

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 149–160

Aufsatzteil

11. April 1916

Studien über die Absorption von Sauerstoff in alkalischen Lösungen.

Von Prof. Dr. F. HENRICH in Gemeinschaft mit K. KUHN.

(Eingeg. 28./1. 1916.)

Bei Untersuchungen über den Gasgehalt von Taunusgesteinen wollte ich den Sauerstoff der Gasgemische mit der alkalischen Lösung von Natriumhydrosulfit absorbieren, die H. Franzen empfohlen hat. Nach der Vorschrift dieses Forschers löste ich 50 g Natriumhydrosulfit in 250 ccm Wasser, fügte 40 ccm einer Natronlauge zu, die auf 500 g NaOH 700 ccm Wasser enthielt, und füllte mit der Mischung eine Hempele'sche Pipette. Als ich nun die sauerstoffhaltigen Gasgemische mit dieser Lösung zusammenbrachte, wurde der Sauerstoff so langsam absorbiert, daß ein Vorteil dieser Lösung gegen die gebräuchliche Pyrogallollösung nicht einzusehen war. Nun hatte ich gefunden¹⁾, daß eine Lösung von Orcin in wässriger Kalilauge an der Luft viel rascher und glatter oxydiert wird als eine analoge Lösung in Natronlauge. Ich ersetzte deshalb bei der Herstellung einer neuen Hydrosulfitlösung die Natronlauge durch eine äquivalente Menge Kalilauge und fand, daß nun die Absorption wesentlich rascher vor sich geht. Daraufhin machte ich in Gemeinschaft mit Herrn stud. rer. nat. K. Kuhn eine Reihe von Versuchen über die Absorptionsgeschwindigkeit alkalischer Hydrosulfitlösungen. Wir maßen uns in Büretten teils Luft, teils hochprozentigen Sauerstoff ab, füllten rasch in die Pipette mit der Hydrosulfitlösung ein, begannen sofort mit dem Schütteln, das wir jedesmal eine bestimmte Anzahl von Minuten fortsetzten, maßen dann das Volumen des Gases und damit die Absorption des Sauerstoffs. Bei der Bereitung der Hydrosulfitlösungen wurde Alkali, dessen Gehalt vorher titrimetrisch bestimmt war, in molekularen Mengen zugesetzt. Wir geben nebeneinander die Zahlen für Natronlauge und Kalilauge.

1. 1 Mol Natriumhydrosulfit auf 1 Mol Alkali. Je 31 g Hydrosulfit wurden mit 11,5 g KOH bzw. 7,5 g NaOH in 180 ccm Wasser gelöst und in die Hempele'sche Pipette gefüllt:

Dauer des Schüttelns	Je 50 ccm Luft gingen zurück in Lösung	
	von KOH auf	von NaOH auf
3 Minuten	39,6 ccm	43,4 ccm
6 „	39,6 „	40,0 „
9 „	39,6 „	39,6 „
2 Minuten	40,1 ccm	

2. 1 Mol Natriumhydrosulfit auf 2 Mol Alkali. Je 31 g Hydrosulfit mit 23 g KOH bzw. 15 g NaOH in 180 ccm Wasser gelöst:

Dauer des Schüttelns	Je 50 ccm Luft gingen zurück in Lösung	
	von KOH auf	von NaOH auf
3 Minuten	39,6 ccm	42,4 ccm
6 „	39,6 „	39,8 „
2 Minuten	41,0 ccm	

3. 1 Mol Natriumhydrosulfit auf 3 Mol Alkali. Je 31 g Hydrosulfit wurden mit 34,5 g KOH bzw. 22,5 g NaOH in 180 ccm H₂O gelöst:

¹⁾ Ber. 48, 483 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 332 [1915].

Dauer des Schüttelns	Je 50 ccm Luft gingen zurück in Lösung	
	von KOH auf	von NaOH auf
3 Minuten	40,0 ccm	40,2 ccm
6 „	39,6 „	39,6 „
2 Minuten	41,8 ccm	

4. 1 Mol Natriumhydrosulfit auf 6 Mol Alkali. Je 31 g Natriumhydrosulfit wurden mit 69 g KOH bzw. 45 g NaOH in 180 ccm Wasser gelöst:

Dauer des Schüttelns	Je 50 ccm Luft gingen zurück in Lösung	
	von KOH auf	von NaOH auf
3 Minuten	41,8 ccm	47,3 ccm
6 „	39,7 „	45,6 „
9 „	39,6 „	44,0 „
12 „	—	42,6 „

Wir benutzten schließlich zur Sauerstoffabsorption die Lösung 2. und fanden, daß 100 ccm 96%igen Sauerstoffs nach 3 Minuten langem lebhaftem Schütteln den Sauerstoff völlig verloren hatten.

Nach den Erfahrungen mit Natriumhydrosulfit prüfte ich das Verhalten von alkalischen Pyrogallollösungen nach dem gleichen Gesichtspunkt hin. Bei dieser Gelegenheit verfolgte ich die Literatur bis zum Anfang zurück und fand so viel Bemerkenswertes, daß eine geschichtliche Darstellung des Gegenstandes von Interesse sein dürfte.

Im Jahre 1823 beschrieb Döbereiner den grundlegenden Versuch in folgender Weise²⁾: „Wenn man sublimierte Gallussäure in flüssigem Ätzammon auflöst, und die Auflösung mit Sauerstoff in Berührung steht, so absorbiert sie von diesem bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur in 18–24 Stunden so viel als hinreicht, allen Wasserstoff der Säure in Wasser zu verwandeln.“ Gleichzeitig gab er an, daß eine ammoniakalische Auflösung von Gallussäure, die durch Umkristallisieren mit Alkohol gereinigt war, weniger Sauerstoff absorbiert. Damals hielt man sublimierte Gallussäure noch für identisch mit der aus Alkohol umkristallisierten. — Nach Angaben, die er 1863 machte³⁾, hatte Chevreul seit 1814 beobachtet, daß Gallussäure bei Gegenwart von überschüssigem Alkali Sauerstoff zu absorbieren vermag, und daß die Farbe der Lösung schon durch sehr wenig Sauerstoff rot wird. Er berichtete darüber⁴⁾ in seinen Leçons de chimie appliquée à la teinture, vingtième leçon 2, p. 48 und beschreibt einen Versuch, bei dem er die alkalische Gallatlösung, die ohne Zufuhr von Sauerstoff hergestellt war, über Quecksilber abgesperrt hatte. Ein Kubikzentimeter dieser Lösung, die 0,2 g Gallussäure und 0,1 g Kaliumhydroxyd enthielt, absorbierte sehr rasch 19 ccm Sauerstoff, wobei sie sich grün färbte. Auf Zusatz weiterer 0,2 g Kaliumhydroxyd ging die Farbe der Lösung in Rot über, und sie absorbierte dann noch weitere 58 ccm Sauerstoff.

1831 erkannte Bracconnot⁵⁾, daß sublimierte Gallussäure verschieden von ihrem Ausgangsmaterial ist, und Peloze⁶⁾ bestätigte seinen Befund 2 Jahre später.

1851 veröffentlichte dann J. Liebig⁷⁾ eine Abhandlung, in der er zeigte, wie man mit einer Lösung von Pyrogallussäure (also sublimierter Gallussäure) in Kalilauge, Luft

²⁾ Gilberts Annalen d. Physik 74, 410 [1823].³⁾ Compt. rend. 57, 891 [1863].⁴⁾ Compt. rend. 57, 889 [1863].⁵⁾ Ann. chim. phys. 46, 206.⁶⁾ Ann. chim. phys. 54, 378 [1833].⁷⁾ Liebigs Ann. 77, 107 [1851].

rasch und quantitativ vom Sauerstoff befreien könne. Seine Analysen mit Pyrogallollösung stimmten sehr gut mit den eudiometrischen überein, und er empfahl die Absorption des Sauerstoffs durch alkalische Pyrogallollösung für Gasanalysen, die rasch beendet sein müssen, so „daß man in einer Stunde ein halbes Dutzend Analysen mit einer für die meisten Fälle ausreichende Genauigkeit ausführen kann“. „Es verschwinden dadurch die Fehler, welche durch einen Wechsel der Temperatur und des Luftdrucks verursacht werden, und der Einfluß der dieser Methode eigentümlicher Fehler ist, wie es scheint, nicht größer, als der Einfluß der Fehlerquellen bei den vollkommensten Methoden, die wir besitzen“⁸⁾.

Liebig hatte zu seinen Versuchen eine mit Quecksilber gefüllte, umgekehrt im Quecksilberbassin stehende Gasmeßröhre benutzt, deren Teilung in 30 ccm auf 0,2 ccm geeicht war. Nachdem dies Eudiometer zu $\frac{2}{3}$ mit Luft gefüllt war, wurden mittels Hakenpipette zunächst $\frac{1}{2}$ —1 ccm Kalilauge vom spez. Gew. 1,4 (1 Teil KOH + 2 Teile Wasser) eingefüllt, die die Kohlensäure absorbierte. Dann kam die Hälfte des Volumens der Kalilauge einer Lösung von 1 g Pyrogallol in 5—6 ccm Wasser hinzu. Durch rasches Auf- und Niederbewegen der Meßröhre im Quecksilber wurde jedesmal die wässrige Lösung über die ganze innere Fläche der Röhre verteilt und dies Verfahren fortgesetzt, bis keine Volumverminderung mehr wahrzunehmen war. Liebig konnte so den Sauerstoff von 20 ccm Luft in $1\frac{1}{2}$ —2 Minuten absorbieren. So wurde durch Liebig die Grundlage der technischen Gasanalyse durch Absorption mit wässrigen Lösungen gelegt.

Auch mit Gallussäure hatte Liebig Versuche gemacht und gefunden, daß ihre alkalische Lösung den Sauerstoff in ebensoviel Stunden absorbiert wie die der Pyrogallussäure in Minuten. Noch wesentlich langsamer absorbierte eine Lösung von Gerbsäure in Alkali.

Bald aber schien es, als ob die Methode der Sauerstoffabsorption durch Pyrogallol Fehlerquellen in sich schließt, die ihre Brauchbarkeit wesentlich beeinträchtigt. Im Jahre 1862 hatte nämlich Boussingault bei physiologischen Versuchen gefunden, daß bei der Absorption von Sauerstoff durch alkalische Pyrogallollösung Kohlenoxyd entsteht. Er hatte damals seine Beobachtungen noch nicht veröffentlicht, sondern sie der französischen Akademie in einem versiegelten Schreiben mitgeteilt⁹⁾. Als nun M. S. Cloez 1863 das gleiche fand, ließ Boussingault jenes versiegelte Schreiben der Öffentlichkeit übergeben und ergänzte die früheren Untersuchungen durch neue inzwischen ausgeführte¹⁰⁾. Boussingault hatte in eine über Quecksilber abgeschlossene Flasche, die Sauerstoff enthielt, eine wässrige Lösung von Kalilauge gegeben und darin einen Papierballen, der mit Pyrogallollösung getränkt war, aufsteigen lassen. Nach der Absorption waren aus den 150 ccm Sauerstoff 6,8 ccm Kohlenoxyd entstanden, bei einem anderen Versuch aus 81 ccm Sauerstoff 2,8 ccm Kohlenoxyd. Es zeigte sich nun, daß die Menge Kohlenoxyd von der Intensität der Reaktion abhing. Ließ man unverdünnten Sauerstoff einwirken, so bildete sich erheblich mehr Kohlenoxyd als mit Luft. Bei ihr war die Kohlenoxydbildung so gering, daß sich die durch Absorption ausgeführte Analyse von der eudiometrisch bewerkstelligten nur wenig unterschied. Boussingault hatte auch Tannin in alkalischer Lösung geprüft und gefunden, daß im Mittel aus 100 ccm Sauerstoff 2,91 ccm Kohlenoxyd entstanden waren.

M. S. Cloez¹¹⁾ hatte, wie schon mitgeteilt, 1863 die gleichen Beobachtungen gemacht wie Boussingault. Als er einen halben Kubikzentimeter einer Lösung von 2 g Pyrogallussäure in 8 ccm dest. Wasser, die mit 4 g Kali in 8 g Wasser gemischt waren, anwendete, bildeten sich aus 320,2 ccm Sauerstoff einmal 11,37, ein zweites Mal 11,28 ccm Kohlenoxyd.

Um den Einfluß der Fehlerquelle, der durch die Kohlenoxydbildung bedingt wird, bei Luftanalysen kennen zu

lernen, stellte Th. Poleck 1865 besondere Versuche an¹²⁾. Er analysierte Luft, die durch Kali von Kohlensäure und Wasserdampf befreit war, mit Hilfe von pyrogallussaurem Kali und verpuffte auch das nicht absorbierte Gas mit Lufts und Knallgas. Bei zwei Versuchen fand er 20,94 und 20,8 Sauerstoff, aber keine Spur von Kohlenoxyd. Er schloß daraus, daß das pyrogallussaure Alkali als Absorptionsmittel für Sauerstoff in Gasgemischen, die nicht mehr Sauerstoff enthalten als atmosphärische Luft, vollkommen zulässig ist. Etwa 25 Jahre später fand Vivian B. Lewis¹³⁾, daß alkalische Pyrogallollösung anfangs kein Kohlenoxyd entwickle, daß die Entwicklung erst später einsetzte, und empfahl darum, die alkalische Pyrogallollösung nicht öfter als viermal zu verwenden.

Wir fanden, daß schwach alkalische Pyrogallollösungen in der Tat Kohlenoxyd erzeugen, wenn man sie mit reinem oder hochprozentigem Sauerstoff in Berührung bringt, und daß diese Kohlenoxydbildung recht rasch vorstatten geht. Ist der Sauerstoff aber so wie bei der Luft mit einem anderen Gase stark verdünnt, so entsteht entweder kein oder so wenig Kohlenoxyd, daß es beim Arbeiten mit 100 ccm nicht nachweisbar ist.

Inzwischen hatte man aber gelernt, die Kohlenoxydbildung bei der Einwirkung von Sauerstoff auf alkalische Pyrogallollösung hintanzuhalten. Berthelot hatte nämlich beobachtet¹⁴⁾, daß Kohlenoxyd von Kalilauge allmählich absorbiert wird, und als W. Hempe¹⁵⁾ eine Lösung von 1 Vol. 25%iger Pyrogallollösung mit 6 Vol. 60%iger Kalilauge mischte und mit Sauerstoff in Berührung brachte, fand er, daß in ihr keine Spur von Kohlenoxydgas entsteht. C. Winkler¹⁶⁾ gibt an, daß eine Lösung von 50 g Pyrogallussäure in einem Liter Kalilauge vom spez. Gew. 1,166 dieselbe Eigenschaft hat. Diese Lösungen erwiesen sich in der Folge als sehr geeignet für die Bestimmung des Sauerstoffs bei der technischen Gasanalyse und sind bis zum heutigen Tage in Gebrauch.

Es fragte sich nun, ob auch bei alkalischen Pyrogallollösungen ein Unterschied in der Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff vorhanden ist, je nachdem sie mit KOH oder NaOH angesetzt sind. In der Literatur fand ich nur eine Pyrogallollösung für Sauerstoffabsorption, bei der NaOH empfohlen ist. Sie findet sich in B. Neumanns „Gasanalyse und Gasvolumetrie“, Leipzig 1901, S. 83. Bei ihr werden 10—15 g Pyrogallol in 50 ccm Wasser gelöst mit einer Lösung von 150 g Ätznatron in 250 g Wasser vermischt. Diese Lösung wurde zunächst mit der Hempeischen und Winklerschen in bezug auf die Geschwindigkeit der Absorption verglichen.

Je 50 ccm Luft wurden in die Pipette eingefüllt und während der in der Tabelle angegebenen Zeit geschüttelt. Es fand dabei der in der Tabelle angegebene Rückgang des Volumens statt.

Dauer des Schüttels	Neumanns Lösung mit NaOH	Hempels Lösung mit KOH	Winklers Lösung mit KOH
3 Minuten	47,6 ccm, 47,8 ccm	39,6 ccm	39,7 ccm
6 "	45,5 " 45,8 "	39,6 "	39,6 "
9 "	43,3 " 44,0 "	In dieser Lösung trat bereits nach 2 Minuten langsam Konstanz ein.	
12 "	42,2 " 42,8 "		
15 "	41,2 " 41,8 "		
18 "	40,6 " 41,0 "		
21 "	40,6 " 40,8 "	Schütteln Volumkonstanz ein.	
24 "	40,4 " 40,4 "		
27 "	40,4 " 40,4 "		

Auch hochprozentiger Sauerstoff wurde von der mit Natronlauge angesetzten Lösung, die im Vergleich zu den anderen dickflüssig ist, viel langsamer absorbiert als von den Vergleichslösungen.

⁸⁾ Liebigs Ann. 77, 110 [1851].
⁹⁾ Note déposée le 1. sept. 1862; Compt. rend. 57, 891 [1863].
¹⁰⁾ Compt. rend. 57, 886 [1863].
¹¹⁾ Compt. rend. 57, 875 [1863].

¹²⁾ Z. anal. Chem. 8, 451 [1869] und Th. Poleck, „Die chemische Natur der Minengase und ihre Beziehung zur Minenkrankheit.“ Berlin 1867.
¹³⁾ Soc. Chem. Ind. 10, 407 [1891].
¹⁴⁾ Ann. chim.
¹⁵⁾ Ber. 18, 277 [1885].
¹⁶⁾ Lehrb. d. techn. Gasanalyse. 3. Aufl. S. 81.

Wir machten nun noch Versuche mit einer Lösung, die in der von Neumann angegebenen Konzentration statt der Natronlauge die äquivalente Menge Kalilauge enthielt (Lös. I), dann mit einer weiteren, die mit einem Gemisch von

Kalilauge und Natronlauge angesetzt war (Lös. II), und endlich mit einer Lösung von Pyrogallol in Ammoniak (Lös. III). Wieder wurden je 50 ccm Luft in der Hemptischen Pipette bis zur Volumkonstanz mit den Lösungen geschüttelt.

Dauer des Schüttelns	Lösung I enthielt 12,5 g Pyrogallol, 22,8 g KOH in 300 ccm H ₂ O gelöst	Lösung II enthielt 12,5 g Pyrogallol im äquivalenten Gemisch von KOH und NaOH	Lösung III enthielt 12,5 g Pyrogallol in verd. NH ₃ gelöst
3 Minuten	42,4 ccm, 42,5 ccm, 42,2 ccm	41,8 ccm, 42 ccm, 43 ccm	43 ccm, 43,2 ccm
6 "	40,5 " 40,7 " 40,4 "	39,9 " 40,6 " 41 "	41,2 " 41,0 "
9 "	40,0 " 40,5 " —	39,8 " 40,0 " 40,4 "	40,8 " 40,7 "
12 "	40,0 " 40,5 " —	39,8 " 40,0 " 40,0 "	40,4 " 40,4 "

Als Sauerstoff aus einem Gasometer in einer Menge von 50 ccm mit den Lösungen I, II und III bis zur Volumkonstanz geschüttelt wurde, ergaben sich folgende Resultate:

Dauer des Schüttelns	Lösung I	Lösung II	Lösung III
3 Minuten	14,8 ccm	16,4 ccm	19,6 ccm
6 "	7,3 "	8,2 "	8,7 "
9 "	6,8 "	6,8 "	7,8 "
12 "	6,8 "	6,8 "	7,6 "

Man sieht also, daß auch bei den oben erwähnten alkalischen Pyrogallollösungen Kalilauge günstiger auf die Geschwindigkeit der Absorption wirkt als Natronlauge, und damit erhebt sich die Frage nach der Ursache dieser Erscheinung. Zunächst könnte man geneigt sein, eine spezifische Wirkung des Kalis gegenüber dem Natron anzunehmen, doch lehrten Abhandlungen von Weyl und seinen Schülern Zeitzler und Goth¹⁷⁾, daß auch die Konzentration der Lösungen

von Einfluß ist. Diese Forscher hatten bei Untersuchungen über die Abhängigkeit der Absorptionsgröße alkalischer Pyrogallollösungen von der Menge Pyrogallol und von der Konzentration des Alkalins gefunden, daß die absorbierende Kraft des Pyrogallols eine Funktion der Alkaleszenz der Lösung ist. Für jedes Alkali ergab sich ein Optimum der Konzentration, das für KOH, NaOH und Na₂CO₃ erreicht ist, wenn

je 0,25 g { 10 ccm Kalilauge, sp. Gew. = 1,05 (6%)
Pyrogallol { 10 " Natronlauge, sp. Gew. = 1,03 (3%)
gelöst sind in 10 " Sodalösung, sp. Gew. = 1,03 (8%).

Da die Versuchsanordnung von Weyl und seinen Schülern eine von der bei der Gasanalyse üblichen völlig verschiedene war, bereiteten wir uns Lösungen mit den oben angegebenen, für die Absorption günstigsten Konzentrationen, füllten sie in Hemptischen Pipetten und prüften nun die Geschwindigkeit des Volumrückgangs in der früher angegebenen Weise bei Luft und Sauerstoff, wobei wieder je 50 ccm für jeden Versuch angewendet wurden.

Dauer des Schüttelns bei 50 ccm Luft	Optimum der Konzentration für KOH Volumrückgang auf:	Optimum der Konzentration für NaOH Volumrückgang auf:	Optimum der Konzentration für Na ₂ CO ₃ Volumrückgang auf:
3 Minuten	40,0 ccm, 40,2 ccm, 40,0 ccm	40,2 ccm, 39,9 ccm, 40,1 ccm	46,8 ccm, 47,4 ccm
6 "	39,8 " 39,8 " 39,8 "	39,8 " 39,8 " 39,8 "	45,0 " 45,4 "
9 "	39,8 " 39,8 " 39,8 "	39,8 " 39,7 " 39,8 "	43,4 " 43,8 "
	Schon nach 4 Minuten war Volumkonstanz eingetreten	Auch hier war nach 4 Minuten Volumkonstanz vorhanden	Nach 24 Minuten auf 40,0 ccm
Dauer des Schüttelns bei 50 ccm Sauerstoff			
3 Minuten	8,0 ccm	8,0 ccm	
6 "	7,8 "	7,8 "	
9 "	7,8 "	7,8 "	

In Übereinstimmung mit Weyl und seinen Mitarbeitern fanden wir also, daß es in der Tat für Pyrogallollösungen in KOH und NaOH Konzentrationen gibt, bei denen beide ungefähr gleich geschwind arbeiten.

Die bisher gemachten Versuche waren nicht mit molekularen Mengen von Pyrogallol und Alkali systematisch durchgeführt. Wir füllten diese Lücke aus und begannen, bei passenden Konzentrationen auf 1 Mol Pyrogallol 1, 2, 3 usw. Mol KOH und NaOH einwirken zu lassen und mit diesen Lösungen die Absorptionsgeschwindigkeit für Luft zu bestimmen.

1 Mol Pyrogallol (8,3 g) und 1 Mol KOH in 180 ccm Wasser gelöst. Die Lösung befand sich wieder in einer Hemptischen Pipette und wurde mit 50 ccm Luft bis zur Volumkonstanz geschüttelt.

Dauer des Schüttelns	Rückgang des Volumens von 50 ccm Luft auf
3 Minuten	43,4 ccm, 44,4 ccm, 44,0 ccm
6 "	40,8 " 41,6 " 41,2 "
9 "	39,6 " 40,6 "
12 "	39,6 "

¹⁷⁾ Liebigs Ann. 205, 255 [1880]; Ber. 14, 2659 [1881]

1 Mol Pyrogallol (4,75 g) und 1 Mol NaOH in 190 ccm Wasser gelöst:

Dauer des Schüttelns	Rückgang des Volumens von 50 ccm Luft auf
3 Minuten	46,0 ccm, 45,2 ccm
6 "	43,0 " 43,0 "
9 "	41,8 "
12 "	40,8 "
15 "	40,8 "

Man sieht, daß die Absorption bei diesen Mengenverhältnissen viel langsamer erfolgt wie bei den früheren. Die Lösungen schäumen zudem stark.

1 Mol Pyrogallol (8,3 g) auf 2 Mole KOH in 180 ccm Wasser gelöst:

Dauer des Schüttelns	Rückgang des Volumens von 50 ccm Luft auf
1 Minute	40 ccm, 40 ccm
2 Minuten	39,8 " 39,6 "
3 "	39,6 " 39,6 "

1 Mol Pyrogallol (4,75 g) und 2 Mole NaOH in 190 ccm Wasser gelöst:

Dauer des Schüttelns	Rückgang des Volumens von 50 ccm Luft auf	
3 Minuten	40,0 ccm,	40,1 ccm
6 "	39,8 "	39,8 "
9 "	39,8 "	39,8 "

1 Mol Pyrogallol auf 3 Mole KOH. Hier wurden die Konzentrationen variiert.

a) 16,8 g Pyrogallol mit 3 Mol. Kali auf 180 ccm gelöst.

Dauer des Schüttelns	Rückgang des Volumens von 50 ccm Luft auf	
1 Minute	39,7 ccm,	39,7 ccm
2 Minuten	39,7 "	39,6 "
3 "	39,6 "	39,6 "

b) 8,3% Pyrogallol mit 3 Molen KOH in 180 ccm Wasser gelöst:

Dauer des Schüttelns	Rückgang von 50 ccm Luft auf	Rückgang von 50 ccm Sauerstoff von 90,4% auf
1 Minute	39,9 ccm	40,0 ccm
2 Minuten	39,7 "	39,7 "
3 "	39,6 "	39,6 "
9 "	39,6 "	9,8 ccm 9,8 ccm

Dauer des Schüttelns	Rückgang des Volumens von 50 ccm Luft		
	a) auf	b) auf	c) auf
1 Minute	39,8 ccm, 39,8 ccm	40,0 ccm, 40,2 ccm	—
2 Minuten	39,8 "	39,8 "	—
3 "	39,8 "	39,8 "	39,9 ccm, 40,0 ccm

Als dann je 1 Mol Pyrogallol (8,3 g) mit 4, 5 und 6 Molen KOH in 180 ccm Wasser gelöst wurden, verloren 50 ccm Luft ihrer Sauerstoff nach ein bis zwei Minuten langem Schütteln vollständig.

Nun wurden aus der Lösung b 90 ccm herausgenommen und durch 90 ccm Wasser ersetzt, so daß eine Lösung von c) 4,15 Pyrogallol mit 3 Molen KOH in 180 ccm Wasser vorlag:

Dauer des Schüttelns	Rückgang von 50 ccm Luft auf	
1 Minute	40,0 ccm	40,2 ccm
2 Minuten	39,7 "	39,8 "
3 "	39,6 "	39,6 "

Wieder wurden 90 ccm aus der Lösung c herausgenommen und durch 90 ccm Wasser ersetzt. Diese Lösung von

d) 2,07 g Pyrogallol mit 3 Molen KOH in 180 ccm Wasser ergab bei den Absorptionsversuchen folgendes Resultat:

Dauer des Schüttelns	Rückgang von 50 ccm Luft auf	
1 Minute	43,0 ccm	43,4 ccm
3 Minuten	39,8 "	40,0 "
6 "	39,8 "	39,8 "

Die Einwirkung von 1 Mol Pyrogallol auf 3 Mole NaOH wurde bei drei Konzentrationen untersucht. Es waren mit der entsprechenden Menge NaOH in 180 ccm gelöst, bei:

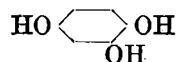
a) 16,8 g Pyrogallol, bei b) 9,5 g Pyrogallol, bei c) 4,75 g Pyrogallol.

Erwähnt seien dann noch zwei Versuche von 1 Mol Pyrogallol und 6 Molen NaOH, bei denen einmal 16,83 g Pyrogallol in 180 ccm (a) das andere Mal nur 4,75 g in 190 ccm (b) gelöst waren:

Dauer des Schüttelns	Rückgang des Volumens von 50 ccm Luft	
	a) auf	b) auf
1 Minute	40,6 ccm, 41 ccm, 41 ccm	42,4 ccm, 42,4 ccm
2 Minuten	39,9 "	40,0 "
3 "	39,8 "	39,8 "

Aus diesen Versuchen ergibt sich also, daß bei den gewählten Konzentrationen, Lösungen von 1 Mol Pyrogallol mit 2 Molen KOH und NaOH bereits nach 2 Minuten langem Schütteln den Sauerstoff von 50 ccm Luft völlig zu absorbieren vermögen. Überschuß des Alkalis bis zu 6 Molen vermag diese Absorptionsgeschwindigkeit nicht oder nur wenig herabzusetzen. Für die Absorption hochprozentigen Sauerstoffs sind aber Lösungen von Pyrogallol in wenig Alkali nicht zu gebrauchen, weil sie damit stets etwas Kohlenoxyd geben. Die besten Erfahrungen machte ich bisher bei gasanalytischen Arbeiten immer mit der H e m p e l schen Lösung.

Bei der Leichtigkeit, mit der Pyrogallol in alkalischer Lösung Sauerstoff absorbiert, war es von Interesse, ein isomeres Trioxybenzol, das seiner Konstitution nach noch mehr Erfolg versprach, auf die gleiche Eigenschaft hin zu prüfen. Das war das Oxyhydrochinon.



Nach seiner Konstitution als p- und o-Oxybenzol mußte es der Oxydation leicht zugänglich sein, seiner Verwendung stand aber früher der hohe Preis entgegen. Nun ist es durch neuere Untersuchungen von J. Thiele¹⁸⁾ ein viel leichter zugänglicher Körper geworden als früher. Man gewinnt nach

den Angaben dieses Forschers durch Einwirkung von Essigsäurehydrid auf Benzochinon zunächst das Triacetyloxyhydrochinon in guter Ausbeute. Daraus bildet sich durch passende Verseifung das freie Oxybenzol. Wir fanden nun, daß das Triacetyloxyhydrochinon, wenn es nach Thiele Angaben bereitet wird, gleich so rein ist, daß man es nicht mehr umzukristallisieren braucht, und weiter, daß es nicht nötig ist, Oxyhydrochinon zuerst in Substanz herzustellen, wenn man es für die Sauerstoffabsorption verwenden will. Es genügt vielmehr, das Triacetylderivat mit wässriger Kalilauge zu schütteln, wobei es allmählich in Lösung geht und dann eine Flüssigkeit gibt, die direkt für die Entfernung des Sauerstoffs aus Gasgemischen verwendet werden kann.

Zunächst benutzten wir eine Lösung, die nach Analogie der H e m p e l schen Pyrogallollösung bereitet war, also einen großen Überschuß von KOH enthielt. 50 ccm Luft wurden mit ihr in der H e m p e l schen Pipette die angegebene Zeit geschüttelt und dann der Volumrückgang gemessen:

Dauer des Schüttelns	50 ccm Luft verminderten sich auf	
1 Minute	47,7 ccm	47,4 ccm
2 Minuten	47,0 "	47,0 "
3 "	45,0 "	45,6 "
6 "	42,0 "	

¹⁸⁾ Ber. 31, 1247 [1898].

Man sieht, daß die Flüssigkeit in dieser Zusammensetzung sich zur gasanalytischen Sauerstoffabsorption nicht eignet. Als aber nur so viel Alkali zur Verseifung verwendet wurde, als nötig ist, um das Trikaliumsalz zu bilden, war das

Bild sogleich ein anderes. Dabei machte es bei den angewandten Konzentrationen wenig Unterschied, ob mit 6 Molen KOH oder NaOH verseift wurde:

Dauer des Schüttelns	50 ccm Luft gingen in Lösung von KOH zurück auf	50 ccm Luft gingen in Lösung von NaOH zurück auf	100 ccm Luft gingen zurück auf
1 Minute	39,7 ccm, 39,6 ccm	—	86 ccm (KOH)
2 Minuten	39,6 „ 39,6 „	—	79,8 ccm
3 „	39,6 „ 39,6 „	39,8 ccm, 39,8 ccm	79,3 ccm 79,4 ccm (NaOH)

Als noch besser erwies sich eine Lösung, die etwas mehr als 6 Mole KOH auf 1 Mol Triacetyloxyhydrochinon enthielt, weil diese Verbindung selbst nach längerem Stehen im Exsiccator über Kalk und Schwefelsäure nicht alles anhaftende Essigsäureanydrid verliert. Ich empfehle deshalb statt der in einer vorläufigen Mitteilung¹⁹⁾ gegebenen Vorschriften zur Darstellung alkalischer Oxyhydrochinonlösung die folgende: 20 g Triacetyloxyhydrochinon werden in einem Erlenmeyerkolben in wenig Wasser suspendiert und mit einer Lösung von 40 g KOH in 80 ccm Wasser versetzt. Sogleich wird der Kolben mit einem Kork verschlossen, der in doppelter Durchbohrung zwei passend gebogene Glasröhren enthält. Durch die eine der Glasröhren leitet man einen starken Strom von Wasserstoff ein. Die Verseifung des Triacetylterivates beginnt sofort nach dem Zusatz der Kalialauge unter Erwärmung der Flüssigkeit und ist im Laufe von 10—15 Minuten beendet. Das Triacetylterivat

ist dann völlig gelöst. Nun läßt man erkalten, füllt die Lösung in die Pipette ein und setzt so viel Wasser zu, daß die Pipette sachgemäß gefüllt ist.

Diese Lösung absorbierte den Sauerstoff von 100 ccm Luft bei tüchtigem Schütteln schon in einer halben Minute vollkommen. 100 ccm 95%igen Sauerstoffs waren nach 1—2 Minuten langem Schütteln völlig absorbiert. Als bei einem noch höher prozentigen Sauerstoff Parallelversuche mit der Hempeischen und der oben erwähnten Lösung gemacht wurden, ging das Volumen von 100 ccm Sauerstoff im ersten Fall auf 2 ccm, im zweiten Fall auf 2,2 ccm zurück. Das Oxyhydrochinon ist in alkalischer Lösung somit ein ebenso gutes Absorptionsmittel wie Pyrogallol.

Erlangen, Chemisches Universitätslaboratorium.

[A. 16.]

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Kriegs-

jahr 1915.

Von Dr. W. FAHRION.

(Fortsetzung von Seite 142.)

Ölfarben.

Von hohem Interesse ist eine Arbeit von W. Ostwald⁹⁶⁾ über den Einfluß der Korngröße der Farbkörper auf die Farbe, Deckkraft und Ausgiebigkeit der Anstriche, wobei für diese drei Eigenschaften genaue Begriffsbestimmungen aufgestellt wurden.

Nach Versuchen von M. Bottler⁹⁷⁾ sind die Angriffe gegen die heutigen Rostschutz anstriche nicht gerechtfertigt; es gibt eine ganze Anzahl solcher, die allen Ansprüchen gerecht werden.

Für billige Farben wird manchmal an Stelle von Firnis eine Leinölemulsion verwendet⁹⁸⁾. Zur Emulsionierung kann man ein Präparat „Emulgén“ benutzen, das folgende Zusammensetzung hat: Tragant 10, Gummi arabicum 5, Glycerin 20, Alkohol 10, Wasser 55.

Bei der Zerstörung von Ölfarbenanstrichen können nach A. Gardener⁹⁹⁾ auch Schimmel pilze beteiligt sein.

Ein Artikel von O. Ward¹⁰⁰⁾ belehrt über moderne Abbeizmittel zur Entfernung von Anstrichen.

Das amerikanische „Bureau of Standards“ hat eine Broschüre über Zusammensetzung, Eigenschaften und Untersuchung von Druckfarben herausgegeben¹⁰¹⁾. Der Analysengang wurde von Tuttle und Smith¹⁰²⁾ ausgearbeitet. Der ölhaltige Bestandteil wird durch Behandeln mit Äther-Petroläther und nachheriges Zentrifugieren gewonnen. Die Bestimmungen erstrecken sich auf Leinöl, Harharze, Kolophonium, Harzöl, Mineralöl und bituminöse Stoffe. (Der Analysengang ist nicht ganz einwandsfrei, zur Bestimmung des Universeifbaren soll die wässrige Seifenlösung mit Petroleum ausgeschüttet, und zur Bestimmung des Kolophoniums soll die veraltete Gladding'sche Methode angewendet werden. D. Ref.)

Standöl, Dicköl.

Eine wertvolle Arbeit über die Polymerisation trocknender Öle verdanken wir R. S. Morell⁶²⁾. Im Leinöl nimmt er gemischte Glyceride an, deren Fettsäuren austauschbar sind. Das erste Stadium der Polymerisation kennzeichnet sich durch ein teilweises Unlöslichwerden in Aceton; der unlösliche Anteil zeigte das doppelte Molekulargewicht des ursprünglichen Öls. Durch Vakuumdestillation der Fettsäuren des acetonlöslichen Teils wurde eine flüssige Fettsäure der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2$ oder $C_{18}H_{34}O_2$ erhalten; Molekulargewicht 289, Jodzahl 139—140. Die Fettsäuren des acetonunlöslichen Teils geben eine feste Fettsäure von derselben Zusammensetzung; Schmelzp. 31 bis 32°, Jodzahl 109. Erst in einem zweiten Stadium der Polymerisation entsteht auch ein in Petroleum unlöslicher Körper, den Morell als ein Polymerisationsprodukt des Linolensäureglycerids auffaßt. Das Holzöl verhält sich ähnlich wie das Leinöl, bei ihm nimmt Morell außer der Polymerisation noch eine Ringbildung an, welche dem Festwerden vorausgeht.

Nach Krumbhaar¹⁰³⁾ ist ein vorheriges Erhitzen des Holzöls auf über 200° aus dem Grunde nötig, weil sonst die Anstriche rissig werden. Zur Verhütung des Gerinnens sind viele Vorschläge gemacht worden (z. B. D. R. P. 243 845, 245 643, 246 443, 257 601, 261 403, 274 971), die sich aber alle nicht bewährten. Es bleibt nur ein Zusatz von Leinöl oder von Kolophonium. Ersteres wirkt nur schwach, während umgekehrt schon einige Prozente Holzöl im Leinöl genügen, um bei genügend langem Erhitzen eine Gerinnung herbeizuführen. Die saure Reaktion des Kolophoniums ist notwendig, neutrale oder schwach saure Harzkörper vermögen die Gerinnung nicht hintanzuhalten. Daß festgewordenes Holzöl sich beim Weitererhitzen wieder verflüssige, bestreitet Krumbhaar. Die Redaktion der Farben-Zeitung bemerkt dazu, daß eine Wiederverflüssigung wohl eintrete, aber unter so starker Zersetzung, daß das Produkt technisch wertlos sei.

Ware und Schumann⁷⁸⁾ fanden für die Fettsäuren aus fest gewordenem Holzöl das doppelte Molekulargewicht der ursprünglichen. Durch vorheriges Blasen wird das Gerinnen sehr beschleunigt. Erhitzt man das Holzöl kurze Zeit auf 350°, so tritt auch schon eine Polymerisation und eine Bildung unverseifbarer Stoffe ein, aber das Öl kann

⁹⁵⁾ Ber. 48, 2006 [1915].

⁹⁶⁾ Kolloid-Z. 16, 1; Angew. Chem. 28, II, 276 [1915].

⁹⁷⁾ Kunststoffe 5, 232 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 63 [1915].

⁹⁸⁾ Organ für den Öl- und Fetthandel 1915, 257.

⁹⁹⁾ Farben-Ztg. 20, 1341 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 63 [1915].

¹⁰⁰⁾ Seifensiederztg. 42, 31; Angew. Chem. 28, II, 193 [1915].

¹⁰¹⁾ Farben-Ztg. 20, 1310, 1337 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 63 [1915].

¹⁰²⁾ Farben-Ztg. 20, 909 [1915].

¹⁰³⁾ Farben-Ztg. 20, 877 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 416 [1915].