

### 181. Walther Hempel: Ueber die Bestimmung des Stickoxydulgases.

(Eingegangen am 14. April.)

Angeregt durch die interessanten Mittheilungen G. Lunge's über die Bestimmung des Stickoxydulgases<sup>1)</sup>, gebe ich in diesem und den nachfolgenden Artikeln die Resultate einer Anzahl von Versuchen, welche ich zum Theil schon vor längerer Zeit gemacht habe, die für die betreffenden Fragen nicht ohne Wichtigkeit sind.

Was zunächst die Bestimmung des Stickoxydulgases anbetrifft, so bin ich nach sehr vielfachen Versuchen zu der Ansicht gelangt, dass von allen vorgeschlagenen Verfahren der von Bunsen verfolgte Weg durch Verbrennung mit Wasserstoff und eventuell Knallgas sowohl der einfachste als auch unbedingt schärfste ist. Da diese Methode eine rein volumetrische ist, so liegt es in der Natur der Sache, dass Gasquantitäten von Stickoxydul, welche weniger als etwa Fünftelprocente eines Gemisches betragen, nicht mehr nachgewiesen werden können.

In der Literatur ist im Allgemeinen die Verbrennung des Stickoxydulgases mit Wasserstoff als eine brauchbare Methode aufgenommen, doch findet sich an verschiedenen Stellen der Hinweis, dass wegen Nebenreaktionen die Bestimmung keine ganz scharfe sei. Bunsen giebt in seinen »Gasometrischen Methoden« Seite 60, 2. Aufl. nur eine Analyse, deren Resultate ebenfalls nur annähernde sind.

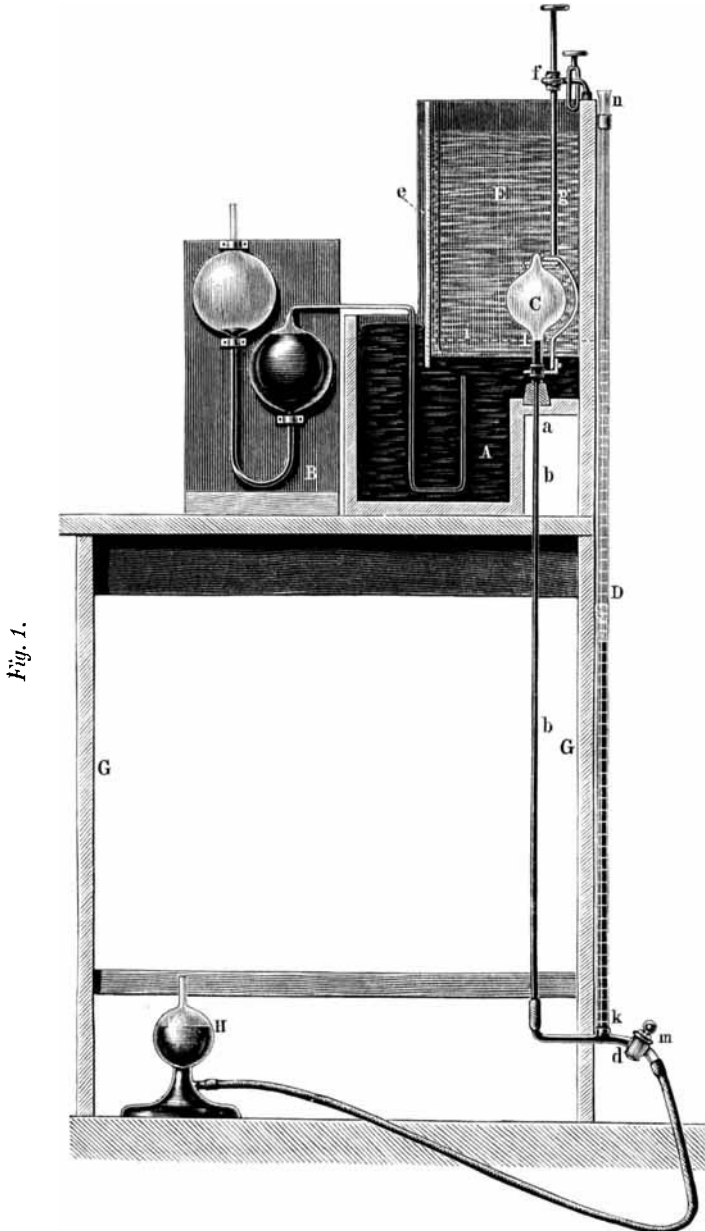
Von dem Gedanken ausgehend, dass die Methode, gerade wie die Analyse der mit Sauerstoff verbrennbaren Gase, nur unter ganz bestimmten Bedingungen richtige Werthe gebe, habe ich dieselbe einer experimentellen Prüfung unterworfen.

Die Experimente wurden ausgeführt mit dem in Fig. 1 abgebildeten Apparate, dessen Einrichtung ich in seiner principiellen Anordnung schon früher in meinen »Neuen Methoden zur Analyse der Gase« beschrieben habe. Vielfache Arbeit mit diesem Apparat haben einige nicht unwesentliche Verbesserungen ergeben, welche die Handhabung erleichtern; ich gebe darum die Beschreibung desselben.

Der Apparat besteht aus der eisernen Quecksilberwanne *A*, der Gasröhre *D*, welche mit einer ungefähr 76—80 cm langen in Millimeter getheilten Scala versehen ist, dem Holzbänkchen *G* und dem mit Zu- und Abflussröhren (dieselben sind auf der Zeichnung nicht angegeben) versehenen, mit der Wasserleitung verbundenen Wasserbehälter *E*. Der Wasserbehälter *F* ist durch Glasscheiben begrenzt, von denen die eine *e* nur so tief in das Quecksilber ragt, dass es noch leicht möglich ist, das Capillarrohr der Pipette *B* darunter weg in die Messkugel *C*

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2188.

einzuführen. Die Messkugel kann durch Aufsetzen auf den in die Quecksilberwanne eingesetzten Gummistopfen *a*, durch die eiserne



Röhre *b* mit dem getheilten Rohre *D* in immer gleicher Weise in queck-

silberdichte Verbindung gebracht werden. Das getheilte Rohr  $D$  ist bei  $k$  so in das eiserne Hahnstück  $d$  mit Siegelack eingesetzt, dass der Nullpunkt der Röhre genau in eine Ebene mit den in die Glasscheiben eingeschnittenen horizontalen Linien  $i$  liegt. Bei  $m$  ist ein Gummischlauch angesteckt, an welchem sich die bewegliche Niveaueugel  $H$  befindet.

Ueber den Gummischlauch ist ein gewöhnlicher langer Lampendocht gezogen, wodurch derselbe mit Leichtigkeit dem starken Quecksilberdruck widersteht.

Der Apparat gestattet Gase bei constantem Volumen und constanter Temperatur zu messen, so dass also die Volumen derselben sich verhalten, wie die von ihnen ausgeübten Drucke. Zum Zweck der Messung wird die Messkugel  $C$ , welche das fragliche Gasvolumen enthält, in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise mittelst der Klemmvorrichtung  $f$  fest auf den Gummistopfen  $a$  gepresst und dann durch den Hahn  $d$  so viel Quecksilber abgelassen, bis der Meniskus des Quecksilbers in dem Ansatzrohr der Messkugel genau in der Ebene der Linien  $i$  steht. Die Ablesungen werden ohne Fernrohr mit dem blossen Auge vorgenommen.

Um die Messkugel  $C$  leicht in immer gleiche Stellung gegen den Nullpunkt der Röhre  $D$  bringen zu können, sitzt die Klemmvorrichtung an einem Schlitten, der mittelst einer Mikrometerschraube vor einer Scala bewegt werden kann.

Bezeichnet man den Barometerstand mit  $b$ , den an der Scala abgelesenen Druck mit  $d$ , die der Temperatur des Wasserbehälters  $E$  entsprechende Tension des Wasserdampfes mit  $t$  und den Druck des Gases in der Messkugel mit  $x$ , so ist

$$x = b - t - d.$$

Zum Zweck der Analyse durch Absorption werden die Gase in den Gaspipetten mit den Reagenzien zusammengebracht, worüber ich früher detaillirte Angaben gemacht habe<sup>1)</sup>. Die Verbrennungen durch Explosion werden zweckmässig in der Kugel selbst vorgenommen, vermittelt der in den oberen Einsatz derselben eingeschmolzenen Platindrähte. Man bringt die Kugel zu diesem Zweck in dieselbe Stellung wie bei den Messungen, belässt jedoch das eingeschlossene Gasvolumen unter dem gerade herrschenden Atmosphärendruck und verschliesst das Rohr  $D$  bei  $n$  durch einen fest eingesteckten Stopfen.

Zur Absorption mit festen Absorptionsmitteln bediene ich mich seit mehreren Jahren einer Pipette, deren Konstruktion aus Fig. 2 ersichtlich ist. Dieselbe gleicht vollkommen den gewöhnlichen Absorptionspipetten, hat aber bei  $a$  ein Ansatzrohr, durch welches feste

<sup>1)</sup> Walther Hempel, Neue Methoden zur Analyse der Gase S. 100.

Körper leicht eingebracht werden können. Der Verschluss des Ansatzrohres erfolgt durch einen Korkstopfen.

Zur Entwicklung des Wasserstoffgases dient die in Fig. 3 abgebildete Wasserstoffpipette. Die Pipette ist bis *a* mit Quecksilber gefüllt, über welches etwa 20 ccm verdünnte reine Schwefelsäure (1 Theil Schwefelsäure, 3 Theile Wasser) geschichtet sind. Auf dem Glasstab *b* steckt ein cylindrisches Stück Zink, um welches ein Platinblech gewickelt ist.

Fig. 2.

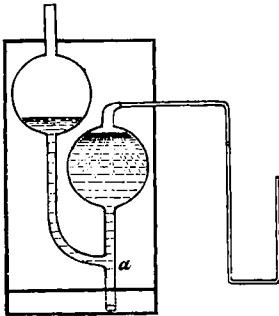


Fig. 3.

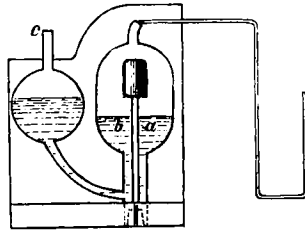
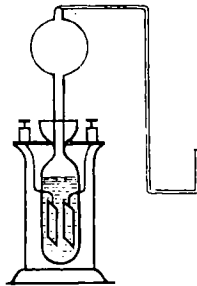


Fig. 4.



Entfernt man den Wasserstoff, welcher sich anfangs entwickelt, so gelingt es leicht chemisch reinen Wasserstoff herzustellen, welcher bei der Verbrennung mit Sauerstoff genau  $\frac{3}{2}$  seines Volumens Contraction giebt. Um mit dieser Pipette Wasserstoff in die Messkugel überzuführen, schiebt man das Capillarrohr derselben in die Messkugel, während man gleichzeitig bei *c* mittelst eines über das Glasrohr geschobenen Gummischlauchs Luft einbläst. Ist die genügende Quantität Wasserstoff übergetreten, so führt man das Capillarrohr der Pipette unter Quecksilber und saugt etwas an dem bei *c* übergesteckten Gummischlauch, wodurch die Pipette durch einen Quecksilberfaden geschlossen wird. Da der elektrische Strom zwischen dem Zink und Platin sehr schwach ist, so muss man eine Amalgamirung des Zinks möglichst vermeiden, da sonst die Wasserstoffentwicklung eine sehr langsame wird.

Zur Entwicklung des Knallgases dient am zweckmässigsten der bekannte Bunsen'sche Knallgasentwickler, dessen Gasentbindungsrohr in der aus Fig. 4 ersichtlichen Weise gebogen werden muss, um ein bequemes Einführen in die Quecksilberwanne zu gestatten. —

Bei der Entwicklung des Knallgases wird immer etwas Ozon gebildet, welches sich beim Durchleiten durch Quecksilber mit diesem verbindet. Es hinterlässt daher Knallgas, in welchem nicht vorher das Ozon zerstört wurde, bei Arbeiten über Quecksilber nach der Explosion einen geringen Rest von Wasserstoff. Von dieser Thatsache kann man sich sehr leicht dadurch überzeugen, dass man Knallgas über Jodkalium auffängt, selbst nach stundenlanger Entwicklung wird man Jodausscheidung beobachten. Der direkte Versuch ergab durch Titration des ausgeschiedenen Jods mit unterschwefligsaurem Natron pro Liter 0.7 ccm freien Wasserstoff. Der Ozongehalt lässt sich beseitigen, indem man entweder während der Entwicklung den Apparat in 90° warmes Wasser setzt, oder indem man das Knallgas vor seiner Verwendung 12 Stunden lang in zerstreutes Tageslicht stellt, wodurch das Ozon von selbst verschwindet. Der letztere Weg ist der bequemste. Dies ist der Grund, warum ich zur Analyse einen Apparat verwende, der zwischen Gasentbindungsrohr und Entwicklungsgefäss eine Kugel von etwa 50 ccm Inhalt hat. Füllt man diesen Apparat anfangs durch 1½ Stunden dauernde starke Knallgasentwicklung mit demselben an und beobachtet man die Vorsicht, dass man innerhalb 24 Stunden nie mehr als etwa 40 ccm Knallgas zur Analyse entnimmt, so hat man auf diese Weise immer ganz reines Knallgas zur Verfügung. Zur Entnahme des Gases wird der Apparat durch die Gasentbindungsrohre mit der Messkugel verbunden und durch Nachentwicklung von Knallgas je nach Bedarf von demselben übergetrieben. Es drängt dann das frisch entwickelte ozonhaltige Gas das reine vor sich her. Der durch den Ozongehalt des Knallgases bedingte Fehler ist zwar klein, kann aber in angegebener Weise, ohne alle Umstände, ganz vermieden werden.

Was nun die Reindarstellung des Stickoxydulgases anbelangt, so zeigten eine Anzahl vorläufiger Versuche, dass dieselbe mit viel grösserer Schwierigkeit verbunden ist, als man gewöhnlich annimmt, so dass ich fest überzeugt bin, dass die von verschiedenen Seiten beobachteten Anomalien bei der Verbrennung dieses Gases in der Unreinheit des verwendeten Stickoxyduls ihre Erklärung finden. Ich habe mich überzeugt, dass ein Gas, welches durch Kalihydrat absorbirbare Bestandtheile enthält, immer mit namhaften Quantitäten von Stickstoff verunreinigt ist. Es ist mir zunächst nicht gelungen, chemisch reines Stickoxydulgas herzustellen, das reinste Gas, welches ich unter den Händen hatte enthielt 98.8 pCt. N<sub>2</sub>O.

Da für meine Versuche ein absolut reines Gas keine Bedingung war, so habe ich nach einer Reihe von fehlgeschlagenen Experimenten zunächst davon abgesehen, solches für meine Analysen zu verwenden. Für die nachfolgenden Versuche wurde das Stickoxydulgas durch Erhitzen aus schön krystallisirtem, salpetersaurem Ammoniak in einer kleinen Glasretorte hergestellt. Die Glasretorte stand dabei in einem Oelbad, dessen Temperatur zwischen 225 — 235° C. schwankte. Die Temperatur in der Retorte war gewiss viel niedriger und eben nur so hoch, dass noch ganz schwache Gasentwicklung erfolgte. Aus dem so hergestellten Gase konnte durch Kalihydrat weder an sich, noch nach dem Zusatz gemessener Mengen von Sauerstoff etwas absorbiert werden, es war daher frei von den höheren Oxydationsprodukten des Stickstoffs.

Das Gas enthielt stets nicht zu vernachlässigende Quantitäten von Stickstoff, was die nachfolgenden Beleganalysen erweisen werden. Woher dieser Stickstoffgehalt stammt, vermag ich nicht anzugeben, ich bin jedoch sicher, dass es kein Stickstoff war, der von etwaigen Spuren von Luft herrührte. Der Stickstoffgehalt würde sich leicht erklären durch die Anwesenheit von salpetrigsaurem Ammoniak oder substituirten Ammoniak im salpetersauren Ammoniak, ich bin darum geneigt zu glauben, dass die völlige Reindarstellung des krystallisirten salpetersauren Ammoniaks die ausserordentlichsten Schwierigkeiten hat.

Nachdem ich mich durch eine lange Reihe von mehr oder weniger resultatlosen Versuchen, welche ich der Raumersparniss wegen nicht anführe, überzeugt hatte, dass es unmöglich sei, nach der gebräuchlichen Methode reines Stickoxydulgas zu erhalten, um an diesem die Brauchbarkeit der Verbrennungsanalyse zu prüfen, habe ich diese Schwierigkeit in der nachfolgenden Weise zu umgehen gesucht.

Unter Einhaltung der oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln wurde zunächst eine grössere Quantität Stickoxydulgas entwickelt und in einer grossen Flasche über Quecksilber aufgefangen.

Um nun zu untersuchen, ob die bei der Analyse fehlenden Procente von Stickoxydul in der analytischen Methode oder in der Unreinheit des Gases lagen, ward dieses Gas einerseits mit verschieden grossen Mengen von Wasserstoff verbrannt, andererseits mit Stickstoff und Luft verdünnt und wieder analysirt. Wäre es wegen der Massenwirkung unmöglich Stickoxydul vollständig zu verbrennen, so musste dann bei dem verdünnten Gas ein annähernd ebenso grosser Antheil von Stickoxydul unverbraunt bleiben. War hingegen das Stickoxydulgas nur unrein, so musste durch die Verdünnung den ersten Verbrennungen genau entsprechende Werthe gefunden werden. Gesetzt, man hätte ein 98 procentiges Stickoxydul und verdünnt dies mit 9 Theilen Stickstoff, so muss in dem so hergestellten Gasgemisch, wenn die analytische Methode scharf ist, 9.8 pCt. Stickoxydul gefunden werden,

während ein 100 procentiges Stickoxydulgas 10 pCt. ergeben müsste, eine Differenz, welche nahe bei der unvermeidlichen Fehlergrenze der volumetrischen Methoden überhaupt liegt. Man sieht, dass in einem so verdünnten Gase die Unreinigkeiten dann procental so gering sind, dass es ohne Weiteres als rein angesehen werden kann.

Die Versuche ergaben folgende Werthe:

Grösse der Messkugel etwa 100 ccm.

#### Analyse des unverdünnten Gases.

- |   |          |
|---|----------|
| 1) Druck des Stickoxydulgases . . . . .       | 171.8 mm |
| » des Wasserstoffs plus Stickoxydul . . . . . | 683.2 »  |
| » nach der Explosion . . . . .                | 515.1 »  |

Da die Volumverminderung bei der Verbrennung des Stickoxydulgases mit Wasserstoff gleich dem Volum des Stickoxyduls ist, so war also 168.1 mm Druck entsprechend an Stickoxydulgas verbrannt worden. Dies entspricht 97.8 pCt. Stickoxydul.

Das Verhältniss des Stickoxyduls zum Wasserstoff war 100 : 328.7.

- |   |          |
|---|----------|
| 2) Druck des Stickoxydulgases . . . . .       | 250.8 mm |
| » des Wasserstoffs plus Stickoxydul . . . . . | 725.8 »  |
| » nach der Explosion . . . . .                | 480.8 »  |

entspricht 97.7 pCt. Stickoxydul.

Das Verhältniss des Stickoxyduls zum Wasserstoff war 100 : 193.8.

- |   |          |
|---|----------|
| 3) Druck des Stickoxydulgases . . . . .       | 231.2 mm |
| » des Wasserstoffs plus Stickoxydul . . . . . | 729.2 »  |
| » nach der Explosion . . . . .                | 503.3 »  |

entspricht 97.7 pCt. Stickoxydul.

Das Verhältniss des Stickoxyduls zum Wasserstoff war 100 : 220.4.

#### II. Analyse des mit Stickstoff verdünnten Stickoxydulgases.

Der Stickstoff wurde aus Luft durch Absorption des Sauerstoffs derselben mit Phosphor hergestellt. Zur Herstellung des Gasgemisches wurden die Bestandtheile in der Messkugel gemessen und dann mit einer Gaspipette in eine mit Quecksilber gefüllte umgekehrte Flasche übergeführt. Das Gemisch wurde zum Zweck völligen Ausgleichs durch Diffusion 4 Tage stehen gelassen, dann analysirt.

Dem Mischungsverhältniss nach sollte es 19.19 pCt. Stickoxydul enthalten.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

- |  |           |
|--|-----------|
| 4) Druck des verdünnten Stickoxydulgases . . . . . | 442.5 mm  |
| » des Wasserstoffs plus Stickoxydul . . . . .      | 683.8 »   |
| » nach der Explosion . . . . .                     | 599.2 » , |
- dies entspricht 19.1 pCt. Stickoxydulgas.

### III. Analyse des mit Luft verdünnten Stickoxydulgases.

Bei der Mischung wurde wie oben verfahren.

Dem Mischungsverhältniss nach sollte das Gas enthalten 10.94 pCt. Stickoxydulgas, 89.06 pCt. Luft.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

5) Druck des luftverdünnten Stickoxydulgases . . .	322.9 mm
» nach der Absorption des Sauerstoffs mit	
Phosphor . . . . .	263.0 »
entspricht 18.55 pCt. Sauerstoff.	
Druck nach dem Zusatz von Wasserstoff . . .	626.7 »
» » Zusatz von Knallgas etwa . . .	745.0 »
» » der Explosion . . . . .	591.2 »
entspricht 10.99 pCt. Stickoxydulgas.	

Die gefundenen Zahlenwerthe stimmen so scharf überein, dass ich dadurch den Beweis der Anwendbarkeit der Verbrennungsmethode für erbracht halte.

Weitere Versuche zeigten ferner, dass ein Gemisch von 100 Stickoxydul und 460 Wasserstoff nicht mehr explosiv war, wo hingegen ein Gemisch von 100 Stickoxydul auf 116 Wasserstoff so heftig explodirte, dass es den Apparat zerstörte.

Hiernach halte ich als günstigste Mischungsverhältnisse von Stickoxydul und Wasserstoff solche, bei denen der Wasserstoffgehalt etwa das 2- bis 3fache des Stickoxydulgases beträgt. Der Knallgaszusatz ist nach dem Vorgange Bunsen's zweckmässig so zu bemessen, dass abgesehen von dem Stickoxydulgas-Wasserstoffgemisch, auf 100 Volum nicht brennbares Gas zwischen 26 bis 64 Volumen Knallgas kommen.

### 182. Walther Hempel: Ueber die Löslichkeit der Gase in Absorptionsmitteln.

(Eingegangen am 14. April.)

Mit Beziehung auf den in vorstehender Abhandlung erwähnten Artikel G. Lunge's über die Bestimmung des Stickoxydulgases, gestatte ich mir die nachfolgenden Bemerkungen über die Löslichkeit der Gase in Flüssigkeiten. Es ist kein Zweifel, dass ein Arbeiten mit ungesättigten Absorptionsmitteln unbedingt zu höchst fehlerhaften Resultaten führt, dass vollste wissenschaftliche Schärfe wegen der Schwankungen der Temperatur und des Druckes nur bei der Arbeit über Quecksilber und mit festen Absorptionsmitteln erreicht werden kann. In weit aus den meisten Fällen ist jedoch ein Arbeiten über wässrigen Flüssigkeiten möglich, wenn man dieselben in der Weise sättigt, wie es sich von selbst bei den von mir früher angegebenen Apparaten zur technischen Analyse der Gase herstellt. Es würde einen beträchtlichen