

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.

Angewendetes 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.

Angewendetes 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.

Angewendetes 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.

Angewendetes 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.

Der Grundgedanke ist derselbe wie bei einem früheren vom Verfasser angegebenen Verfahren¹⁾: die gelösten Luftgase werden durch Kohlendioxyd ausgetrieben und über Lauge gesammelt. Neu ist die Ausführungsform der Bestimmung.

Die Wasserprobe wird für gewöhnlich in einer ausgemessenen Flasche von etwa 250 ccm gesammelt; wird die Bestimmung nicht an Ort und Stelle ausgeführt, so verwendet man die früher beschriebene Sauerstoffflasche²⁾. Bevor man die Flasche mit dem zu untersuchenden Wasser beschickt, werden 5 g grobkörniger, mit Salzsäure angeätzter Marmor in die Flasche gegeben. Es möge nicht unerwähnt bleiben, daß man das Untersuchungswasser so lange durch die Flasche leiten muß, bis es sich darin sicher erneuert hat, also das anfänglich in die Flasche gelangte, mit Luft in Berührung gewesene, durch Gasaustausch veränderte Wasser verdrängt wurde.

Zum Sammeln der Luftgase wird eine kleine, etwa 1 cm weite, in $\frac{1}{10}$ ccm geteilte Gasmeßröhre *a* (Fig. 1) benutzt, die bis zur glockenförmigen Erweiterung 10 ccm faßt³⁾. Die Gasmeßröhre wird in den 10%igen Natronlauge

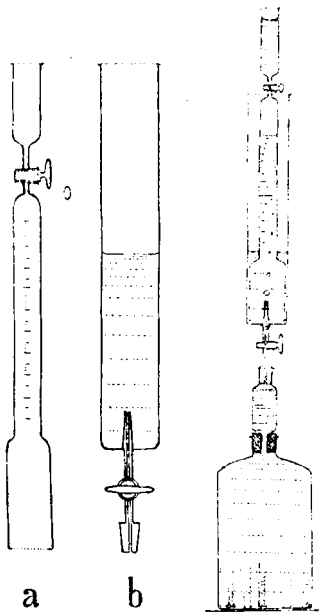


Fig. 1.

enthaltenden, etwa 2,5 cm weiten und 20 cm langen Aufsatz *b* gestellt und durch Saugen bis über den Hahn mit Lauge gefüllt. In diesem Aufsatz soll die Lauge bis an das Ende des dickwandigen Glasstöpsels reichen, es darf also im verjüngten Teile des Aufsatzes sich nirgends eine Luftblase befinden. — Es empfiehlt sich, in der 10%igen Natronlauge auch noch etwa 5% Seignettesalz zu lösen, damit die während des Versuches in die Meßröhre gelangende geringe Menge Calciumchloridlösung keine Trübung verursacht, also das Ablesen mit voller Schärfe vorgenommen werden kann.

Nachdem man den Aufsatz in beschriebener Weise vorbereitet hat, wird in den Hals der regelrecht mit Wasser beschickten Flasche, in welchem

sich auch die 5 g Marmor befinden, ein 10 ccm fassendes, mit Schliff versehenes Glasgefäß (s. Fig. 2) mit einem guten Korkc eingesetzt, wobei zu beachten ist, daß keine Luftblase in der Flasche verbleibt; dies läßt sich erzielen, wenn die Flasche gehörig voll ist, und der Korkstöpsel vor dem Einsetzen durch Eintauchen in Wasser befeuchtet wird. Wird die Bestimmung der gelösten Luftgase zu Hause im Laboratorium ausgeführt, so kann es in der Flasche an Wasser mangeln, da beim Verschließen der Flasche mit ihrem Glasstöpsel etwas Wasser verdrängt wurde. In diesem Falle läßt man ein kleines dickes Glasstäbchen in die Flasche gleiten, um zu einer gehörig gefüllten Flasche zu gelangen. Man drückt den Korkstöpsel so tief in den Flaschenhals, daß die Oberfläche der Wassersäule eben über dem Stöpsel sichtbar wird. Man kann statt des Korkstöpsels auch einen aus Gummi nehmen, in diesem Falle ist es aber angezeigt, das kleine Glasgefäß mit einer Klemme zu fassen und an einem Ständer zu befestigen, wogegen bei Benutzung des weniger federnden Korkstöpsels der Ständer überflüssig ist.

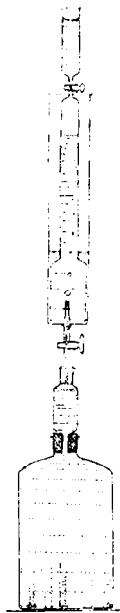


Fig. 2.

Das kleine Glasgefäß wird nun bis zum Schliffe mit annähernd 25%iger Salzsäure gefüllt; ist das Wasser eiskalt, so nimmt man rauchende Salzsäure von etwa 38% Gehalt. Auf die Salzsäure wird so viel destilliertes Wasser geschichtet, daß das kleine Glasgefäß bis zum Überlaufen gefüllt sei, dann wird, ohne zu säumen, der in beschriebener Weise vorbereitete Aufsatz eingepaßt und der Glashahn des Aufsatzes sofort geöffnet. Die Kohlendioxydentwicklung beginnt nach einigen Minuten und nimmt an Stärke fortwährend zu; in etwa $\frac{1}{4}$ Stunde ist sie im vollen Gange, um nach einer weiteren $\frac{1}{4}$ Stunde oder in $\frac{1}{2}$ Stunde wieder nachzulassen. Nach Verlauf dieser Zeit (vom Anfange an gerechnet in $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden) ist auch die letzte Spur der Luftgase aus der Wasserprobe ausgetrieben, womit der Versuch beendet ist. Nötigenfalls läßt man während des Gassammelns in die Meßröhre aus der angeschmolzenen kleinen Trichterröhre von Zeit zu Zeit etwas frische Lauge einfließen.

Um die Menge des Gases zu messen, schließt man den Hahn des Aufsatzes, nimmt den Aufsatz sogleich aus dem Schliffe und befestigt ihn an einem Ständer. Zweckmäßig benutzt man, besonders beim Arbeiten außer dem Laboratorium, ein kleines leichtes Hohlgestell, in welches der Aufsatz eingehängt wird (s. Fig. 3). Man läßt nun 1—2 ccm frische Lauge aus der Trichterröhre in die Meßröhre einfließen, um ganz sicher zu sein, daß alles Kohlendioxyd gebunden wurde. Es wird dann so viel Lauge nachgefüllt oder abgelassen, daß in der äußeren Röhre die Flüssigkeit etwa 1 cm höher steht als in der inneren. An die Gasmeßröhre befestigt man ein ganz kleines Thermometer und stülpt einen Glassturz auf den vorstehenden Teil der Vorrichtung. Das Ablesen wird in $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde vorgenommen. Am genauesten kann das Ablesen dann erfolgen, wenn man so viel Lauge abläßt, daß in der äußeren Röhre die Flüssigkeit um 1—2 mm höher steht als in der inneren. Beim Ablesen benutze man ein Vergrößerungsglas von 3—4facher Vergrößerung. Gleichzeitig wird auch die Luftwärme und der Luftdruck (an der Entnahmestelle mit einem geprüften Aneroidbarometer) beobachtet. Man benutzt, um die Raummeng des Gases bei 0° und 760 mm Druck zu berechnen, zweckmäßig die in der Zeitschrift für analyt. Chemie (40, 528 [1901]) angegebenen Zahlen. Der Sättigungsdruck des Wasserdampfes ist zwar über Natronlauge etwas geringer als über reinem Wasser, das für das alltägliche Arbeiten bestimmte Verfahren ist aber nicht so genau, daß es für gewöhnlich angezeigt wäre, diesen Umstand in Betracht zu ziehen. — Genügen annähernde Werte, so wird die bei Zimmerwärme und bei gewöhnlichem Luftdruck gemessene Raummeng des Gases einfach um $\frac{1}{10}$ verkleinert.

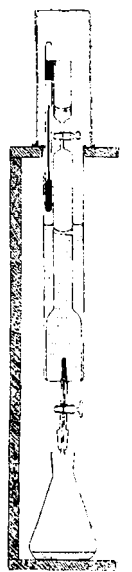


Fig. 3.

Hat man auf diese Weise die Gesamtmenge der in der Wasserprobe gelösten Luftgase bestimmt, und wünscht man den Sauerstoffgehalt des Gasgemenges zu erfahren, so gibt man in ein Arzneifläschchen von 5 ccm Inhalt 1 g hydroschwefligsaures Natrium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), füllt das Fläschchen mit Normalnatronlauge, verschließt mit einem Korkc, der in geschmolzenes Paraffin getaucht wurde, und schüttelt sofort, in welchem Falle sich das Salz sehr rasch löst; schüttelt man nicht sogleich, so erhärtet das Salz am Boden des Fläschchens zu einer fast steinharten Masse, die nur sehr langsam gelöst wird. Die klare Flüssigkeit wird in die Trichterröhre gegossen, dann durch plötzliches Öffnen des Hahnes auf einige Augenblicke in Anteilen von 1—2 ccm ruckweise in die Meßröhre gelassen; vor dem Hinzulassen jedes neuen Anteiles wartet man 1—2 Minuten. Es wird endlich in beiden Röhren die Flüssigkeit auf annähernd gleiche Höhe gebracht und nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde die Menge des gebundenen Gases, d. h. die des Sauerstoffs, abgelesen⁴⁾.

⁴⁾ Nach Beenden des Versuches muß natürlich die ausgenutzte und hydrosulfithaltige Lauge wegggeschüttet, und zu einem neuen Versuche der ausgewaschene Aufsatz mit frischer Lauge gefüllt werden.

¹⁾ Anal. Chem. 40, 523 [1901]; Unters. Nahr.- u. Genußm. 29, 126 [1915].

²⁾ Angew. Chem. 25, II, 1563 [1912].

³⁾ Man versäume nicht, die Meßröhre auf ihre Richtigkeit zu prüfen: Man füllt die Röhre mit destilliertem Wasser und verschließt das glockenförmige Ende mit einem Stöpsel, in den ein Glashahn eingepaßt ist. Vorerst läßt man so viel Wasser ausfließen, daß die Wassersäule in der Meßröhre genau bis zu dem 0-Punkte (s. Fig. 1) reicht, und fängt dann die abgelassenen Wasseranteile in einem Fläschchen auf, in welchem sie zur Wägung gelangen.

Von der gefundenen Menge des Stickstoffs ist rund 0,10 ccm, von der des Sauerstoffs 0,05 ccm in Abzug zu bringen; diese Menge an Luftgasen war nämlich in den verwendeten 10 ccm Salzsäure gelöst.

Es soll nun das Ergebnis einiger Versuche mitgeteilt werden. Destilliertes Wasser von 15–20° wurde bei annähernd 760 mm Luftdruck mit Luft gesättigt, dann die Bestimmung mit 255 ccm Wasser in beschriebener Weise vorgenommen. An gelösten Luftgasen, bezogen auf 0° und 760 mm Druck, wurde gefunden:

t	O ₂	N ₂	zusammen
15°	1,83 ccm	3,48 ccm	5,31 ccm
16°	1,77 „	3,41 „	5,18 „
17°	1,71 „	3,35 „	5,06 „
18°	1,71 „	3,28 „	4,99 „
19°	1,65 „	3,21 „	4,86 „
20°	1,66 „	3,17 „	4,83 „

Es sollen nun die jetzt gefundenen Werte mit den früher gefundenen genauen Werten⁵⁾ verglichen werden. In 1000 ccm destilliertem Wasser sind bei 760 mm Luftdruck die folgenden Raummengen an Gasen, bezogen auf 0° und 760 mm Druck, gelöst:

Nach vorliegenden Versuchen.

t	O ₂	N ₂	zusammen
15°	7,2 ccm	13,7 ccm	20,9 ccm
16°	6,9 „	13,4 „	20,3 „
17°	6,7 „	13,1 „	19,8 „
18°	6,7 „	12,9 „	19,6 „
19°	6,5 „	12,6 „	19,1 „
20°	6,5 „	12,4 „	18,9 „

Nach den früheren Versuchen.

t	O ₂	N ₂	zusammen
15°	7,04 ccm	13,51 ccm	20,55 ccm
16°	6,89 „	13,25 „	20,14 „
17°	6,75 „	13,00 „	19,75 „
18°	6,61 „	12,77 „	19,38 „
19°	6,48 „	12,54 „	19,02 „
20°	6,36 „	12,32 „	18,68 „

Ein Vergleich der Zahlen zeigt, daß mit dem beschriebenen Verfahren die im Wasser gelösten Luftgase mit genügender Genauigkeit bestimmt werden können. Ist größere Genauigkeit erwünscht, so bestimmt man nur die Gesamtmenge der gelösten Gase, den Sauerstoff dagegen jodometrisch.

Mit dem beschriebenen Verfahren wurde der Gehalt an Luftgasen in einer Meerwasserprobe (spez. Gewicht: 1,025) bestimmt, die bei 20° mit Luft gesättigt war. In 1000 ccm wurden 10,3 ccm N₂ und 5,4 ccm O₂ gefunden; der auf jodometrischem Wege gefundene Sauerstoffgehalt betrug 5,30 ccm.

Es mögen schließlich noch die Ergebnisse einiger Versuche hier angeführt werden, die Herr Zoltán Tóth bei der Untersuchung des Budapester Leitungswassers (vom 3./5. 1915) auf dessen Gehalt an Luftgasen erhielt.

In 1000 ccm Leitungswasser wurde gefunden:

O ₂	N ₂	zusammen
4,1 ccm	17,9 ccm	22,0 ccm
4,2 „	17,6 „	21,8 „
4,2 „	17,6 „	21,8 „

Die Übereinstimmung der Zahlen untereinander zeigt wieder, daß das beschriebene Verfahren zur Bestimmung der in natürlichen Wässern enthaltenen Luftgase sich zur Anwendung empfiehlt. [A. 61.]

⁵⁾ Landolt-Börnstein-Roth, Physikalisch-Chemische Tabellen, IV. Aufl., S. 602.

Neues Reagensglasgestell

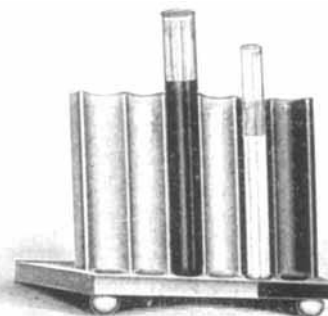
zum Gebrauch für Vorlesungen und bei technisch-colorimetrischen Arbeiten.

Von Dr. K. Hofmann.

Wer selbst Experimentalvorträge in Chemie zu halten, oder wer auch nur solchen Vorlesungen beigewohnt hat, kennt jene Verlegenheit des Vortragenden, die Reagensgläser mit den ausgeführten Versuchen auf dem Experimentiertisch so unterzubringen, daß sie von den Zuhörern deutlich gesehen und noch längere Zeit betrachtet werden können, ohne andererseits bei neuen Versuchen im Wege zu sein und durch Umfallen und Zerbrechen Schaden anzurichten. Vielfach werden Bechergläser, Kelchgläser und ähnliches zum Weglegen der Röhren benutzt, doch wird dadurch in allen diesen Fällen zum mindesten die Sichtbarkeit gestört.

Das neue Reagensglasgestell will versuchen, dem Übelstande abzuweichen, indem es gestattet, die Reagensgläser durch einfaches Anlehnen an die Rückwand bis zu den kleinsten Flüssigkeitsmengen, bis zum Boden hin sichtbar aufzustellen.

Die nach vorn erhöht stehende Bodenplatte trägt die gegen die Senkrechte etwas geneigte Rückwandplatte, welche zur Aufnahme der Reagierzylinder mit sechs halbrunden Rinnen versehen ist, die ihrerseits in sechs napfartige Vertiefungen der Bodenplatte münden. Die durch



Versuche ermittelte Neigung der beiden Platten macht ein Umfallen oder Ausgleiten der Reagensgläser nach vorn unmöglich und gestattet trotzdem den Zuhörern, selbst die kleinste Niederschlagsmenge auf dem Boden der Zylinder aus der Ferne zu erkennen. Sie erlaubt aber auch, Reagensgläser jeder beliebigen Größe, von den kleinsten gebräuchlichen bis zu Massen von 200×30 mm in dieser Weise aufzustellen.

Je nach der Natur des Niederschlags oder der Färbtönung der Reaktionen wird man ein Gestell aus weißem oder schwarzem Porzellan vorziehen.

Nicht nur bei Vorlesungen, sondern auch in der Praxis der Fabriken wird das neue Reagensglasgestell als Bequemlichkeit empfunden werden, z. B. überall da, wo man, wie im Brauerei- oder Färbereilaboratorium, mit technisch-colorimetrischen Arbeiten zu tun hat.

Wie schon erwähnt, wird das Gestell in der Regel aus Porzellan gefertigt, auf besonderen Wunsch aber auch aus Holz geliefert. Porzellan besitzt neben größter Stabilität und größter Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse den besonderen Vorzug unbedingter Sauberkeit.

Das neue Gestell steht unter D. R. G. M.-Schutz und wird in drei Ausführungen: ganz weiß, ganz schwarz, mit vier weißen und zwei schwarzen Feldern zum Einheitsstückpreis von 5,75 M von der Firma Ludwig Hormuth, Inhaber W. Vetter, Heidelberg, in den Handel gebracht. [A. 86.]