

Durch Behandlung der gleichen Menge Pyridin »Kahlbaum« mit Natrium und Alkohol unter sonst gleichen Verhältnissen erhielten wir reines Piperidin und kein Ammoniak, was für die Reinheit des verwendeten Pyridins spricht. Da das Piperidin unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen mit Calcium und Alkohol kein Ammoniak abspaltet, erscheint uns eine Entstehung von Ammoniak aus primär gebildetem Piperidin unwahrscheinlich. Erst die Untersuchung der übrigen Reaktionsprodukte wird Aufschluß geben können über den Mechanismus dieser Reaktion; jedoch erinnert die Bildung von Ammoniak aus Pyridin mittels Calcium und absolutem Alkohol lebhaft an die analog verlaufende Spaltung von Pyridin-carbonsäuren mittels Natriumamalgam in wäßrig-alkalischer Lösung¹⁾.

Medizinisch-Chemisches Institut der Universität Bern.

**262. E. Erdmann und H. Stoltzenberg:
Gasanalyse durch Kondensation.**

[Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für angew. Chemie zu Halle a. S.]

(Eingegangen am 24. Mai 1910.)

Für die Ermittlung der Zusammensetzung von Gasgemischen läßt sich außer den Prinzipien, welche den klassischen gasometrischen Methoden Bunsens und den diesen nachgebildeten modernen gasanalytischen Methoden zugrunde liegen — nämlich der Absorption für die absorbierbaren, der Verbrennung für die brennbaren Gase — noch ein anderes Prinzip verwerten. Es ist dies die Kondensation durch Abkühlung.

Zwei Gase, deren Siedepunkte weit auseinander liegen, müssen sich dadurch, daß das höher siedende durch ein geeignetes Kühlmittel in die flüssige oder feste Phase übergeführt wird, glatt von einander scheiden lassen. Die fortgeschrittene Entwicklung der Kältetechnik, welche sehr niedrige Temperaturen ohne viel Umstände zu erzeugen gestattet, gab uns den Anreiz, Versuche über die praktische Anwendbarkeit dieses für die quantitative Gasanalyse bisher nicht benutzten Prinzips anzustellen.

Dabei war von vornherein klar, daß die Analysen über Quecksilber ausgeführt werden mußten. Wasser war als Absperrflüssigkeit ausgeschlossen, da sich — abgesehen von den Fehlern, die durch die Lösungsfähigkeit des Wassers für viele Gase entstehen —, bei der

¹⁾ H. Weidel, Monatsh. f. Chem. 11, 501 [1890].

Abkühlung ständig Wasserdampf niederschlagen und dadurch unüberwindlich erscheinende Komplikationen herbeiführen würde.

Der leitende Gedanke war, die Gase trocken über Quecksilber zu messen, zwischen dem Meßrohr und einer Gaspipette ein Kondensationsrohr von verhältnismäßig kleinem Inhalt einzuschalten, welches durch Eintauchen in geeignete Kühlmittel auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt wird, das Gasgemisch nun durch das Kondensationsrohr zu drücken und es wiederholt zwischen Meßrohr und Pipette hin und her zu führen.

Zunächst hatten wir die Absicht, die Volumbestimmung des nicht kondensierten Gases dann sofort im Meßrohr vorzunehmen und für den »schädlichen Raum« des Kondensationsrohres eine Korrektur anzubringen. Die praktischen Versuche ergaben indessen, daß in allen Fällen, wo es angeht, die vollständige Trennung des kondensierten und nicht kondensierten Gases durch Abpumpen vorzuziehen ist. Wir haben also nach Abkühlung den gasförmig gebliebenen Bestandteil von dem Kondensat mit Hilfe eines Quecksilber-Niveaugefäßes abgepumpt. Das im Kondensationsrohr verflüssigte oder fest gewordene Gas wird nach Entfernung des Kühlmittels wieder vergast und das Volumen beider Bestandteile nach einander im Meßrohr bestimmt.

Die Einzelheiten des Apparates sollen in der folgenden Abhandlung von Stoltzenberg, welcher die Form des Kondensationsrohres erdacht hat, näher beschrieben werden; bemerkt sei hier nur, daß das Abpumpen noch eine zweite, als Reservoir dienende Gaspipette erforderlich macht, welche einerseits mit dem Kondensationsrohr, andererseits mit der ersten Gaspipette durch einen Dreiweghahn in Verbindung gebracht werden kann.

Es ist zu erwarten, daß die hier kurz skizzierte Methode im allgemeinen die quantitative Trennung aller Gase ermöglichen wird, deren Siedepunkte so weit aus einander liegen, daß die Tension des höher siedenden Bestandteils beim Siedepunkt des niedriger siedenden vernachlässigt werden kann. Dies ist der Fall, wenn die Tension weniger als 1 mm beträgt. Freilich sind Fälle besonderer Löslichkeit von Gasen im verflüssigten Kondensat nicht ausgeschlossen und bleiben der experimentellen Ermittlung vorbehalten.

Als Kühlmittel haben wir flüssige Luft (Temperatur ca. -190°), flüssigen Sauerstoff (-182.7°), schmelzenden Äther (-117.3°), festes Kohlendioxyd und Alkohol (-78.3°) und, wenn dazwischen liegende Temperaturen erwünscht waren, ein Pentan-Kältebad verwendet. Letzteres wird in der Weise hergestellt, daß man eine Weinhold'sche Vakuumschale zur Hälfte mit flüssiger Luft füllt und Pentan portionsweise unter ständigem Rühren mit einem Holzstab einträgt,

bis die flüssige Luft verdunstet ist¹⁾. Man setzt dann noch so viel Pentan hinzu, bis die gewünschte Temperatur, welche mit dem Pentan-Thermometer²⁾ bestimmt wird, erreicht ist. Die Temperatur des Pentan-Kältebades hält sich in der kurzen Zeit, welche eine gasanalytische Kondensation beansprucht, genügend konstant. In dem von uns benutzten zylindrischen, 4-wandigen Vakuumgefäß betrug die Temperaturzunahme bei ruhigem Stehen des auf -130° bis -150° abgekühlten Pentans in 3 Minuten etwa 1° .

Als Belege für die Genauigkeit der Methode geben wir im Folgenden die bisher von uns ausgeführten gasanalytischen Trennungen wieder. Sie beziehen sich auf Mischungen zweier Gase von bekannter Zusammensetzung.

Die Ablesungen sind sämtlich mittels Kathetometer gemacht; das Rohr, in dem die Gase gemessen wurden, war sorgfältig mit Quecksilber kalibriert³⁾. Die Volumbestimmungen, welche durch die nachstehenden Zahlen ausgedrückt werden, sind also für die Ungleichmäßigkeiten des Meßrohrs entsprechend der Kalibrierungstabelle korrigiert; der doppelte Korrektionswert des Quecksilbermeniscus ist hinzugefügt. Korrekturen für Temperaturdifferenzen waren nur in einzelnen Fällen, für Änderung des Atmosphärendrucks niemals erforderlich.

I. Trennung von Äthylen und Wasserstoff.

Das Äthylen wurde aus Äthylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt, mit Natronlauge gewaschen, zur Reinigung durch Abkühlung kondensiert und — nach Entfernung unkondensiert gebliebener Gase durch Abpumpen — wieder verflüchtigt. Rauchende Schwefelsäure absorbierte das so dargestellte Äthylen bis auf einen Gasrest von 0.8 %⁴⁾. Es kondensiert sich in flüssiger Luft sehr leicht und ohne Gasrest zu einer weißen Masse, welche bei Entfernung des Kühlbades vor der Verflüchtigung schmilzt.

1) Das umgekehrte Verfahren — Einschütten flüssiger Luft in Pentan — ist nicht empfehlenswert; wenigstens muß man beim Eintragen von flüssiger Luft in überschüssiges, noch nicht stark abgekühltes Pentan sehr vorsichtig operieren, da, wenn Tropfen flüssiger Luft durch zäh werdendes Pentan umhüllt werden, leicht kleine Explosionen vorkommen, durch die der gesamte Inhalt des Gefäßes herausgeschleudert werden kann. Auch bei Herstellung festen Äthers ist stets der Äther in die flüssige Luft einzutragen, nicht die flüssige Luft in den Äther.

2) Für den herausstehenden Faden des Pentan-Thermometers ist natürlich eine empirisch zu ermittelnde — meist beträchtliche — Korrektur anzubringen.

3) Nach Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 32 ff.

4) Vergl. Villard, Ann. chim. phys. [7] 10, 389.

Nach Ladenburg und Krügel ist der Sdp. — 102.7°, der Gefrierpunkt 169°.

Der verwendete Wasserstoff war 100-prozentig.

Analysen.

1. Mischung aus 60.89 Vol.-Proz. Äthylen und 39.11 Vol.-Proz. Wasserstoff. Als Kühlbad diente flüssige Luft.

	Angewandt ccm	Gefunden ccm
Äthylen	59.82	59.76
Wasserstoff	<u>38.43</u>	<u>38.47</u>
	98.25	98.23

Das aus der Analyse hervorgegangene Äthylen wurde durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure auf Reinheit geprüft. 47 ccm davon wurden bis auf 0.4 ccm absorbiert. Der Reinheitsgrad entspricht also genau der Reinheit des angewendeten Äthylens.

2. Mischung aus 13.03 % Äthylen und 86.97 % Wasserstoff.

	Angewandt	Gefunden
Äthylen	9.67	9.67
Wasserstoff	<u>64.55</u>	<u>64.60</u>
	74.22	74.27

3. Mischung aus 2.47 % Äthylen und 97.53 % Wasserstoff.

	Angewandt	Gefunden
Äthylen	2.21	2.17
Wasserstoff	<u>87.24</u>	<u>87.28</u>
	89.45	89.45

II. Trennung von Äthylen und Sauerstoff.

Sind größere Mengen von Sauerstoff von einem leichter kondensierbaren Gase zu trennen, so ist flüssige Luft als Kühlmittel nicht sehr geeignet. Denn teilweise verflüssigt sich auch der Sauerstoff bei der Temperatur der flüssigen Luft. Zwar läßt er sich durch öfteres Abpumpen vollständig wieder vergasen, dabei wird aber ein gewisser Anteil des leicht kondensierbaren Gases (Äthylen) mitgerissen. Man ist genötigt, die Trennung mit dem abgepumpten Anteil zu wiederholen und erhält schließlich doch keine völlig genauen Werte.

Dieser Übelstand wird leicht vermieden durch Anwendung von flüssigem Sauerstoff als Kühlmittel anstelle flüssiger Luft. Man hat dann nur durch geeignete Stellung der Quecksilber-Niveaugefäße darauf zu achten, daß die Kondensation nicht unter Überdruck, sondern eher unter Minderdruck stattfindet.

Die folgenden Analysen sind mit flüssigem Sauerstoff als Kühlmittel ausgeführt.

1. Mischung aus 46.60 % Äthylen und 53.40 % trockner Luft.

	Angewandt	Gefunden
Äthylen	44.99	45.04
Luft	51.56	51.59
	<u>96.55</u>	<u>96.63</u>

2. Mischung aus 29.57 % Äthylen und 70.43 % Sauerstoff.

	Angewandt	Gefunden
Äthylen	22.45	22.54
Sauerstoff	53.48	53.36
	<u>75.93</u>	<u>75.90</u>

III. Trennung von Kohlendioxyd und Sauerstoff.

Die beiden Gase wurden in chemisch reinem Zustande verwendet. Zunächst wurde der für die Trennung erforderliche Kältegrad bestimmt. Es ergab sich, daß die Temperatur des schmelzenden Äthers (-117.3°) nicht niedrig genug ist. Die Tension des Kohlendioxyds ist dann noch so beträchtlich, daß es sich, wenn auch nur in kleinen Mengen, abpumpen läßt. Bei -130° ist dies nicht mehr der Fall. Es wurde daher zur Trennung ein Pentan-Bad angewandt, welches auf mindestens -130° abgekühlt war.

Analysen.

1. Mischung aus 86.45 % Kohlendioxyd und 13.54 % Sauerstoff.

	Angewandt	Gefunden
Kohlendioxyd	43.4	43.3
Sauerstoff	6.8	7.0
	<u>50.2</u>	<u>50.3</u>

Temperatur des Pentan-Bades -141° .

Das aus der Analyse hervorgegangene Kohlendioxyd wurde durch Kalilauge in einer Hempelschen Pipette vollständig absorbiert.

2. Mischung aus 58.28 % Kohlendioxyd und 41.72 % Sauerstoff.

	Angewandt	Gefunden
Kohlendioxyd	28.25	28.20
Sauerstoff	20.22	20.43
	<u>48.47</u>	<u>48.63</u>

Temperatur des Pentan-Bades -132° .

3. Mischung aus 4.93 % Kohlendioxyd und 95.07 % Sauerstoff.

	Angewandt	Gefunden
Kohlendioxyd	4.55	4.55
Sauerstoff	87.72	87.63
	<u>92.27</u>	<u>92.18</u>

Temperatur des Pentan-Bades -133° .

IV. Trennung von Stickoxydul und Sauerstoff.

Das Stickoxydul wurde dargestellt durch Erhitzen von geschmolzenem Ammoniumnitrat und Waschen des Gases mit Kalilauge und konzentrierter Schwefelsäure. Zur weiteren Reinigung wurde es verflüssigt und durch Abpumpen von unkondensiertem Gas befreit.

Der Siedepunkt des Stickoxyduls liegt nach Ramsay und Shields¹⁾ bei -89.8° , der Schmelzpunkt bei -102.7° . Zur Trennung wurde ein auf -155° bis -160° abgekühltes Pentan-Bad benutzt.

1. Mischung aus 51.95 % Stickoxydul und 48.05 % Sauerstoff.

	Angewandt	Gefunden
Stickoxydul . . .	46.05	45.90
Sauerstoff . . .	<u>42.59</u>	<u>42.68</u>
	88.64	88.58

2. Mischung aus 8.46 % Stickoxydul und 91.54 % Sauerstoff.

	Angewandt	Gefunden
Stickoxydul . . .	7.13	7.13
Sauerstoff . . .	<u>77.15</u>	<u>77.25</u>
	84.28	84.38

Aus den bei allen vorstehenden Analysen ermittelten Zahlen geht hervor, daß die Trennung der Gase durch Abkühlung in den angeführten Fällen sehr genaue Werte ergibt, und daß die Methode für die exakte wissenschaftliche Gasanalyse in Betracht kommt.

Ein großer Vorzug, den die gasanalytische Kondensationsmethode vor der Absorptionsanalyse und vor der indirekten Bestimmung durch Verbrennung der Gase, Ermittlung von Kontraktion und entstandener Kohlensäure besitzt, ist darin zu erblicken, daß die gasförmigen Bestandteile als unveränderte Substanzen aus der Analyse hervorgehen. Sie können einzeln auf ihre Reinheit geprüft werden, und eine wertvolle Kontrolle der Bestimmung, welche überdies mit demselben Material beliebig oft wiederholt werden kann, ist dadurch gegeben, daß die Summe der aus der Trennung hervor gegangenen Gase wieder das zur Analyse verwendete Volumen ergeben muß²⁾

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **63**, 135 [1893].

²⁾ Die Arbeit über weitere Anwendungen der Methode wird in dem Institut für angewandte Chemie fortgesetzt.
E. Erdmann.