

Ein Apparat zur Bestimmung von Wasserstoff neben Methan in Gasmischungen.

Von

F. Hoppe-Seyler.

In kürzlich publicirten Mittheilungen über die Methan-gährung der Cellulose (diese Zeitschr., Bd. X, Heft V, S. 428) habe ich die Schwierigkeiten beschrieben, welche ich bei den Versuchen fand, deren Ziel es war, durch die gebräuchliche Methode zur Bestimmung von Wasserstoff neben Methan zu entscheiden, ob in den bei der Cellulosegährung entstehenden Gasmischungen überhaupt geringe Quantitäten von Wasserstoff neben grossen Mengen von Methan vorhanden seien oder nicht. Trotz der stets angewendeten sehr bedeutenden Verdünnung mit überschüssiger Luft gelang es nur in einzelnen Versuchen, eine Uebereinstimmung der bei der Explosion entstehenden Volumenabnahme mit der Quantität der zugleich bei dieser Verbrennung entstehenden CO_2 im Verhältniss von 2/1, wie es die Verbrennung des reinen CH_4 erfordert, zu erhalten. Selbst wenn die Verbrennung mit der grössten Vorsicht geleitet war und sehr langsam erfolgte, ergab sich fast immer eine zu grosse Volumenabnahme, und die mit einer nicht geringen Anzahl von Methanportionen ausgeführten Bestimmungen des nach der Explosion im Eudiometer noch vorhandenen Sauerstoffvolumen ergaben, dass etwas mehr Sauerstoff bei der Explosion verschwunden war, als die Berechnung aus der Quantität der gebildeten CO_2 verlangte.

Es war nicht zu bezweifeln, dass die von Hempel¹⁾ und Winkler²⁾ beschriebenen Methoden der langsamen Ver-

1) W. Hempel, Neue Methoden der Analyse der Gase. Braunschweig 1880, S. 71.

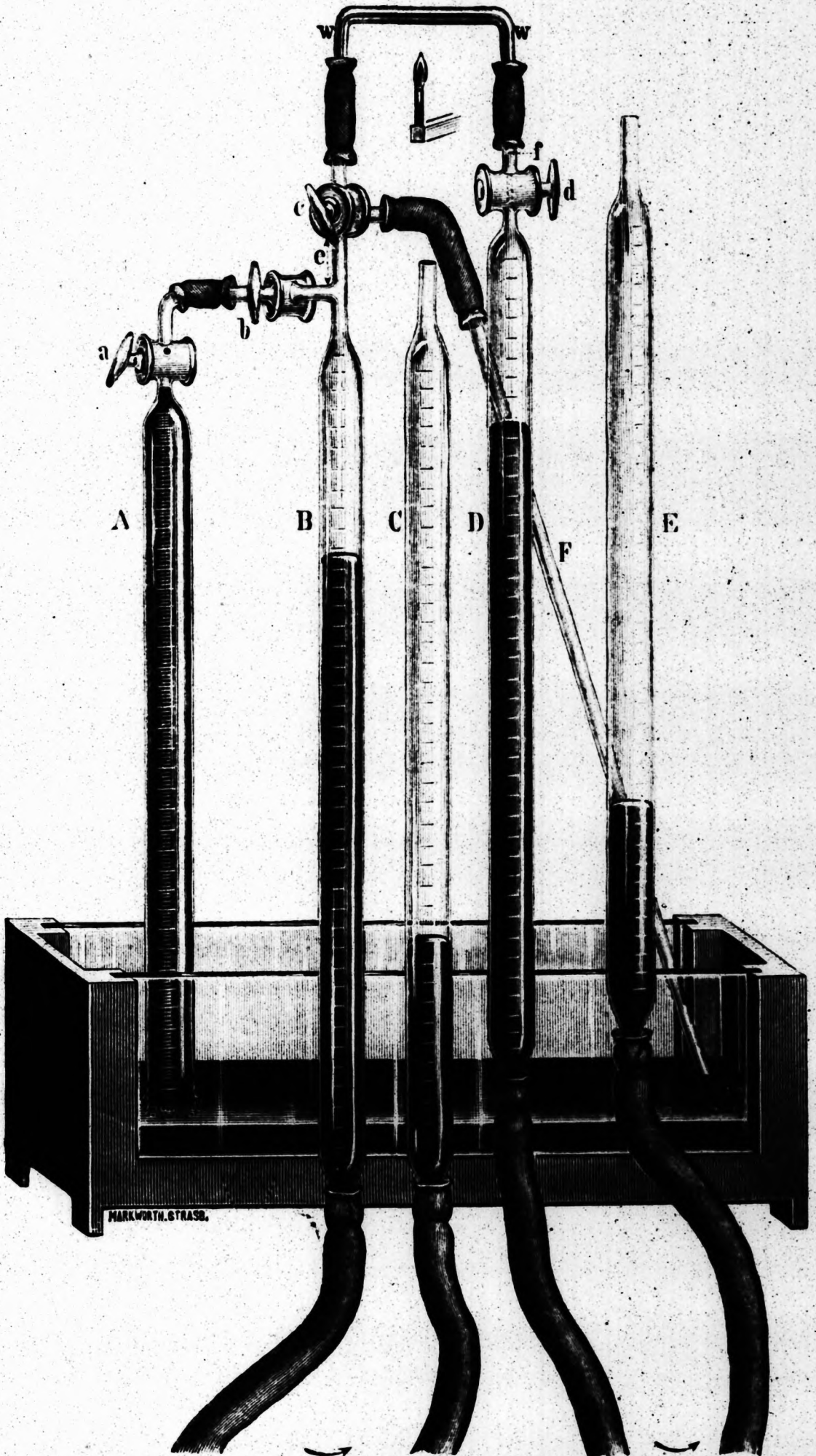
2) Cl. Winkler, Lehrbuch der technischen Gasanalyse, Freiberg 1885, S. 86.

brennung von Wasserstoff (mit genügender Quantität atm. Luft gemischt) an erwärmtem, fein vertheilten Palladium hierfür die beste Entscheidung geben konnte. Leider dient bei den von den genannten Chemikern beschriebenen Methoden Wasser als Sperrflüssigkeit; dasselbe konnte nicht ohne sehr wesentliche Modificationen des Apparates durch Quecksilber ersetzt werden. Um aber geringe Mengen von Wasserstoff sicher zu erkennen, war die Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit unumgänglich. Ich habe deshalb versucht, den Apparat von Winkler in der Weise zu modificiren, dass 1. Quecksilber als Sperrflüssigkeit dienen, 2. die Gasportion nach ihrer Befreiung von Wasserstoff ohne Verlust in ein Eudiometer zur weiteren Analyse übergeführt werden kann und 3. nach dieser Ueberfüllung der Apparat sofort wieder, ohne auseinander genommen zu werden, für eine neue Analyse in Bereitschaft ist.

Der auf der folgenden Seite abgebildete Apparat ¹⁾ hat sich für diese Anforderungen als brauchbar erwiesen.

Das mit aufgeätzter Millimeterscala versehene, calibrierte, unten offene, oben mit gut eingeschlifftem Glashahn verschliessbare Glasrohr A wird durch einen starken Halter senkrecht, mit der unteren Oeffnung ungefähr 1 ctm. tief in Quecksilber, in einer Quecksilberwanne eingetaucht erhalten. Dies Rohr ist oben durch ein kurzes, aber sehr dickwandiges Kautschukschlauchstück angefügt an das Glasrohr B, welches oberhalb des Doppelwegehahns c durch dickes Kautschukschlauchstück ebenso wie andererseits das Rohr D mit dem Winkler'schen Palladiumcapillarrohr w w in Verbindung gebracht wird. Das Rohr B steht durch ungefähr 1 Meter langen dicken Kautschukschlauch unten mit dem Rohr C, und das Rohr D durch einen etwas kürzeren, gleichfalls dicken Schlauch

¹⁾ Stativ und Halter, welche die einzelnen Röhren des Apparats fixiren, sind nicht dargestellt. Es können hierzu die gebräuchlichen eisernen Halter benutzt werden. Meine Röhren für diesen Apparat sind in bekannter Vollkommenheit angefertigt von Herrn Fr. Müller, Nachf. von Dr. H. Geissler in Bonn.



mit Rohr E in Verbindung. Es ist zweckmässig, aber nicht gerade nothwendig, auch die Röhren B, C, D, E mit einer Millimetertheilung zu versehen. Dieselben stehen unmittelbar vor der Quecksilberwanne. Alle Kautschukverbindungen sind mit hinreichend starkem Eisendraht festgebunden. Während die Hahnen c und d die Röhren B und D in offene Verbindung setzen, giesst man zunächst Quecksilber in das Rohr E, bis dasselbe dieses Rohr und das Rohr D mehr als halb füllt, erhebt dann das Glasrohr E vorsichtig, bis das Quecksilber durch den Hahn d bis zu einer Marke f oberhalb des Hahns nahe an das Capillarrohr w w tritt, und schliesst dann diesen Hahn. Dann füllt man durch das Rohr C dieses und das Rohr B etwas mehr als zur Hälfte mit Quecksilber, während der Hahn b geschlossen und der Hahn c so gestellt ist, dass die Luft durch das Rohr F nach aussen entweichen kann. Man dreht nun den Hahn c um 90° , so dass das Rohr B wieder mit der Winkler'schen Palladiumcapillare w w in offene Verbindung tritt, stellt die beiden Röhren B und C dicht neben einander so auf, dass in beiden das Quecksilberniveau in gleicher Höhe steht, der Druck im Rohr B und der Capillare w w gleich dem Atmosphärendruck ist, dreht dann den Hahn c um 90° und treibt nun durch Erhebung des Rohr C die Luft aus Rohr B durch die Capillarröhre F vollständig aus. Giebt man dem Hahn c dann eine solche Stellung, dass das Rohr B sowohl gegen die Winkler'sche Palladiumcapillare, als auch gegen F abgeschlossen ist, öffnet die Hahnen a und b und senkt das Rohr C, so strömt aus A die Luft nach B hinüber, A füllt sich ebenso wie die engen Verbindungsrohre zwischen A und B mit Quecksilber, welches aus der Quecksilberwanne nachströmt. Es ist zweckmässig, erst nur zu $\frac{3}{4}$ das Rohr A mit Quecksilber zu füllen, dann den Hahn b zu schliessen, das Rohr C zu erheben und durch Oeffnung des Rohr B durch Hahn c gegen F die Luft auszutreiben, dann nach allseitigem Abschluss des Hahn c das Rohr wieder zu senken, nun den Rest der Luft aus A aufzunehmen und ihn nach Schliessen der Hahne a und b durch F auszutreiben.

Ist dies geschehen, so ist der Apparat für die Analysen vorbereitet und kann nun, ohne auseinander genommen zu werden, lange Zeit für die Analysen dienen.

Von dem zu untersuchenden Gas (mit Wasserdampf gesättigt) wird aus einem Absorptionsrohr in der Quecksilberwanne in bekannter Weise nach A so viel übergeführt, als man zur vollständigen Verbrennung des Wasserstoff mit überschüssiger atm. Luft bringen will. Von nahezu reinem Wasserstoffgas ist in meinen Apparaten, welche im Rohr A etwas über 100 cbcm. Rauminhalt haben, nicht mehr als höchstens 20 cbcm. einzubringen, welche gegen 50 cbcm. Luft zur Verbrennung nöthig haben. Nachdem man nach 1 Stunde ruhigem Stehen die Ablesungen des Gasvolumen ausgeführt hat, füllt man gleichfalls mittelst eines Absorptionsrohrs kohlen säurefreie, mit Wasserdampf gesättigte Luft in genügendem Ueberschuss in Rohr A ein, macht nach 1 Stunde ruhigen Stehen die Ablesungen zur Bestimmung des Gasvolumen, Druck und Temperatur und schreitet dann zur Verbrennung des Wasserstoffs.

Zu diesem Zweck werden die Hahne a und b geöffnet und das Rohr C langsam gesenkt, die Gasmischung tritt aus A allmähig vollständig nach B über, so dass die Röhren und Hahnbohrungen zwischen A und B mit Quecksilber gefüllt sind. Man schliesst dann Hahn a und b, senkt das Rohr C ziemlich tief, um eine kleine Menge Quecksilber, welche sich oben in B unter dem Hahn c befindet, hinabfallen zu lassen, und stellt, wenn dies geschehen ist, C neben B so auf, dass der Quecksilberniveauunterschied in B und C geringer ist als zwischen D und E.

Man öffnet nun die Hahne c und d, so dass etwas Gas aus B durch die Winkler'sche Palladiumcapillare nach D hinübertritt, erwärmt dann die Palladiumcapillare durch eine sehr kleine, etwa 1 ctm. hohe, ungefähr 4 ctm. tief unter die Palladiumcapillare gesetzte Gasflamme (Schlitzbrenner) und lässt nun durch Senken und dann wieder Heben des Rohr E die Gasmischung durch die Palladiumcapillare von B nach D und dann wieder in der umgekehrten Richtung

hin und her strömen, indem man zwar möglichst vollständig das Gas aus dem einen Rohr in das andere hinübertreibt, aber sorgfältig verhütet, dass jemals Quecksilber in die Palladiumcapillare eintritt. Das Quecksilber soll also die Bohrungen der Hahne c und d bei diesem Hin- und Herpassiren nicht berühren.

Ist die Gasmischung reich an Wasserstoff und die Verdünnung mit Luft keine sehr bedeutende, so giebt man den Röhren C und E bei dem Hin- und Hertreiben der Gasmischung eine solche Stellung, dass die Gasmischung sich stets unter einem sehr niedrigen Drucke befindet. Hat man sie dann 3 oder 4 mal hin und her gehen lassen, so stellt man C höher, so dass das Gas beim Hin- und Hergehen unter höherem Druck sich befindet.

Ist die Gasmischung reich an Wasserstoff, so wird beim Strömen der Gasmischung über das fein vertheilte Palladium das letztere zum deutlichen Glühen erhitzt, ohne dass eine Verbrennung von dem in der Gasmischung vorhandenen Methan in meinen Bestimmungen jemals vorgekommen ist. Durch die Erniedrigung des Gasdruckes in der geschilderten Weise und langsames Hin- und Herleiten der Gasmischung beugt man der zu intensiven Verbrennung am besten vor. Explosionen kommen, soweit meine Erfahrungen (auch mit reinem Wasserstoffgas) reichen, nicht vor.

Hat man 8 bis 16 mal die Gasmischung über das erwärmte Palladium hin und her strömen lassen, so ist bei genügender Quantität des in der Gasmischung enthaltenen Sauerstoffs der Wasserstoff vollständig zu Wasser verbrannt. Ich habe selbst nach 5maligem Hin- und Zurückströmen nie eine weitere Volumenabnahme der Gasmischung beobachtet, wenn noch weiterhin das Hin- und Herströmen ausgeführt wird.

Nach Beendigung des Ueberleitens der Gasmischung über Palladium entfernt man die das letztere erwärmende Gasflamme, lässt sehr vorsichtig durch Erhebung von Rohr E das Quecksilber in D durch die Hahnbohrung in d bis zur Marke nahe der Palladiumcapillare, aber nicht in dieselbe emporsteigen,

schliesst dann Hahn d, erhebt dann das Rohr C, so dass das Quecksilberniveau in C in gleicher Höhe steht wie im Rohr B, schliesst dann den Hahn c nach allen Seiten ab, öffnet die Hahnen a und b, lässt das rückständige Gas vorsichtig nach dem Rohr A zurücktreten und durch etwas nachrinnendes Quecksilber die Hahnbohrungen und engen Röhren zwischen B und A von Gas gänzlich befreien. Dies gelingt leicht vollständig, dagegen bleibt in dem Röhrenstück e oben in Rohr B unter dem Hahn c und über dem seitlich angesetzten nach b führenden engen Röhrchen eine kleine Quantität Gas nothwendig zurück, welche zwar sehr gering sein wird, wenn dies Rohrstück möglichst eng und kurz ist, aber nicht ganz vernachlässigt werden kann. Man calibriert deshalb diesen Raum von vornherein mit Quecksilber. An meinem Apparate beträgt dieser Raum 0,043 cbcm.

Hat man nach einer Stunde Stehen das Volumen des rückständigen Gases im Rohr A bestimmt, ebenso wie Temperatur und Druck, so lässt man durch Oeffnung der Hahne a und b die Gasmischung unter Senkung des Rohrs C nach B übertreten und treibt dann dasselbe nach Oeffnen des Hahns c zwischen B und F durch letzteres enges Rohr entweder in ein in der Quecksilberwanne übergesetztes, mit Quecksilber gefülltes Eudiometer oder, wenn keine weitere Analyse ausgeführt werden soll, in die freie Luft.

Will man dann die Winkler'sche Palladiumcapillare von dem Reste der Gasmischung befreien und reine atm. Luft wieder in dieselbe bringen, so füllt man durch ein Absorptionsrohr in der Quecksilberwanne A theilweise mit atm. Luft, lässt dieselbe in der beschriebenen Weise nach B übertreten, dann aus B durch w w nach Rohr D und wieder nach B zurückströmen, schliesst den Hahn d nach Füllung seiner Bohrung mit Quecksilber bis zur Marke ab, schliesst dann bei gleichem Niveau des Quecksilbers in den Röhren B und C auch den Hahn c und treibt unter Erhebung des Rohr C und Oeffnung des Hahn c nach F hin durch letzteres die Luft aus dem Apparate heraus, so dass auch die enge Röhre F wieder vollständig mit Quecksilber gefüllt ist.

Der Apparat ist dann bereit zum Beginn einer neuen Analyse.

Die Handhabung des Apparates erfordert einige Vorsicht und Aufmerksamkeit, wie jedes Arbeiten mit einer Quecksilberpumpe, aber auch nicht mehr. In $3\frac{1}{2}$ Stunden wird eine Wasserstoffbestimmung nicht allein vollständig ausgeführt, sondern auch der Apparat vom rückständigen Gas befreit und in der geschilderten Weise mit Luft ausgespült.

Diese Methode eignet sich besonders zur Bestimmung kleiner Wasserstoffmengen neben grossen Mengen anderer Gase, auch Methan. Ist die Gasmischung sehr reich an Wasserstoff, so ist das Ueberleiten über das Palladium unter sehr erniedrigtem Druck (bei tiefer Stellung des Rohrs C) und sehr langsamem Auf- und Abbewegen des Rohrs D auszuführen.

Ist die Gasmischung nicht allein sehr reich an Wasserstoff, sondern auch das Rohr A zum grossen Theil mit derselben gefüllt, so lässt man davon zunächst nur einen Theil nach B übertreten und leitet diese Gasportion einige mal langsam hin und zurück über das erwärmte Palladium bei niedrigem Druck, lässt dann wieder eine Portion Gas aus A hinzutreten, leitet hin und her u. s. w., so dass bei dieser fractionirten Verbrennung keine sehr starke Erhitzung im Palladiumcapillarrohr und keine Einwirkung des Sauerstoffs auf Kohlenstoffverbindungen eintreten kann.

Meine Versuche, von denen in den folgenden Daten diejenigen beschrieben sind, welche zur Prüfung des Apparates ausgeführt sind, bestätigen die bereits von Graham ermittelte Thatsache, dass Methan vom erwärmten Palladium nicht bemerkbar aufgenommen wird. Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Gasmischungen durch Verbrennung mit überschüssigem Wasserstoffgas kann mit fein vertheiltem Palladium nicht ausgeführt werden, weil vom überschüssigen Wasserstoff ein, wenn auch sehr kleiner, Theil durch das Palladium festgehalten wird.

I. Versuche der Bestimmung des Wasserstoffgehaltes in Mischungen von atmosphärischer Luft und Wasserstoff von bekannter Zusammensetzung.

1. Im Absorptionsrohr.	Gasvolumen in cbcm.	Tem- peratur.	Druck in Millim.	Gasvol. 0° 1 m. Druck in cbcm.
Atm. Luft	38,391	15 ^o ,6	720,988	26,193
Nach Einleiten von Wasserstoff . .	41,332	15 ^o ,6	733,603	28,683

Im Palladiumapparat.

Mischung vor Behandlung mit Pal- ladium	53,414 ¹⁾	16 ^o ,4	573,815	28,914
Mischung nach Behandlung mit Pal- ladium	47,956	16 ^o ,6	557,338	25,197

Eingebracht H₂ = 2,490 cbcm.

Gefunden » = 2,478 »

Unterschied = - 0,012 cbcm.

2. Im Absorptionsrohr.	Gasvolumen in cbcm.	Tem- peratur.	Druck in Millim.	Gasvol. 0° 1 m. Druck in cbcm.
Atm. Luft.	58,998	18 ^o ,6	703,955	38,885
Nach Einleiten von Wasserstoff . .	63,810	18 ^o ,6	720,955	43,072

Im Palladiumapparat.

Mischung vor Behandlung mit Pal- ladium	68,892	18 ^o ,2	623,948	40,301
Mischung nach Behandlung mit Pal- ladium	61,568	18 ^o ,2	598,548	34,550

Eingebracht H₂ = 3,918 cbcm.

Gefunden » = 3,834 »

Unterschied = - 0,084 cbcm.

3. Im Palladiumapparat.	Gasvolumen in cbcm.	Tem- peratur.	Druck in Millim. Hg.	Gasvol. 0° 1 m. Druck in cbcm.
Atm. Luft	33,592	13 ^o ,2	499,591	16,009
Nach Einleiten von Wasserstoff . .	37,481	13 ^o ,2	510,291	18,245
Nach Ueberleiten über das Palladium	31,873	12 ^o ,8	489,281	14,897

Eingebracht H₂ = 2,236 cbcm.

Gefunden » = 2,232 »

Unterschied = - 0,004 cbcm.

1) Enthielt obige Gasmischung und noch etwas Luft.

II. Prüfung von Gasmischungen auf Wasserstoff, welche aus Flussschlamm durch spontane Gärung erhalten waren.

1. Das von CO₂ befreite Gas im Palladiumapparat.

	Gasvolumen in cbcm.	Tem- peratur.	Druck in Millim. Hg.	Gasvol. 0° 1 m. Druck in cbcm.
Schlammgas von CO ₂ frei	47,133	170,5	546,018	24,186
Nach Zuleiten von atm. Luft	69,2805	170,5	619,218	40,317
Nach Ueberleiten über Palladium	69,086	170,4	618,510	40,172

Das Gas enthielt: CO₂ = 25,787 Vol. p. C.

CH₄ = 74,213 » »

Volumenabnahme = 0,148 cbcm.

Hiernach H₂-Gehalt = 0,097 »

2. Im Palladiumapparat.

	Gasvolumen in cbcm.	Tem- peratur.	Druck in Millim. Hg.	Gasvol. 0° 1 m. Druck in cbcm.
Atm. Luft	55,030	130,2	584,191	30,667
Nach Zuleiten von Schlammgas von CO ₂ frei	68,567	130,2	627,491	41,042
Nach Ueberleiten über Palladium	57,5005	120,8	749,281	41,156

Das Gas enthielt: CO₂ = 28,817 Vol. p. C.

CH₄ = 71,183 » »

Volumenabnahme = 0,114 cbcm.

Hiernach H₂-Gehalt = 0,076 »

3. Im Palladiumapparat.

	Gasvolumen in cbcm.	Tem- peratur.	Druck in Millim. Hg.	Gasvol. 0° 1 m. Druck in cbcm.
Atm. Luft	37,113	170,5	511,218	17,831
Nach Zuleiten von Schlammgas von CO ₂ frei	68,597	170,5	615,518	39,681
Nach Ueberleiten über Palladium	68,4025	170,5	616,618	39,639

Die ursprüngliche Gasmischung enthielt:

CO₂ = 32,139 Vol. p. C.

CH₄ = 67,861 » »

Volumenabnahme = 0,042 cbcm.

Danach H₂-Gehalt = 0,028 »

4. Im Palladiumapparat.

	Gasvolumen in cbcm.	Tem- peratur.	Druck in Millim. Hg.	Gasvol. 0° 1 m. Druck in cbcm.
Schlammgas von CO ₂ frei	37,971	180,8	512,155	18,195
Nach Zuleiten von atm. Luft	56,037	180,7	570,855	29,940
Nach Ueberleiten über Palladium	55,988	180,6	571,155	29,940

Das ursprüngliche Gas enthielt:

CO₂ = 36,272 Vol. p. C.

CH₄ = 63,728 » »

Volumenabnahme = 0,000 cbcm.

Danach H₂-Gehalt = 0,000 »

5. Im Palladiumapparat.	Gasvolumen in cbcm.	Tem- peratur.	Druck in Millim.Hg.	Gasvol. 0° 1 m. Druck in cbcm.
Atm. Luft.	26,939	180,6	488,055	12,310
Nach Zuleiten von Schlammgas (CO ₂ frei)	64,438	180,7	601,755	36,292
Nach Ueberleiten über Palladium	64,557	190,0	601,854	36,328

Das ursprüngliche Gas, aus dem Schlamm im Bodensee entnommen, enthielt:

CO₂ = 0,464 Vol. p. C.

CH₄ = 66,116 » »

N₂ = 33,420 » »

Volumenzunahme = 0,036 cbcm.

H₂ = 0 »

III. Weitere Prüfungen von Gasmischungen auf Gehalt an Wasserstoff, nachheriger Zusatz von Wasserstoffgas und Bestimmung der Volumina nach der Verbrennung desselben.

	Gasvolumen in cbcm.	Tem- peratur.	Druck in Millim.Hg.	Gasvol. 0° 1 m. Druck in cbcm.
1. Schlammgas frei von CO ₂	47,255	170,5	547,218	24,302
Nach Zuleiten von atm. Luft'	65,715	170,5	608,418	37,575
Nach Ueberleiten über Palladium	65,686	170,6	607,523	37,491
Nach Zuführung von Wasserstoffgas	68,419	170,5	616,118	39,617
Nach Ueberleiten über Palladium	64,349	170,9	603,138	36,425

Zusammensetzung des ursprünglichen Schlammgases:

CO₂ = 22,101 Vol. p. C.

CH₄ = 32,184 » »

N₂ = 45,715 » »

Im Gas gefunden H₂ = 0,056 cbcm.

Dann zugeführt H₂ = 2,126 »

Gefunden H₂ = 2,128 »

Unterschied = 0,002 cbcm.

	Gasvolumen in cbcm.	Tem- peratur.	Druck in Millim.Hg.	Gasvol. 0° 1 m. Druck in cbcm.
2. Schlammgas frei von CO ₂	34,428	120,6	515,125	16,953
Nach Zuleiten von atm. Luft.	49,938	120,8	565,981	26,999
Nach Ueberleiten über Palladium	49,912	120,4	562,266	26,846
Nach Zuführung von Wasserstoffgas	52,591	120,75	569,218	28,601
Nach Ueberleiten über Palladium	48,932	120,7	557,253	26,056

Zusammensetzung des ursprünglichen Schlammgases:

CO₂ = 34,366 Vol. p. C.

CH₄ = 65,634 » »

Im Gas gefunden H₂ = 0,102 cbcm.

Zugefügt H₂ = 1,755 »

Gefunden H₂ = 1,697 »

Unterschied = 0,058 cbcm.