen kommen beim Schweißen oder auch bei seiner Verwendung zu Beleuchtungszwecken vor. Es ist in erster Linie ein Stickgas, das durch Sauerstoffabsperung wirkt. Mit Sauerstoff gemischt, wirkt es aber narkotisch. Da das im Handel käufliche Acetylen und noch mehr das selbst hergestellte viel Verunreinigungen, besonders an Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff enthält, sind die Ursachen der meisten Acetylenvergiftungen wohl auf diese Gase zurückzuführen. Vergiftungen, die sicher nur durch reines Acetylen verursacht wurden, sind nicht bekannt.

Enthält die Luft	530 mg/l	Acetylen,	dann tritt der Tod nach	5—10 Min.	ein
„ „ „	265 mg/l	„ „	ist	$\frac{1}{2}$ —1 Std.	Atmung gefährlich
„ „ „	106 mg/l	„ „	ist	$\frac{1}{2}$ —1 „	„ „ erträglich

## n) Die aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Die Kohlenwasserstoffe werden bei der trockenen Destillation der Kohle gewonnen und sind daher gewöhnlich die Nebenprodukte der Leuchtgas- und Koksindustrie.

Vergiftungsmöglichkeiten sind vor allem bei der Gewinnung und Reinigung der Produkte, bei der Verwendung in der Teerfarbenindustrie, bei Rostschutzfarben, in der Lösungsmittel- und Kautschukindustrie, auch beim Lackspritzverfahren, gegeben.

Diese Kohlenwasserstoffe sind in erster Linie Nervengifte mit narkotischer Wirkung, werden aber bei chronischer Vergiftung zu Gefäß- und Blutgiften. Die akuten Vergiftungen sind den Vergiftungen durch die Petroleumkohlenwasserstoffe sehr ähnlich, jedoch weichen die chronischen Vergiftungen erheblich von diesen ab. Kleine Mengen bewirken einen rasch eintretenden Rauschzustand mit subjektivem Wohlbefinden, weshalb die Vergifteten häufig die Gefahr verkennen. Es folgen dann Schläfrigkeit, Ermattung, Ohrensausen, Schwindel, Übelkeit und Unsicherheit beim Gehen. Bei schwereren Vergiftungen kommt es zu Zuckungen und Krämpfen, die sich bis zu Lähmungen steigern können. Die Atmung wird langsamer, der Körper wird kalt, die Schleimhäute blutleer. Der Puls ist klein und beschleunigt; es kommen Blutungen in den Geweben vor. Bei ganz schweren Fällen tritt bald Bewußtlosigkeit und Delirium ein, der Tod kann in wenigen Minuten, aber auch nach Tagen eintreten. In diesem Fall sind die sichtbaren Schleimhäute kirschrot gefärbt.

10 mg/l Benzol	ist	$\frac{1}{2}$ Stunde	erträglich
24 mg/l	„	nach $\frac{1}{3}$ —1 Stunde	gefährlich
64 mg/l	„	„	5—10 Minuten tödlich

Nach einem Selbstversuch von Lehmann tritt bei Einatmung von 16 mg Benzol/l eine leichte Reizung der Luftröhre ein, nach 10 Minuten Schwindel- und Hitzegefühl. Unter den Nachwirkungen sind Schwindel, Kopfschmerz, Herzbeklemmungen und Fieber beobachtet worden. Auch Nervenanspannungen, Vergeblichkeit, sowie geistige Schwerfälligkeit treten bisweilen ein. Die chronischen Vergiftungen nach Einatmung von kleinen Mengen während längerer Zeit äußern sich ähnlich wie die Nachkrankheiten der akuten Vergiftung. Das Hauptmerkmal der chronischen Benzolvergiftung ist aber die Störung der Blutbildung, indem die Zahl der roten Blutkörperchen sinkt (Anämie), weiters die Abnahme der gerinnungsfördernden Stoffe (Hämorrhagien) und schließlich ein Verlust an Leukozyten und antibakteriellen Schutzstoffen, was eine größere Empfänglichkeit für Infektionen im Gefolge hat. Die Leukozytenzahl sinkt von 11 000 auf 1800. Die ersten Warnungszeichen sind Blutungen in der Schleimhaut des Mundes, am Gaumen, an den Zähnen und in der Nase. Dazu kommen noch kleinere Blutungen in der Haut; geringe Verletzungen verursachen schwer stillbare Blutungen. Bei Frauen treten oft frühzeitig Gebärmutterblutungen auf, die manchmal Anlaß zu falschen Diagnosen geben. Das Blut ist fettreich, wie auch an Herz und Leber fettige Entartungen wahrgenommen werden.

Am empfindlichsten gegen Benzol sind blutarme Menschen und schwangere Frauen. Über die Konzentrationen, bei denen Vergiftung eintritt, ist nicht viel bekannt. Bei 1,75 mg/l treten bereits Vergiftungserscheinungen auf, aber auch bei einem Benzolgehalt von nur 0,32 mg/l sind Vergiftungen möglich. Ausgeschieden wird das Benzol durch die Lungen und teils auch in oxydierter Form durch den Harn.

Als Schutz vor solchen Vergiftungen ist in erster Linie die gute Durchlüftung der Arbeitsräume zu erwähnen, dann die Untersuchung der Arbeiter und ihre

sofortige Entfernung aus dem Betrieb, wenn das Blut eine Veränderung der weißen Blutzellen zeigt. Bei der akuten Vergiftung gibt man Sauerstoff mit 5% Kohlen-säure gemischt, künstliche Atmung, kalte Übergießungen und Reizmittel wie Coffein, Coramin, Campher und Lobelin.

o) Schwefelkohlenstoff.  $CS_2$ .

In kleinen Mengen dauernd genommen wirkt er als schweres Nervengift, in größeren Mengen eingatmet aber narkotisch. Akute Schwefelkohlenstoffvergiftungen sind selten im Verhältnis zu den chronischen und bewirken Narkose und Lähmung des Atemzentrums.

- 0,5—0,7 mg/l verursachen keinerlei Symptome
- 1—1,2 mg/l kann stundenlang ertragen werden, bewirkt Kopfweh
- 2,5 mg/l erzeugt rasch Kopfweh, das lange anhalten kann
- 6,4—10 mg/l erzeugt in  $\frac{1}{2}$  Stunde narkotische Zustände, deren Nachwirkungen länger andauern

Hohe Konzentrationen bewirken Bewußtseinsstörungen, Delirien und Lähmung des Atemzentrums. Der Harn riecht nach Schwefelkohlenstoff.

Die chronische Vergiftung ist eine viel häufigere Erkrankung als die akute und wird zunächst gar nicht bemerkt, weil die Symptome wie Schwindel, Mattigkeit und Schwere in den Beinen wieder an der frischen Luft vergehen. Es treten aber mit der Zeit Störungen von Geruch und Geschmack und Gliederschmerzen auf.

Bei fortgesetzter Einwirkung treten Störungen der motorischen Nerven auf, Schwäche in den Hand- und Fußstreckern. Auch Störungen in den sensiblen Nerven, wie das Gefühl der „fremden Hand“. Die Giftwirkung des Schwefelkohlenstoffs erstreckt sich auch auf das Gehirn, wodurch Veränderungen des Temperamentes, wie Schwatzhaftigkeit und Lachlust, abwechselnd mit Depressionszuständen entstehen können. Besonders charakteristisch für Schwefelkohlenstoffvergiftungen sind auch Störungen in den Sehnerven, wie Undeutlichsehen, Nebelsehen und ein Nachlassen der Sehschärfe, Gedächtnisschwund und maniakalische Zustände.

Bei chronischer Vergiftung sind gute Ernährung, reine Luft und warme Bäder sehr am Platze. Leichtere Vergiftungen heilen, wenn auch langsam; bei schweren Vergiftungen ist die Prognose schlecht.

p) Quecksilber. Hg.

Da Quecksilber in jedem gasanalytischen Laboratorium in größeren Mengen gebraucht wird und eine peinliche Reinhaltung von Tischen, Böden und Geräten fast nie auf die Dauer möglich ist, bildet das metallische Quecksilber die Hauptquelle von Quecksilbervergiftungen. Quecksilber siedet bei  $357^{\circ}C$ ; jedoch verdampft es auch schon bei gewöhnlicher Temperatur und die Konzentration des Dampfes hängt stark von der herrschenden Temperatur ab. Der Dampf ist geruch- und geschmacklos.

Bei $20^{\circ}$	ist der Dampfdruck	0,0013 mm	und sind	0,0152 mg/l	enthalten
" $30^{\circ}$	" " "	"	"	0,0339 mg/l	"
" $40^{\circ}$	" " "	"	"	0,0700 mg/l	"
" $60^{\circ}$	" " "	"	"	0,3500 mg/l	"
" $100^{\circ}$	" " "	"	"	3,2600 mg/l	"

Da Quecksilber beim Aufprall auf den Boden in sehr kleine Tröpfchen zerfällt, ist die Oberfläche verspritzten Quecksilbers meist ziemlich groß, besonders wenn es rein ist.

Die durch Quecksilber hervorgerufenen Vergiftungen betreffen das Nervensystem, die Nieren und den Verdauungsapparat. Das Quecksilber wird teils durch die Lungen,

teils durch die Mund- und Rachenschleimhaut aufgenommen, gelangt so in das Blut wo es gelöst wird. Kommt gelöstes Quecksilber mit Eiweiß zusammen, dann bildet sich Quecksilber-Albuminat; dadurch wird das Quecksilber aus dem Körper entfernt. Die Ausscheidung des Quecksilbers erfolgt durch Urin, Kot, Schweiß, aber auch durch die ausgeatmete Luft; sie geht langsam vor sich, weil scheinbar Quecksilber in verschiedenen Organen festgehalten wird.

Die akute Vergiftung äußert sich durch metallischen Geschmack im Munde, Leibschmerzen, Würgen, Erbrechen, dann Durchfall, der nach einiger Zeit (Tage) blutig wird. Der Harn enthält Eiweiß und Blut. Es zeigt sich Angstgefühl, Herzschwäche, auch Wadenkrämpfe. Das Zahnfleisch wird nach einigen Tagen rot und empfindlich (Stomatitis), es zeigt sich da, wie auch auf den Lippen ein dunkler Saum von Quecksilbersulfid. Die Mundschleimhaut nimmt eine kupferrote Farbe an. Auf Wangen und Lippen bilden sich scharf umgrenzte Geschwüre. Das Allgemeinbefinden ist sehr schlecht, auch Thrombenbildung folgt nach. Der Heilungsvorgang dauert zirka 2 Wochen, oder es tritt der Tod nach 5—10 Tagen oder auch früher, ein. Die Empfindlichkeit gegen Quecksilber ist sehr verschieden, meist sind Nierenkranke empfindlicher.

Nachkrankheiten sind meist nervöser Art: Empfindlichkeit, Zittern von Zunge und Fingern, gebeugter Gang, gereizte Stimmung. Die chronische Vergiftung beginnt meist mit der geschilderten Stomatitis; es zeigen sich dann Appetitlosigkeit, Blutarmut, Ernährungsstörungen. Der Kranke ist sehr reizbar und schläfrig, schwere Träume und Kopfschmerz stellen sich ein. Das Zittern beginnt mit Gesicht- und Händezittern. Schmerzen in den Gelenken stellen sich fast immer ein, in schweren Fällen schwindet das Gedächtnis; es treten Halluzinationen ein und schließlich erfolgt der Tod. Nasenkatarrhe sind ebenfalls beobachtet worden. Quecksilberhaltige Luft schadet besonders Tuberkulösen, weil bestehende Herde aufflackern und der Verlauf der Krankheit beschleunigt wird. Ein Gehalt von 0,0007 mg/l Quecksilber in der Luft bringt pro Tag ungefähr 0,771—1,285 mg/Hg in den Körper und führt nach Monaten zur Vergiftung. Selbst Mengen von 0,1—0,02 mg können bei täglicher Einatmung zu Vergiftungserscheinungen führen.

Zur Therapie wird Natriumthiosulfat täglich mehrmals 0,1—1,0 g intravenös empfohlen, daneben Milchdiät und Hebung der Herztätigkeit. Sehr gut hat sich thioessigsäures Strontium bewährt, von dem man täglich 1 g einnimmt. Die chronische Quecksilbervergiftung behandelt man mit frischer Luft, guter Ernährung, Milch, aber keinen Alkohol. Abführende Mittel und warme Bäder werden auch verordnet. Mineralwasser beschleunigt die Ausscheidung. Bei Speichelfluß wendet man Atropin subkutan an.

Zur Vermeidung von Quecksilbervergiftungen läßt man in erster Linie auf die Arbeitstische eiserne Tischplatten mit Rand machen. Der Boden des Arbeitszimmers soll glatt und ohne Fugen sein. Alle Hg-Behälter müssen geschlossen werden und die Temperatur des Raumes soll nicht zu hoch ein. Hat man doch Quecksilber in Holzfugen eines Fußbodens verspritzt, dann kann man etwas alkoholische Jodlösung dareingießen.

#### q) Phosgen. $\text{COCl}_2$ . Mol.-Gew. 98,92.

Phosgen ist bei normaler Temperatur ein Gas, das erstickend wirkt und einen Geruch nach dumpfem Heu hat. Es ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und äußerst empfindlich gegen Wasser, durch das es sofort zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{HCl}$  hydro-



lysiert wird. An feuchter Luft raucht es deswegen. Im Handel wird es in eisernen Flaschen, entweder als 20proz. Lösung in Toluol, oder verflüssigt versendet. Die Giftwirkung wird in erster Linie durch seine Reizwirkung hervorgerufen. Es greift mehr die Lungenbläschen als die oberen Atemwege an und daher kommen auch Verätzungen der Lungen mit Muskelkrämpfen zustande, die den Tod herbeiführen.

Die Wirkung des Phosgens bleibt meistens auf die Lungen beschränkt, schon deshalb, weil es in kurzer Zeit zersetzt wird. Bei Einatmung mittlerer Mengen Phosgen kommt es zu einer Reizung der Alveolarwände, wodurch diese für Flüssigkeit durchlässig werden und die Lunge daher mit Blutplasma gefüllt wird. Durch die Wasserentziehung wird das Blut dicker und behindert so den Kreislauf, das Herz droht zu versagen. Tritt keine Rückbildung des Ödems ein, so ist der Tod durch Ersticken unausbleiblich. Dieser Tod ist, wie die Engländer es nannten, ein Ertrinken im Trockenen.

In leichten Fällen äußert sich eine Phosgenvergiftung in Husten, Brennen und Trockenheit im Halse, Erbrechen, Brustschmerz. Bis zum Auftreten von Atemnot kann ein mehrstündiges Intervall ohne Beschwerden sein. Bei schwereren Vergiftungen wird das Atmen flacher und schneller; dann geht es in ein Röcheln über, verbunden mit reichlichem schaumigen Auswurf. Die Gesichtsfarbe ist weiß bis bläulich, das Bewußtsein bleibt erhalten, daneben tritt große Müdigkeit, Schlafsucht und Benommenheit auf. In schweren Fällen stirbt der Mensch nach 2 bis 3 Tagen durch Erstickungs- oder Herztod.

Auffallend ist die Irritierung der Geschmacksnerven durch Phosgen. Die feineren Geschmacksempfindungen werden für längere Zeit vernichtet, was die Raucher in phosgenhaltiger Luft schnell spüren.

0,004 mg/l . . . . .	höchste erträgliche Menge bei längerer Einwirkung
0,005—0,01 mg/l . . . . .	lebensgefährlich
0,02 mg/l 1 Min. . . . .	unerträglich
0,02—0,1 mg/l . . . . .	sofort oder später tödlich
0,05 mg/l 1/2—1 Std. . . . .	lebensgefährlich

Zur Therapie werden vor allem absolute Ruhe, Wärme, Sauerstoff und Aderlaß empfohlen. Künstliche Atmung ist nicht angebracht, weil die Lunge zerreißen kann. Gegen die sekundären Folgen des Lungenödems auf Herz und Kreislauf werden intravenöse Einspritzungen von Strophanthuspräparaten sowie Kampfer und Koffein empfohlen. Gegen die Bluteindickung erwies sich der Aderlaß als viel wirksamer als eine Infusion von physiologischer Kochsalzlösung.

## Der Gasschutz

Wenn der Volksmund von unreiner Luft spricht, dann meint er alles das, was wir Gasgefahr nennen, im weitesten Sinn. Gasschutz ist der Schutz vor unreiner Luft, sei es Staub, Rauch, oder die eigentlichen chemischen Gase. Der Begriff Gasschutz umfaßt demnach Brandschutz, industriellen, zivilen und militärischen Gasschutz. Selbstredend ist die größere Aufgabe, eine Verunreinigung der Luft zu verhindern und dann erst zum eigentlichen Schutz zu greifen.

Der moderne Gasschutz umfaßt zwei große Industriezweige:

1. Die Technik des Massenschutzes (Schutzräume, Belüftungsanlagen, Wäscher und alle Vorrichtungen zur Reinigung und Reinhaltung der Luft).

2. Die Technik des individuellen Schutzes (Gasmaske, Sauerstoffgeräte u. a. m.).

1. Die Technik des Massenschutzes ist sehr verzweigt und spielt in der Industrie eine große Rolle. Hierher gehören die Ventilatoren, Staubabscheider, gute Dichtungen, Sauberkeit usw.

2. Die Technik des individuellen Gasschutzes aber erzeugt Geräte, die jedem einzelnen ein Betreten gasgefährdeter Räume, sowie Schutz bei Gasausbrüchen ermöglicht. Man kann diese Geräte in 3 Gruppen einteilen: A. Die Sauerstoffgeräte, B. Die Schlauchgeräte, C. Die Filtergeräte.

### A. Die Sauerstoffgeräte

Ihr Merkmal ist, daß sie den zur Atmung benötigten Sauerstoff zusammengedrückt in Stahlflaschen mit sich führen. Das einfachste Gerät ist ein solches, bei dem der Sauerstoff eingeatmet wird und die verbrauchte Luft ins Freie geht. Dieser Apparat verbraucht naturgemäß viel Sauerstoff, denn der unverbrauchte Überschuß an Sauerstoff geht in die Luft.

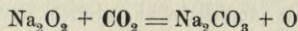
Verbesserungen dieser Geräte sind vielfach durchgeführt worden in der Art, daß nur so viel Sauerstoff in dem Atemkreislauf dauernd eingeführt wird, als der Mensch bedarf, das ist ca. 1,5 l/min. Diese Geräte nennt man Kreislaufgeräte, weil der ausgeatmete Sauerstoff wieder für die Einatmung zur Verfügung steht. Die ausgeatmete Kohlensäure wird in der Alkalipatrone, die ein wesentlicher Bestandteil des Kreislaufgeräts ist, aufgenommen. Sie enthält Ätznatron auf gewellten Drahtsieben. Der Atemwiderstand muß so klein wie möglich sein. Durch die Aufnahme von Kohlensäure erhitzt sich das Ätznatron. Da außerdem Wasser frei wird, entsteht eine konzentrierte Lauge, die aber die Patrone nicht verlassen darf, weil sie die empfindlichen Bestandteile des Apparats schädigen würde. Die Alkalipatronen sind so eingestellt, daß sie ebenso lange halten wie der Sauerstoffvorrat, der in einer Stahlflasche unter einem Druck von 150 atü mitgeführt wird. Die Kontrolle des Sauerstoffvorrats geschieht durch Messung des Innendrucks. Ist der Inhalt auf 40 l gesunken, dann muß man den Rückzug aus der gefährdeten Zone antreten.

#### Chemische Sauerstoffgeräte

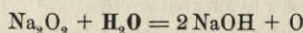
In den letzten Jahrzehnten versuchte man wiederholt Sauerstoffgeräte zu schaffen, die während des Gebrauchs Sauerstoff entwickeln, da solche billiger und leichter sind als Preßgasgeräte.

Besonders geeignet erschienen die Alkaliperoxyde, welche die Eigenschaft haben, CO<sub>2</sub> und Wasserdampf zu binden und dafür Sauerstoff zu liefern. Bei den Alkaliperoxyden wird gerade so viel Sauerstoff frei, als CO<sub>2</sub> der Ausatemungsluft gebunden wird.

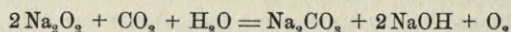
Daher bezeichnete man diese Patronen als Gegenlunge. Obwohl die dabei stattfindenden Reaktionen nicht ganz so einfach sind, kann man sie so ausdrücken:



Aber auch der Wasserdampf reagiert nach der Gleichung



Dem Gesamtvorgang würde folgende Gleichung entsprechen:



Diese Geräte, so ideal sie erscheinen, sind noch nicht hinreichend durchgebildet, weil sie bei schwerer Arbeit nicht genügend Sauerstoff liefern; sie sind unter dem Namen Proxylit bekannt. Sie sind noch ein Problem der Technik, das nicht als gelöst bezeichnet werden kann. Sauerstoffgeräte sind die typischen Rettungsgeräte, ihre Anwendung ergibt sich von selbst, überall dort, wo man unabhängig von der Außenluft sein muß. Zur Anwendung werden sie meistens nur ausgebildeten Rettungsmannschaften anvertraut.

## B. Die Schlauchgeräte

Diese führen dem Träger durch einen Schlauch frische Luft zu, die der Träger ansaugt, oder die mittels Pumpe befördert wird. Man verwendet die Schlauchgeräte zum Einsteigen in Tanks und Kesselwagen, Brunnenschächte und in Gärkeller; auch von Feuerwehren werden sie benützt.

Hierher gehören auch die Geräte, die an Preßluftleitungen in Betrieben angeschlossen werden, wie z. B. bei den *Leuna* werken, wo dafür ein eigenes Druckluftnetz gebaut wurde, an dem der Arbeiter an jeder Stelle die Maske anschließen kann.

Ein Schlauchgerät besteht aus einem Schlauch mit Saugkorb, einer Gesichtsmaske oder einem Mundstück, den Ein- und Ausatemventilen und evtl. auch einem Blasebalg oder einer Pumpe.

Wird die Luft nur durch Lungenkraft angesaugt, dann sind Schläuche bis zu 25 m Länge anwendbar. Müssen die Schläuche länger sein, dann ist der Leitungswiderstand zu groß und es werden Pumpen in Anwendung gebracht. Diese Geräte heißen dann Druckschlauchgeräte, während erstere Saugschlauchgeräte heißen.

Die neuesten Schlauchgeräte sind die sog. Injektorgeräte, die statt einer Pumpe eine Sauerstoffflasche mit einer Düse besitzen. Der aus der Düse ausströmende Sauerstoff saugt seitlich Luft an und drückt sie dem Geräteträger durch den Schlauch zu.

## C. Die Filtergeräte

Bei diesen wird der zur Atmung benötigte Sauerstoff aus der Umgebungsluft genommen; es muß diese also mindestens 15%  $O_2$  enthalten, damit sie atembar ist.

Wie das Wort sagt, werden die Gase (Luft) filtriert und so von Giftbestandteilen befreit. Natürlich hängt die Filtermasse von der Teilchengröße der Atemgifte, von der Absorbierbarkeit und der chemischen Natur des Giftstoffs ab. Atemfilter bestehen aus mehreren Schichten, von denen die Hauptmasse aktive Kohle ist, die Gase in großen Mengen adsorbieren kann. Eine weitere Schicht bildet meistens präparierter Bimskies, der auf chemischem Wege die Giftstoffe unschädlich macht. Bei speziellen Atemfiltern ist noch ein Katalysator vorhanden, der Giftgase katalytisch verbrennt.

Die Filtergeräte haben größte Bedeutung und Verbreitung im Weltkrieg 1914 bis 1918 und in der modernen Industrie erlangt. Sie bestehen aus einer Gesichtsmaske mit Augengläsern, einem Mundstück, den Filtereinsätzen und den Bändern. Das Vorbild zu fast allen modernen Gasmasken war das deutsche Heeresmodell 1915, in dem alle wichtigen Grundgedanken verwirklicht waren.

Die wichtigsten Anforderungen an eine gute und brauchbare Gasmaske sind folgende:

1. Die Möglichkeit des schnellen Anlegens des Gerätes.

Dies geschieht in drei Griffen: a) Bänderung mit beiden Händen fassen, Kinn vorstrecken, Maske an das Kinn anlegen; b) Bänderung scharf über den Hinterkopf ziehen; c) Nackenband umlegen, Bänderung glatt legen und den Maskenrand mit den Händen am Gesicht anschmiegen.

2. Der gasdichte Schluß der Maske am Körper.

Hier ist die Linie, längs der die Maske gas- und luftdicht am Kopf anliegt, von größter Bedeutung. Hauben, die über den Kopf gehen und am Hals zugebunden werden, sind sicher gut, aber sie bewirken eine lästige Erwärmung des Kopfs; außerdem ist das Anlegen der Maske zu umständlich. Das deutsche Vorbild war auch hier führend.

3. Das niedere Gewicht, welches besonders bei Soldaten im Felde eine große Rolle spielt. Dazu kommt noch eine leichte Unterbringung der Maske als wichtiger Faktor.

4. Von ausschlaggebender Bedeutung ist es, daß der Träger der Maske im Gebrauch der Glieder, Instrumente und Waffen nicht behindert wird.

Das gute Sehen hat anfänglich Schwierigkeiten gemacht, weil die hohe Innenfeuchtigkeit alle Gläser mit Wassertröpfchen überzog und trüb machte. Man versuchte es mit Wischern und Seife, bis von deutscher Seite ein hervorragendes Verfahren gefunden wurde, die Beschlagung zu verhindern. Diese sog. „Klarscheiben“ sind auf der Innenseite mit Gelatine überzogen, welches die Wassertröpfchen löst, ohne daß die Scheibe trüb wird.

Da die Luft, die zur Atmung benötigt wird, erst ein bis mehrere Filterschichten zu passieren hat, war der Widerstand, den die Luft zu überwinden hatte, ziemlich groß. Dazu kommt noch die Forderung, daß die Filtration bestimmten chemischen und physikalischen Bedingungen genügen muß. Eine Reihe von Gasen läßt sich leicht rein chemisch vernichten, wie z. B. das Chlor durch Natriumthiosulfat, Phosgen durch Phenol oder Urotropin, die sauren Gase durch Alkalien usw. Für andere „Gase“, die sich chemisch nicht leicht zerstören lassen, wie Chlorpikrin und Bromaceton, wandte man hochporöse Stoffe wie Bimsstein, Holzkohle, Silicagel u. a. m. an. Diese Stoffe werden noch besonders präpariert, damit sie in möglichst kurzer Zeit und in dünner Schicht die Gase vollständig adsorbieren. Als besonders wertvoll hat sich die Holzkohle erwiesen, die eine ganz unspezifische Wirkung hat und fast alle Gase, die sich kondensieren lassen, festhält. So also hat man fast für alle Gase, mit Ausnahme des Kohlenoxyds, genügend gutes Filtermaterial in geeigneten chemischen Reagenzien und der aktiven Kohle gefunden.

Gerade Kohlenoxyd ist ein sehr verbreitetes Giftgas, das durch seine Geruchlosigkeit und wegen der Eigenschaft, sich im Körper anzusammeln, besonders gefährlich ist. Dieses Gas kann nur unschädlich gemacht werden, wenn man es verbrennt. Da flüssige Absorptionsmittel, die in der Gasanalyse angewandt werden, für Gas-maskeneinsatz nicht geeignet sind und auch das Kohlenoxyd nicht genügend schnell absorbieren können, sind diese nicht brauchbar, so daß man in allen CO-Einsätzen das CO verbrennt.

Die Verbrennung des CO geschieht in besonderen Einsätzen und kann mittels Oxyden durchgeführt werden. Z. B. kann eine Mischung von 10–56% Jodpentoxyd mit rauchender Schwefelsäure, die 60%  $\text{SO}_3$  enthält, zu 33% gekörnten Bimsstein aufgetragen, das in der Luft befindliche Kohlenoxyd schnell und sicher zu  $\text{CO}_2$  verbrennen.

Bessere Verbrennung ermöglicht ein Gemisch von 50% Mangandioxyd, 30% Kupferoxyd, 15% Kobaltoxyd und 5% Silberoxyd. Da besonders das Mangansuperoxyd sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit ist, muß vor diese Verbrennungsschicht eine Trockenschicht geschaltet werden. Diese CO-Filterbüchsen sind meist mit einer Kühlvorrichtung versehen, um die großen Wärmemengen, die bei der Oxydation des Kohlenoxyds entstehen, abzuleiten.

Weil die Metalloxyde ihre Reaktionsfähigkeit bei geringer Feuchtigkeit verlieren, müssen sie durch kräftige Trockenmittel vor der Luftfeuchtigkeit geschützt werden. Aus diesem Grunde ist beim CO-Gerät immer ein Ausatemventil angebracht. Da die Metalloxyde an und für sich fast unbegrenzte Mengen Kohlenoxyd verbrennen können, kommt es bei diesem Gerät nur auf die Haltbarkeit der Trockensubstanzen an. Das Gerät ist verbraucht, wenn die Trockenmittel erschöpft sind. Um dies anzuzeigen, legt man dem Trockenmittel eine Schicht Calciumcarbid bei; läßt das Trockenmittel die ersten Spuren Feuchtigkeit durch, so macht sich dies durch den Geruch nach Acetylen bemerkbar. Das ist die erste Warnung für den Träger des Gerätes, daß die Wirksamkeit bald zu Ende ist.

Eine andere große Gruppe von Giftstoffen, die in der Luft sein können und im Kriege auch mit der besonderen Absicht, die bisherigen Filter zu durchdringen, angewandt wurden, sind Rauche und Nebel, auch *Arosole* genannt. Diese, wie z. B. die Blaukreuzstoffe, werden weder durch Chemikalien, noch durch hochporöse Stoffe festgehalten, sondern es gibt nur zwei Verfahren, diese allerfeinsten Teilchen festzuhalten:

1. mit Hilfe hochgespannter Ströme, welches Verfahren auch in der Industrie angewandt wird, um Flugstaub zurückzuhalten;

2. durch Filter, deren Poren so klein sein müssen, daß sie diesen feinen Staub und Rauch festhalten können, die sog. Kolloidfilter. Diese müssen aber die Luft noch durchlassen, um den Atemwiderstand nicht zu groß zu machen.

Nach englischen Angaben wirkt ein aus Sulfitzellulose gewonnenes Filterpapier genügend gut, wenn man mehrere Lagen anwendet. Auch Filz ist gut geeignet. Die modernen Kolloidfilter bestehen aus einer Reihe von Kammern, in denen Filterpapier ist. Größere Teilchen werden durch Watte oder feine Schwämme vorerst festgehalten. Solche Atemeinsätze eignen sich auch sehr gut für Metallrauche, wie Blei u. a. m.

Als letzte Gruppe kommen noch solche Gasschutzmittel in Frage, die nicht nur auf die Augen und Atemorgane einwirken, sondern auf die ganze Haut. Diese Giftstoffe gehören zur Gelbgasgruppe (Lost). Hier muß der Schutz so sein, daß er den ganzen Körper bedeckt und mindestens für einige Zeit lang unbedingt undurchlässig für diese Giftstoffe bleibt. Auch die Kleidungsstücke müssen vor Berührung mit dem Gelbkreuzkampfstoff vollständig geschützt sein, was wieder den Nachteil einer erschweren Luftzirkulation und einer beträchtlichen Temperatursteigerung hat. Leder kann man durch Tränken mit einer Lösung von 30 Teilen Carnaubawachs und 70 Teilen Rizinusöl für einige Stunden gelbkreuzdicht machen.

Öltuche haben sich auch ganz gut bewährt. Versuche zur Herstellung solcher Stoffe für gelbkreuzdichte Anzüge wurden und werden in großer Anzahl gemacht, ohne daß man sagen kann, daß ganz einwandfreie Resultate erreicht wurden. Als Möglichkeit zu einem Schutzanzug sei gesagt, daß man Kleider herstellen kann, die

mit chemischen Substanzen imprägniert sind, welche das Senfgas chemisch vernichten.

Weiters kommen noch Salben, mit denen man die gefährdeten Hautstellen einreibt und die selbst beim Schwitzen ihre Wirkung nicht verlieren, in Anwendung. Solche Salben dürfen die Haut nicht reizen und müssen auch in Grenzen temperaturbeständig sein, Z. B. stellt man eine Salbe her aus: 40 Teilen Zinkoxyd, 20 Teilen rohem Leinöl, 20 Teilen Schweineschmalz und 20 Teilen Lanolin. — Auch diese Versuche haben noch keine endgültigen Resultate gezeitigt.

Tabelle 23

Einsatz	Kennfarbe	Giftstoffe	Aufnahmefähigkeit in g	Schutzbereich
A	Braun	Tetrachlorkohlenstoff	19,0	Organische Dämpfe Lösungsmittel
		Benzol	14,9	
		Anilin	30,0	
		Aceton	11,0	
B	Grau	Chlor	5,0	Saure Gase
		Phosgen	6,6	Halogene
		Tetrachlorkohlenstoff	9,6	Halogen-
		Blausäure	0,5	Wasserstoffe
		Schweflige Säure	3,5	Nitrose Gase
		Ammoniak	0,7	Organische Dämpfe
		Salzsäure	5,9	
D	Grau Gelb	Staub	—	Staub
E	Gelb	Schweflige Säure	17,2	Schweflige Säure
		Salzsäure	34,2	Saure Gase
F	Rot	Aceton	4,8	Feuerwehr Brandgase nicht für CO
		Phosgen	0,7	
		Salzsäure	8,5	
		Schweflige Säure	2,6	
		Ammoniak	0,4	
G	Blau	Blausäure	3,6	—
J	Blau Grau }	Zyklon B	—	—
		Blausäure	—	—
K	Grün	Ammoniak	4,6	—
L	Gelb Rot }	Schwefelwasserstoff	2,5	—
M	Gelb Blau	Schwefelwasserstoff	0,8	—
		Ammoniak	4,2	—
O	Gelb Grün	Phosphorwasserstoff	21,6	—
		Arsenwasserstoff	1,2	—
R	Gelb Braun	Schwefelwasserstoff	—	—
		in geringem Maße organische Dämpfe	—	—
U	Rot Grau	Arsen	—	—
		Phosphorwasserstoff Saure Gase	—	—
CO	Grau	Kohlenoxyd und alle anderen Giftgase	—	—

Die deutsche Gasschutzmaske diente allen Mächten der Erde als Vorbild. Das Neue an dieser Gasmasken war die sog. Filterbüchse, ein konischer Blechzylinder, in dem die verschiedenen Absorptionsmittel schichtweise angeordnet sind. Durch die Filterbüchsen atmet man die Luft sowohl ein als aus. Sie sind an eine Gesichtsmaske, die Nase, Mund und Augen bedeckt, angeschraubt. Die Dichtung an der Haut erfolgt durch einen Gummiraum, der sich sehr gut anlegen läßt. Als Stoff verwandte man zuerst gummierten Stoff, später Leder, das sich als bestes Material erwies. Es ist notwendig, daß ein Mann immer im Besitz ein und derselben Gasmasken bleibt, damit die Anpassung an die Dichtungslinien leichter möglich ist. Während diese deutsche Heeresmaske im Prinzip fast unverändert blieb, und jede Neuerung eigentlich nur die Filterbüchsen betraf, ahmten die Gegner diese Maske nach und nahmen auch einige Verbesserungen daran vor, z. B. brachten sie das Ausatemventil seitlich an.

Der Anschluß der Filtereinsätze an die Maske wird durch Normalgewinde vermittelt. Der Träger hat also nur den erforderlichen Einsatz anzuschrauben, um in der gefährdeten Atmosphäre atmen zu können. Die Tab. 23 zeigt den Schutzbereich und die Aufnahmefähigkeit der einzelnen Einsätze, z. B. der Degea - Geräte.

Die sog. Spezialeinsätze enthalten meist nur eine Schicht für ein bestimmtes Gas.

Universalfilter haben kombinierte Schichten, aber immer aktive Kohle, weil diese alle Gase aufnimmt, außer CO.

Außer für den Menschen benötigt man im Kriegsfall noch Gasmasken für Pferde und Meldehunde.

## Behandlung der Gasmasken

Es sind folgende Regeln zu beachten:

### A. Reinigung

1. Nach Gebrauch Masken umwenden und trocken wischen.
2. Klarscheiben nicht wischen.
3. Klarscheiben beim Anlegen nur am Rande anfassen.
4. Äußere Schmutzstellen nur abbürsten.
5. Keine chemischen Mittel, aber auch kein Benzin anwenden.
6. Gefrorene Masken langsam auftauen, nicht an den Ofen hängen.
7. Zwischenschlauch durchspülen.
8. Ausatemventil reinigen und wieder mit Glycerinlösung (1 Teil Glycerin, 10 Teile Wasser) einreiben.

### B. Desinfektion

1. Gasmasken können durch Waschung oder Begasung desinfiziert werden. Die einfachste Waschung geschieht mit oxychinolinschwefelsaurem Kali (Chinosol) in der Verdünnung 1 : 1000. Am besten ist die Vergasung mit Formalin nach Stolzenberg (444). Man erhitzt das handelsübliche Formalin (35proz.) in einem Kupferkessel und setzt die Maske 7 Stunden lang dem Dampf aus. Besser ist es, dem Formalin Bariumperoxyd zuzusetzen und auf diese Weise die nötige Wärme selber zu erzeugen.
2. Durch Lüften.

444) H. Stolzenberg, Chemiker-Ztg. 78, 791 (1934).

## C. Aufbewahrung

1. Kühl und trocken.
2. Vor Verstaubung schützen.

## D. Prüfung

1. Maske nachsehen, ob Gummidichtungsring noch vorhanden ist.
2. Maske auf Scheuerstellen prüfen.
3. Gesprungene Augengläser ersetzen.
4. Bindung auf ihre Dehnbarkeit prüfen.
5. Einsatz auf Atemwiderstand messen.
6. Einsatz nicht überlagern (A, B, F bis 3 Jahre).
7. Schnappdeckelpapier erneuern.
8. Schnappdeckelpapier prüfen.

## Die chemischen Kampfstoffe

### Allgemeiner Teil

Wenn ein Stoff im chemischen Krieg, wie der Gaskampf auch genannt wird, sich bewähren soll, dann muß er gewissen Forderungen entsprechen, damit seine Wirkung und Anwendbarkeit nicht auf kurze Zeit beschränkt bleibt.

In physikalischer Hinsicht ist einmal die Flüchtigkeit und der damit zusammenhängende Dampfdruck und Siedepunkt von Wichtigkeit.

Die Flüchtigkeit nennt man jene Gewichtsmenge des Stoffs, die bei einer bestimmten Temperatur im Kubikmeter Luft bis zur Sättigung verdampfen kann. Diese Menge des Stoffs nimmt mit steigender Temperatur rasch zu. In erster Linie spielt die Flüchtigkeit eine so große Rolle, weil ja die Gase entweder von der Luft bewegt und getragen werden sollen, sei es als Gas, Dampf, Nebel, als Staub oder Rauch. Die Wirkung ist naturgemäß eine um so größere, je mehr von dem Giftstoff in der Luft und somit je größer die Flüchtigkeit des Stoffs ist. Am sichersten ist die Wirkung eines Giftgases dann, wenn die Konzentration so groß ist, daß der Sauerstoff der Luft soweit verdrängt ist, daß selbst die besten Filtergeräte nichts mehr nützen, weil der Mann an Sauerstoffmangel zugrunde geht. Bei einer Reihe von modernen Gaskampfmitteln ist zu große Flüchtigkeit gar nicht erwünscht, weil diese Stoffe nicht nur als Atemgifte, sondern auch in feiner Tröpfchenform auf die äußere Haut wirken, wie z. B. das Gelbkreuzgas. Bei diesen Gasen kommt es darauf an, daß sie möglichst lange im Gelände liegen bleiben, oder sich in den Kleidern festlegen, um erst in den warmen Unterständen zu verdampfen und so auch noch andere Mitbewohner dadurch anzustecken.



Unmittelbar zusammenhängend mit der Flüchtigkeit ist der Dampfdruck. Stoffe mit großem Dampfdruck, also großer Flüchtigkeit, haben einen niederen Siedepunkt und umgekehrt. Chemische Kampfstoffe mit hohem Siedepunkt wird man da anwenden, wo es sich um Inhalationsgifte handelt, solche mit niederm Siedepunkt aber dort, wo es auf eine längere Einwirkung auf äußere Organe, wie die Haut, ankommt.

Eine gewisse Rolle spielt auch die Verdampfungswärme. Diese Wärme wird dem Kampfstoff nicht zugeführt und daher nimmt er sie aus seiner Umgebung und aus sich selbst. Die Folge ist, daß sich der Kampfstoff wie auch die ihn umgebende Luft abkühlt. Diese Abkühlung kann so groß sein, daß der Wasserdampf in der Luft kondensiert wird und es auf diese Weise zu einer Nebelbildung kommt. Aus diesem Grunde haben z. B. Chlorwolken nicht die ihnen eigene grünlichgelbe Farbe, sondern ziehen als weiße Wolken dahin. Diese Abkühlung bringt noch eine Erscheinung von Wichtigkeit mit sich, nämlich, daß das Gewicht der Gaswolke durch die Abkühlung größer wird.

Wie Tabelle 25 einiger Kampfstoffe auf S. 302 zeigt, liegen die Siedepunkte der wichtigsten Kampfstoffe weit über der gewöhnlichen Temperatur. Man muß diese Stoffe künstlich in einen gasähnlichen Zustand bringen, sei es als Staub oder als Nebel. In diesem Zustand sind die Flüssigkeitsteilchen in mikroskopischer Kleinheit vorhanden und schweben in der Luft. Diese so zerstäubten Kampfstoffe werden in zweifacher Hinsicht ihre Wirkung ausüben: Sie werden als Inhalationsgifte und als Hautgifte mit nachhaltiger Wirkung in Wirksamkeit treten.

Aus dem Gesagten wird klar, daß die übliche Bezeichnung der chemischen Kampfstoffe als Kampf g a s e nicht ganz zutreffend ist, da wir es ja nicht immer mit Gasen, sondern mit Gasen, Stauben und Nebeln zu tun haben. Diese Unterscheidung hat eine große Bedeutung in der Herstellung der Gasschutzmittel, da Gase sich durch poröse Körper wie aktive Kohle ziemlich vollständig adsorbieren lassen, besonders dann, wenn die Kohle präpariert wird. Ebenso verhalten sich Flüssigkeitsteilchen. Ein ganz anderes Verhalten zeigen aber die sehr fein zerteilten Körper, die in kolloidaler Feinheit vorliegen, die sog. Ärosole. Diese kolloidalen Nebel lassen sich weder durch Flüssigkeiten, noch durch poröse Stoffe zurückhalten. Ein solcher Nebel ist z. B. Schwefeltrioxyd, das nicht einmal durch konz. Kalilauge zurückgehalten wird. Auch Rauche sind Ärosole.

Die erwähnten Ärosole bedürfen ganz besonderer Vorrichtungen, um sie der Luft zu entziehen, die sog. Kolloidfilter (S. 295). Ein Teil des

Kampfstoffs wird sich natürlich immer in mehr oder weniger großen Tröpfchen bald am Boden niederschlagen und dort liegen bleiben. Das mag manchmal gar nicht unerwünscht sein, denn eine Schädigung des Pflanzenwuchses oder des Wassers kann einerseits sehr gut in die Kampfhandlung passen, andererseits ist es von Bedeutung für die Probenahme und Analyse.

Das spezifische Gewicht des Kampfstoffes in gasförmigem Zustand gibt man nach dem Gewicht von einem Liter Gas oder Nebel in Gramm an. Die allermeisten Kampfstoffe haben ein größeres spezifisches Gewicht als die Luft. Das hohe spezifische Gewicht dieser „Gase“ ist aus mehreren Gründen notwendig. Erstens soll der Kampfstoff in der Nähe des Bodens bleiben, zweitens verhindert ein großes spezifisches Gewicht eine starke Verdünnung mit der Luft und drittens kriechen spezifisch schwere Gaswolken in die Vertiefungen des Bodens, bleiben dort liegen und bilden die sog. Gassümpfe.

### Die physiologischen Eigenschaften der chemischen Kampfstoffe

Um die Wirkung von chemischen Kampfstoffen auf den lebenden Organismus ungefähr abschätzen zu können, muß man sich Klarheit über die Löslichkeitsverhältnisse der Kampfstoffe verschaffen. Insbesondere kommt hier die Löslichkeit in solchen Stoffen in Frage, die der Organismus enthält, also Wasser, wäßrigen Lösungen, Seifen, Fetten u. a. m. Die Vergiftung des Organismus geschieht durch Diffusion oder durch direkte Lösung, wobei dann die Lösung in die Gewebe getragen wird.

Ein Teil der Kampfstoffe ist in Wasser löslich, wie Chlorwasserstoff, Chlor, Brom, Schwefeldioxyd, Schwefelsäure, Blausäure u. a. Die meisten und wirksamsten lösen sich nicht in Wasser, aber ziemlich leicht in Fetten, Lipoiden und verwandten Stoffen. So haben letztere die Fähigkeit, durch die Haut und andere Gewebe aufgenommen und in den Organismus geführt zu werden.

Nach der Art, wie die Kampfstoffe dem Organismus zugeführt werden, unterscheidet man Inhalations- oder Atemgifte, wenn sie durch die Atmung zugeführt werden, oder Zellgifte, wenn die Stoffe durch die Haut in den Körper gelangen.

Eine Beziehung zwischen den Inhalationsgiftmengen und ihrer Wirkung drückt die *H a b e r s c h e* (445) Formel aus. Bezeichnet man das Gewicht des Individuums mit  $G$  (Kilogramm), die zur Vergiftung nötige Menge des Giftes in mg mit  $g$ , so ist die Wirksamkeit des Giftes mit

445) *H a b e r*, s. *S a r t o r y*, Chemie der Kampfstoffe S. 39, 1935.

$g/G = Z$  darzustellen.  $g$  erwies sich bei den Inhalationsgiften als ein Produkt aus drei Faktoren: Enthält die eingeatmete Luft im Kubikmeter  $c$  mg Kampfstoff in vergaster, verstäubter oder vernebelter Form und werden in der Minute  $A$  cbm Luft eingeatmet, in  $t$  min also  $tA$  cbm, so werden dem Organismus in dieser Zeit  $t c A$  mg Kampfstoff zugeführt. Behält der Organismus die ganze Stoffmenge zurück, so ist also:  $g = t c A$  wenn die tödliche Vergiftung in  $t$  min erfolgt. Daraus folgt  $t c A/G = Z$ . Man kann im allgemeinen annehmen, daß zwischen dem Gewicht und der in der Minute eingeatmeten Luftmenge Proportionalität herrscht, so daß  $A/G$  eine Konstante ist, und es ergibt sich dann das Tödlichkeitsprodukt  $W$  mit:

$$c \cdot t = Z \cdot G/A = W$$

Dies ist die *Habersche* Formel. Bei manchen Inhalationsgiften wie dem Kohlenoxyd und der Blausäure wird nur ein Teil der eingeatmeten Giftmenge aufgenommen, der andere Teil also wieder ausgeatmet. Diese ausgeatmete Menge bezeichnet man mit  $e$  und nennt ihn den Entgiftungsfaktor. Die *Habersche* Formel für solche Fälle wird dann so aussehen:

$$(c - e) \cdot t = W$$

Mit dieser *Haberschen* Formel kann man die Giftigkeit von Gasen ganz gut vergleichen; sie stellt die Verhältnisse aber nicht mit wissenschaftlicher Exaktheit dar.

Folgende Tabelle zeigt einige Tödlichkeitsprodukte von Kampfstoffen:

Tabelle 24

Chlor . . . . .	7 500	Bromessigsäureäthylester . . . . .	3 000
Phosgen . . . . .	450	Jodessigsäureäthylester . . . . .	1 500
Perchlorameisensäuremethylester . . . . .	500	Chloraceton . . . . .	3 000
Dichlordiäthylsulfid . . . . .	1 500	Äthylschwefelsäurechlorid . . . . .	2 000
Chlorpikrin . . . . .	2 000	und zum Vergleich:	
Perchlormethylmerkaptan . . . . .	3 000	Blausäure . . . . .	1 000—4 000
Xylylbromid . . . . .	6 000	Kohlenoxyd . . . . .	70 000

Da es unter den Kampfstoffen viele gibt, die in ihrer Reizwirkung die Giftwirkung um ein Vielfaches übertreffen, so kann praktisch niemals so viel von diesen Kampfstoffen aufgenommen werden, daß eine tödliche Vergiftung eintritt. Aus diesem Grunde hat man noch einen Begriff eingeführt, die sog. Gefährlichkeitszahl oder auch Warnzahl. Sie ist der Quotient aus Tödlichkeitsprodukt und Unerträglichkeitszahl.

Z. B.: Das Xylylbromid ist ein ausgesprochener Reizstoff, dessen Unerträglichkeitszahl bei 15 mg/cbm liegt. Das Tödlichkeitsprodukt liegt bei 6000, d. h. 6000 mg/cbm eine Minute eingeatmet führt zum Tode, oder auch 600 mg/cbm zehn Minuten lang eingeatmet usw. Die Gefährlichkeitszahl liegt demnach bei  $6000:15 = 400$ . Es wirkt demnach das Vier-

hundertfache der unerträglichen Menge, eine Minute eingeatmet, oder auch die unerträgliche Menge 400 Minuten lang eingeatmet, tödlich.

Das Phosgen dagegen ist ein typischer Giftstoff. Die Unerträglichkeitsmenge liegt bei 20 mg/cbm. Das Tödlichkeitsprodukt beträgt 450. Die Gefährlichkeitszahl beträgt demnach  $450 : 20 = 22,5$ . Es führt also schon das 22,5fache der unerträglichen Menge zur tödlichen Vergiftung, oder die unerträgliche Menge 22,5 Minuten lang eingeatmet führt auch zu einer tödlichen Vergiftung.

Die Tödlichkeitszahlen für Blausäure und Kohlenoxyd sind so hoch, weil die Giftwirkung bei ihnen sehr von der Konzentration abhängt und außerdem der Entgiftungsfaktor hoch ist. Daraus erklärt sich die geringe Wirksamkeit dieser Gifte als Kampfstoffe.

Tabelle 25

Stoff	Benennung	Siedepunkt	Flüchtigkeit bei 20°
Diphenylarsincyanid . . . . .	Clark II	360	0,1 mg/cbm
Diphenylarsinchlorid . . . . .	Clark I	333	0,3 "
Diphenylaminarsinchlorid . . . . .	Adamsit	410	0,02 "
Chloracetophenon . . . . .	CN	247	105 "
Xylylbromid . . . . .	T-Stoff	216	0,6 g/cbm
Bromaceton . . . . .	B-Stoff	126	75 "
Athylchlorarsin . . . . .	Dick	156	22,0 "
Brombenzylcyanid . . . . .	Ca	225	0,7 "
Chlor . . . . .	—	-34	—
Bromessigester . . . . .	—	168	—
Chlorpikrin . . . . .	Klop	111	180 "
Bromcyan . . . . .	Ce	61	200 "
Chloraceton . . . . .	—	119	120 "
Phosgen . . . . .	Collongite	8	—
Perchlorameisensäureester . . . . .	Perstoff	128	26 "
Dichlordiäthylsulfid . . . . .	Lost	216	0,6 "
Chlorvinylchlorarsin . . . . .	Lewisit	190	0,4 "

Gas-Tabelle 26

	Liter-Gew.	Mol.-Gew.		Liter-Gew.	Mol.-Gew.
Acetylen $C_2H_2$ . . . . .	1,1709	26,016	Phosphorwasserstoff $PH_3$	1,5293	34,064
Ammoniak $NH_3$ . . . . .	0,7709	17,031	Propan $C_3H_8$ . . . . .	2,0200	44,064
Athylen $C_2H_4$ . . . . .	1,2609	28,032	Sauerstoff $O_2$ . . . . .	1,4289	32,000
Athan $C_2H_6$ . . . . .	1,3562	30,048	Schwefeldioxyd $SO_2$ . . . . .	2,9267	64,06
Chlor $Cl_2$ . . . . .	3,220	70,91	Schwefeltrioxyd $SO_3$ . . . . .	—	80,06
Chlorwasserstoff $HCl$	1,6391	36,465	Schwefelwasserstoff $H_2S$ . . . . .	1,5393	34,08
Cyanwasserstoff $HON$	—	27,016	Stickstoff $N_2$ . . . . .	1,2505	28,02
Kohlendioxyd $CO_2$ . . . . .	1,9768	44,000	Stickstoffoxyd $NO$ . . . . .	1,3402	90,008
Kohlenoxyd $CO$ . . . . .	1,2501	28,000	Stickstoffoxydul $N_2O$ . . . . .	1,9774	44,016
Luft . . . . .	1,2929	—	Wasserstoff $H_2$ . . . . .	0,089870	2,016
Methan $CH_4$ . . . . .	0,7178	16,031			

Tabelle 27. Löslichkeit von Gasen in Wasser ( $\alpha$ )  
 Von einem Volumen Lösungsmittel werden Normalgasvolumen ( $=\alpha$ ) gelöst

	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
Acetylen . . . . .	1,73	1,49	1,31	1,15	1,03	0,93	0,84	—	—	—	—	—	—	—
Äthylen . . . . .	0,226	0,191	0,162	0,139	0,122	0,108	0,098	—	—	—	—	—	—	—
Äthan . . . . .	0,0987	0,0803	0,0656	0,0550	0,0472	0,0410	0,0362	0,0292	0,0246	0,0218	0,0195	0,0183	0,0176	0,0172
Ammoniak . . . . .	1176	1047	902	775	702	626	—	—	—	—	—	—	—	—
Brom . . . . .	60,5	45	31,1	26,5	21,3	17,0	13,8	9,4	6,5	4,9	3,8	3,0	—	—
Chlor . . . . .	4,61	3,20	3,148	2,680	2,299	2,019	1,799	1,438	1,225	1,023	0,862	0,683	0,39	0,0
Kohlendioxyd . . . . .	1,713	1,424	1,194	1,019	0,878	0,759	0,665	0,530	0,436	0,359	—	—	—	—
Kohlenoxyd . . . . .	0,035	0,031	0,028	0,025	0,023	0,021	0,0199	0,0178	0,0162	0,0149	0,0144	0,0143	0,0142	0,0141
Luft . . . . .	0,029	0,025	0,022	0,020	0,018	0,017	0,016	0,014	0,0129	0,0121	0,0115	0,0112	0,0111	0,011
Methan . . . . .	0,05	0,048	0,041	0,036	0,033	0,030	0,0276	0,0237	0,0213	0,0195	0,0183	0,0177	0,0174	0,0170
Propylen . . . . .	—	0,34	0,27	0,24	0,21	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sauerstoff . . . . .	0,049	0,042	0,038	0,034	0,031	0,028	0,026	0,023	0,020	0,019	0,018	—	—	0,017
Schwefeldioxyd . . . . .	79,78	67,48	56,647	47,276	39,374	32,786	27,161	18,766	—	—	—	—	—	—
Schwefelwasserstoff	4,670	3,977	3,399	2,945	2,582	2,282	2,037	1,660	1,392	1,190	1,022	0,917	0,84	0,81
Sückoxyd . . . . .	0,0738	0,06461	0,05709	0,05147	0,04706	0,04323	0,04004	0,03507	0,03152	0,02957	0,02810	0,0270	0,0265	0,0263
Stickstoff . . . . .	0,024	0,0214	0,0191	0,01737	0,01598	0,01494	0,014	—	0,011	—	—	—	—	0,010
Wasserstoff . . . . .	0,0215	0,0206	0,0197	0,0190	0,0183	0,0178	0,0170	—	0,016	—	—	—	—	0,016

Tabelle 28. Sättigungsdruck des Wasserdampfes  
in Millimeter Quecksilber von 0° und normalem Druck

Grade	Zehntelgrade									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
4	6,101	6,144	6,187	6,230	6,274	6,318	6,363	6,408	6,453	6,498
5	6,543	6,589	6,635	6,681	6,728	6,775	6,822	6,869	6,917	6,965
6	7,013	7,062	7,111	7,160	7,209	7,259	7,309	7,360	7,411	7,462
7	7,513	7,565	7,617	7,669	7,722	7,775	7,828	7,882	7,936	7,990
8	8,045	8,100	8,155	8,211	8,267	8,323	8,380	8,437	8,494	8,551
9	8,609	8,668	8,727	8,786	8,845	8,905	8,965	9,025	9,086	9,147
10	9,209	9,271	9,333	9,395	9,458	9,521	9,585	9,649	9,714	9,779
11	9,844	9,910	9,976	10,042	10,109	10,176	10,244	10,312	10,380	10,449
12	10,518	10,588	10,658	10,728	10,799	10,870	10,941	11,013	11,085	11,158
13	11,231	11,305	11,379	11,453	11,528	11,604	11,680	11,756	11,833	11,910
14	11,987	12,065	12,144	12,223	12,302	12,382	12,462	12,543	12,624	12,706
15	12,788	12,870	12,953	13,037	13,121	13,205	13,290	13,375	13,461	13,547
16	13,634	13,721	13,809	13,898	13,987	14,076	14,166	14,256	14,347	14,438
17	14,530	14,622	14,715	14,809	14,903	14,997	15,092	15,188	15,284	15,380
18	15,477	15,575	15,673	15,772	15,871	15,971	16,071	16,171	16,272	16,374
19	16,477	16,581	16,685	16,789	16,894	16,999	17,105	17,212	17,319	17,427
20	17,535	17,644	17,753	17,863	17,974	18,085	18,197	18,309	18,422	18,536
21	18,650	18,765	18,880	18,996	19,113	19,231	19,349	19,468	19,587	19,707
22	19,827	19,948	20,070	20,193	20,316	20,440	20,565	20,690	20,815	20,941
23	21,068	21,196	21,324	21,453	21,583	21,714	21,845	21,977	22,110	22,243
24	22,377	22,512	22,648	22,785	22,922	23,060	23,198	23,337	23,476	23,616
25	23,756	23,897	24,039	24,182	24,326	24,471	24,617	24,764	24,912	25,060
26	25,209	25,359	25,509	25,660	25,812	25,964	26,117	26,271	26,426	26,582
27	26,739	26,897	27,055	27,214	27,374	27,535	27,696	27,858	28,021	28,185
28	28,349	28,514	28,680	28,847	29,015	29,184	29,354	29,525	29,697	29,870
29	30,043	30,217	30,392	30,568	30,745	30,923	31,102	31,281	31,461	31,642
30	31,824	32,007	32,191	32,376	32,561	32,747	32,934	33,122	33,311	33,503
31	33,695	33,888	34,082	34,276	34,471	34,667	34,864	35,062	35,261	35,462
32	35,663	35,865	36,068	36,272	36,477	36,683	36,891	37,099	37,308	37,518
33	37,729	37,942	38,155	38,369	38,584	38,801	39,018	39,237	39,457	39,677
34	39,898	40,121	40,344	40,569	40,794	41,023	41,251	41,480	41,710	41,942
35	42,175	42,409	42,644	42,880	43,117	43,355	43,595	43,836	44,078	44,320
36	44,563	44,808	45,054	45,301	45,549	45,799	46,050	46,302	46,556	46,811
37	47,067	47,324	47,582	47,841	48,102	48,364	48,627	48,891	49,157	49,424
38	49,692	49,962	50,231	50,502	50,774	51,048	51,323	51,600	51,879	52,160
39	52,442	52,725	53,009	53,294	53,580	53,867	54,156	54,446	54,737	55,030
40	55,324	55,61	55,91	56,21	56,51	56,81	57,11	57,41	57,72	58,03
41	58,34	58,65	58,96	59,27	59,58	59,90	60,22	60,54	60,86	61,18
42	61,50	61,82	62,14	62,47	62,80	63,13	63,46	63,79	64,12	64,46
43	64,80	65,14	65,48	65,82	66,16	66,51	66,86	67,21	67,56	67,91
44	68,26	68,61	68,97	69,33	69,69	70,05	70,41	70,77	71,14	71,51
45	71,88	72,25	72,62	72,99	73,36	73,74	74,12	74,50	74,88	75,26
46	75,65	76,04	76,43	76,82	77,21	77,60	78,00	78,40	78,80	79,20
47	79,60	80,00	80,41	80,82	81,23	81,64	82,05	82,46	82,87	83,29
48	83,71	84,13	84,56	84,99	85,42	85,85	86,28	86,71	87,14	87,58
49	88,02	88,46	88,90	89,34	89,79	90,24	90,69	91,14	91,59	92,05
50	92,51	92,97	93,43	93,89	94,36	94,82	95,29	95,77	96,24	96,72
51	97,20	97,68	98,17	98,64	99,13	99,62	100,11	100,60	101,10	101,59
52	102,09	102,59	103,10	103,60	104,11	104,62	105,13	105,64	106,16	106,68
53	107,20	107,72	108,24	108,76	109,29	109,82	110,35	110,89	111,43	111,97
54	112,51	113,05	113,59	114,14	114,69	115,24	115,80	116,36	116,92	117,48

### Gasnormale Lösungen zur Titration

Tabelle 29

1 Vol Gas norm. trocken	entspricht 1 Vol Normallösung enthaltend im Liter	
NH <sub>3</sub> Ammoniak	2,196 g Schwefelsäure . . . . .	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	2,5396 g Kaliumhydroxyd . . . . .	KOH
Cl <sub>2</sub> Chlor	4,4935 g arsenige Säure in	
	Natriumcarbonat . . . . .	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	11,5270 g Jod in Jodkalium . . . . .	J <sub>2</sub>
HCl Salzsäure	4,8489 g Silber in Salpetersäure .	Ag
	3,4209 g Ammoniumrhodanid . . .	NH <sub>4</sub> CNS
	2,5220 g Kaliumhydroxyd . . . . .	KOH
CO Kohlenoxyd	14,087 g Bariumhydroxyd kryst. .	Ba(OH) <sub>2</sub> · 8 H <sub>2</sub> O
	5,6281 g Oxalsäure kryst. . . . .	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O
	4,7642 g Palladium als Pdchlorid .	Pd
CO <sub>2</sub> Kohlendioxyd	14,1750 g Bariumhydroxyd kryst. .	Ba(OH) <sub>2</sub> · 8 H <sub>2</sub> O
	5,6631 g Oxalsäure kryst. . . . .	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O
CH <sub>4</sub> Methan	14,107 g Bariumhydroxyd kryst. .	Ba(OH) <sub>2</sub> · 8 H <sub>2</sub> O
	5,6361 g Oxalsäure kryst. . . . .	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O
SO <sub>2</sub> Schwefeldioxyd	5,1270 g Kaliumhydroxyd . . . . .	KOH
	11,598 g Jod in Jodkalium . . . . .	J <sub>2</sub>
NO Stickoxyd	4,2344 g Kaliumpermanganat . . .	KMnO <sub>4</sub>

### Entzündungstemperaturen von Gasen

nach Coward (445)

Die Zündtemperaturen wurden bei einem Druck von 760 mm Hg gemessen, nachdem beide Gase auf die Zündtemperatur vorgewärmt wurden.

Tabelle 30

Gas	Mit Sauerstoff	Mit Luft
	gemischt ° C	
Wasserstoff . . . . .	585	585
Kohlenoxyd . . . . .	650	651
Cyan . . . . .	811	856
Methan . . . . .	556—700	650—750
Äthan . . . . .	520—630	520—630
Propan . . . . .	490—570	—
Pentan . . . . .	355	600
Äthylen . . . . .	510	543
Propylen . . . . .	586	618
Acetylen . . . . .	428	429
Benzoldampf . . . . .	685	710
Äthylenoxyd . . . . .	219	549
Schwefelkohlenstoff .	132	156
Schwefelwasserstoff .	227	464
Ammoniak . . . . .	700—860	—

445) H. F. Coward, J. chem. Soc. London 1934, 1382; s. auch: H. Brückner u. R. Schöneberger, Brennstoffchemie 16, 290 (1935).

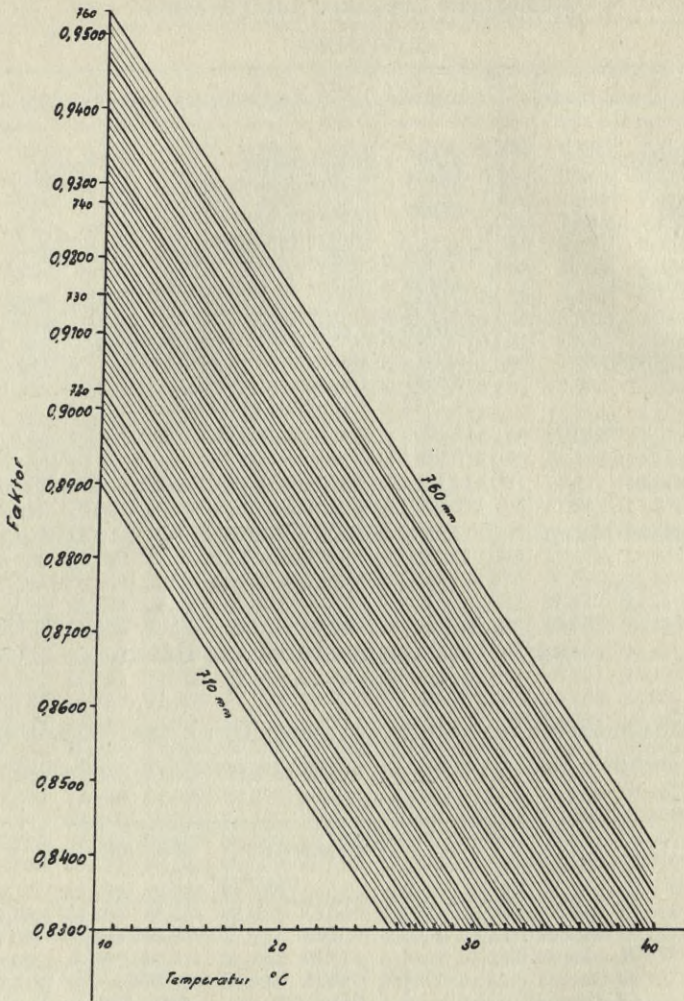


Abb. 122. Diagramm zur Umrechnung von Gasen auf den Normalzustand



## Namenverzeichnis

### A

Agde, Schmitt und v. Lyneker 2  
 Ackermann, W. 113  
 Alekssejewskij 147  
 Allen, A. H. 227  
 Allner, W. 10  
 Allum, R. E und Bone, W. A. 241  
 Ambler, H. R. 66  
 Andres, K. 274  
 Antropoff, A. v. 179, 234  
 Arneil 107  
 Aschof, H. 20  
 Assmann, C. 86  
 Augustin 29, 70  
 Avogadro 37

### B

Bailey, G. H. 192  
 Bamberger, M. und Nußbaum 165  
 Bannerjea, H. N., Bhatt, L. A. und Forster, R. B. 140  
 Barley, H. C. 29  
 Barth, G. 199  
 Baudisch und Klinger 184  
 Baxter 118  
 Bayer, F. 70, 131  
 Bell, J. und Hall, W. K. 176  
 Benedikt, R. 196  
 Benin 50 und S. 221  
 Berl, E. und Forst W. 92  
 Beutell 219  
 Biesalsky und Giehmann 36  
 Biot-Aragot 270  
 Blacet, F. E. 250, 251, 254  
 Blair, C. M. und Purse, J. H. 21  
 Blank, E. W. 264  
 Bleier, O. 15  
 Bloomfield 271  
 Bodenstein, M. 9  
 Bohlken 202  
 Bonney, D. T. und Huff, W. J. 137

Booth, H. S. 44  
 Booth, H. J. und Campbell, M. B. 133  
 Booth und Wilson 46  
 Bone, W. A. 241  
 Borinski, F. und Murschauser, H. 127  
 Boye, E. 205  
 Boyle (-Mariotte) 37  
 Böttger, R. 110  
 Böttger, W. 209  
 Brander 202  
 Brandis 202  
 Bray 253  
 Brenner, M. M. und Poland, G. L. 22  
 Brenner, M. W. 261  
 Briner, E. und Paillard, H. 178  
 Briner, E. und Perottet, E. 178  
 Brochet 163  
 Brody, E. und Millner, Th. 144  
 Brooks, C. 261  
 Bruce und Beut 56  
 Bruce, F. W. 255  
 Bruckl, A. 211  
 Brunck, O. 2, 26, 110, 134, 136  
 Brückner, H. 305  
 Brückner, H. und Block, A. 59  
 Brückner, H. und Gröbner, W. 108  
 Brückner, H. und Schönerberger, R. 305  
 Bunsen 170, 267  
 Bunte, H. 26  
 Bunte, K. 15  
 Bunten, K. und Lorenz, F. 158  
 Bunzl, C. 185  
 Burksser, J. S. 196  
 Burrel, G. A. und Robertson L. W. J. 134  
 Burrel, G. A. und Seibert, F. M. 92

### C

Campbell 215  
 Castro, R. 224  
 Cauet, H. 25, 175, 195, 199  
 Cazeneuve, H. P. 209  
 Centnerszwer 60  
 Chail, K. B. 191  
 Cheldelin, V. H. 260  
 Chem. Dep. of the South Metropolitan Gas Comp. 113  
 Chlopin, W. 228  
 Chovin, P. und Gion, L. 124  
 Christensen, B. E. 260  
 Christensen, J. A. 250, 253  
 Christman, A. A., Block, W. D. und Schultz, J. 114  
 Christman, A. A. und Randall, E. L. 116  
 Coquillon, J. 30  
 Cori, P. de 179  
 Corson, B. B. 23  
 Cortese, F. 89  
 Coward, H. F. 305  
 Cupples, H. L. 204  
 Czako, E. 9, 15, 134

### D

Daletzki, C. 199  
 Daller, W. 110, 111  
 Dalton, R. M. 213, 224  
 Damköhler, G. 103  
 Daniel, W. und Schwedler, H. 141  
 Dassler, A. 151  
 Davenport, J. E. 198  
 Davis, A. 77, 91  
 Davis, H. S., Crandall, S. G. und Higbee, W. E. 88  
 Davis, H. S. und Daugherty, J. P. 91  
 Deckert, W. 206  
 Delaplace, R. 104  
 Dellmer, W. 202  
 Dennis, L. H. 233  
 Diergarten 224, 226  
 Dies 234  
 Dietrich, K. R. 105

- Dingmann, Th. 239  
 Ditte 118  
 Dittrich, E. 36  
 Dobrjansky 73, 77  
 Doherty, H. 52, 199  
 Doldi, S. 161  
 Donald, Mc. 250, 251  
 Dräger 211  
 Drechsel 22, 23, 188, 202  
 Drehschmidt 1, 32, 35, 160, 184  
 Dubsy 182  
 Dwilling, s. Praußnitz  
 Dworkina, K. M. 136  
 Dymshitz, S. A. 136
- E**
- Eckmann, J. R. 222  
 Edgar, J. 253  
 Edse, R. und Harteck, P. 100  
 Eichler, H. 196  
 Elion, E. 42  
 Emmert, E. M. 53  
 EnB 217  
 Eucken, A. 96, 262, 264, 274  
 Eucken-Jakob 269  
 Evans, R. U. 198  
 Eymann, C. 204
- F**
- Fahrenholz, W. 12  
 Feigl 196  
 Feld 204  
 Fellenberg, Th. v. 195  
 Fieldner, A. C. 30  
 Fischer, F. und Dilthey, P. 158  
 Fischer, F. und Tropsch 158  
 Fleißner, H. 14  
 Fleiger, A. G. 152  
 Flury-Zernik 277  
 Fodor, J. v. 112  
 Folin, O. und Denis, W. 168  
 Fowler, G. J. 192  
 Frankenberger, A. v. 180  
 Francis, A. W. 89  
 Francis, W., Morley, M. C. und Gilham E. W. F. 168  
 Frazer 253  
 Freemann, H. 221  
 Fresenius, H. 22  
 Frevort 271  
 Frey, F. E. und Yant, W. P. 92, 107  
 Friedrichs 23  
 Fritsch 200  
 Funk, V. 201
- G**
- Gainer, J. M. 221  
 Gautier, C. R. 253  
 Gay-Lussac 37  
 Geel, W. 201  
 Gehlen, H. 234  
 Geißler, J. 72  
 Gemeinhardt, K. 105  
 German, F. E. E. 234, 242  
 Gerschenowitsch, M. 199  
 Gloyns, F. 205  
 Glud 204  
 Glud und Schneider 75, 76  
 Gmelin, P. 274  
 Goerens 221  
 Goldenberg, J. D. 166  
 Golse 210  
 Gorodetzky, G. A. 178  
 Görlacher, H. 107  
 Grahame 254  
 Greiner und Friedrichs 12, 15, 188  
 Grieb 188, 190  
 Grieb-Ilosvay 179  
 Grimme, W. 187  
 Grimme, W. und Koch E. 160  
 Groschuff 124  
 Großkopf 211  
 Grüß, H. 274  
 Guichard, M. 118  
 Gurewitsch, W. G. 213  
 Guthmann, K. 190  
 Guye, A. 242  
 Guye, A. und German, F. E. E. 242  
 Guyer, A. 187, 188
- H**
- Haber 300, 301  
 Hackl, O. 25  
 Hahn, F. und Windisch 177  
 Haldane, J. S. und Mackgill, R. H. 58  
 Hale, C. F. 275  
 Hallinger 159  
 Hankus, E. 18  
 Hansen, E. 260, 261  
 Hartmann, E. 187, 190, 204  
 Hattie, Mac J. W. und Maconachie, J. E. 66  
 Heiligmann 202, 204  
 Hein, F. und Daniel, W. 141, 142  
 Heinrich, F. und Petzold, F. 153  
 Heinz, C. 19, 34  
 Heinze, R. 207, 209
- H**
- Hempel, W. 13, 26, 33, 39, 40, 53, 85, 183, 184, 212  
 Henjes, R. 103  
 Henning, F. 98  
 Henrich, F. 69, 229  
 Henry, H. 261  
 Henry, W. 26  
 Herbert, W. 11  
 Herbst, H. 12  
 Hermsdorf, A. 205  
 Herty, C. H. 221  
 Hesse 50  
 Hessenbruch 222  
 Heyne, G. 149, 150  
 Heyne, H. 182  
 Hinrichs, S. 274  
 Hinshelwood 124  
 Hofer, G. und Wartenberg, H. v. 63  
 Hoffmann, F. 8  
 Hoffmann, E. 66  
 Hofmann, J. 59  
 Hofmann, K. A. 137, 141  
 Hofmann, K. A. und Ebert 140  
 Hofmann, K. A. u. Schneider 140  
 Hollings, H. 188, 189  
 Hoog, H. und Eichwald, E. 86  
 Hönel, F. 210  
 Huffmann, J. R. 250
- I**
- International Critical Tables 133  
 Ilosvay 179, 187, 188  
 Ishizaka, O. 116
- J**
- Jakob, M. 274  
 Jander, W. 219, 220  
 Jäger, E. 143  
 Jean 210  
 Jofinow 2  
 Johnson, A. H. und Green, J. R. 31  
 Jolson, H. 191  
 Jordan, L. und Eckmann, J. 222, 226, 227
- K**
- Kahle, H. 193, 220  
 Karlik, V. 15  
 Kabler, R. 187  
 Katz 271  
 Kauko, Y. und Carlberg, J. 57

Kempt 204  
 Kirillow, P. J. 221  
 Kleiber, M. J. 21  
 Klein, K. 7  
 Kleine 18  
 Klemene, A. und Bunzl, C. 185  
 Klemenc, A. und Neumann, W. 185  
 Kling, A. und Claraz, M. 66  
 Kling, A. und Rouilly, M. 52  
 Knick, H. 262, 264  
 Knorre, G. F., Nekrassowa, O. W. und Platanow, M. S. 147  
 Kobe, K. A. 31, 77, 146  
 Kobe, K. A. und Mitarbeiter 7, 125, 147  
 Kohlrausch, F. 267  
 Kolthoff 163  
 Korschak, M. 86  
 Korenmann, M. 196  
 Kossendey, F. 201  
 Kotelko, N. 199  
 Köhler 21, 33  
 Kölliker, A. 4  
 Körting 3  
 Kraus 161  
 Kraus, R. 171  
 Krieger 219, 220  
 Kriwoschejew 194  
 Krogh, A. 236  
 Krönert, J. 274  
 Krumholz 210  
 Kuchler, L. 262  
 Kuchler, L. und Weller, O. G. 101  
 Kulenok, M. J. und Vads-son, G. G. 129  
 Kurtenacker 162

L

Lamb 253  
 Lamb, Bray, Geldard 118  
 Lamm, O. 24  
 Landgraf, A. 170  
 Larson, A. T. und Whitt-acker, C. W. 131  
 Lassieur, A. 57  
 Lebeau, P. und Bedel, Ch. 109 und Damiens 84, 92  
 Ledig, P. C. 223  
 Leighton, Ph. P. 250, 251  
 Lemme 163  
 Liebau, G. O. A. 174  
 Lieber, E. und Rosen, R. 155, 159

Liempt, J. A. M. van 232  
 Lieneweg, F. 274  
 Liesegang, W. 166, 274  
 Lightner, M. W. 221  
 Lohfert, H. 162  
 Lohmar, W. 87, 96, 230, 261  
 Lubberger und Broche 69  
 Lucas, G. 14  
 Lukasuk, A. 228  
 Lusby, O. W. 160  
 Lux, H. 206

M

Majer, V. 41, 211  
 Majewskaja, W. P. 176  
 Maly 106  
 Manchot, W. 129, 130, 134  
 Maricq, L. 52  
 Marikowsky, Z. v. 5  
 Marshall 259  
 Martin, W. Mc. und Green, J. R. 49  
 Matuszak, M. P. 30, 77, 92  
 Meißner, F. 121  
 Menière, P. 209  
 Meyer, F. R. und Ronge, C. 62  
 Meyer, L. und Ghijsen, W. S. 69  
 Michnowska, L. 77  
 Migray, E. v. 41  
 Miyamoto, S. und Kaya, T. 60  
 Millan, Mac W. A., Cole, H. und Rietchie, A. V. 87  
 Milligan, L. H. 23  
 Moeller 272  
 Mohler, H. und Hartnagel, J. 5  
 Moldawsky, B. 25, 209  
 Morrison, J. 255  
 Moser, L. und Bruekl, A. 211  
 Moser, L. und Hanika 110  
 Muenke, R. 3  
 Mugdan, M. und Sixt, J. 65  
 Müller-Neuglück, H. H. 60, 62, 119

N

Nauß 158  
 Nelson, R. C. 261  
 Nelson, G. H., Weihe, H. D. und Lynek, D. F. J. 29  
 Neßler 190  
 Neumann, W. 185  
 Nicloux, M. 118

Niederl, J. B. 261  
 Nieuwenburg, C. J. 191  
 Njesmelow, V. 26  
 Norton 251

O

Oberhoffer, P. 219, 222  
 Offerhaus 2  
 Oppelt, W. 201, 202  
 Orsat 33  
 Orshechowski, P. H. 191  
 Ott 35, 145 und Scherb 145

P

Paal, C. 136, 138, 139, 141  
 Page, A. 205  
 Paeschke, W. 275  
 Paillard 178  
 Paneth, F. 178, 230, 234  
 Penner, K. 201  
 Perley, G. A. 67  
 Perrotet 178  
 Peters 101  
 Peters, K. und Lohmar, W. 87, 96, 230, 233, 234, 261  
 Pfeiffer, A. 160  
 Pfundt, O. 128  
 Piatti und Weißenberger 261  
 Pieters, H. A. J. 131, 201  
 Pirani 214, 216, 275  
 Pjankov, W. A. 210  
 Platanow, M. S. und Nekrassowa, O. W. 147  
 Podbielniak, W. J. 91  
 Podiasky, G. v. 177  
 Porter, D. J. und Cryder, D. S. 30  
 Portevain 224  
 Praußnitz, P. H. und Dwil-ling 4  
 Pregl, F. 255  
 Prescott, C. H. 255  
 Proschutinsky 227  
 Putschkow, W. P. 144  
 Pyke, H. G. 109

Q

Quiggle, D. 60  
 Quitman, E. 175

R

Ramsay, W. und Travers, 92  
 Rao 179  
 Raschig 164  
 Raschkowan, B. A. 212, 213  
 Rassow, B. und Wolf, S. 142

- Reed, J. B. 171  
 Redwood 267  
 Rehn, K. 205  
 Reich und Raschig 162  
 Reynolds, W. C. 178, 271  
 Rideal, E. K. und Taylor,  
   H. S. 57  
 Rimarsky 53  
 Riese 204  
 Rieß, E. D. und Clark, D. E.  
   165  
 Roberson, E. C. 127  
 Roelen, O. und Fleißt, W.  
   154, 157, 158  
 Roth, F. 191  
 Ruchoft, C. C., More, W. A.  
   und Placek, O. R. 67  
 Ruhrgas A.G. 173
- S**
- Saffert, V. und Wustrow,  
   W. 93  
 Sarlo, K. 48  
 Sartory 300  
 Scalone 253  
 Scharnagel, A. R. und Tru-  
   sty, A. W. 175  
 Schattenstein, J. 41  
 Schenk, R. und Dingmann,  
   Th. 239  
 Scherb, E. 145  
 Schereschewskaja, J. S. 175  
 Scheruhn, W. 85  
 Schlipfer, P. 119 und Mit-  
   arbeiter 117, 118  
 Schmidt, A. 123, 241, 244  
 Schondorff, A. 30  
 Schott und Gen. 4  
 Schöneberger, R. 305  
 Schröer, E. 230, 231  
 Schuftan, P. 85, 187, 269  
 Schuhmacher, H. 15  
 Schulek, E. 69  
 Schultze, G. R. 84  
 Schulz 191  
 Schumacher, G. 190  
 Schumb, W. C. 180  
 Schuster, F. 36  
 Schutow, G. N. 148  
 Schwartz, M. C. 67  
 Schwidessen, H. 191  
 Seebaum, H. 187, 190, 201,  
   202, 204  
 Seevers, M. H. 254  
 Seidel, W. 12  
 Seil, G. 202, 204  
 Severynes 180  
 Shaw, J. A. 24
- Sheen und Mitarbeiter 157,  
   159  
 Shepherd, M. 223  
 Shepherd, M. und Porter,  
   F. 92  
 Siemens & Halske 275  
 Sieverts, A. 205, 209  
 Skelly 202, 204  
 Smirnow, K. A. 176  
 Smith, A. S. 55  
 Ssinjakova, S. J. 210  
 Stampe 271  
 Steacie, E. W. R. 31  
 Steinkamp, J. H. 69  
 Steuer, W. 71  
 Stock, A. 92, 93, 97, 98,  
   208, 209  
 Stolzenberg, H. 297  
 Stone, H. W. 63  
 Stormont, R. T. 254  
 Ströhlein 21, 33  
 Suida, H. und Wessely, 83  
 Swindells, F. E. 227  
 Szakmin, P. K. 76, 77, 91,  
   92, 148
- T**
- Terres, E. und Manguin, E.  
   143, 144  
 Theriault, E. J. 67  
 Thiede 275  
 Thiele, J. 61  
 Thomas, M. D. 55, 169  
 Timiriazeff, C. 236  
 Toepfer 186, 214  
 Tramm, H. 104, 187  
 Travers, M. W. 240  
 Treadwell, W. D. 181, 217  
 Treadwell, W. D. und Zin-  
   ser, Th. 55  
 Tropsch, H. und Dittrich,  
   E. 91, 106, 149, 187  
 Tschischewski, N. 227
- U**
- Ubbelohde 15  
 Ullmann 43  
 Union 44  
 Urry, W. D. 234  
 Usher, F. L. 174
- V**
- Vacher, H. C. 222  
 Vail 253  
 Voigt-Offerhaus 2  
 Volhard 141  
 Volman, D. H. 250
- W**
- Waals, van der 38  
 Walker, A. C., Bray, M. B.  
   und Johtson J. J. 57  
 Walker, J. F. und Chri-  
   stensen, B. E. 106  
 Ward, E. C. 94  
 Warnecke, A. 234  
 Wartenberg, H. v. 177, 183  
 Waugh, J. C. 56  
 Weber, R. 187, 188  
 Weinberg, G. J. 221, 227  
 Weißenberger 266  
 Welton, W. M. und Drake,  
   N. L. 133  
 Weller, O. 262  
 Weselsky, P. und Bene-  
   dikt 196  
 Weydanz, C. 21  
 Whatman 221  
 Wheatstone 215  
 White, E. C. 57  
 White, Leland und Button  
   67  
 Wijk, W. van 231  
 Wiley, W. J. 174  
 Wilhelmi 2  
 Wilkinson, E. R. 180  
 Williams, S. Kobe 7  
 Wilson, P. W., Orcut, F. S.  
   und Peterson, W. H. 57  
 Wilson, C. H. W. 158, 159  
 Wilson und Kemper, W. A.  
   159  
 Winchester, C. F. 21  
 Winkler, Cl. 2, 22, 26, 27,  
   31, 40, 41, 110  
 Winkler, L. W. 50, 67, 69,  
   112, 116  
 Woano, W. G. 214  
 Wolf und Krause 47  
 Wöllers, G. 92  
 Woog, P. und Sigwald, R.  
   174  
 Wustrow, W. 93  
 Wüst 221
- Z**
- Zahn, V. 157  
 Zepf, K. und Vetter, F. 166  
 Ziener, Th. 192  
 Zürrer, Th. 181  
 Zwieg, W. 201  
 Zybassow, W. P., Dym-  
   schitz, S. H. und Dwor-  
   kina, K. M. 136, 137

# Sachverzeichnis

## A

- Ablesefehler 70
- Absorption durch Zerstäubung 23
- Absorptionseffekt 23
- Absorptionsgefäße 13, 17
- Absorptionsmittel, kleine Mengen 24, 25
- Acetylen, Bestimmung durch Absorption 84
- — neben Kohlendioxyd 53
- Adsorptionstemperatur 96
- Aerosole 295, 299
- Ammoniak 196
- Anilin 8
- Anthrachinon- $\beta$ -sulfosaures Na. 60, 137, 138
- Argon-Stickstoff 232
- Aromate in Kohlenwasserstoffen 86
- Arsenige Säure 116
- Arsenwasserstoff 212
- Aspirator 1, 3
- Atemgifte, Einteilung 277
- Atemvolumen 277
- Augustinpipette nach Bayer 71
- Automatische Absorptionspipette 21
- Automatische Gasanalyse 266
- Aufbewahrung der Gase 2

## B

- Barobürette 44
- Behälter z. Transport 5, 6
- Benzol, Best. durch Aktivkohle 104, 105
- Boyle - (M a r i e t t e) 37
- Buntes Gasbürette 15
- Blausäure 202
- Bleiacetat-Färbung durch  $H_2S$  174
- Brennbare Dämpfe und Gase 197
- Bromid-Bromat-Gemisch zur Bestimmung ungesättigt. K.W. 87
- Brombestimmung 26, 196

## C

- Callenberg - Apparat 15
- Calcium zur Absorption von Gasen 179
- zur Bestimmung von Stickstoff 229
- Calcium-Carbid als Trockenmittel 190
- Carbazonlösung zur Bestimmung von Hg 209
- Carbidmethode 190

- Carbonatbest. 46
- Cauersches Waschrohr 25, 175, 195, 199
- Chemische Kampfstoffe 298
- Chinon, Darstellung 61
- Chlor 26
- Bestimmung in der Luft 196
- Chrom(II)-sulfatlösung 63

## D

- Dampfdruck d. Kampfstoffe 299
- Dampf-Luftgemische, Explosionsgrenzen 266
- Degea - Kohlenoxydprüfer 118
- Desorption aus Aktivkohle 95
- Desorptions-Wärmeleitfähigkeitsmethode 100
- Destillation bei normalem Druck 89
- rektifizierende 93
- im Hochvakuum 94
- Dichte 46
- Mikromethode 265
- Dichteschreiber, Union 267
- Differentialmanometer 43
- Diffusion d. Gase durch glühendes Pt 35
- Dinitroresorcin Abs. v.  $H_2$  140
- Diolefine 99
- Diphenylcarbazon, Nachweis von Hg 209
- Draeger - Schröter - Gerät 105, 211
- Spürgerät 113
- Druckmessung von Gasen 43
- Durchschnittsprobe 2

## E

- Edelgase 227, 233
- Elektroanalyse, volumetrische 151
- Elektroden z. Verbrennung 31
- Entzündungstemperaturen 26, 305
- Explosionsgrenzen von Gas-Luft-Gemischen 266
- — Dampf-Luft-Gemischen 266
- Explosionspipette 28, 35

## F

- Feuchtigkeitsbestimmung 190
- Filtergeräte 293
- Flüchtigkeit d. Kampfstoffe 298

Formaldehyd-Schwefeldioxyd 163  
 Fraktionierte Absorption der Kohlenwasserstoffe 73  
 — Verbrennung 142  
 — Verdampfung von Kohlenwasserstoffen 73  
 Fremdgase in der Luft 24

## G

Gasanalytische Apparate 1  
 Gasbehälter 11  
 Gasbürette 39  
 Gasdichtebestimmung 46, 265  
 Gasentnahme unter konst. Druck 10  
 Gase und Dämpfe in der Luft 266  
 — in Metallen 219, 220  
 Gasentwicklungsapparat 12  
 Gasextraktion 225, 221  
 Gase in Glas 213, 217  
 Gasgesetze 36  
 Gaskonstante 37  
 Gasmaske 297  
 Gasmengemessung 42  
 Gasnormale Lösungen 48, 305  
 Gasometer 9  
 Gaspipette 13  
 Gasprüfer V u l k a n 270  
 Gassammelgerät 10  
 Gasschutz 291  
 Gasuhren 43  
 Gefährlichkeitszahl 302  
 Generatorgas, Bestimmung des Gesamtschwefels 155  
 Gesamtoxydationswert d. Luft 26  
 Glockenmethode von L i e s e g a n g 166  
 Gold zur Bestimmung von Hg 211

## H

H a b e r s c h e Formel (Giftgase) 300  
 Hämoglobin-Kohlenoxyd 280  
 Heißextraktionsverfahren 221  
 Heliumbestimmung 227, 230  
 H e m p e l s c h e Apparate 13  
 Hochvakuumdestillation 134  
 Hopcalite 121, 122  
 Hydrierung der unges. Kohlenwasserstoffe 86, 87

## I

Industriegase i. d. Luft 3  
 Injektorgeräte 4, 293  
 Interferometer 270

## J

Jodbestimmung i. d. Luft 26, 195  
 Jodpentoxyd zur Abs. von CO 117  
 — Herstellung 118, 119  
 — zur Verbrennung von CO 124

## K

Kaliumpermanganat zur Abs. von Kohlenwasserstoffen 48  
 Kalium-Quecksilberjodid 84  
 Kampfstoffe, chemische 298  
 — Tödlichkeitsprodukte 301, 302  
 Karbidmethode 190  
 Katalysatoren zur Verbrennung 26  
 Kältebäder 109  
 Klarscheiben 299  
 Klimatisch-chemische Untersuchungen 26  
 Kobaltoxyd zur Verbrennung von CO 121  
 Kohlendioxyd, Adsorption durch Metalloxyde 120  
 — Bestimmung 47, 48, 50  
 — — neben Acetylen 53  
 — — durch Leitfähigkeitsmessung 54  
 — — durch Potentiometrie 57  
 — Halbmikroverfahren 50  
 — Reiz (Physiologie) 279  
 Kohlenoxyd, Absorptionsmittel 108  
 — Bestimmung in der Luft 112, 114, 125, 127  
 — — colorimetrische 111  
 — — d. katalyt. Reduktion 131  
 — — durch Verbrennung mit Metalloxyden 120  
 — — d. Titration mit Silberlösung 129  
 — — mit Palladiumsalzen 110, 116  
 — im Äthylen 133  
 — Spürgerät 113  
 Kohlenstoffbestimmung im Wasserstoff 149  
 Kohlenwasserstoff, Absorptionsmittel 73  
 — Bestimmung d. Tiefkühlung 88  
 — — d. frakt. Verdampfung 92  
 — Mikrobestimmung 261  
 — Siedekurven 104  
 Koksgasanalysen 106  
 Kolloidfilter 295  
 Kondensation, fraktionierte 95  
 Konduktometrie 54  
 Kontaktgase, Best. von SO<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub> 161  
 Kontaktgifte 36  
 Kontaktwasserstoff 128  
 Kupfer(I)-chlorid 108  
 — neutral 109  
 — sulfat-β-naphthol 109  
 Kupferoxyd, Gleichgew. m. CO 122  
 — Quarz 123  
 — zur fraktionierten Verbrennung 105, 122, 143  
 Kupfersulfat zur Abs. von H<sub>2</sub>S 169

## L

Lappenmethode zur Best. von SO<sub>3</sub> 164  
 Litergewichte der Gase 302

Lithium z. Abs. von Stickstoff 180  
 Löslichkeit von Gasen in Sperrflüssigkeiten 7  
 — — — — Wasser 303  
 Luftbestimmung im Acetylen 85  
 — von Chlor und Brom 196  
 — von Jod 195  
 — von Ozon 176  
 — von Quecksilber 206  
 — von Schwefeldioxyd 164  
 — von Schwefelwasserstoff 171  
 Luft, brennbare Gase in — 197  
 Luftstrahlpumpe 2

## M

Mangansuperoxyd 121, 170  
 — zur Bestimmung von  $H_2S$  169  
 Manometer 43  
 — nach Pirani 214, 215, 216  
 Manometrische Methode 246  
 Messung sehr kleiner Gasmengen 11  
 Meßbüretten 5  
 Messen der Gase 38  
 Metalloxyde zur Verbrenn. von CO 120  
 Methan, frakt. Verbrennung 143  
 Methan u. Äthanbestimmung 105  
 — Katalysator z. Verbrennung 106  
 Mikrogasanalyse 235, 239, 250, 255  
 Multirapid 60

## N

Natriumchlorid 136, 140  
 Natriumhydrosulfit z. Abs. von  $O_2$  59  
 Naphthalin 200  
 Natronkalk zur Abs. von Acetylen 53  
 Neon 230  
 Nickelchlorid zur Best. von Wasserstoff 150  
 Nickelkatalysator 63, 97, 140  
 Nitroprussidnatrium 176  
 Normalvolumen, Umrechnung 39

## O

Olefine 73, 91  
 Orsatapparate 33  
 Oxydationswertbestimmung 199  
 Oxyhydrochinon 61, 62  
 Ozonbestimmung in Luft 26, 176  
 — — Sauerstoff 178

## P

Palladium-Asbest, Darstellung 27  
 — Katalysator 147  
 — Kolloid 136, 138  
 — zur Abs. von CO 110  
 — — — —  $H_2$  136  
 Paraffine im Koksofengas 91  
 Phenol in Luft 168

Phosphor zur Abs. von  $O_2$  60  
 — pentoxyd zur Best. von Wasser 190  
 — Wasserstoff 211  
 Physiologische Wirkungen d. Gase 277  
 Pikrinsäure zum Naphthalinnachweis 201  
 Pipetten zur Absorption 13, 14  
 — — Explosion 13  
 — — Verbrennung 13  
 — für feste Stoffe 15  
 Pirani-Manometer 215, 275  
 Probenahme d. Gase 1  
 — rohr 1  
 Propylen 77  
 Preßluftinjektor 4  
 Pyrogallol 58

## Q

Quarz-Kupfer-Katalysator 123  
 Quecksilberbest. i. d. Luft 206, 209, 211  
 — cyanid 84  
 — Reinigung 7

## R

Rauchgase 166, 168  
 Rauchschäden, Best. von  $SO_2$  164  
 Rauchverteilung 165  
 Redwood-Apparat 267  
 Reizgas 278  
 Resorufin zur colorim. Best. von Cl und Br 196  
 Ringwaage 43  
 Rotameter 43  
 Röstgas, Best. von  $SO_3$  neben  $SO_2$  161

## S

Sättigungsdruck des Wasserdampfes 304  
 Sauerstoffabsorptionsmittel 58  
 — absorption mittels akt. Cu 62  
 — Best. colorimetrisch 64  
 — — d. Verbrennung 70  
 — — im Leuchtgas 63  
 — — in Metallen 219  
 — — in Stickstoff 72  
 — — — Wasserstoff 71  
 — — — wäßrigen Lösungen 67  
 — geräte 292  
 Saugflasche 3  
 Schädlichkeit d. Gase f. Flurschäden 165  
 Schlauchgeräte 293  
 Schmidtsche Apparatur 244  
 Schwebewaage 99  
 Schwefel, Best. des organischen 158  
 — Mikrobest. in Gasen 161  
 Schwefeldioxyd, Nachweis in Luft 164, 165, 166  
 — Mikrobest. in Gasen 161  
 — Redukt. zu Schwefelwasserstoff 160

Schwefelgase, Schwefelwasserstoff-  
bestimmung 169  
Schwefelsäure, rauch. 73  
Schwefelschreiber 268  
— trioxyd neben Schwefeldioxyd 161,  
162  
Schwefelwasserstoff, Best. in Luft 168,  
171  
— im Leuchtgas 172  
— in Kanalgasen 174  
— Schnellmethode 173  
Schüttelpipette 142  
Siedekurven der Kohlenwasserstoffe 90  
Silbercyanid zum Nachweis von  $H_2S$  172  
Silberlösung zur Titration von  $CO$  129  
Silberoxyd zur Verbrennung 121  
Silberpermanganat zur Abs. von  $H_2$  136,  
141  
Silicagel platinisiert, zur Verbrennung  
146  
Sperrflüssigkeiten 5, 7  
Spurenanalyse 26  
Staube, Rauche und Nebel 278  
Staubfilter 1  
Stickgase 277  
Stickoxydbest. d. Abs. 229  
Stickstoff, Herstellung von sauerstoff-  
freiem — 183  
—, Best. in Metallen 226

## T

Temperaturbäder 98  
Tiefkühlverfahren 88  
Titrimetrische Best. v. Gasen 69  
Transport der Gase 5

## U

Unerträglichkeitszahl 302  
Union-Registrierapparat 267  
—  $SO_2$ -Schreiber 268

## V

Verbrennung, Apparate zur 26  
Verbrennung durch glühendes Platin 29,  
145  
— — Palladium 26  
Verbrennungskapillare 27  
Verdampfungswärme d. Kampfstoffe 299  
Volummessungen 43  
Vulkan-Gasprüfer 270

## W

Wärmeleitfähigkeitsmethode 43, 101  
Wärmeleitvermögen der Gase 273  
Wärmetönung 271, 272  
Waschflasche 22  
Wasserdampf in Gasen 190  
Wasserstoff 34, 136  
—, Best. als Chlorwasserstoff 150  
—, — durch Diffusion 152  
—, — mittels Silberpermanganat 141  
—, — frakt. Verbrennung 143  
Wasserstoffsperoxyd zur Oxydation 153  
Wertbestimmung von Zinkstaub 46  
Wheatstone'sche Brücke 55, 100

## Z

Zellgüte 278  
Zerstäubung, Absorption durch — 24  
Zinkblechgefäße 9  
Zinkstaub, Wertbestimmung 46  
Zustandsgleichung 37  
Zweistoffkatalysator 123



# Schwebstoffe in Gasen (Aerosole)

Über die Darstellung, die Eigenschaften, das Vorkommen  
und die Verwendung von Nebel, Staub und Rauch

Von Dr. August Winkel und Prof. Dr. Gerhart Jander

37 Abb. 1934. 116 Seiten. Geh. RM. 7,50

**Chemiker-Zeitung:** Die Schrift ist nicht nur als eine sehr wertvolle Bereicherung der wissenschaftlichen Literatur anzusprechen, sondern sie wird auch von allen Praktikern, denen Schwebstoffe in irgendeiner Form entgegentreten — und es dürfte kein Gebiet gaschemischer Betätigung geben, auf dem die Schwebstoffe keine Rolle spielen —, mit lebhaftem Interesse aufgenommen werden.

Dr. W. Seemann.

**Gasschutz und Luftschutz:** Es ist freudig zu begrüßen, daß jetzt auch eine deutsche Bearbeitung des Gebietes zur Verfügung steht. Handelt es sich doch bei den Schwebstoffen in Gasen, den Aerosolen, um alles, was mit Wolken, Nebel, Staub, Rauch und dergleichen zusammenhängt, also um Dinge, die im „Zeitalter der Luft“ von Tag zu Tag an Bedeutung zunehmen. Sie sind Gegenstand großer und scheinbar weit auseinander liegender Gebiete und nicht zuletzt des Gas- und Luftschutzes. Die Darstellung ist unter Befügung vieler Abbildungen klar und allgemeinverständlich. Allenthalben tritt uns dabei Neues, bisher Unveröffentlichtes entgegen.

Flury, Würzburg.

---

## Kampfstoff- und Luftschutz-Chemie für Jedermann

Eigenschaften, Wirkungen und Abwehr der chemischen  
Kampfstoffe gemeinverständlich dargestellt

Von Dr. Gerhard Peters, Oberluftschutzführer

3. verbesserte Auflage

86 Seiten. 24 Abb. 8°. 1940. Kart. RM. 1,80

**Deutsche Luftwacht:** In übersichtlicher, leicht verständlicher Weise ist eine Abhandlung geschaffen worden, die auf alles Wissenswerte über die Kampfstoffe, deren Gefahr und Unschädlichmachung eingeht. Gerade jetzt sollte sich jeder eingehend mit dieser Abhandlung beschäftigen.

Eisenlohr.

---

## Aktive Kohle

und ihre Verwendung in der chemischen Industrie

Von Dr. G. Bailleul, Dr. W. Herbert

und Dr. E. Reisemann

2. umgearbeitete und erweiterte Auflage

121 Seiten. 38 Abb. 1937. Geh. RM. 8,—, geb. RM. 9,20

**Gasschutz und Luftschutz:** Da die Verfasser berufene Fachleute sind, enthält das Buch im kleinsten Rahmen überraschend viel Wissenswertes über die technische Anwendung. Darüber hinaus ist es ausgezeichnet klar und ungewöhnlich lebendig geschrieben. Das Buch ist jedem, der sich über Aktivkohle unterrichten will, bestens zu empfehlen.

Ulrich Hofmann.

---

## Chemie und Toxikologie der Schädlingsbekämpfung

Von Dr. Gerhard Peters

120 Seiten. 22 Abb. 1936. Geh. RM. 9,20

---

## Die hochwirksamen Gase und Dämpfe in der Schädlingsbekämpfung

2. Auflage der Blausäure zur Schädlingsbekämpfung

Von Dr. Gerhard Peters. 160 Seiten. Erscheint demnächst

---

FERDINAND ENKE VERLAG STUTTGART W

# Die technischen Ammoniumsalze

Dargestellt von Dr. Kurt Drews

Reg.-Rat und Mitglied des Reichspatentamts

Unter Mitwirkung von Dr. Theodor Geuther, Oranienburg

200 Seiten. 8 Abb. 1938. Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge,

herausgegeben von Prof. Dr. R. Pummerer, N. F. Heft 38. Geh. RM. 13.80

für Abonnenten RM. 12.40

**Brennstoff-Chemie:** Drews und Geuther, als Fachschriftsteller bestens bekannt, bringen auf gedrängtem Raum ein Bild des gegenwärtigen Standes der Industrie der Ammoniumsalze. Dementsprechend konnten nur die in technischem Maßstabe hergestellten Salze behandelt werden — Ammoncarbonat, Ammonsulfat, Salmiak, Ammonnitrat, -phosphat, -rhodanid, molybdat, -wolframat und -fluorid. Wenngleich das einschlägige Patentschrifttum nicht vollständig berücksichtigt werden konnte, gibt doch die Auswahl einen klaren Umriß des Bestehenden. Ein Namen-, ein ausführliches Sach- und ein Patentverzeichnis beschließen den empfehlenswerten Band. Schuster, Berlin.

## Kokereiteer und Rohbenzol

Von Dr. Ing. Louis Schumann

Laboratoriumsleiter der Kom.-Ges. Julius Rütgers, Mährisch-Ostrau

216 Seiten. 78 Abb., 47 Tab. 1940. Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. R. Pummerer, N. F. Heft 44. Geh.

RM. 18.—, in Leinen geb. RM. 20.—; für Abonnenten geb. RM. 16.—, in

Leinen geb. RM. 18.—

**Öl und Kohle:** Gegenüber den bisher erschienenen, das gleiche Fachgebiet behandelnden Werken hat der Verfasser bei der Bearbeitung des vorliegenden Bandes neue Wege eingeschlagen: Der Text, eine Brücke zwischen wissenschaftlichen Grundlagen und praktischem Betrieb bildend, umfaßt ein Grenzgebiet, das als Einführung in die Teer- und Benzolverarbeitung sowie als Hilfe bei der Untersuchung dieser Stoffe gedacht ist; er ist durch klare Skizzen ergänzt. Das Buch kann jedem, der sich über die Zusammenhänge dieses Fachgebietes unterrichten will, empfohlen werden, während sein Schwergewicht auf der Durchführung der Bestimmungen beruht, für die es als ausgezeichnete und zuverlässige Ratgeber herangezogen werden kann. A. Th a u.

**Brennstoff und Wärmewirtschaft:** Das Buch erfüllt die gesteckte Aufgabe und kann jedem, der sich über die Zusammenhänge dieses Fachgebietes unterrichten will, empfohlen werden.

D. H. Biebesheimer.

## Motoren-Benzol

Gewinnung - Reinigung - Verwendung

Von Dr. Ing. F. Rosendahl

144 Seiten. 27 Abb. 1936. Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge,

herausgegeben von Prof. Dr. R. Pummerer, N. F. Heft 27. Geh. RM. 10.30;

für Abonnenten RM. 9.—

**Zeitschrift für physikalische Chemie:** Das vorliegende Buch wendet sich in erster Linie an die auf dem Gebiet der Benzolgewinnung und Reinigung tätigen Ingenieure und Chemiker, die hier von einem Fachmann einen Überblick über alle heute technisch üblichen Arbeitsmethoden erhalten. Die ausführliche Darstellung aller technisch wichtigen Einzelheiten gibt dem Betriebsleiter manche wertvolle Anregung. P e t e r s.

**GWF. Das Gas- und Wasserfach:** Das Buch kann allen Fachgenossen zur Anschaffung empfohlen werden, da es dem Praktiker wertvolle Hinweise bietet. B r ü c k n e r, Karlsruhe.

**Tägliche Berichte über die Petroleumindustrie:** . . . als Einführung in dieses Fachgebiet außerordentlich brauchbar.

**FERDINAND ENKE VERLAG STUTTGART W**

Die angezeigten und besprochenen Bücher können durch jede Buchhandlung bezogen werden

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA  
KRAKÓW

S. 61



WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



III-306674

Druk. U. J. Zam. 356. 10.000.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000298846