

Eine empfindliche Reaktion auf Wasserstoff.

Von

C. Zenghelis.

Wasserstoff wird öfters durch Verbrennung und Verwandlung in Wasser nachgewiesen.

Diese Reaktion, welche weder empfindlich noch schnell ausführbar ist, wird auch durch andere wasserstoffhaltige Gasverbindungen, namentlich Kohlenwasserstoffe und so weiter gegeben. Deswegen kann man, wenn es sich um Spuren von Wasserstoff handelt, dieselben nur spektroskopisch nachweisen. Der spektroskopische Nachweis ist jedoch nicht einfach, und man ist auch nicht immer imstande, ihn auszuführen.

Campbell und Hart¹⁾ haben eine auf die Reduktion von Palladiumchlorür in wässriger Lösung gegründete, volumetrische Bestimmung von Wasserstoff in Gasgemengen vorgeschlagen. Doch sollen bei dieser Operation anwesende schwere Kohlenwasserstoffe vorher entfernt werden. Übrigens ist diese Reaktion zum Nachweis von Spuren von Wasserstoff nicht geeignet.

Wenn der Nachweis des Wasserstoffs in gewöhnlichem, molekularem Zustande umständlich ist, so ist der Nachweis des naszierenden Wasserstoffs sehr leicht wegen der Geschwindigkeit und Stärke, mit welcher er verschiedene Reduktionen bewirkt. Ebenso ist es mit dem von verschiedenen Metallen okkludierten Wasserstoff.

Der von Palladium okkludierte Wasserstoff reduziert Ferriverbindungen, wandelt Chlor und Jod bei Anwesenheit von Wasser in Chlor-, respektive Jodwasserstoffsäure, Quecksilberchlorid in Chlorür und so weiter um. Die Okklusion von Wasserstoff geschieht bekanntlich am leichtesten durch die Metalle Platin und Palladium und zwar so, dass

¹⁾ Dammer, Handb. der anorg. Chemie 4, S. 10 ff.

man über dieselben direkt bei etwas höherer Temperatur Wasserstoff leitet.

Während ich mich mit den Eigenschaften des okkludierten Wasserstoffs beschäftigte, bemerkte ich, dass die Okklusion nicht nur beim Überleiten desselben über das Metall bei höherer Temperatur stattfindet, sondern auch, wenn das Metall in eine Flüssigkeit eingetaucht ist, durch welche man Wasserstoff durchleitet. Diese Absorption geschieht natürlich besser, wenn man die Flüssigkeit erwärmt, doch findet sie auch bei gewöhnlicher Temperatur statt.

Wenn man nun eine Lösung wählt, welche sich leicht reduzieren lässt und gleichzeitig eine schnelle und auffallende Veränderung — zum Beispiel eine Farbenänderung — gibt, so wird man auf diese Weise Wasserstoff schnell und leicht nachweisen können.

Von allen bekannten Lösungen passt zu dieser Reaktion am besten eine verdünnte saure Lösung von molybdänsaurem Natrium, dieselbe, die ich schon früher als das empfindlichste Reagens auf Zinn angegeben und auch für die volumetrische Bestimmung desselben und des Eisens angewendet habe.¹⁾

Dieses Reagens wird auf folgende Weise bereitet. Ein Gramm Molybdäntrioxyd wird in verdünnter Natronlauge gelöst, verdünnte Salzsäure in geringem Überschuss hinzugefügt und auf 200 *ccm* mit Wasser verdünnt. Das Reagens ist gegen Zinnchlorür so empfindlich, dass es die Anwesenheit von kaum 0,000 001 *g* Zinn durch die Bildung von Molybdänblau zeigt. Ganz dieselbe Reaktion findet mit naszierendem und okkludiertem Wasserstoff statt.

Zum Nachweis von freiem Wasserstoff durch dieses Reagens verfährt man in folgender Weise.

Das Gas wird zuerst durch eine Waschflasche durchgeleitet, welche Natronlauge zur Entfernung von Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff, welche auch reduzierend einwirken, enthält, und nachher durch einige Kubikzentimeter wie oben beschrieben dargestellter, warmer Molybdänlösung, welche sich in einer Probierröhre befindet. Das Einleiten geschieht mittels einer Glasröhre, um welche dünnes, vorher sorgfältig ausgeglühtes Platinblech oder noch besser Platindrahtnetz gewickelt ist. Nach dem Durchgang von einigen Wasserstoffbläschen wird die

¹⁾ Zur volum. Bestimmung des Eisens und des Zinns mittels Zinnchlorürs, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 2046; diese Zeitschrift **44**, 224.

Lösung intensiv blau. Wenn jedoch die durchgeleitete Menge Wasserstoff sehr klein, oder die Molybdänlösung kalt ist, erscheint die Lösung hell grünlichblau.

Palladium wirkt energischer als Platin, doch genügt das letztere für einen schnellen und zuverlässigen Nachweis von Wasserstoff, wenn derselbe nur nicht in zu kleinen Spuren anwesend ist, oder sehr kleine Quantitäten von Gas zur Untersuchung zur Verfügung stehen. Bei der Anwendung von Palladium muss das Molybdänreagens möglichst wenig freie Säure enthalten, da sonst beim Erwärmen das Palladium durch die Säure angegriffen wird und naszierender Wasserstoff entstehen könnte. Das ist jedoch nicht der Fall, wenn nur wenig freie Säure in der Lösung vorhanden ist, wie aus hierüber angestellten Versuchen hervorging.

Wenn es sich um den Nachweis von Spuren Wasserstoff handelt, so empfiehlt es sich, in folgender Weise zu verfahren.

An eine etwa 25 cm lange Röhre, deren eines Ende offen und deren anderes mit einem Hahn versehen ist (siehe Figur 39), bläst man etwas oberhalb des Hahnes eine kleine Erweiterung an, in der Weise, dass dieselbe ein linsengrosses Stück von Palladium aufnehmen kann. Das Palladium muss man vorher im Kohlendioxidstrom ausglühen. Es kann dazu Palladiumschwamm dienen oder Palladiumfolie, welche man auf folgende Weise herstellt.

Fig. 39.

Eine dreiprozentige Lösung von Kaliumpalladiumchlorür wird durch ein mittelgrosses Element eines Akkumulators unter Anwendung von Platinelektroden während 20—30 Minuten elektrolysiert. Das Palladium scheidet sich an der Kathode in Form eines leicht abnehmbaren, sehr dünnen, teilweise glänzenden schwarzen Bleches ab. In dieser Form absorbiert es leicht und kann wegen seiner Elastizität sehr gut in der Erweiterung der Röhre befestigt werden.

Zu Beginn des Versuchs leitet man durch die Röhre Kohlendioxyd, schliesst den Hahn und taucht die Röhre in Wasser. Dann öffnet man den Hahn und lässt durch allmähliches Eintauchen der Röhre das Kohlendioxyd bis etwa zum Anfang der Erweiterung entweichen. Man schliesst den Hahn wieder und führt von unten das zu untersuchende Gas in die Röhre. Man erwärmt das Palladium von aussen durch eine kleine Lampe auf etwa 80—120° und bewirkt die Mischung und Absorbierung des in dem Wasser enthaltenen Wasserstoffs durch Heben und Senken der



Röhre während einiger Minuten. Nach dem Erkalten nimmt man das Palladium heraus und erwärmt mit einigen Kubikzentimetern ganz schwach saurer Molybdänlösung.

0,5 *ccm* Wasserstoff geben auf diese Weise eine intensiv blaue Farbe, doch selbst ein einziges Bläschen von Wasserstoff, welches weniger als 0,00001 *g* ausmacht, ist leicht auf obige Weise durch das Auftreten einer hellblauen Farbe zu erkennen.

Was das Hervorrufen dieser Reaktion durch andere Wasserstoffverbindungen angeht, so habe ich mit vielen solchen Verbindungen Versuche angestellt. Die verschiedenen Kohlenwasserstoffe, wie Methan, Äthylen, Azetylen und so weiter gaben negative Resultate. Selbstverständlich dürfen solche Gase keinen freien Wasserstoff enthalten, wie es öfters bei deren Bildung vorkommt. So bewirkten Methan und Azetylen durch längere Einwirkung während 10—20 Minuten bei Anwesenheit von Platinblech Blaufärbung der Molybdänlösung, diese trat jedoch nicht mehr ein, nachdem diese Gase vorher durch drei solche Röhren geleitet und von Wasserstoff befreit waren.

Arsen- und Phosphorwasserstoff sind leicht vorher durch Silbernitratlösung zu beseitigen. Ihre Entfernung ist erforderlich, weil bei deren Bildung sich regelmäfsig auch andere wasserstoffärmere Verbindungen bilden, welche stark reduzierend einwirken und die Molybdänlösung (ohne Platinblech) sofort bläuen können, wie zum Beispiel P_2H_4 es tut.

Dasselbe gilt auch für Kohlenoxyd, welches man vorher durch Kupferchlorürlösung absorbieren muss. Kohlenoxyd verhält sich nämlich, wenn es okkludiert wird, wie Wasserstoff. Während es, zwanzig Minuten lang durch warme Molybdänlösung durchgeleitet, keine Änderung an derselben hervorgebracht hat, bläute diese sich sehr schnell, als ich auch Platinblech hinzubachte. Diese Eigenschaft des okkludierten Kohlenoxyds, bedeutend stärker als gewöhnliches Kohlenoxyd zu reduzieren, habe ich auch durch verschiedene andere Versuche festgestellt, über welche ich in nächster Zeit berichten werde.

Chemisches Laboratorium der Universität in Athen.
