

Ueber die Bestimmung von Kohlenstoff bei Gegenwart von Osmium.

Von G. v. Knorre.

Bei Gelegenheit eines Gutachtens, welches in Sachen einer Patentanmeldung zu erstatten war, sah sich der Verf. vor die Aufgabe gestellt, Kohlenstoffbestimmungen bei Gegenwart von Osmium auszuführen.

Es handelte sich dabei um die Untersuchung von Kohlenfäden, welche auf Grund der Angaben von H. Sainte-Claire-Deville und H. Debray (Compt. rend. Bd. 82, 1876, S. 1077) mit einer Schicht von metallischem Osmium überzogen waren.

Deville und Debray haben beobachtet, dass Dämpfe von Osmiumtetroxyd (Os O_4) durch glühende Kohle unter Abscheidung von Osmium zersetzt werden; die genannten Forscher leiteten zunächst Dämpfe von Benzol durch eine rothglühende Porzellanröhre und überzogen dadurch das Innere des Rohrs mit einer zusammenhängenden Kohlschicht von der Form eines Hohlzylinders; durch das Innere des rothglühenden Kohlezylinders wurden darauf mit Hilfe eines Stickstoffstroms Dämpfe von Osmiumtetroxyd geführt und auf diese Weise im Inneren des Kohlezylinders eine Osmiumschiicht erzeugt.

In genau gleicher Weise wurden Kohlenfäden, wie sie zur Glühlampenfabrikation Verwendung finden, durch Erhitzen in einem Stickstoffstrom, der mit Dämpfen von Osmiumtetroxyd beladen war, mit einer Osmiumschiicht umhüllt.

Es war nun erforderlich, in derartig hergestellten Producten directe quantitative Bestimmungen des Kohlenstoffgehaltes auszuführen.

In der Litteratur liegen bisher meines Wissens Angaben über die Bestimmung des Kohlenstoffes bei Gegenwart von Osmium nicht vor und war ich daher gezwungen, ein quantitatives Verfahren zur Kohlenstoffbestimmung auszuarbeiten.

Nach den Beobachtungen von Auer von Welsbach (vergl. dessen englisches Patent Nr. 1535/1898) bereitet es zwar keine Schwierigkeiten, aus Kohle enthaltenden Osmiumfäden den Kohlenstoff dadurch zu entfernen, dass die Fäden in einer Wasserdampf und reducirende Gase enthaltenden Atmosphäre elektro-

thermisch auf hohe Temperatur erhitzt werden; verwendet man z. B. feuchtes Wassergas oder auch die Gase, welche aus dem Rohre eines durchgeschlagenen Bunsen-Brenners entweichen, so verbrennt bei elektrothermischer Erhitzung der Fäden der Kohlenstoff auf Kosten des Wasserdampfes, während eine Oxydation des Osmiums dabei vermieden wird. —

Eine Anzahl von Versuchen, bei welchen gewogene Mengen der Osmium und Kohlenstoff enthaltenden Präparate bei hoher Temperatur im feuchten Wassergase erhitzt wurden, führten indessen zu dem Ergebnisse, dass sich eine quantitative Bestimmungsmethode auf das für andere Zwecke bestimmte Auer'sche Verfahren kaum gründen lässt, insbesondere in Folge der Schwierigkeit, geeignete Erhitzungsapparate herzustellen, welche eine genügend hohe Temperatur erreichen liessen. Es möge in Folge dessen davon abgesehen werden, die betreffenden Versuche näher zu beschreiben. —

Erhitzt man die Osmium und Kohlenstoff enthaltenden Präparate in einer schwer schmelzbaren Verbrennungsröhre bei Rothgluth im Sauerstoffstrom, so verbrennt zunächst der Kohlenstoff zu Kohlendioxyd und darauf das Osmium zu Osmiumtetroxyd. Durch directe Absorption des gebildeten Kohlendioxyds im Kali-Apparate lässt sich aber der Kohlenstoff im vorliegenden Falle nicht bestimmen, da die Kalilauge dann auch stets Osmiumtetroxyd aufnehmen würde; dies erfolgt auch, selbst wenn man durch lange, abgekühlte Rohrleitungen eine Condensation des bei gewöhnlicher Temperatur festen Osmiumtetroxyds zu bewirken sucht.

Nach vielen vergeblichen Versuchen fand ich endlich, dass sich durch Vorschaltung einer mit Eisenvitriollösung beschickten Vorlage leicht alles Osmiumtetroxyd zurückhalten lässt und nunmehr nur noch die Kohlsäure im Kaliapparate zur Absorption gelangt.

In dem Handbuche der analytischen Chemie von Rose-Finkener Bd. I, qualitative Analyse, VI. Auflage, S. 375 findet sich bei der Beschreibung des Verhaltens des Osmiumtetroxyds die folgende Angabe:

„Schwefelsaures Eisenoxydul reducirt die Übersmiumsäure und bewirkt in den Auflösungen derselben einen dunkelschwarzen Niederschlag von Osmiumbioxyd, gemengt mit basisch schwefelsaurem Eisenoxyd.“

Im vorliegenden Falle zeigte es sich nun, dass die reducirende Einwirkung des Eisenvitriols in der That so schnell erfolgte, dass in den aus der Vorlage austretenden Gasen sich keine Spur von Osmiumtetroxyddämpfen mehr nachweisen liess. Versetzt man eine wässerige Lösung von Osmiumtetroxyd mit überschüssiger Eisenvitriollösung, so verschwindet der sehr starke, stechende und äusserst unangenehme Geruch des Tetroxyds beim Umschütteln sofort, ein weiterer Beweis für den raschen Verlauf der Reduction.

Zur Ausführung der Kohlenstoffbestimmung wurden die zu untersuchenden Proben im Porzellanschiffchen abgewogen und im Verbrennungsröhre aus schwerst schmelzbarem Glase in einem Strome reinen Sauerstoffs bei Hellrothgluth verbrannt. Die Verbrennungsgase traten im langsamen Strome zunächst in eine Vorlage mit Eisenvitriollösung, welche letztere mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuert und vorher ausgekocht war, um jede Spur etwa in Lösung befindlicher Kohlenensäure zu entfernen. Als Vorlage dient zweckmässig ein gewöhnlicher Erlensmeyer-Kolben von 150—200 ccm Inhalt, welcher mit etwa 100 ccm angesäuertem Eisenvitriollösung (1:10) beschickt wird; das unten zu einer Spitze (mit einer Öffnung von etwa 2—3 mm) ausgezogene Einleitungsrohr reicht fast bis an den Boden des Kolbens, so dass die Verbrennungsgase in Form feiner Bläschen durch die Eisenvitriollösung streichen; sowie Dämpfe von Osmiumtetroxyd in die Vorlage treten, entsteht in Folge von Reduction des Oxyds ein schwarzer Niederschlag. Da nach vollendeter Verbrennung die Flüssigkeit in der Vorlage zum Sieden erhitzt werden muss, um die von derselben aufgenommene Kohlenensäure auszutreiben, so ist die Vorlage mit einem Rückflusskühler zu versehen; der Kühler ist endlich mit einem längeren Chlorcalciumrohr verbunden, um die Kohlenensäure vor dem Eintritt in den Kaliapparat zu trocken. Aus dem Verbrennungsröhre treten also die Gase zuerst in die Eisenvitriollösung, darauf aus der Vorlage in den Rückflusskühler, dann in die Chlorcalciumröhre und nun erst in den Kaliapparat. Im Übrigen erfolgt die Verbrennung nach den gewöhnlichen dafür üblichen Regeln.

Im Nachstehenden mögen einige Controlversuche der von mir ausgearbeiteten Bestimmungsmethode angeführt werden.

1. Gewogene Mengen von Fäden aus Bambuskohle mit einem Aschengehalt von 0,35 Proc. und einem spec. Gewichte von 1,23, wie solche früher (und vereinzelt wohl auch noch jetzt) zur Glühlampenfabrikation Anwendung fanden, wurden im Sauerstoffstrome

verbrannt; der Kohlenstoffgehalt ergab sich im Mittel zu

97,40 Proc.

2. 0,0933 g derselben Kohlefäden wurden im Porzellanschiffchen mit 0,1164 g reinem Osmium (Auer'sche Fäden) gemischt.

Bei der Verbrennung wurden 0,3331 g CO_2 , bez. 0,09085 g oder

97,38 Proc. Kohlenstoff

gefunden.

3. 0,1556 g Bambuskohle, mit 0,1090 g Osmium gemischt, lieferten 0,5556 g Kohlendioxyd, entsprechend 0,1515 g oder

97,37 Proc. Kohlenstoff.

Die Übereinstimmung der Ergebnisse bei dem Versuche 1 (ohne Osmium) und den Versuchen 2 und 3 (mit Osmium) ist also als eine recht gute zu bezeichnen.

Nachdem nunmehr die Möglichkeit vorlag, den Kohlenstoffgehalt der mit Osmium überzogenen Fäden direct quantitativ zu ermitteln, wurden eine Anzahl derartiger Präparate analysirt; stets führte die beschriebene Methode glatt zum Ziel; in keinem Falle liess sich die Aufnahme auch nur einer Spur von Osmiumtetroxyd im Kaliapparate nachweisen.

a) Als die vorstehend erwähnten Fäden aus Bambuskohle in einem mit Osmiumtetroxyddämpfen beladenen Stickstoffstrome elektrothermisch zum Glühen erhitzt wurden, wiesen die erzielten Präparate mit Osmiumüberzug einen Kohlenstoffgehalt von 35,0 Proc. auf (0,0662 g der betr. Substanz lieferten 0,0849 g CO_2 , entsprechend 0,02315 g C).

b) Als ferner die Bambuskohlefäden im Porzellanschiffchen in einer schwer schmelzbaren Glasröhre etwa anderthalb Stunden auf Hellrothgluth erhitzt wurden, während Osmiumtetroxyddämpfe mit Hülfe eines Stickstoffstromes übergeleitet wurden, wies das erhaltene Präparat einen Kohlenstoffgehalt von 57,7 Proc. auf (0,0766 g Substanz lieferten 0,1620 g CO_2 , entsprechend 0,0442 g Kohlenstoff).

c) Als endlich eine Probe der zur Zeit bei der Glühlampenfabrikation meist gebräuchlichen Collodiumkohlefäden in gleicher Weise etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden in Osmiumtetroxyddämpfen erhitzt wurde, zeigte das erhaltene Präparat einen Kohlenstoffgehalt von 56,8 Proc. (0,0709 g der betr. Substanz lieferten 0,1476 g CO_2 , entsprechend 0,04025 g C).

Bei all den vom Verf. ausgeführten präparativen Arbeiten, bei welchen mit Osmiumtetroxyddämpfen operirt wurde, erfolgte die Beseitigung des nicht zur Wirksamkeit gelangenden bez. unzersetzten Antheils der Osmiumsäure in der Weise, dass die aus den betr. Apparaten austretenden Dämpfe durch

Einleiten in eine mit Eisenvitriollösung beschickte Vorlage unschädlich gemacht wurden, so dass bei der Ausführung der betreffenden Versuche irgend eine Belästigung durch die unerträglich riechenden und in hohem Grade giftigen Osmiumtetroxyddämpfe in keiner Weise eintrat.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass sich selbst Spuren von Osmium, bez. von niederen Oxyden desselben sehr leicht dadurch nachweisen lassen, dass man eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz mit Chromsäure und concentrirter Schwefelsäure im trockenen Reagensglase erhitzt: alsbald tritt der intensive und charakteristische Geruch des Osmiumtetroxyds auf; nach meinen Erfahrungen ist das die einfachste und dabei eine überaus empfindliche Probe zum qualitativen Nachweis selbst der kleinsten Mengen von Osmium.

Vor der Salpetersäure bietet die Verwendung der Chromsäure als Oxydationsmittel den Vortheil, dass die Bildung von Stickstoffoxyden, welche durch ihren Geruch event. zu Täuschungen Veranlassung geben könnten, ausgeschlossen ist, und dass ferner die Mischung von Schwefelsäure und Chromsäure selbst auf hoch erhitztes, compactes Osmium noch energisch oxydirend einwirkt.

Ueber die Moleculargrösse des flüssigen Wassers und das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz.

Von Wilhelm Vaubel.

Auf Grund der Annahme, dass bei dem Zusammenhalt gleichartiger Stoffe in einem Molecül, also z. B. zwischen den Atomen $J + J$ im Jodmolecül, zwischen $\text{NO}_2 + \text{NO}_2$ im Stickstofftetroxyd u. s. w. nur die Masse der Bestandtheile in Frage kommt, habe ich¹⁾ mit Hülfe des aus den Dissociationswärmen dieser Körper durch Division mit dem Verbindungsgewicht erhältlichen Factors aus den Verdampfungswärmen für eine Reihe von Stoffen die Grösse der Molecularassociation berechnet. Die hierdurch erhaltenen Zahlen zeigten vielfach völlige oder doch annähernde Übereinstimmung mit den von Ramsay und Shields²⁾ mit Hülfe der Oberflächenspannung bez. von J. Traube³⁾ unter Anwen-

¹⁾ W. Vaubel, Journ. pr. Ch. 55, 542; 57, 537.

²⁾ Ramsay u. Shields, Zeitschr. physik. Ch. 12, 433, 1893; vgl. auch ibid. 13, 657, 1893; 15, 89, 99, 166, 1895.

³⁾ J. Traube, Ber. 28, 2724, 2924, 3292, 1895; 29, 1024, 1896; 31, 130, 1898; Liebig's Ann. 290, 43, 1896; Wied. Ann. 61, 380, 395, 1897.

dung des Covolums berechneten Moleculargrössen.

Für die Grösse des Wassermolecüls im flüssigen Zustande erhielt ich in der Nähe des Siedepunktes den Werth 4,4. Die Berechnung geschah in folgender Weise:

Nach L. Boltzmann⁴⁾ bez. Berthelot und Ogier⁵⁾ bedarf

$$\begin{array}{r} 1 \text{ Grammmolecül } J_2, \text{ zur Zerlegung } 285,3 \text{ k} \\ 1 \quad \quad \quad \text{N}_2\text{O}_4 \quad \quad \quad 106,2 \quad - \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad (1 \text{ k} = 100 \text{ g Cal.}) \end{array}$$

Hieraus ergibt sich als Verhältnisszahl für die Zerlegung

$$\begin{array}{l} \text{von } J_2 \text{ pro g } \frac{285,3}{254} = 1,122 \\ \quad \quad \quad \text{N}_2\text{O}_4 \quad \quad \quad \frac{106,2}{94} = 1,127. \end{array}$$

Dieselbe Grösse ergibt sich aus der Umwandlungswärme bei Cupri- und Mercuriverbindungen in Cupro- und Mercurverbindungen.

Für das Wasser berechnet sich dann a) aus der Verdampfungswärme die Grösse der Association folgendermaassen:

Die Verdampfungswärme für 18 g Wasser beträgt 9650 Cal. Die entsprechende äussere Arbeit zur Überwindung des Atmosphärendrucks beträgt $2(273 + 100) = 746$ Cal. Somit verbleiben $9650 - 746 = 8902$ Cal. = 89,02 k. Die Association ist somit

$$\frac{89,02}{18 \cdot 1,122} = \frac{89,02}{20,20} = 4,4.$$

Nach dieser Berechnung ergibt sich aus der Verdampfungswärme der Werth $(\text{H}_2\text{O})_{4,4}$ als Durchschnitt für die Molecularassociation in der Nähe des Siedepunktes. Aus stereochemischen, krystallographischen und anderen Gründen⁶⁾ habe ich diesen Werth auf $(\text{H}_2\text{O})_6$ erhöht, so dass also beim Siedepunkte des Wassers neben Molecülen $(\text{H}_2\text{O})_6$ auch so viel gewöhnliche Dampf-molecüle H_2O vorhanden sind, dass der durchschnittliche Werth = $(\text{H}_2\text{O})_{4,4}$ ist.

Nach den Beobachtungen und Berechnungen von Eötvös, Schiff, Ramsay und Shields u. s. w. lässt sich das Moleculargewicht ermitteln.

b) aus der Oberflächenspannung. Ramsay und Shields legten als den für nichtassociirte Verbindungen gültigen Werth der Capillaritätsconstante die Zahl 2,121 zu Grunde, während der höchste der bisher beobachteten Werthe = 2,248 war. Nach noch

⁴⁾ L. Boltzmann, Vorlesgn. über Gastheorie 1898 II, 192. Leipzig.

⁵⁾ Berthelot u. Ogier, Compt. rend. 94, 916, 1882; Ann. chim. et phys. 30, 382, 1883.

⁶⁾ Vgl. hierzu W. Vaubel, Stereochem. Forsch. Bd. I, Heft 2. Chemiker-Ztg. 1900.