

483. Witalius Chlopin und A. Lukašuk: Ein neuer einfacher Apparat zur quantitativen Bestimmung von Helium in natürlichen Gasgemischen und Mineralien¹⁾.

(Eingegangen am 11. August 1925.)

Wenn auch die Auffindung ziemlich zahlreicher natürlicher Helium-Quellen in Nord-Amerika das Helium während der letzten fünf Jahre zu einem technisch verwendbaren Element gemacht hat, so bleibt die quantitative Helium-Bestimmung in Gasgemischen bis zum heutigen Tage eine Aufgabe, deren Ausführung ziemlich viel Zeit und eine komplizierte Apparatur beansprucht. Es schien uns deshalb von Interesse, einen einfachen Apparat ausfindig zu machen, der die quantitative Helium-Bestimmung schnell und genau auszuführen gestattet.

In neuester Zeit werden hauptsächlich folgende zwei Methoden der quantitativen Helium-Bestimmung verwendet: Die erste wurde von Moureu und Lepape²⁾ speziell zur Bestimmung des Helium-Gehaltes in den Gasen von Mineralwässern und anderen Gasquellen Frankreichs ausgearbeitet und kann als das „chemische Verfahren“ bezeichnet werden, da die Autoren die chemische Reaktionsunfähigkeit der Edelgase zu deren Anreicherung benützen.

Nach dieser Methode läßt man längere Zeit das Gasgemisch der Reihe nach über erhitztem Kupferoxyd und metallischem Calcium oder Magnesium oder über einem Gemisch aus metallischem Magnesium und Calciumoxyd zirkulieren, wobei Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxyd und Wasser verbrennen, welche von Ätzkali und Phosphorperoxyd zurückgehalten werden, und etwa vorhandener Stickstoff und Sauerstoff vom metallischen Calcium oder Magnesium absorbiert wird. Die Zirkulation der Gase wird durch eine Sprengelsche Quecksilber-Luftpumpe befördert und von Zeit zu Zeit das unabsorbiert gebliebene Volumen des Gases gemessen. Ist keine weitere Abnahme des Volumens zu beobachten, so sind nur die fünf Edelgase zurückgeblieben. Man prüft sie auf etwaige Anwesenheit von Stickstoff oder Wasserstoff spektroskopisch; falls sie vollkommen rein sind, wird ihr Volumen genau bestimmt. Um jetzt das Helium von den übrigen Edelgasen zu trennen, wird das Verfahren, das noch von J. Dewar³⁾ im Jahre 1904 vorgeschlagen wurde, verwendet. Zu diesem Zweck wird das Gemisch der Edelgase durch ein mit Cocosnuß-Kohle beschicktes und durch flüssige Luft abgekühltes Absorptionsrohr hindurchgeleitet, wobei alle Gase außer Helium und einem Teil des Neons von der Cocosnuß-Kohle absorbiert werden. Helium und Neon, falls dieses vorhanden ist, bleiben zurück, werden abgepumpt, auf ihre Reinheit spektroskopisch geprüft und in ein Eudiometer übergeführt, wo ihr Volumen genau bestimmt wird. Eine weitere Trennung von Helium und Neon wird nicht vorgenommen, da die Mengen von Neon in natürlichen Gasquellen gegenüber dem Helium gewöhnlich verschwindend klein sind, so daß auf dessen Bestimmung verzichtet werden kann. Ist der Gehalt an Neon bedeutend, so wird seine Menge nach einer spektrophotometrischen Methode bestimmt. Die drei schweren Edelgase Argon, Xenon und Krypton werden durch partielle Vergasung und Abpumpen in zwei Fraktionen geteilt, in die leichter flüchtige, die alles Argon und kleine Mengen von Xenon und Krypton enthält, und in die schwerer flüchtige, welche die Hauptmasse von Xenon und Krypton und ge-

¹⁾ Eine vorläufige Mitteilung erschien in russischer Sprache, siehe Compt. Rend. de l'Acad. des Sciences de Russie 1924, 121—124.

²⁾ Moureu und Lepape, Journ. Chim. phys. 2,63—154 [1913]; Moureu, Annal. des Mines 5, 399—435.

³⁾ Proc. Roy. Soc. 74, 122 [1904].

wöhnlich auch noch Spuren von Argon enthält. Das Volumen der beiden Fraktionen wird bestimmt und ihr Gehalt an Verunreinigungen, das heißt im ersten Fall an Xenon und Krypton und im zweiten an Argon, wird nach der spektrophotometrischen Methode festgestellt^{3a)}).

Die Methode von Moureu und Lepape hat den großen Vorteil, daß sie die Bestimmung aller Edelgase nebeneinander erlaubt, ist aber im Falle, wo es auf die Bestimmung des Heliums allein ankommt, kaum zu empfehlen, weil sie eine komplizierte Apparatur und ziemlich viel Zeit in Anspruch nimmt.

Das zweite Verfahren wurde hauptsächlich von Cady und McFarland⁴⁾ und in jüngster Zeit besonders von McLennan⁵⁾ und seinen Mitarbeitern zur Bestimmung von Helium in den natürlichen Gasquellen von Amerika und Kanada ausgearbeitet. Dieses Verfahren kann zum Unterschiede von den oben erwähnten als das „physikalische Verfahren“ bezeichnet werden.

Nach diesem Verfahren läßt man ein bestimmtes Volumen des zu untersuchenden Gasgemisches, gewöhnlich 6 l, der Reihe nach durch drei von außen durch flüssige Luft gekühlte Absorptionsgefäße streichen, von denen das erste leer ist und zur Kondensation der Hauptmasse der Kohlenwasserstoffe und des Kohlendioxyds bestimmt ist, und die beiden letzten, von Cocosnuß-Kohle gefüllten, zur Aufnahme aller übrigen Gase außer Helium und teilweise Neon dienen. Die Apparatur ist mit einer Reihe von Quecksilberpumpen und Manometern versehen, welche die schrittweise Überführung des nicht kondensierten Anteils der Gase von dem einen Absorptionsgefäß zu dem anderen und die Bestimmung des nach der erfolgten Kondensation zurückgebliebenen Druckes erlauben. Der zuletzt noch unabsorbiert gebliebene Gasrest wird spektroskopisch auf Reinheit geprüft und, falls er sich als reines Helium bzw. ein Gemisch von Helium und Neon erweist, abgepumpt und in ein Eudiometer übergeführt, wo sein Volumen genau bestimmt wird.

Dieses Verfahren gestattet nur die Bestimmung von Helium, und nicht die Bestimmung der übrigen Edelgase nebeneinander. Es führt zwar bedeutend schneller zum Ziele als das Verfahren von Moureu und Lepape, benötigt aber eine sehr umfangreiche und komplizierte Apparatur und große Ausgangsmengen der zu untersuchenden Gase. Aus dem oben Erwähnten ist ohne weiteres ersichtlich, daß trotz dieser beiden gut ausgearbeiteten und nachgeprüften Methoden der Helium-Bestimmung eine weitere Vereinfachung des Verfahrens sehr wünschenswert erscheint.

Diese Vereinfachung suchten wir dadurch zu erzielen, daß wir die Menge des zur Analyse benötigten Gasgemisches von mehreren Litern bis auf die Menge von 100—200 ccm herabsetzten. Der von uns zur schnellen Bestimmung von Helium in Gasgemischen konstruierte Apparat (siehe Figur) besteht im wesentlichen aus zwei Teilen: Der erste vom Glashahn 1 bis Glashahn 2 dient zum qualitativen Nachweis von Helium und ist nichts anderes als der etwas modifizierte Demonstrations-Apparat von Antropoff⁶⁾. Er besteht aus einem kleinen 40—50 ccm fassenden Absorptionsgefäß A, das mit Cocosnuß-Kohle beschickt ist, einem Manometer *a*, zur Ermittlung des Druckes und einer kleinen (5—10 ccm fassenden) Plücker-Röhre *b*, die zur spektroskopischen Prüfung des nicht absorbierten Gasrestes dient.

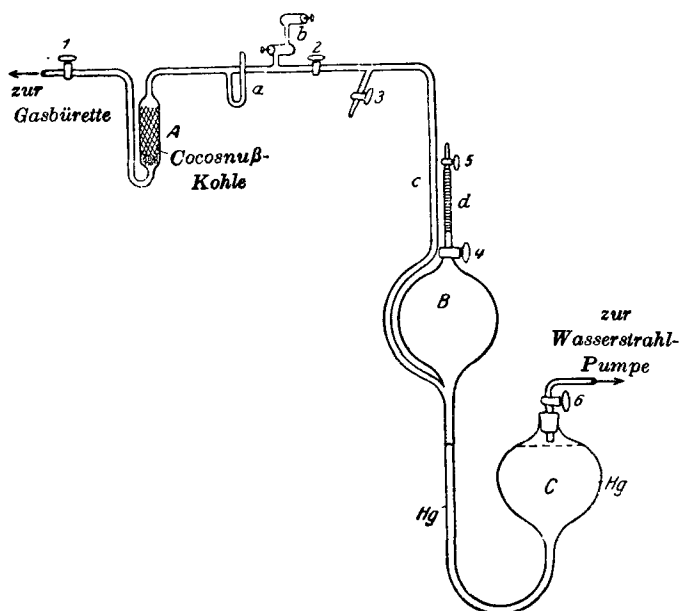
^{3a)} Moureu und Lepape, C. r. **174**, 908 [1922]

⁴⁾ H. P. Cady und D. F. McFarland, Am. Soc. **29**, 1523—1536 [1907].

⁵⁾ McLennan, Soc. **117**, 923 [1920].

⁶⁾ Antropoff, B. **56**, 2135—2137 [1923].

Der zweite Teil vom Glashahn 2 nach rechts dient zur quantitativen Ermittlung des Helium-Gehaltes und besteht aus einem etwas abgeänderten Mc-Leodschen⁷⁾ Vakuummeter B, das mit Hilfe des Hahnes 4 zur gleichen Zeit auch als Quecksilberpumpe verwendet werden kann. Das Meßrohr *d*, in dem das Volumen des zurückgebliebenen und aus dem Absorptionsgefäß übergepumpten Heliums bei dem gewünschten Druck bestimmt wird, ist in Hundertstel Kubikzentimeter geteilt. Das Volumen der Kugel B ist 10–15-mal größer als das ganze Volumen des ersten Teiles von Hahn 1 bis Hahn 2. Der ganze Apparat ist auf einem hölzernen oder metallischen, tragbaren Stativ montiert.



Will man den Apparat zur quantitativen Helium-Bestimmung verwenden, so verfährt man wie folgt: Man unterbricht die Verbindung zwischen den beiden Teilen des Apparates, indem man den Hahn 2 schließt; nun verbindet man das Absorptionsgefäß A mittels des Hahnes 1 mit der Wasserstrahl-Pumpe und erhitzt das Gefäß A mit einem elektrischen Ofen auf 350° unter stetigem Abpumpen der von der Cocosnuß-Kohle absorbierten Gase. Das Erhitzen wird 1–1½ Stdn. fortgesetzt, alsdann die Wasserstrahl-Pumpe durch eine Gaedesche oder Pfeiffersche Ölpumpe ersetzt und noch eine weitere halbe Stunde erhitzt. Durch Schließen des Hahnes 1 und Beobachten des Manometers überzeugt man sich, daß die Cocosnuß-Kohle vollkommen entgast ist und läßt alsdann, die Hähne 1 und 2 immer geschlossen, erkalten. Während dessen öffnet man die sämtlichen Hähne 3, 4, 5 und 6 in dem zweiten Teile des Apparats und verbindet diesen Teil auch mit der Wasserstrahl-Pumpe durch die Hähne 3 und 5. Dadurch wird das Quecksilber emporgehoben, und wenn sein Niveau etwas über dem Hahne 5 zu stehen

⁷⁾ McLeod, Phil. Mag. [4] 48, 110 [1874].

kommt, werden die beiden Hähne 3 und 5 geschlossen und deren Verbindung mit der Wasserstrahl-Pumpe unterbrochen. Nun öffnet man den Hahn 2 und kühlt in derselben Zeit das Absorptionsgefäß A mit flüssiger Luft ab. Der Rest der in der Apparatur befindlichen Gase wird sofort von der Kohle absorbiert, und es entsteht in dem Apparat ein vollkommenes Vakuum, was man sofort am Verschwinden der elektrischen Entladung in der Plücker-schen Röhre erkennt. Man überzeugt sich davon auch, indem man durch Ansaugen durch den Hahn 6 das Quecksilber in die Kugel C überführt und so die Verbindung des Absorptionsgefäßes mit dem Mc-Leodschen Vakuumeter wieder herstellt. Unterbricht man nun die Verbindung mit der Wasserstrahl-Pumpe und läßt durch den Hahn 6 Luft in C eintreten, so darf in dem Meßrohr *d* kein merkliches Volumen des Gases zurückbleiben. Ist diese Bedingung erfüllt, so ist der Apparat zur quantitativen Helium-Bestimmung bereit. Man setzt nun eine mit dem zu analysierenden Gasmisch gefüllte Gasbürette mit dem Apparat durch den Hahn 1 in Verbindung, und läßt, den Hahn 1 vorsichtig öffnend, das Gasmisch in den Apparat hineinströmen, bis sich die elektrische Entladung in dem Plücker-Rohr wieder herstellt. Der Hahn 2 muß während dieser Operation geschlossen bleiben. Hierauf wartet man ca. $\frac{1}{4}$ Stde., bis die beigemischten fremden Gase von der Cocosnuß-Kohle vollkommen absorbiert sind. Alsdann wird der nicht absorbierte Teil des Gases spektroskopisch untersucht, falls er sich als reines Helium erweist, in das Meßrohr des Mc-Leodschen Vakuumeters übergepumpt und sein Volumen bei verschiedenen Drucken bestimmt.

Folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse einzelner Bestimmungen bei einer und derselben Gasprobe. Das Gasmisch enthielt außer Helium noch CO_2 , CO , Kohlenwasserstoffe, H_2S , N_2 , ein wenig O_2 und Ar.

Tabelle 1.

Menge des zur Analyse verwandten Gasmisches ccm	Barometerstand mm	Gefundenes Volumen des He bei $p =$			Reduziertes Volumen des He bei $p = 750$ mm ccm	Gehalt an He in Volum- prozenten
		45.5 mm	57.0 mm	71.0 mm		
183.0	750	1100 cmm	900 cmm	700 cmm	66.73, 67.20, 66.27	0.0365, 0.0367, 0.0362
		$p = 52.5$ mm	$p = 67.0$ mm	$p = 93.0$ mm		
169.0	750	900 cmm	700 cmm	500 cmm	63.0, 62.53, 62.0	0.0373, 0.0370, 0.0367

Als Mittel aus zwei Analysen und 6 Ablesungen erhalten wir 0.0367 ± 0.0005 Vol.-Proz.

Es genügt, um eine vollkommene Überführung des nicht absorbierten Gasrestes von A nach *d* zu erzielen, in der Regel ein 3-maliges Überpumpen durch Anschalten an das Absorptionsgefäß A der großen Hohlkugel B des Mc-Leodschen Vakuumeters. Die ganze Analyse nimmt, wenn sie glatt verläuft, die Zeit der Vorbereitung des Apparates mitgerechnet, $3\frac{1}{2}$ –4 Std. in Anspruch. Der Apparat gestattet noch eine Helium-Bestimmung in einem Gasmische, das nur 0.0005 Vol.-Proz. Helium enthält, unter Verwendung

von 200 ccm als Ausgangsmenge des zu analysierenden Gases. Wenn auch das Verfahren im Prinzip nicht neu ist und nach unserer Meinung keinerlei Bedenken gegen die Genauigkeit der Analysenergebnisse hervorrufen kann, haben wir doch die mit unserem Apparate erhaltenen Helium-Werte einiger Gasproben mit den Resultaten, die man nach der Methode von Moureu und Lepape erhält, verglichen, und sie in befriedigender Übereinstimmung gefunden.

Tabelle 2.

Proben Nr.	Helium-Gehalt in Volumprozenten	
	Nach Moureu und Lepape ⁸⁾	nach unserem Verfahren ⁹⁾
1	0.0001	nicht bestimmbar < 0.0005
2	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar < 0.0005
3	0.1138	0.1155

Es ist ohne weiteres klar, daß man denselben Apparat auch zur Heliumgehalt-Bestimmung in Mineralien verwenden kann; dabei wird er vor den gewöhnlich gebrauchten Methoden den Vorteil haben, daß zur Analyse damit in den meisten Fällen nur sehr kleine Substanzmengen gebraucht werden. Er ermöglicht so die Ausführung einer Helium-Bestimmung in einzelnen gut ausgebildeten Krystallen, was besonders bei der Altersbestimmung von Mineralien nach der Helium-Methode von Wichtigkeit ist. Auch wird er vielleicht gestatten, die Frage nach dem Helium-Gehalt in verschiedenen Gesteinen in Angriff zu nehmen.

St.-Petersburg-Leningrad, Institut für Radium-Forschung der Russischen Akademie der Wissenschaften.

484. H. Gelissen und P. H. Hermans: Organische Peroxyde, VIII.: Einige weitere Reaktionen, die anscheinend nach dem R. H-Schema verlaufen.

(Eingegangen am 29. Juni 1925.)

In der Literatur sind außer den von uns bereits besprochenen noch einige Untersuchungen enthalten, die für eine weitere Gültigkeit unseres R. H-Schemas¹⁾ zu sprechen scheinen und auf die wir schon jetzt hinweisen möchten, indem wir die Herren Fachgenossen bitten, uns die nähere experimentelle Erforschung dieses Gebietes noch einige Zeit überlassen zu wollen, da, wie wir schon früher²⁾ bemerkten, amtliche Verpflichtungen uns die experimentelle Fortsetzung unserer Arbeiten über die Peroxyde erschweren.

A. Die Einwirkung von Dibenzoylperoxyd auf Olefine.

Im Jahre 1909 zeigte Prileschajew³⁾, daß Benzoylhydroperoxyd (Benzopersäure) mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen unter Oxyd-Bildung reagiert. E. von Lippmann forderte darauf die Priorität dieser Ent-

⁸⁾ Die Kontroll-Analysen wurden in der Geologischen Reichsanstalt (Komität) von Hrn. A. Boiko und Frä. A. Kobsewa ausgeführt.

⁹⁾ Die zur Analyse verwendete Gasmenge war in den ersten zwei Fällen 200 ccm und in letztem etwa 60 ccm.

¹⁾ B. 58, 285, 476, 480, 764, 765, 770, 984 [1925].

²⁾ B. 58, 476 [1925].

³⁾ B. 42, 481 [1909], 43, 959 [1910].