

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1890. Heft 24.

Gasanalytische Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen.

Von

Prof. Dr. L. L. de Koninck.

Die Anzahl der vorgeschlagenen Reagentien zur gasanalytischen Bestimmung des Sauerstoffs durch Absorption ist ziemlich bedeutend. Cl. Winkler führt an¹⁾ den Phosphor, die Alkalimetalle, das auf höhere Temperatur erhitzte Kupfer oder noch befeuchtet mit Salzsäure oder Ammoniak, das Blei und selbst das Thallium in feuchten Spänen, ferner Stickoxyd in Gasform oder in einer Lösung von Eisenvitriol gelöst, das Schwefelcalcium, das ammoniakalische Kupfchlorür, das frisch gefällte Eisenoxydulhydrat (Eisenvitriol und Kalilauge), das Natriumhydrosulfit, die pyrogallussauren Alkalien und das Indigweiss; man kann hier noch das durch v. d. Pforten vorgeschlagene Chromchlorür hinzufügen.

Unter diesen zahlreichen Stoffen werden die meisten wohl nicht gebraucht, sei es, weil dieselben keine genaueren Resultate liefern (dies gilt von dem Stickoxyd in Gasform, wie ich dies durch einige Versuche festgestellt habe), sei es, weil dieselben, wenigstens mit gewissen Apparaten, eine wenig praktische Handhabung gestatten (dies ist der Fall bei dem Eisenoxydulhydrat in dem Apparat von Orsat), sei es aus noch anderen Gründen, wie die schwierige Herstellung, der Preis u. dgl.

Hauptsächlich ist es das pyrogallussaure Kali, zu welchem man am meisten seine Zufucht genommen hat, wenigstens für industrielle Versuche. Aber auch dieses Reagens lässt unter gewissen Beziehungen zu wünschen übrig, indem es zur Bildung einer kleinen Menge von Kohlenoxyd Veranlassung geben kann und außerdem alles befeckt, was es benetzt, eine Unannehmlichkeit, welche besonders bei Anwendung der Raoult-Bunte'schen Bürette zu fühlen ist.

¹⁾ Cl. Winkler. Anleitung z. chem. Untersuchung der Industriegase II. 400.

Um diese Übelstände zu vermeiden, habe ich versucht, auf die Anwendung der Metalllösungen zurückzukommen.

Die Oxydirbarkeit der Eisenoxydulsalze in neutraler oder saurer Lösung ist zu gering, um den Sauerstoff vollständig in kurzer Zeit hiermit absorbiren zu können. Es musste versucht werden, dieselben in alkalischer Lösung anzuwenden; aber die Alkalien erzeugen einen bleibenden Niederschlag und das gebildete Eisenoxydulhydrat in der wässerigen Lösung suspendirt, kann nicht in innige Berührung mit dem aufzunehmenden Sauerstoff gelangen.

Um die Eisenoxydulsalze in alkalischer Lösung zu erhalten, habe ich zur Anwendung der Tartrate gegriffen.

Nach einigen Versuchen gelangte ich zu einer Lösung, welche man erhält, wenn man die folgenden Flüssigkeiten mischt:

A. 40 g krystallisierten Eisenvitriol jedes gelöst in der
B. 30 g Seignettesalz nötigen Menge
C. 60 g Kalihydrat des Handels Wasser, um 100 cc Lösung zu erhalten.

Man giesst 1 Vol. A in 5 Vol. B; es bildet sich ein weisslicher Niederschlag von weinsaurem Eisenoxydulhydrat, welcher durch Hinzufügen von 1 Vol. C sofort verschwindet. Es ist zu beachten, dass die Reihenfolge, nach welcher man die Lösungen mischt, nicht gleichgültig ist; wenn man zuerst die Kalilauge mit dem Seignettesalz mischt, alsdann die Eisenoxydullösung hinzufügt, so erhält man keine klare Flüssigkeit.

Die angegebene Zusammensetzung wurde nach mehreren Versuchen festgehalten, wobei sich auch ergab, dass eine zu geringe Menge Tartrat eine dunkle, ja selbst eine trübe Flüssigkeit lieferte; sobald die Menge des Tartrats genügend ist, beeinflusst ein Überschuss von Alkali das Aussehen der Flüssigkeit nicht.

Die zusammengesetzte Lösung ist klar, gelblich; sie grün durch Oxydation unter Einfluss der Luft, in Folge der Bildung von Eisenoxydoxydulsalz; wenn die Oxydation vollständig ist, wird die Flüssigkeit von Neuem klar. In einer Pipette von Hempel zur Analyse der Luft angewendet, hat die alkalische weinsaure Eisenoxydullösung bei vier aufeinanderfolgenden Versuchen die folgenden Resultate ergeben:

Angewen- dete Luftmenge cc	Restmenge nach der Absorption cc	Sauerstoff cc	Sauerstoff Proc.
50	39,4	10,6	21,2
50	39,5	10,5	21,0
50	39,5	10,5	21,0
50	39,6	10,4	20,8
Mittel	39,5	10,5	21,0

Wenn man für richtige Bewegung der Pipette sorgt, so ist die Geschwindigkeit der Absorption sehr zufriedenstellend; bei meinen Versuchen war der Sauerstoff in 4 Minuten vollständig absorbirt.

Die bis heute vorgenommenen Versuche zur Verwendung des Zinnchlorürs als Absorptionsmittel haben mir noch keine befriedigende Resultate ergeben; bei Zinnchlorür kann, wie bei den Eisenoxydulsalzen nur die Anwendung in alkalischer Lösung in Frage kommen. Ich bin noch nicht dahin gekommen, eine brauchbare alkalische Lösung zu erlangen.

Ich gedenke diese Versuche wieder aufzunehmen und vielleicht auf die Herstellung der Eisenoxydullösung zurückzukommen, besonders um festzustellen, ob es nicht von Vortheil sein würde, eine stärkere Concentration zu geben oder das Seignettesalz durch ein Alkalicitrat zu ersetzen.

In dem Augenblick, der Redaction diese Mittheilung zu übersenden, welche ich seit Juni, während der Ferien, bei Seite liegen gelassen hatte, lese ich, dass Wanklyn und Cooper die Bestimmung des Sauerstoffs mittels Stickoxyd als genau empfehlen. (Chem. N. 62 155.) Ich gedenke auf die Versuche zurückzukommen, welche mich diese Methode als ungenau zu bezeichnen veranlassten.

Laboratorium der analytischen Chemie der Universität Liège. Im Nov. 1890.

Mittheilung aus der chemischen Untersuchungs-Station zu Zwickau (Sachsen).

Von

Dr. E. Falk und H. Leonhardt.

Unter den vielen Untersuchungen von Butterproben auf Verfälschungen mit fremden Fetten, die wir seit Eröffnung unseres Laboratoriums auszuführen veranlasst wurden, ist das Resultat von einer Süßsahnenbutter dazu angethan, das allgemeine Interesse in Anspruch zu nehmen.

Die betreffende Butter ist ein Product der Milchwirtschaft des Rittergutes Blan-

kenhain bei Crimmitschau i/S. Dieselbe wird zu dem hohen Preise von durchschnittlich 3,20 M. für 1 k direct von dem Gute aus durch die Post an die Käufer versendet. Zwischenhändler gibt es also nicht.

Von einem der betreffenden Abnehmer wurde uns nun der Auftrag, die Butter auf ihre Reinheit zu prüfen. Das Resultat der Untersuchung war ein für uns überraschendes. Wir fanden nämlich bei der Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach der Methode Reichert - Meissl einen $\frac{1}{10}$ N.-Alkaliverbrauch von 22,6 cc.

Auf Grund dieser Zahl wurde eine stattgehabte Fälschung der Butter mit fremden Fetten ausgesprochen.

Dieses Urtheil veranlasste den betreffenden Auftraggeber, von der 8 Tage später erhaltenen Sendung nochmals eine Untersuchung vornehmen zu lassen.

Diesmal ergab sich ein Alkaliverbrauch von 21,8 cc $\frac{1}{10}$ N.-Alkali und die hierauf füssende Begutachtung lautete natürlich wieder: die Butter ist verfälscht und zwar in noch höherem Maasse als die erste Probe.

Jetzt erfolgte seitens des Käufers, der sich trotz des angelegten hohen Preises betrogen wähnen musste, Reclamation beim Rittergute. Die Folge davon war, dass uns direct vom Rittergute ein Auftrag zur Butteruntersuchung einging. Aber auch diese Butter hatte eine Reichert'sche Zahl, die unter der als Minimum angenommenen Grenze lag; sie betrug nämlich 22,8. Da nun eine Fälschung der Butter nach Ausspruch des Rittergutsbesitzers gänzlich ausgeschlossen war, so stellten wir den Antrag, auf dem Gute eine Ocularinspection vorzunehmen. Dem wurde in entgegenkommender Weise entsprochen, und so erfolgte sie denn auch am 24. September.

Die in Bezug auf die Milchwirtschaft des Rittergutes gemachten Beobachtungen sind nun folgende:

Die Zahl der gewöhnlich auf dem Gute gehaltenen Kühe beträgt 50 bis 55. Es sind meist selbstgezogene Kühe der Glanrasse mit Simmenthaler Stieren gekreuzt. 10 bis 15 Kühe sind hiesige Landkühe, welche nach dem Kalben angekauft und dann abgemolken als fette Kühe zum Schlachten wieder verkauft werden.

Die Fütterung bestand während der Sommermonate aus einem Gemenge von Klee- und Wicken-Grünfutter. Dem Wasser zum Tränken werden Brauereitreber beigemengt. Die Kühe sind durchweg sehr gut genährt.

Die zweimal täglich den Kühen entzogene Milch (früh $3\frac{1}{2}$ Uhr und Nachmittag $4\frac{1}{2}$ Uhr) wird in grossen Zinkgefassen gesammelt und sofort aus den Stallungen entfernt. In einem Milchkübler mit Eiswasser-Gegenströmung wird sie auf 7 bis 9° abgekühlt und sodann in die Reimer'schen