

zu bemerken; die darauf bezüglichen Angaben dürften also wohl auf irrthümliche Beobachtungen genannter Autoren zurückzuführen sein ¹⁾).

170. Walther Hempel: Ueber die gasanalytische Bestimmung des Wasserstoffs durch Absorption.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. März vom Verfasser.)

Während die Analyse aller derjenigen Gase, für welche geeignete Absorptionsmittel bekannt sind, mit Leichtigkeit in kürzester Zeit, mehr oder weniger genau in den mannigfachen, dafür vorgeschlagenen Apparaten ausgeführt werden kann, bietet die Bestimmung des Wasserstoffes neben Sumpfgas und Stickstoff in der nach dem Vorgange von Bunsen allgemein gebräuchlichen Weise durch Verbrennung grössere Schwierigkeiten.

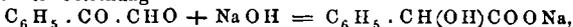
Es ist mir gelungen, die bekannte, als Occlusion bezeichnete Eigenschaft des Palladiums, Wasserstoff bei 100° in grosser Menge zu verdichten, in einfacher, technisch leicht ausführbarer Weise zur quantitativen Trennung desselben von Sumpfgas und Stickstoff zu benutzen.

Eine grosse Anzahl von Versuchen haben mir gezeigt,

1) dass, wenn einerseits bekanntlich das Palladium die Eigenschaft hat, bei Gegenwart von Sauerstoff bei einer der Rothgluth nahe liegenden Temperatur unter Aenderung seiner metallisch silberweissen Farbe in eine schwarze, sich oberflächlich mit einer dünnen Oxydulhaut zu überziehen, andererseits das Palladiumoxydul bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff unter Freiwerden von Wärme zu verbrennen vermag, so dass das beigemengte oder reducirte metallische Palladium die Temperatur erhält, bei welcher es grosse Massen von Wasserstoff durch Occlusion absorbiren kann;

2) dass der durch Occlusion aufgenommene Wasserstoff einerseits bei einer Temperatur von 100° im Vacuum, andererseits durch Ueberleiten von Luft bei gewöhnlicher Temperatur vollständig entfernt werden kann;

¹⁾ Durch Einwirkung kohlenaurer Alkalien auf Acetophenonbromür hat Hunnius (diese Berichte X, 2011) eine aus Aether in schönen Nadeln krystallisirende Säure erhalten, in welcher er Phenylglyoxylsäure vermuthet. Die abweichenden Eigenschaften — letztgenannte Säure scheidet sich aus allen Lösungsmitteln stets als Syrup ab — sowie die Beobachtungen Wallach's und Bischoff's bezüglich der Umsetzung zwischen Acetophenonbromür und Alkohol (diese Ber. XII, 60) machen es wahrscheinlich, dass Hunnius Mandelsäure unter Händen hatte; die Umwandlung primär entstehenden Aldehyds, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHO$, in mandelsaures Salz gemäss der Gleichung



würde sich an eine Reihe schon bekannter analoger Fälle anschliessen. (Vergl. die Abhandlung von Wallach, diese Berichte X, 2120.)

3) dass sich bei diesem Ueberleiten von Luft über Palladium, welches grössere Mengen Wasserstoff occludirt hat, die Temperatur des Metalles so hoch steigert, dass wieder Palladiumoxydul entsteht.

Während daher ein Gemisch von Wasserstoff, Sumpfgas und Stickstoff sich vollständig indifferent verhält gegen rein metallischen Palladiumschwamm, tritt beim Zusammenbringen von Palladiumschwarz oder Palladiumschwamm, welcher durch Erhitzen bis zum Glühen und darauf folgendes nicht zu schnelles Abkühlen mit einer äusserst dünnen Oxydulhaut überzogen ist, sofort eine sehr starke Einwirkung ein, das Palladium erhitzt sich, der Wasserstoff verschwindet vollständig, vorausgesetzt, dass das Gas in genügende Berührung mit dem Palladium gebracht wird. Leitet man dann, nachdem die Reaction vorüber ist, was man an der Abkühlung des Metalles leicht erkennen kann, Luft über das Palladium, so verbrennt der im Palladium befindliche Wasserstoff, es bildet sich wieder oberflächlich Palladiumoxydul, so dass das mit Luft regenerirte Palladium sofort zu einer folgenden Absorption verwendet werden kann, also ohne Anwendung irgend welcher äussern Wärmequelle mit einigen (2.5 g) Grammen in einem Glasrohr befindlichen Palladiumschwamm eine unbeschränkte Anzahl von Absorptionen gemacht werden kann. Der Vorgang bei dieser Reaction ist theils Verbrennung theils Occlusion.

Abgesehen davon, dass das eben Gesagte jedoch nur gilt, wenn sich die Gase in gewissen Verhältnissen gemischt befinden, da natürlich die Bedingungen für die Regeneration des Palladiums nur vorhanden sind, wenn grössere Mengen von Wasserstoff occludirt wurden, was durch Zusatz von Wasserstoff vermittelt geeigneter Apparate (ähnlich wie bei der Verbrennungsanalyse Knallgas zugesetzt wird) leicht herbeigeführt werden könnte, versagt die Reaction, in der oben beschriebenen Weise ausgeführt, wenn das zu untersuchende Gasgemisch noch gewisse andere Stoffe enthält, wie es bei den in der Praxis sich bietenden Analysen immer der Fall ist. Es handelt sich da um sehr complicirte Gasgemische, aus welchen man vorher mit den entsprechenden Absorptionsmitteln die andern Gase, Kohlensäure, schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, Kohlenoxyd u. s. w. entfernen muss.

Es ist nun sehr leicht und für die praktischen Bedürfnisse in mehr als ausreichender Weise genügend, in wenigen Minuten die oben angeführten Gase durch Absorption zu entfernen, so dass weniger als Zehntelprocente derselben in dem Gasrest noch enthalten sind, sehr schwer jedoch und unausführbar in kurzer Zeit, sind aber Spuren, weniger als Zehntel pro mille wegzuschaffen, da ja bekanntlich die Schnelligkeit der Absorption sich vermindert mit der Verdünnung des Gases. Da ferner die Absorptionsmittel zum Theil Gase abgeben, so die Lösungen des Kupferchlorürs, je nachdem dieselben sauer oder alkalisch sind, Salzsäure oder Ammoniak, so hat man es bei der

Analyse nach der Absorption der absorbirbaren Gase immer zu thun mit einem Rest, bestehend aus Wasserstoff, Stickstoff und Sumpfgas und einer unbestimmbaren Menge von Kohlensäure, schweren Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff, Dämpfen von Salzsäure oder Ammoniak.

Dieser Gasrest verhält sich dann anders als das Gemisch der reinen Gase von Wasserstoff, Stickstoff und Sumpfgas; es tritt nämlich bei ganz wirksamem, mit einer minimalen Schicht Oxydul überzogenen Palladiumschwamm keine Erwärmung, keine Absorption ein.

Untersucht man das Verhalten der verschiedenen Gase neben Wasserstoff zum Palladiumoxydul enthaltenden Palladium, so findet man, dass sich Wasserstoff durch die beschriebene Reaction ganz scharf trennen lässt

- 1) von Sumpfgas und Stickstoff,
- 2) - Aethylen und Stickstoff,
- 3) - Kohlensäure und Stickstoff,
- 4) - Wasserdampf,
- 5) - Spuren von Ammoniak,

nicht aber von Kohlenoxyd, grossen Quantitäten von Benzoldämpfen, Alkoholdämpfen, Spuren von Salzsäure.

Der Grund dieses Verhaltens liegt einfach darin, dass die Affinität dieser Gase zum Sauerstoff des Palladiumoxyduls zum Theil grösser ist, als die des Wasserstoffs, so dass dieselben zuerst auf Kosten des Palladiumoxyduls verbrennen und dann nicht genug Wärme entwickelt werden kann, um die Occlusion des Wasserstoffes zu ermöglichen.

Da es sich bei dieser Reaction um eine Verbrennung handelt, die zufälliger Weise bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, so glaube ich, dass man daraus schliessen kann, dass es möglich sein muss, auch unter zu Hülfnahme anderer Metalloxyde bei anderen Temperaturen die genannten Gase zu trennen, wenn es nur gelingt, mittelst geeigneter Thermostaten die Temperatur langsam und sicher zu steigern und durch Verdünnung der Metalloxyde mit Metallen im Innern auf der äussern Temperatur zu erhalten. Es würde sich möglicher Weise dann die gesammte Gasanalyse mit einfachen Apparaten vollständig durch fractionirte Verbrennung ausführen lassen. Man erinnere sich hierbei an die bekannte Erscheinung bei schlecht geleiteten Elementaranalysen, dass theerige Produkte über schwach glühendes Kupferoxyd destilliren. Ist bei der Palladiumreaction neben Wasserstoff Sauerstoff vorhanden, so verbrennt dieser vollständig zu Wasser, es erstreckt sich aber auch die Verbrennung auf das Sumpfgas bei zu starker Erhitzung, bei Temperaturen, die nahe der Glühhitze liegen, die durch fehlerhafte Anordnung des Palladiums zu einer kugelförmigen Masse erreicht werden können, da dann die bei der Reaction frei werdende Wärme nur ungenügend durch Strahlung entfernt wird.

Die Schwierigkeiten, welche durch die eben geschilderten Umstände für die Anwendung des Palladiums entstehen, werden mit Sicherheit vermieden, wenn man die absorbirbaren Gase möglichst entfernt, sich nur der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung bedient und zur Verbrennung der letzten Spuren von Kohlenoxyd, Ammoniak u. s. w. etwas mehr Palladium, 4—5 g, zur Anwendung bringt, welches man vorher auf dem Deckel eines Platintiegels in Portionen von etwa 1 g bis nahe zum Glühen erhitzt hat, so dass es mit einer grösseren Quantität Palladiumoxydul überzogen ist, als sich beim blossen Ueberleiten von Luft bilden würde; bei der Reaction selbst aber das Rohr mit dem Palladium in warmes Wasser von 90—100° eintaucht. Das warme Wasser dient dann im Anfang dazu, um die zur Einleitung der Verbrennung der Gasreste nöthige Temperatur zu geben und später, um zu verhindern, dass die Temperatur im Innern der Palladiumröhre durch die Reaction zu hoch steigt.

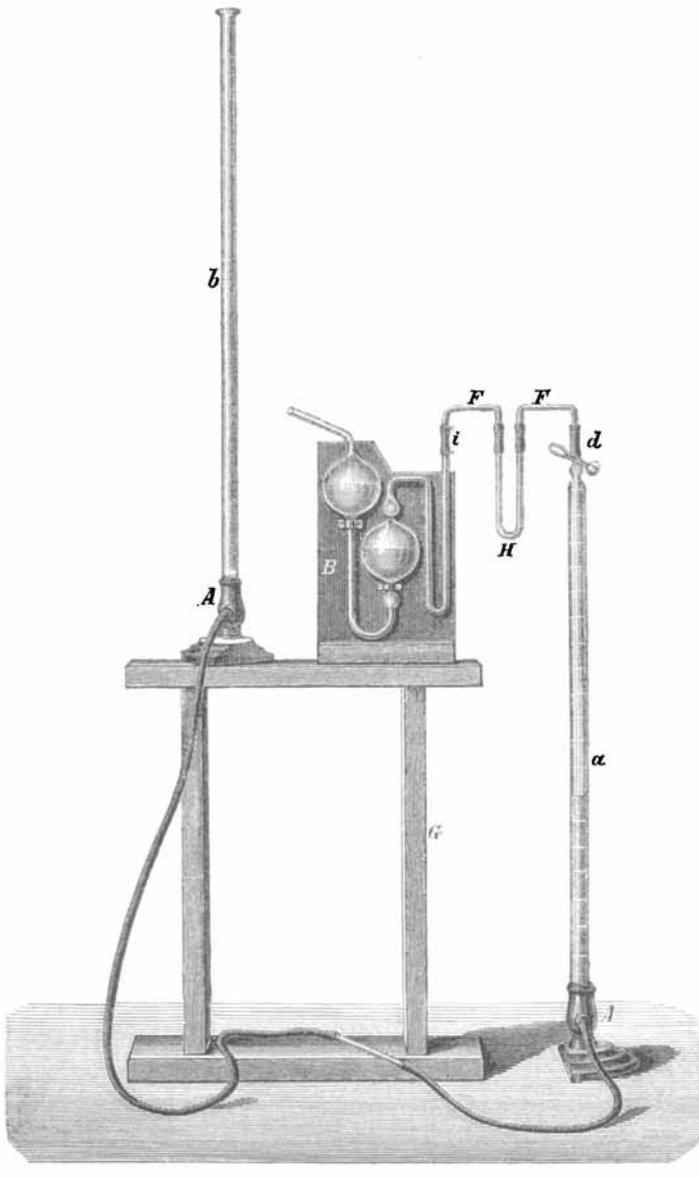
Ausführung. Unter Anwendung der von mir vor einiger Zeit beschriebenen Gasbürette und Pipette ¹⁾ ist die Anordnung der Apparate für die Reaction, dann die aus nachstehender Skizze zu ersehende.

A ist die durch die capillaren Röhren *F* und das Uförmige, mit 4 g Palladiumschwamm gefüllte Rohr *H* (von 4 mm lichter Weite und 20 cm Gesamtlänge) mittelst kurzer Stücke Gummischlauch mit der Gaspipette *B* verbundene Gasbürette.

Die Gasbürette besteht aus dem in 100 ccm getheilten Messrohr *a* und dem damit mit einem langen, dünnen Gummischlauch verbundenen beweglichen Niveauröhr *b*.

Die auf dem Bänkchen *G* stehende Gaspipette ist mit Wasser gefüllt und dient lediglich dazu, ein wiederholtes Ueberführen des zu untersuchenden Gases durch das Palladiumrohr zu ermöglichen. Um nun den Wasserstoffgehalt eines Gasgemisches von Stickstoff, Wasserstoff und Sumpfgas zu bestimmen, aus welchem vorher alle andern absorbirbaren Bestandtheile möglichst entfernt sind; misst man dasselbe in der Bürette, verbindet dann dieselbe in der oben beschriebenen Weise mit der bis etwas unter *i* mit Wasser gefüllten Pipette, stellt das Rohr *H* in ein grosses Becherglas mit warmem Wasser von ungefähr 90—100° und treibt das Gas nach dem Oeffnen des Quetschhahnes *d* durch Heben und Senken des Rohres *b* drei Mal hin und her durch das Palladium, hierauf ersetzt man das heisse Wasser durch solches von Zimmertemperatur und führt den Gasrest noch zwei Mal hin und her um denselben vollständig abzukühlen. Es gelingt so mit Sicherheit den Wasserstoff bis auf die letzte Spur zur Absorption

¹⁾ Sitzungsberichte der naturwissenschaftlichen Gesellschaft Isis zu Dresden, 12. April 1877, Dr. W. Hempel: Ueber technische Gasanalyse, Habilitationsschrift, Vieweg & Sohn, 1878.



zu bringen. Führt man dann das Gas soweit in das Messrohr, dass das Wasser in der Pipette wieder bei i steht, so entspricht die Differenz der beiden Messungen vor und nach der Absorption dem Wasserstoffgehalt $+$ der Menge Sauerstoff, welcher in dem u -förmigen Rohre in der eingeschlossenen Luft beim Zusammensetzen der Röhren vorhanden war. Diese Luftmenge und damit ihr Sauerstoffgehalt lässt sich aber mit hinreichender Schärfe ein für alle Male dadurch ermitteln, dass man das u -förmige, mit Palladium gefüllte Rohr an der einen Seite mit einem Glasstopfen und Gummistück verschliesst und es durch Einstellen in Brunnenwasser auf circa 9° C. abkühlt, dann durch eine Capillare mit der ganz mit Wasser gefüllten Bürette in Verbindung setzt und nun durch Einstellen in siedendes Wasser die Temperatur auf 100° bringt, die Ausdehnung der eingeschlossenen Luft entspricht dann einer Temperaturdifferenz von 91° , also dem dritten Theil des eingeschlossenen Gasvolumens. Das Palladium wird nach der Reaction regenerirt, indem man zunächst durch Ueberleiten von Luft, wobei eine starke Erhitzung eintritt, etwaige tropfenförmige Feuchtigkeit wegschafft, so dass das Palladium sich dann als staubtrockener Körper leicht aus dem Rohr herausschütten lässt und dann, wie eben angegeben, es durch Glühen auf dem Deckel eines Platintiegels oberflächlich oxydirt. —

Der nach der Absorption des Wasserstoffs verbleibende Gasrest bestehend aus Stickstoff und Sumpfgas wird zur vollständigen Analyse zur Verbrennung gebracht, wobei die Bestimmung des Sumpfgases eine sehr scharfe ist, da die Contraction nur von demselben herrührt und 3 Mal so gross als das Volum desselben ist. Selbstverständlich muss auch hierbei die im Palladiumrohr zugebrachte Menge Stickstoff mit in Rechnung gezogen werden.

Indem ich mir vorbehalte in allernächster Zeit in einer besonderen kleinen Schrift: „Ueber technische Gasanalyse“ weitere Details über diese Sache und einschlagende Untersuchungen und Apparate zu veröffentlichen, gebe ich im Folgenden einige Belegzahlen.

27.2 ccm Sumpfgas $+$ Stickstoff, gemengt mit 47.5 ccm Wasserstoff, gaben nach der Behandlung mit Palladium 27.2 ccm; 27 ccm Sumpfgas $+$ Stickstoff, gemengt mit 54.6 ccm Wasserstoff, gaben nach der Behandlung mit Palladium 27 ccm; 13.3 ccm Sumpfgas $+$ Stickstoff, gemengt mit 41.6 ccm Wasserstoff, gaben nach der Behandlung mit Palladium 13.3.

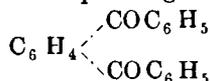
Ein Dresdener Leuchtgas ergab in 4 Analysen 50.7, 50.6, 50.6, 50.6 Wasserstoff. Durch Explosionsanalyse nach der früher von mir veröffentlichten Methode 50.5 im Mittel mehrerer Analysen, wobei ich hervorhebe, dass letztere Bestimmung wegen der Schwierigkeit der Sauerstoffbestimmung einen Fehler bis 2 pCt. einschliesst.

Schliesslich sei nicht unerwähnt, dass die Palladiumreaction ein Mittel bietet, um in bekannter Weise aus essigsauerm Natron hergestelltes Sumpfgas, sowie auch möglicher Weise anderer Gase, von ihrem Wasserstoffgehalt zu befreien und chemisch rein darzustellen.

171. Adolf Baeyer: Ueber das Diphenylphtalid (Phtalophenon) und das Phenolphtalein.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akademie der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 9. April.)

Friedel und Crafts haben vor einem Jahre ¹⁾ vermittelt ihrer in Bezug auf die Mannigfaltigkeit der Erfolge fast an das Märchen von der Wünschelrute erinnernden Chloraluminiummethode aus Phtalylchlorür und Benzol einen Körper dargestellt, dem sie die Formel



und den Namen Phtalophenon gaben.

Da es wahrscheinlich erschien, dass das Studium dieser durch Bildung und Zusammensetzung den Phtaleinen so nahe stehenden Substanz am besten geeignet sein würde, die durch Hrn. Hessert's ²⁾ Untersuchungen über den Phtalaldehyd hervorgerufene Unsicherheit in Bezug auf die Richtigkeit meiner früheren Phtaleinformeln zu beseitigen, so wandte ich mich an die genannten Herren mit der Bitte, das Phtalophenon in den Kreis der Untersuchung ziehen zu dürfen. Mit der liebenswürdigsten Bereitwilligkeit wurde dieses gestattet, und mir dadurch die Möglichkeit gegeben, die Geschichte des Phenolphtaleins zu einem definitiven Abschlusse zu bringen.

Das Resultat dieser Untersuchung ist in Kurzem folgendes.

- 1) Das Phenolphtalein ist ein Dioxysubstitutionsprodukt des sogenannten Phtalophenons.
- 2) Das sogenannte Phtalophenon ist kein Keton, sondern ein Diphenylphtalid.

Ueberführung des sogenannten Phtalophenons in Phenolphtalein.

Trägt man Phtalophenon bei gewöhnlicher Temperatur in rauchende Salpetersäure ein, so erhält man ein Gemenge isomerer Dinitrophtalophenone. Da die Trennung derselben nicht sofort gelang, wurde das aus Holzgeist umkrystallisirte Rohprodukt mit Zinn und Salzsäure reducirt, die gebildete Amidverbindung nach Entfernung des Zinns mit Soda gefällt, und der Niederschlag in heissem Alkohol

¹⁾ Revue Scientifique, 2 mars 1878.

²⁾ Diese Berichte X, 1445; XI, 237.