

unsere neue Formel auch diese Thatsache erklärt. Essigsäureanhydrid addirt sich zu Aurin ähnlich wie zu Aethylenoxyd und zu den Aldehyden.

Aurin aus Phenol und Pararosanilin stimmen auch hierin überein, Rosolsäure verfällt sich ähnlich, liefert aber ein verschiedenes Acetyl-derivat.

Nach Vollendung der vorhergehenden Abhandlung erhalten wir durch die Freundlichkeit der HH. E. Fischer und O. Fischer die Mittheilung, dass dieselben Pararosanilin durch Reduction des Carbinols des Trinitrotriphenylmethans direct erhalten haben. Dieser neue schöne Beweis stimmt vollkommen mit der oben für das Rosanilinhydrat aufgestellten Formel.

### 280. H. Bunte: Ueber die gasanalytische Bestimmung des Wasserstoffs.

(Eingegangen am 6. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die erfolgreichen Bestrebungen zur Vereinfachung der gasanalytischen Methoden für die Zwecke der Technik haben sich bisher vorzugsweise auf diejenigen Gase beschränkt, welche durch einfache chemische Reagentien rasch und vollständig absorbirt werden können wie Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Schwefligsäure etc. Für die Bestimmung der nicht absorbirbaren Gase des Wasserstoffs und der Kohlenwasserstoffe bedient man sich fast ausschliesslich der von Bunsen ausgebildeten Methode der Verbrennung durch Verpuffung mittelst des elektrischen Funkens. Hempel<sup>1)</sup> hat dieser Methode der Verbrennung des Wasserstoffs und der Kohlenwasserstoffe eine einfachere Gestalt gegeben, allein auch in dieser Form erfordert die Bestimmung der genannten Gase Apparate, welche dem Techniker im Allgemeinen nicht zu Gebote zu stehen pflegen. Orsat<sup>2)</sup> und Coquillon<sup>3)</sup> haben in neuerer Zeit versucht, statt der Verpuffung durch den elektrischen Funken die Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen durch glühende Metalle zu bewirken. Orsat wandte hiezu ein zum Glühen erhitztes, spiralförmig gewundenes, capillares Platinrohr an, in welchem das durchpassirende Gas verbrennt wird; Coquillon beobachtete, dass rothglühendes Palladium die Eigenschaft besitzt die Verbrennung explosiver Mischungen ohne Verpuffung zu bewirken und benutzte einen Palladiumdraht, der durch den elek-

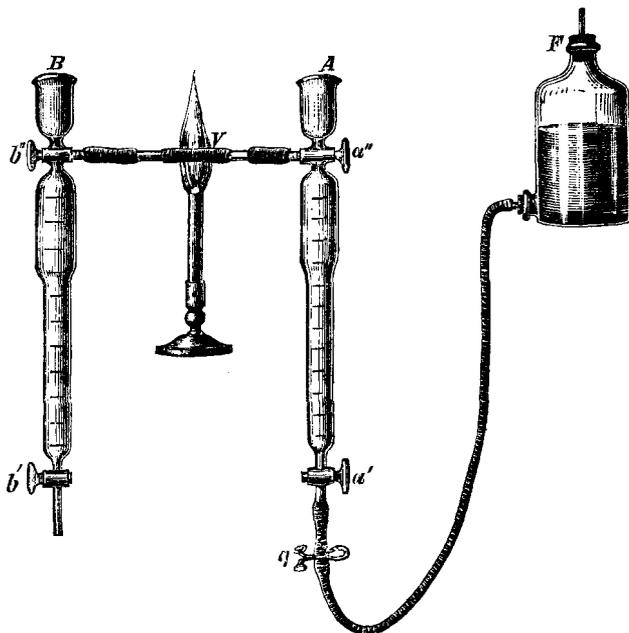
1) Dr. W. Hempel. Ueber technische Gasanalyse. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1877.

2) Orsat. Note sur analyse industrielle des gaz; Paris, Dunos 1876.

3) Coquillon. Compt. rend. 1877, T. 84, p. 458. Coquillons Apparate. Journal für Gasbeleuchtung 1878, p. 40.

trischen Strom einer Ladungssäule (nach Planté) zum Glühen gebracht wurde. Anknüpfend an die Vorschläge von Orsat und Coquillon habe ich gesucht, die von mir vor einiger Zeit beschriebenen Gasbürette<sup>1)</sup> für die Bestimmung nicht absorbirbarer Gase, namentlich des Wasserstoffs, verwendbar zu machen und es ist mir gelungen eine Methode auszubilden, welche gestattet, mit den einfachsten Mitteln in kürzester Zeit derartige Bestimmungen auszuführen.

Die Anordnung der Apparate ist aus nachstehender Skizze zu ersehen.



A und B sind zwei Gasbüretten, welche durch kurze Stücke Kautschukschlauch mit dem Verbrennungsrohr V verbunden sind. Das letztere ist ein 10 — 12 Cm. langes, 3 — 4 Mm. weites Röhrchen von schwerschmelzbarem Glas, welches in der Mitte etwas verengt ist. Im Innern dieses Röhrchens befindet sich an der verengten Stelle ein Palladiumdraht (etwa 15 Cm. lang), welcher 6—7 Mal auf eine Länge von 2—2½ Cm. zusammengebogen ist. Der mittlere Theil des Röhrchens ist mit einem Stück Drahtnetz umwickelt und wird durch eine Bunsenlampe erhitzt. Wird das mit der nöthigen Menge Sauerstoff vermischte brennbare Gas im langsamen Strom an dem glühenden Palladiumdraht vorbeigeführt, so findet eine vollständige Ver-

<sup>1)</sup> Journal für Gasbeleuchtung etc. 1877, p. 447 und Dingler's Journal 1878, Band 227, p. 167.

brennung statt. Die hiebei eintretende Contraction kann in einfachster Weise gemessen und die Menge der entstandenen Verbrennungsprodukte leicht bestimmt werden.

Um einen Verbrennungsversuch auszuführen, verfährt man in folgender Weise.

In der Bürette *A* befinde sich ein bestimmtes Volumen des wasserstoffhaltigen Gases, gemischt mit der zur Verbrennung nöthigen atmosphärischen Luft (beziehungsweise Sauerstoff) unter dem Druck der Atmosphäre und der im Trichteraufsatz befindlichen Wassersäule. Das Gesamtvolumen erfülle den Raum von 100 CC. und reiche bis zum Theilstrich 0 am unteren Theil der Bürette. Die Bürette *B* wird bis an die Marke im Trichteraufsatz von unten mit Wasser gefüllt, der Hahn *b'* geschlossen und Dreiweghahn *b''* um 90° gedreht, so dass das Innere der Bürette mit dem Verbrennungsrohr *V* in Verbindung steht. Nachdem der mittlere Theil des Verbrennungsrohrs *V* und der im Innern befindliche Palladiumdraht durch eine Bunsenlampe zum Glühen erhitzt ist, dreht man den Dreiweghahn *a''*, welcher bisher die Communication zwischen Messrohr und Trichteraufsatz herstellte, so, dass das Innere der Bürette *A* mit dem Verbrennungsröhrchen *V* communicirt; hiebei wird das in dem Capillarrohr der Bürette *A* in dem Hahnschlüssel *a''* befindliche Wasser durch die erwärmte Luft in *V* nach dem Messrohr zurückgetrieben. Man vermeidet hierdurch, dass mit dem Gasstrom Wassertröpfchen in das glühende Röhrchen gelangen und ein Zerspringen desselben veranlassen.

Nachdem auf solche Weise die Communication zwischen den Büretten *A* und *B* hergestellt ist, verbindet man die untere Spitze von *A* mit dem Wasserzulauf aus einem Trichter oder einer hochstehenden Flasche. Lässt man während der Verbindung reines Wasser aus dem Schlauchende hervortreten, so bleibt keine Luftblase zwischen Schlauch und Spitze. Man öffnet alsdann die Hähne *a'* und *b'* und lässt durch vorsichtiges Drücken an dem Quetschhahn *q* Wasser in die Bürette *A* einfließen.

Das zu verbrennende Gasgemisch wird auf diese Weise aus der Bürette *A* durch das Verbrennungsröhrchen *V* getrieben; an dem glühenden Palladiumdraht findet eine vollkommene Verbrennung statt und der Gasrückstand gelangt nach *B*; das hier befindliche Wasser fließt durch *b'* ab. Man regulirt die Geschwindigkeit des Gasstromes so, dass das aus *b'* abfließende Wasser keinen zusammenhängenden Strahl bildet. Ist das Wasser in *A* bis zur Bohrung des oberen Hahnes *a''* gestiegen, und alles Gas — mit Ausnahme des kleinen im Röhrchen *V* befindlichen Theiles — nach *B* gelangt, so schliesst man die Hähne *a'* und *b'*, nimmt die Lampe weg und lässt erkalten. Dreht man nun den Hahn *b''* um 90°, so fließt Wasser aus dem Trichteraufsatz in die Bürette *B* bis der Gasrest wieder unter dem

früheren Druck steht. Die Differenz zwischen der ersten Ablesung in der Bürette *A* und der zweiten in *B* giebt die durch die Verbrennung eingetretene Contraction; durch Multiplication mit  $\frac{2}{3}$  erfährt man das Volumen des verbrannten Wasserstoffs.

Statt der zweiten Bürette *B* lässt sich jedes andere passend gestaltete, nicht getheilte Gefäss benutzen, etwa eine 100 CC. Pipette; man bringt in diesem Fall den Gasrest wieder nach *A* zurück, indem man den Wasserzuffluss mit dem unteren Ende des Gefässes *B* verbindet und das Wasser aus *a'* abfließen lässt, und nimmt die zweite Messung ebenfalls in der Bürette *A* vor.

Um über die Brauchbarkeit der beschriebenen Methode ein Urtheil zu gewinnen, habe ich Versuche mit Wasserstoff-Luftmischungen angestellt, von denen acht aufeinander folgende Resultate ergaben:

Angewendet		Beobachtet	
Wasserstoff Vol. - pCt.	Luft Vol. - pCt.	Contractien	Procent Wasserstoff
3.0	97.9	4.8	3.8
5.0	95.0	7.2	4.8
10.0	90.0	14.7	9.8
12.2	87.8	18.0	12.0
14.0	86.0	21.0	14.0
15.5	84.5	23.4	15.6
17.7	82.3	26.4	17.6
22.0	78.0	32.8	21.9
28.5	72.5	42.2	28.1.

Die Gasmischungen verbrannten sämmtlich ruhig und ohne Explosion.

Nachdem ich mich von der Brauchbarkeit der Methode für die Zwecke der Praxis überzeugt, habe ich dieselbe bei Untersuchungen über die Gase der Cokegeneratoren, welche in letzter Zeit auf der Gasanstalt in München zur Ausführung kamen, angewendet. Die Heizgase wurden aus Coke unter Zuführung von Wasserdampf erzeugt und bestanden der Hauptsache nach aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff. Die Bestimmung der Kohlensäure und des Kohlenoxyds wurden in der früher beschriebenen Weise <sup>1)</sup> mit Hülfe der Gasbürette durch aufeinander folgende Absorption mit Kalilauge und salzsaurer Kupferchlorürlösung ausgeführt. Die Analyse des wasserstoffhaltigen Gasrückstandes wurde in folgender Weise ausgeführt.

Nachdem der Stand der Kupferchlorürlösung in der Bürette abgelesen, wird der durch Kautschukschlauch mit Glasstopfen verschlossene Dreiwegehahn *a''* so gedreht, dass die Winkelbohrung des-

<sup>1)</sup> Journal für Gasbeleuchtung 1877, Seite 449. Dingler's Journal 1875, Bd. 227, S. 167.

selben mit dem Innern der Bürette communicirt; man öffnet sodann den unteren Hahn *a'* und lässt einen Theil des Kupferchlorürs ausfliessen, so dass ein Unterdruck im Innern der Bürette stattfindet; nimmt man den Kautschukverschluss der Hahnspitze *a''* weg, so tritt Luft in die Bürette ein, das Kupferchlorür fliesst durch *a'* ab. Man lässt den grössten Theil des Absorptionsmittels — welches wiederholt zur Analyse verwendet werden kann — ausfliessen bis zur 0-Marke, entfernt durch Absaugen den Rest desselben und spült die Bürette in bekannter Weise zunächst mit salzsäurehaltigem, sodann mit reinem Wasser aus. Nachdem man das Gasmisch unter den Druck der Flüssigkeitssäule im Trichteraufsatz gesetzt und das Volumen desselben gemessen, verbindet man die Spitze des Dreiweghahnes durch einen kurzen Kautschukschlauch mit dem Verbrennungsröhrchen und der zweiten Bürette und führt die Verbrennung in oben beschriebener Weise aus. Die vollständige Analyse eines aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff bestehenden Gases ist in etwa 20 Minuten beendet. Folgende drei Analysen sind mit einer Gasprobe innerhalb 45 Minuten in unmittelbarer Nähe der Ofenanlage ohne besondere Vorsichtsmassregeln ausgeführt worden; sie geben zugleich ein Anhaltspunkt für die nach der angegebenen Methode selbst unter ungünstigen Bedingungen zu erreichende Genauigkeit.

Kohlensäure . . . . .	9.0	9.0	8.8
Kohlenoxyd . . . . .	13.2	13.0	13.1
Beobachtete Contraction .	7.8	7.0	6.8
entsprechend Wasserstoff	5.2	4.7	4.5.

Ueber die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe, des Sumpfgases, Aetylens, sowie über die Analyse des Leuchtgases konnten bisher nur vorläufige Versuche angestellt werden, die in der nächsten Zeit vervollständigt werden sollen. Das Kohlenoxydgas verbrennt unter den angegebenen Umständen mit derselben Leichtigkeit wie der Wasserstoff; die Ausführung einer Verbrennungsanalyse erfordert kaum mehr Zeit als die Absorption mit Kupferchlorür und liefert, wie Controlbestimmungen gezeigt haben, mindestens ebenso genaue Resultate. Versuche, das Palladium durch andere Metalle z. B. Platin zu ersetzen, haben bisher ein negatives Resultat ergeben, da bei geringen Mengen brennbarer Gase nur eine unvollständige Verbrennung stattfand, während bei grösseren Mengen Verpuffungen eintreten. Durch die Güte des Hrn. A. Winkler in Freiberg bin ich in den Besitz sehr metallreichen Platin- und Palladium-Asbestos gelangt, welcher für diese Zwecke besonders geeignet erscheint. Ich behalte mir vor, die Versuche nach der hier angedeuteten Richtung weiter auszudehnen und darüber später zu berichten.

München, technische Hochschule, im Mai 1878.