

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 365—368

Aufsatzteil

31. August 1915

Bestimmung des Wasserstoffs in Gasgemengen durch katalytische Absorption.

Von E. BOSSHARD und E. FISCHLI.

(Aus dem Technisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Zürich.)

(Eingeg. 19./7. 1915.)

Das schöne Verfahren von Paal und Hartmann, den Wasserstoffgehalt von Gasen durch Palladiumsol zu bestimmen¹⁾, leidet unter dem Übelstand, daß dieses Absorptionsmittel recht teuer ist. Eine Pipettenfüllung kostet zurzeit 20 M. Wir suchten, für technisch-analytische Zwecke ein billiges Verfahren ausfindig zu machen durch Anwendung ungesättigter organischer Stoffe, auf die der Wasserstoff durch Vermittlung von Katalysatoren zu übertragen ist. Die Industrie der „Ölhärtung“, auf den Arbeiten von Sabatier und Senderens²⁾ fußend, schien hierzu die Wege zu weisen.

Die Verhältnisse der Reaktion liegen für analytische Zwecke nicht ungünstig, da hier eine kleine, gemessene Menge Wasserstoff mit einem großen Überschuß des Absorptionsmittels behandelt werden kann. Dadurch erschien es von vornherein als möglich, die Absorption rasch und vollständig zu bewerkstelligen, ohne Anwendung von hohem Druck und hoher Temperatur, wie sie bei der Ölhärtung nötig sind. Unsere Versuche bestätigten denn auch diese Vermutung.

Wir suchten zunächst nach dem geeignetsten, am raschesten wirksamen Katalysator, indem wir die verschiedenen in der Literatur und in Patenten vorgeschlagenen nickelhaltigen Präparate darstellten und zu Härtingsversuchen benutzten. Wir fanden dabei durchaus die von Norman³⁾ ausgesprochene Ansicht bestätigt, daß in allen Fällen bei der Hydrierung ungesättigter Verbindungen in Zuhilfenahme von Nickelpräparaten, metallisches Nickel reduziert wird, das dann die Anlagerung des Wasserstoffes bewirkt. Nickelsalze, wie Nickelborat, Nickelcarbonat, Nickelformiat, wurden bei unseren Versuchen stets erst zersetzt, bevor eine Wasserstoffanlagerung erzielt wurde, was gewöhnlich nicht unterhalb 240° geschah. Das entstehende Nickeloxyd wurde dann durch den Wasserstoff teilweise zu Metall, teilweise zu Oxydul reduziert.

Die Einzelheiten dieser Versuche sind anderwärts ausführlich beschrieben⁴⁾.

Für analytische Zwecke erwies sich allein metallisches Nickel als brauchbarer Katalysator. Es muß dafür in bestimmter Weise hergestellt und vor der Verwendung sorgfältig vor Luftzutritt geschützt werden. Wir fanden folgende Arbeitsweise als geeignet:

Man geht aus vom Nickeloxyd, Ni_2O_3 , das im Wasserstoffstrom bei 340° zu Metall reduziert und dann im Wasserstoffstrom erkaltet ist. Das Metall muß dann in mit Wasserstoff gefüllten Glasröhrchen eingeschmolzen werden. Um

eine größere Menge Proben von in gleichem Grade reduziertem Nickel zu erhalten, benutzten wir Reduktionsröhrchen aus leicht schmelzbarem Glase in Form von Figur 1.

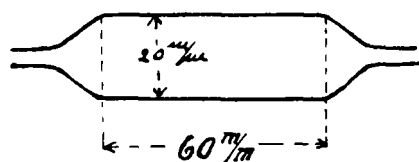


Fig. 1.

In jeden Röhrchenabschnitt füllten wir etwa 4,3 g Nickeloxyd, so daß wir darin nach der Reduktion je 3 g reduziertes

Nickel hatten. Diese in einem Abschnitt enthaltene Menge reicht für eine Pipettenfüllung. Wir reduzierten bei 340°, indem wir die Röhre in geschmolzenes Blei eintauchten (siehe Figur 2). Nach der Reduktion, die beendet ist, wenn am Röhrende kein Wasser mehr austritt, wurde die Röhre

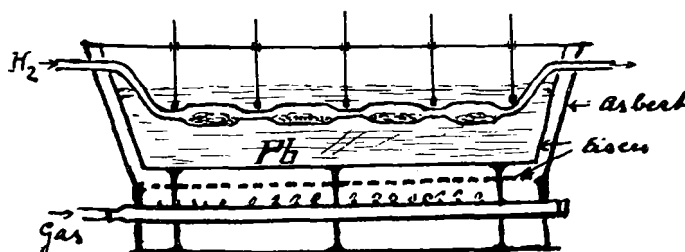


Fig. 2.

unter fortwährendem Durchleiten von Wasserstoff aus dem Bleibade genommen und an der Luft abgekühlt. Dann wurden die einzelnen Röhrenabschnitte sorgfältig zugeschmolzen. Diese Herstellung des Katalysators ist etwas umständlich. Sie könnte wohl am besten durch eine Fabrik chemischer Präparate übernommen werden, die das so hergestellte Nickel in zugeschmolzenen Röhrchen von je etwa 3 g Inhalt in den Handel zu bringen hätte.

Versuche, das Nickel in anderer Weise, in Präparatengläsern oder unter Natriumoleatlösung aufzubewahren, zeigten, daß es dabei stets rasch an Wirksamkeit einbüßte.

Als Absorptionsflüssigkeit erwies sich Natriumoleatlösung als geeignet. Versuche mit Ölsäure, Olivenöl, Sesamöl, Acrylsäure, Allylalkohol, ergaben zwar teilweise auch brauchbare Ergebnisse; namentlich würde Allylalkohol rasche und vollständige Absorption bewirken. Sein hoher Preis und sein unangenehmer Geruch verbieten aber seine Verwendung.

Das Natriumoleat verwendet man in Form einer konz. wässrigen Lösung. Diese hat nur den Nachteil, daß die Schaumbildung das Ablesen des Flüssigkeitsstandes in den Meßröhrchen erschwert. Durch Zusatz von Alkohol läßt sich der Schaum beseitigen, aber die alkoholhaltige Lösung absorbiert dann Wasserstoff erheblich langsamer. Man verteilt daher die Absorption auf zwei Gaspipetten: die erste enthält frische wässrige Oleatlösung mit Nickelzusatz. Nach erfolgter Absorption treibt man den Gasrest mit dem Schaum in eine zweite Pipette, die öfters gebrauchte Oleat-

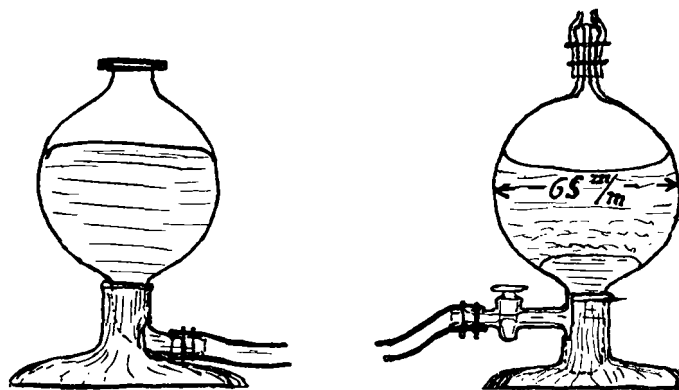


Fig. 3.

lösung enthält, und schlägt dort den Schaum durch Zusatz von wenig Alkohol nieder. Dann erst führt man das Gas in die Meßröhre über.

Als Absorptionsgefäß benutzten wir zuerst die gewöhnliche Hempelsche Gaspipette mit Quecksilberabschluß. Als bequemer erwies sich eine einfache Kugelpipette mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit (siehe Figur 3).

¹⁾ Ber. **41**, 804 [1908].

²⁾ Comptrend. **124**, 1358; **132**, 210; **134**, 689.

³⁾ Chem.-Ztg. **39**, 29—31 [1915].

⁴⁾ E. Fischli. Versuche zur Bestimmung des Wasserstoffs in Gasgemengen. Dissertation, Zürich, Techn. Hochschule 1915.

Absorption des Wasserstoffes aus Gasgemischen.

Um die Aufnahmefähigkeit des Natriumoleates für Wasserstoff bei Gegenwart anderer Gase zu untersuchen, wurde eine Anzahl von Versuchen mit Gasgemengen angestellt.

Wie wir bei den entsprechenden Versuchen beobachten konnten, hindern Spuren von Ammoniak- und Benzoldämpfen die Aufnahme von Wasserstoff nicht, dagegen sind Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Arsenwasserstoff ausgesprochene Katalysatorengeifte. Um zu prüfen, ob Methan und Stickstoff störend wirken, wurden Gasgemische von diesen beiden Gasen und Wasserstoff mit Natriumoleatlösung und Nickel behandelt. Die nachfolgenden Tafeln zeigen, daß die Anwesenheit von Methan und Stickstoff die Reaktion nicht hindert, sondern höchstens etwas verlangsamt.

Zu den Absorptionsversuchen wurden Gasgemische von Methan, Stickstoff und Wasserstoff verwendet, da solche im sog. Gasrest bei den Gasanalysen vorhanden sind.

I. Konz. wässeriges mit Alkohol versetztes Natriumoleat als Absorptionsflüssigkeit.

1. Als Katalysator: Nickel aus reinem Nickeloxyd, nach der Reduktion sofort gebraucht.

Angewandetes Gasgemenge			Nach der Absorption	Schütteldauer
CH ₄	N ₂	H ₂	Rest	
—	5 ccm	5 ccm	5 ccm	10 Min.
—	5 „	5 „	5 „	10 Min.
—	5 „	5,2 „	4,9 „	7 Min.
5 ccm	—	5 „	5 „	10 Min.
6 „	—	5 „	6 „	10 Min.
5 „	—	2 „	5 „	5 Min.

Es ergibt sich daraus, daß aller Wasserstoff absorbiert wurde, und daß alles zugefügte Methan und aller Stickstoff immer als Rest zurückblieb.

2. Als Katalysator: Nickel aus reinem Nickeloxyd, nach der Reduktion in Wasserstoffatmosphäre in Glasröhren eingeschmolzen.

Angewandetes Gasgemenge		Nach der Absorption	Schütteldauer
CH ₄ + N ₂	H ₂	Rest	
5 ccm	16,2 ccm	5 ccm	10 Min.
5 „	9,8 „	5 „	10 Min.
5 „	10 „	5 „	10 Min.
—	9,7 „	0	3 Min.

Es ergibt sich wieder, daß alles zum Wasserstoff zugefügte indifferente Gas (Methan + Stickstoff) nach der Absorption des Wasserstoffes im nicht absorbierten Rest zurückgefunden wurde.

Die Analyse von Leuchtgas ergab nach Absorption von Kohlenoxyd durch Kalilauge, der schweren Kohlenwasserstoffe durch rauchende Schwefelsäure, von Sauerstoff durch Pyrogalllösung und von Kohlenoxyd durch ammoniakalisches Kupferchlorür, an Wasserstoff auf diese Art und Weise:

- Leuchtgas a) 1. 47,3% H₂
2. 47,1% H₂.

bei einer anderen Leuchtgasprobe b)

1. 47,9% H₂
2. 47,7% H₂

Zur Nachprüfung wurde die Explosionsmethode benutzt.

Im Mittel erhielten wir:

- bei Leuchtgas a) 47,7% H₂
bei Leuchtgas b) 47,7% H₂.

II. Absorptionsflüssigkeit: konz. wässeriges Natriumoleat.

a) Nickel aus käuflichem Nickeloxyd, in Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt.

Nach dem Schütteln des Oleates wurde der gebildete Schaum durch Alkoholzusatz vernichtet, die Lösung blieb dann noch 3 Min. unter vermindertem Druck stehen.

Angewandetes Gasgemenge		Nach der Absorption	Schütteldauer
CH ₄ + N ₂	H ₂	Rest	
5 ccm	5,6 ccm	5 ccm	10 Min.
4,8 „	5 „	4,8 „	10 Min.

Nach der Absorption wurde also wieder alles zugesetzte Methan-Stickstoffgemenge im Rest zurückgefunden.

b) Nickel aus reinem Nickeloxyd je 3 g auf 100 ccm Flüssigkeit.

Angewandetes Gasgemenge		Nach der Absorption	Schütteldauer
CH ₄ + N ₂	H ₂	Rest	
5 ccm	6 ccm	5 ccm	7 Min.
5 „	7 „	5 „	7 Min.

Es wurde also wieder nach der Absorption des Wasserstoffes das gesamte zugefügte Methan-Stickstoffgemenge zurückgefunden.

Auf Grund aller dieser Erfahrungen ergibt sich folgende Art der Ausführung einer Gasanalyse:

Man absorbiert wie bisher in H e m p e l'schen Apparaten zuerst das Kohlendioxyd mit Kalilauge, die schweren Kohlenwasserstoffe mit rauchender Schwefelsäure, den Sauerstoff mit Pyrogalllösung und das Kohlenoxyd mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. Den Sauerstoff soll man bei diesen Gasanalysen nicht mit Phosphor wegnehmen, da Phosphorverbindungen den Katalysator vergiften. Vom zurückbleibenden Gasrest mißt man 15—20 ccm in die Meßbürette ab. Zur Absorption des Wasserstoffes wird dieser abgemessene Gasrest nacheinander in zwei Pipetten mit konz. Natriumoleat unter Zusatz von 3% Nickel geschüttelt. Man behandelt also den Gasrest in der ersten Pipette 3 Minuten lang mit der Absorptionsflüssigkeit, läßt 3 Minuten unter vermindertem Druck stehen, indem man das Quecksilbergefaß der Absorptionspipette senkt, bringt hierauf das Gas mitsamt dem gebildeten Schaum in die zweite Pipette und schüttelt wieder 3 Minuten. In dieser Pipette wird nun durch Zusatz von wenig Alkohol (1 ccm genügt) der Schaum vernichtet und wieder 3 Minuten stehen gelassen, um alles nicht absorbierte Gas zu sammeln. Den nunmehr übriggebliebenen Gasrest bringt man in die Meßbürette und liest die eingetretene Volumverminderung ab. Durch den Gebrauch zweier Pipetten lassen sich die gleichen Füllungen mehrmals benutzen. Die Berechnung des Prozentgehaltes eines Gases an Wasserstoff ist sehr einfach, wie folgendes Beispiel zeigt:

Bei einer Analyse von 100 ccm Leuchtgas der Stadt Zürich blieb nach Absorption von Kohlendioxyd, schweren Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Kohlenoxyd ein Gasrest von 83,2 ccm. Davon wurden 13 ccm abgemessen und mit Oleat und Nickel geschüttelt. Die Absorption betrug 7,4 ccm $13 : 7,4 = 83,2 : X$, $X = 47,3$.

Der Wasserstoffgehalt des Leuchtgases betrug also 47,3%.

Zur Bestimmung des Methangehalts muß die Explosionsmethode benutzt werden.

Die Absorption des Wasserstoffes durch Nickel und Natriumoleat eignet sich daher vorzugsweise für Analyse von Generatorgasen, Wassergas usw. [A. 91.]

Vorrichtung zur Bestimmung der in Wasser gelösten Luftgase.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 19./5. 1915.)

Zur Bestimmung der in natürlichen Wässern enthaltenen Luftgase, also zur Bestimmung des gelösten Sauerstoffs und Stickstoffs, möchte ich das folgende einfache, zu guten Ergebnissen führende Verfahren, welches auch besonders für Untersuchungen an der Entnahmestelle bestimmt ist, in Vorschlag bringen.