

Sauerstoff-Absorption und Konzentration gasanalytischer Lösungen von Pyrogallol.

Von Dr.-Ing. FRITZ HOFFMANN, Lugau/Sa.

(Eingeg. 2.3. 1922.)

1. Einleitung. Die Beschäftigung mit wärmetechnischen Berechnungen auf Grund von Generatorgasanalysen führte mich zum Studium einiger bei letzteren auftretenden Fehlerquellen¹⁾, und im weiteren Verlauf zu einer experimentellen Nachprüfung und Neuprüfung des gesetzmäßigen Zusammenhangs zwischen Sauerstoffabsorption und Konzentration von Pyrogallollösungen. Eine solche Prüfung erscheint zugleich von allgemeinem analytischen Interesse; da namentlich im technischen Betriebe die Richtigkeit der entsprechenden Analysen um so sicherer gewährleistet sein wird, je schneller die Absorption in der Pipette vor sich geht. Die Meinungen über die zweckmäßigste Zusammensetzung der gasanalytischen Lösungen von Pyrogallol gehen heute noch ziemlich auseinander, obwohl im Laufe der Jahre schon zahlreiche Untersuchungen über die Abhängigkeit der Absorption von bestimmten Bedingungen angestellt worden sind. Ein dankenswerter Auszug aus der bis dahin vorliegenden Literatur hierüber findet sich in den von Henrich und Kuhn²⁾ 1916 veröffentlichten „Studien zur Absorption des Sauerstoffs in alkalischen Lösungen“. Hier, wie in der einschlägigen Buchliteratur, werden übrigens die 1880 von Weyl und Zeitler³⁾ vorgenommenen diesbezüglichen Untersuchungen mit angeführt, die einer Nachprüfung nicht standhalten.⁴⁾ Henrich und Kuhn selbst haben a. a. O., soweit sie sich mit Pyrogallol befassen, einige neue Beiträge, insbesondere zur Abhängigkeit der Absorptionsgröße von der molekularen Zusammensetzung einiger Versuchslösungen geliefert. Neuerdings sind in Amerika weitere Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration vorgenommen worden, wobei Anderson⁵⁾ mit seinem Vorschlag der Hempelschen Lösung ziemlich nahe kommt, während Shipley⁶⁾ eine ganz wesentlich höhere Konzentration an Pyrogallol und zugleich die Ersetzung des Kaliumhydroxydes durch Natriumhydroxyd befürwortet; die Zusammensetzung der Shipleyschen Lösung berechnet sich zu 34,5 Gew.% Pyrogallol + 25,4 Natriumhydroxyd + 40,1 Wasser. Die weiter unten folgende Zahlentafel 1 gestattet einen übersichtlichen Vergleich der wichtigsten in Betracht kommenden Lösungen mit Kaliumhydroxyd.

Allen mir bekannten bisherigen Untersuchungen ist gemeinsam, daß sie sich nur auf einzelne mehr oder weniger willkürlich herausgegriffene Versuchslösungen oder Reihen von Versuchslösungen erstreckten. Es erschien mir erfolgversprechender, einmal das Gesamtfeld aller überhaupt denkbaren wässrigen Lösungen von Pyrogallol und Kaliumhydroxyd einer planmäßigen Untersuchung auf seine spezifische Absorptionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff zu unterwerfen. Es war zu erwarten, daß man dann nicht nur leichter das wirkliche Optimum der Absorptionsfähigkeit ermitteln werde können, sondern darüber hinaus zugleich auch einen umfassenderen Einblick in die Zusammenhänge zwischen Konzentration und Sauerstoffabsorption gewinnen würde, von denen von vornherein vorausgesetzt werden darf, daß sie einer bestimmten Gesetzmäßigkeit unterliegen. Im folgenden soll über das Ergebnis von in dieser Richtung planmäßig vorgenommenen Versuchen berichtet werden.

2. Die graphische Darstellung. Als außerordentlich dankbares Hilfsmittel wurde die graphische Darstellung mit Hilfe des Gibbsschen Dreiecks herangezogen. Im gleichseitigen Dreieck (Fig. 1) finden alle denkbaren binären und ternären Mischungen der drei Stoffe Pyrogallol, Kaliumhydroxyd und Wasser ihre übersichtliche Darstellung; insbesondere entsprechen die einzeln hervorgehobenen Punkte den in der beifolgenden Zahlentafel 1 verzeichneten Zusammensetzungen.

¹⁾ Hoffmann, Z. angew. Chem. 29, 41 [1916].

²⁾ Henrich und Kuhn, Z. angew. Chem. 29, 149 [1916].

³⁾ Weyl und Zeitler, Liebigs Ann. 205, 255 [1880].

⁴⁾ Ein gründliches Studium dieser Arbeit von Weyl und Zeitler sowie der ähnlich angelegten von Weyl und Groth über Pyrogallol und Natron oder Soda (Ber. 14, 2666) ergibt ihre völlige Wertlosigkeit. Zur Begründung dieses Urteils sei hier nur angeführt, daß die auf leicht anfechtbarer Versuchsanlage beruhenden Absorptionswerte von Weyl und seinen Mitarbeitern, wenn man sie auf 1 g Pyrogallol umrechnet, in schroffstem Widerspruch mit jenen Zahlen stehen, die sich in größtenteils sehr guter Übereinstimmung aus den Werten der erwähnten einschlägigen Arbeiten von Doeberleiner, Liebig, Winkler-Mann und Hempel, sowie meiner hier vorliegenden Arbeit ergeben.

⁵⁾ Anderson, Journ. of Ind. and Eng. Chem. 7, 587 [1915] s. a. Chem. Zentralblatt 1915, III, 723.

⁶⁾ Shipley, Journ. Am. Chem. Soc. 38, 1687 [1916]; s. a. Chem. Zentralblatt 1916, IV, 1071.

Zahlentafel 1. (Vgl. auch Fig. 1 u. 2.)

Punkt A = 0	G.-T.Pyrog.	+ 0	KOH + 100	H ₂ O	Reines Wasser
„ B = 0	“	+ 100	“	“	„ Kaliumhydroxyd
„ C = 100	“	+ 0	“	“	Reines Pyrog.
„ M = 0	“	+ 57,5	“	+ 42,5	Konzentr. Kalialauge
„ N = 37,6	“	+ 0	“	+ 62,4	Konzentr. wässr.
„ 51 = 2,3	“	+ 5,3	“	+ 92,4	Lös. von Pyrog.
„ 52 = 4,1	“	+ 18,2	“	+ 77,7	Weyl-Zeitlers Lös. ⁷⁾
„ 53 = 6,0	“	+ 50,6	“	+ 43,4	Hempels Lös. ⁸⁾
„ 54 = 8,8	“	+ 45,6	“	+ 45,6	Andersons Lös. ⁹⁾
„ 55 = 9,7	“	+ 18,0	“	+ 77,3	Liebigs Lös. ¹⁰⁾
„ 5 = 20,0	“	+ 20,0	“	+ 60,0	Hoffmanns Lös. ¹¹⁾

Eine einfache Überlegung zeigt, daß das Dreiecksfeld A M N alle bei normalen Bedingungen vollkommenen Lösungen der drei Bestandteile enthält, während das Vierecksfeld B M N C das Gebiet der Ge-

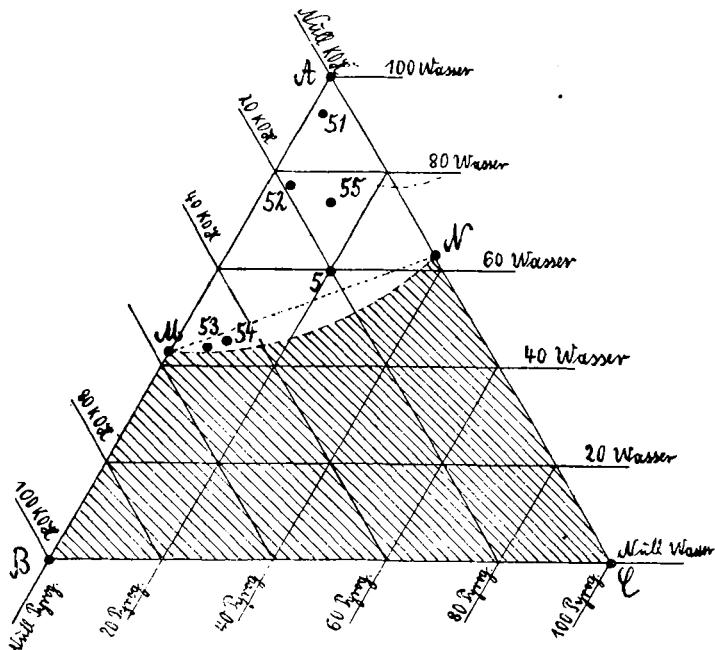


Fig. 1. Das ternäre System Pyrogallol-Kaliumhydroxyd-Wasser.

menge der bei diesen Bedingungen unlöslich bleibenden Bestandteile mit wässrigen Lösungen darstellt. Die Trennungslinie M N zwischen beiden Feldern ist nur punktiert gezeichnet, weil die experimentelle Ermittlung ihres genauen Verlaufes hier nicht interessierte. Da gasanalytisch nur mit flüssigen Lösungen gearbeitet werden kann, kommt für die vorliegende Untersuchung nur das Feld AMN in Betracht, das in Fig. 2 in vergrößertem Maßstabe dargestellt ist. Jedem beliebigen Punkt innerhalb des Dreiecks AMN entspricht eine Lösung von ganz bestimmter Zusammensetzung, die durch die Länge der zugehörigen drei Parallelkoordinaten gekennzeichnet ist. Als Versuchslösungen wurden diejenigen ausgewählt (mit einigen Ausnahmen), deren Zusammensetzungen im Dreieck AMN (Fig. 2) sich als die Schnittpunkte aller durch fünf teilbaren Koordinatenwerte der drei Bestandteile ergeben.

3. Die experimentelle Ausführung. Um mit sparsamem Verbrauch an Reagenzien sowie mit möglichst einfacher und handlicher Apparatur arbeiten zu können, wurden alle Versuche in genau gleicher Weise so durchgeführt, daß eine immer gleichgroße Menge frischer Luft der Absorption durch 0,5 ccm Versuchslösung in einer mit Füllkörper versehenen Absorptionspipette mit Quecksilberabspernung dargeboten wurde. Fig. 3 veranschaulicht den verwendeten Apparat. 1 ist eine gewöhnliche Hempelsche Meßbürette mit Niveauflasche. 2 stellt die Absorptionspipette dar, welche als Füllkörper zwecks volliger Benutzung mit dem als Sperrflüssigkeit dienenden Quecksilber eine in der Figur nicht eingezeichnete, spiralförmig zusammengewickelte Rolle

⁷⁾ Winkler, Lehrbuch der technischen Gasanalyse. 4. Aufl. S. 81.

⁸⁾ Hempel, Gasanalytische Methoden. 4. Aufl. 1913. S. 132.

⁹⁾ S. Ann. 5.

¹⁰⁾ Ann. 77, 107 [1851].

¹¹⁾ Siehe 5. Absatz.

von versilbertem Bronzedrahtnetz enthält. Die Pipette 2 faßt bei eingelegter Drahtnetzrolle reichlich 60 ccm Luft. Die Niveauflasche 3 ist mit Quecksilber gefüllt. An die Auslaufkapillare der Pipette 2 ist oben mit Quetschhahnverbindung ein kapillares T-Stück 4 angefügt,

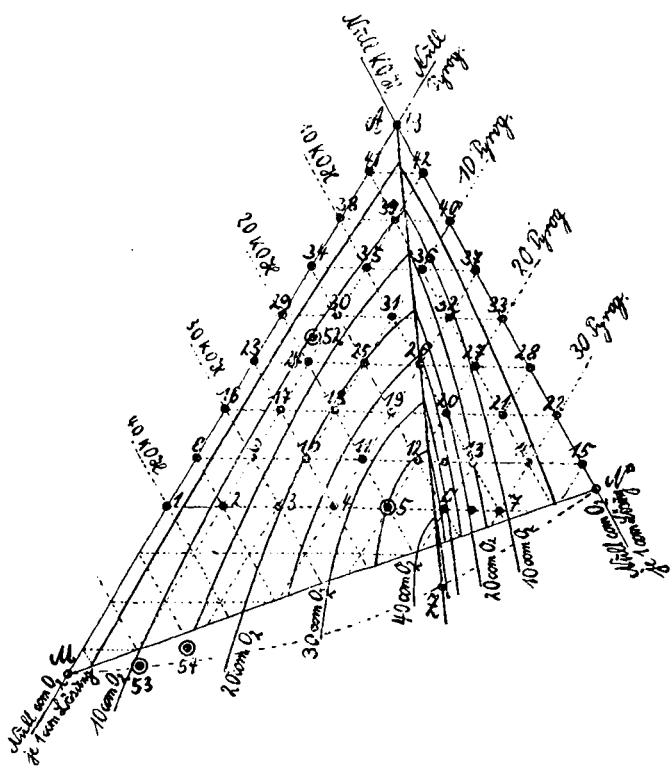


Fig. 2. Abhängigkeit der Absorption von der Konzentration.

an dessen freien Schenkel mittels Quetschhahnverbindung 5 eine fein ausgezogene Kapillare 6 angeschlossen ist.

Die verschiedenen zusammengesetzten Versuchslösungen wurden hergestellt durch Zusammenmischen berechneter Volumina mit zwei für

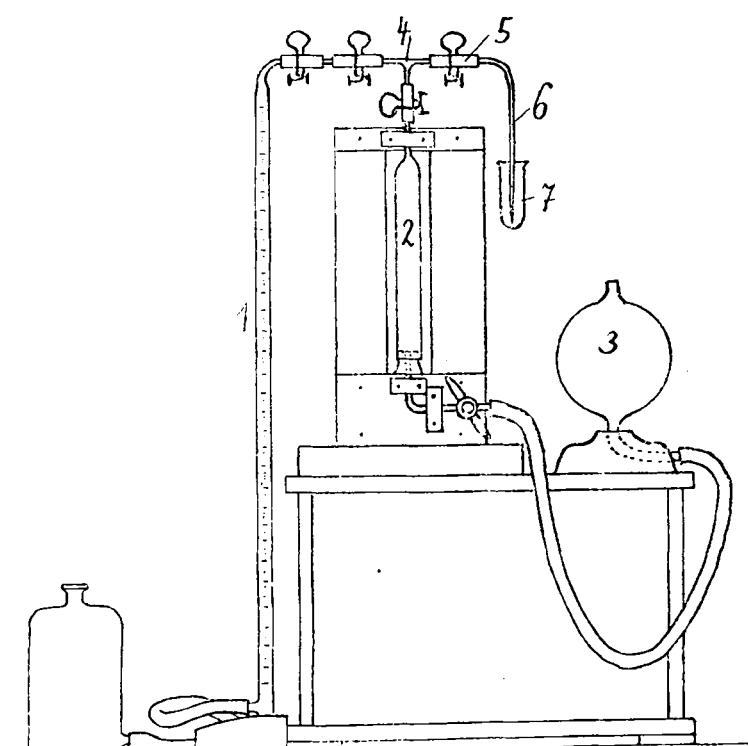


Fig. 3. Die verwendete Versuchs-Apparatur.

diesen Zweck bereiteten URLösungen von fast konzentrierter reiner wässriger Kalilauge und von reiner wässriger Lösung von Pyrogallol. Das spezifische Gewicht jeder dieser beiden Lösungen wurde vorher nach Mohr durch Abwägen mit einem an einem Haar aufgehängten Messinggewichtchen genau ermittelt. Alle pyrogallolhaltigen Lösungen wurden zwecks Vermeidung einer Oxydation unter einer Schicht von reinem Paraffinöl hergestellt und aufbewahrt. Verwendet wurde reinstes Pyrogallol (Acidum pyrogall. bisublim. Merck, ein schnee-

weißes, leichtflockiges, in Wasser leicht lösliches Pulver) und gewöhnliches Kaliumhydroxyd (purum) in Stangen von Lenoir und Forster, Wien.

Jeder einzelne Versuch ging so vor sich: Von der nach Berechnung fertig zusammengemischten Versuchslösung wurden mit Hilfe des kurzen Probierröhrchens 7 zunächst 0,5 ccm in die Pipette 2 eingesaugt, um dort die letzten Spuren der Versuchslösung vom vorhergehenden Versuche auszuwaschen. Nachdem die Pipette dann wieder bis zur Auslauffspitze 6 mit Quecksilber vollgefüllt war, begann der eigentliche Versuch, indem genau 0,50 ccm Versuchslösung unter Öl in das Probierröhrchen 7 eingefüllt und von dort in die Pipette 2 eingesaugt wurden. Nun wurden viermal nacheinander 60,0 ccm immer wieder frischer Luft in die Pipette 2 kurz eingeführt und sofort wieder zurückgeführt. Nach jeder Zurückführung wurde in der Meßbürette 1 die Volumkontraktion gemessen. Von den jeweils vier gemessenen Volumkontraktionen, entsprechend dem Volumen des absorbierten Sauerstoffs, wurden immer die ersten drei zusammenaddiert, und die so erhaltene Summe wurde als relativer spezifischer Absorptionswert der betreffenden Lösung verbucht.

In Zahlentafel 2 sind die so ermittelten Absorptionswerte, bezogen auf je 0,5 ccm Versuchslösung, in Zahlentafel 3, bezogen auf je 1,0 ccm Versuchslösung, zusammengestellt.

Zahlentafel 2.
Unmittelbare Versuchsergebnisse
in Absorptionswerten je 0,5 ccm Versuchslösung.

$P_2 = 2,3$	$P_3 = 4,4$	$P_4 = 6,3$	$P_5 = 7,2$
1,8	5,5	9,8	14,0
1,4	3,1	4,4	5,9
0,9	2,3	3,3	4,4
$P_6 = 5,1$	$P_{6\frac{1}{2}} = 3,0$	$P_7 = 2,1$	$P_9 = 3,0$
4,7	14,6	8,6	5,3
4,8	3,0	1,6	1,8
3,7	2,6	1,6	1,1
$P_{10} = 4,4$	$P_{11} = 6,2$	$P_{12} = 7,0$	$P_{12\frac{1}{2}} = 5,0$
3,8	9,9	14,7	4,5
1,7	4,9	5,8	13,0
1,3	3,6	17,2	3,5
$P_{13} = 2,5$	$P_{14} = 0,9$	$P_{17} = 2,7$	$P_{18} = 4,0$
2,4	7,3	2,0	3,4
2,4	0,6	1,7	3,0
2,3	0,5	5,6	2,7
$P_{19} = 6,2$	$P_{20} = 4,3$	$P_{21} = 1,1$	$P_{21} = 3,1$
4,4	14,0	10,1	1,9
3,4	3,0	0,9	6,4
2,6	2,8	0,7	1,4
$P_{25} = 3,6$	$P_{26} = 6,2$	$P_{27} = 1,5$	$P_{30} = 3,0$
3,4	10,2	13,8	2,1
3,2	4,2	1,3	6,7
2,5	3,4	1,0	1,6
$P_{31} = 4,3$	$P_{32} = 2,8$	$P_{35} = 2,9$	$P_{36} = 3,6$
3,1	9,3	6,0	2,4
1,9	1,8	2,2	7,6
1,6	1,4	6,5	1,6
$P_{39} = 2,9$		1,4	1,4
1,9		1,0	
0,9	5,7		
0,6			

Während der Dauer der Versuche schwankte die Temperatur im Versuchsräum zwischen 17 und 21°, der Barometerstand zwischen 742 und 751 mm. Von einer rechnerischen Berücksichtigung dieser Zahlen wurde abgesehen, da die hierdurch bedingten Korrekturen für den vorliegenden Zweck offenbar belanglos waren.

4. Die Auswertung der Versuchsergebnisse. Die Werte der Zahlentafel 3 wurden an den betreffenden Stellen des Dreiecks (Figur 2) eingetragen und daraus auf dem üblichen Wege der graphischen Interpolation mittels hier nicht wiedergegebener Hilfskurven die abgerundeten Iso-Kurven der Figur 2 ermittelt, deren Verlauf nunmehr die Abhängigkeit der spezifischen Absorptionswerte von der Konzentration der Lösungen klar hervortreten läßt.

Bei näherer Betrachtung ergibt sich sofort die Erkenntnis, daß die Absorptionsfähigkeit keineswegs stetig mit fortschreitendem Pyrogallolgehalt zunimmt, wie man von vornherein ganz gut hätte annehmen können. Man vergleiche z. B. die Lösungen P_1 und P_{20} : Bei gleichem Gehalt an Kaliumhydroxyd zeigt die erstere trotz doppelt so hohen Pyrogallolgehaltes nur etwa die halbe Absorptionskraft! Weiter ist aus dem Bilde der Kurvenschar ohne weiteres ersichtlich, daß gerade in dem von Weyl und Zeitler¹²⁾ untersuchten Teilfeld die Absorptionskraft durchaus nicht mit steigendem Gehalt an Kaliumhydroxyd zunimmt, wie jene aus ihren allerdings unzulänglichen Versuchen folgern wollen. Wenn man beispielsweise den Verlauf der Absorptionswerte entlang der Linie 39, 35, 30, 24, 17, 9, 2 verfolgt und sich zugleich vergegenwärtigt, daß in dieser Richtung die spezifischen Gewichte der Lösungen entsprechend zunehmen, wird die Absorptionskraft je 1 g Pyrogallol bei gleichem Pyrogallolgehalt mit steigendem Kaliumhydroxydgehalt sogar abnehmen!

Die wichtigste Gesetzmäßigkeit, die sich aus dem in Fig. 2 veranschaulichten Bild ergibt, ist eine ganz andere, meines Wissens bisher noch nicht festgestellte. Sie ist gegeben durch das Vorhandensein

¹²⁾ S. Ann. 2.

der Geraden A Z, welche das Gesamtfeld A M N in zwei gegeneinander scharf abgegrenzte Teilfelder zerlegt, deren jedes eine gänzlich andere, aber in sich geschlossene Gesetzmäßigkeit der Absorptionskraft erkennen läßt. Die Lage der Trennungslinie AZ ist gezeichnet durch das Verhältnis von 3 Gewichtsteilen Pyrogallol zu 2 Gewichtsteilen Kaliumhydroxyd.

zu 2 Gewichtsteilen Katalysehydroxyd.

Das Verhältnis 3 : 2 dürfte kaum auf einem bloßen Zufall beruhen, denn es entspricht zugleich dem Molekularverhältnis 2 : 3. Da es sich mir nur um die gasanalytische Seite der Frage handelte, und da ohne eingehende chemische Untersuchung der Oxydationsprodukte eine weitere Aufklärung des immerhin auffallenden Molekularquotienten 2 : 3 nicht zu erwarten ist, begnüge ich mich mit der bloßen Feststellung dieser Gesetzmäßigkeit. Es sei nur darauf hingewiesen, daß die bei der Oxydation des Pyrogalolls bisher beobachteten Reaktionen anscheinend von wenig einfacher Art sind; als Oxydationsprodukte werden genannt Kohlendioxyd, Essigsäure und „braune Substanzen“¹³), ferner eine zweibasische Säure $C_8H_6O_4$ ¹⁴) und Hexaoxytriphenochinon $C_{14}H_{12}O_8$ ¹⁵). Es darf auf Grund des Gesamtbildes der aus Fig. 2 ersichtlichen Kurvenschar die Ansicht geäußert werden, daß etwaige weitere Untersuchungen zur Aufklärung der auffallenden Gesetzmäßigkeit der Geraden A Z am

Zahlentafel 3.

Absorptionswerte je 1,0 ccm Versuchslösung, geordnet in Reihen gemäß Schaubild Fig. 2.

$$\begin{aligned}
 P_{43} &= 0 \\
 P_{41} &\quad P_{42} \\
 &= 0 \quad = 0 \\
 P_{38} &\quad P_{39} \quad P_{40} \\
 &= 0 \quad -11,4 = 0 \\
 P_{34} &\quad P_{35} \quad P_{36} \quad P_{37} \\
 &= 0 \quad -13,0 = 15,2 = 0 \\
 P_{29} &\quad P_{30} \quad P_{31} \quad P_{32} \quad P_{33} \\
 &= 0 \quad -13,4 = 18,6 = 12,0 = 0 \\
 P_{23} &\quad P_{24} \quad P_{25} \quad P_{26} \quad P_{27} \quad P_{28} \\
 &= 0 \quad -12,8 = 20,4 = 27,6 = 7,6 = 0 \\
 P_{16} &\quad P_{17} \quad P_{18} \quad P_{19} \quad P_{20} \quad P_{21} \quad P_{22} \\
 &= 0 \quad -11,2 = 20,8 = 28,0 = 20,2 = 5,4 = 0 \\
 P_8 &\quad P_9 \quad P_{10} \quad P_{11} \quad P_{12} \quad P_{12^{1/2}} \quad P_{13} \quad P_{14} \quad P_{15} \\
 &= 0 \quad -11,8 = 19,8 = 29,4 = 34,4 = 26,0 = 14,6 = 4,0 = 0 \\
 P_1 &\quad P_2 \quad P_3 \quad P_4 \quad P_5 \quad P_6 \quad P_{6^{1/2}} \quad P_7 \\
 &= 0 \quad -11,0 = 19,6 = 28,0 = 35,0 = 29,2 = 17,2 = 10,6
 \end{aligned}$$

erhesten Erfolg versprechen, wenn sie ebenfalls vom Gibbsschen Dreieck ihren Ausgang nehmen; vielleicht erweist sich hierbei auch eine Anwendung des von mir früher für chemisch-physikalische Untersuchungen überhaupt gemachten Vorschlagess zur graphischen Umwandlung von Atomprozenten und Molekularprozenten in ternären Systemen¹⁴⁾ als nützlich.

Gasanalytisch wäre gegebenenfalls von Interesse, ob die Lage der Linie A Z irgendwie mit der bekanntlich teils behaupteten, teils bestrittenen¹⁷⁾ Bildung von Kohlenoxyd bei der Absorption von Sauerstoff durch Pyrogallol zusammenhängt. Allerdings würde diese Frage wohl mehr rein wissenschaftlich als gasanalytisch interessieren, denn ich konnte gerade bei den praktisch in Betracht kommenden, von Winkler, Hempel und von mir vorgeschlagenen Lösungen keine Spur von Kohlenoxydbildung feststellen. Es darf also vorläufig vermutet werden, daß wenigstens im Felde A M Z eine Kohlenoxydbildung nicht zu befürchten ist. Nur dieses Feld, nicht auch das Feld A N Z, kommt aber gasanalytisch in Betracht, denn es wäre ja zwecklos, hochpyrogallohlhaltige Lösungen zu verwenden, wenn man — dem Verlauf der betreffenden Isokurve folgend — dieselbe spezifische Absorptionswirkung auch mit Lösungen von wesentlich niedrigerem Pyrogallolgehalt erreichen kann.

Als feststehend darf auf Grund der Untersuchungen, über die hier berichtet wird, jedenfalls das Folgende betrachtet werden.

Die Absorptionsfähigkeit wässriger Lösungen von Pyrogallol und Kaliumhydroxyd gegenüber Sauerstoff in Gasmengen steigt, bezogen auf das gleiche Volumen der Lösungen, im allgemeinen ungefähr mit dem Gehalt an Pyrogallol, sofern auf je 3 Gewichtsteile Pyrogallol 2 oder mehr Gewichtsteile Kaliumhydroxyd vorhanden sind; sie sinkt aber sofort in rasch zunehmendem Maße, sobald der Gehalt an Kaliumhydroxyd diese Grenze unterschreitet.

5. Schlußfolgerungen für die gasanalytische Praxis. Auf Grund der angestellten Untersuchungen wäre als wirksamste Lösung die dem Punkt Z entsprechende mit einer Zusammensetzung von etwa 30 Gewichtsteile Pyrogallol + 20 Gewichtsteile Kaliumhydroxyd + 50 Gewichtsteile Wasser anzusprechen. Hiergegen sprechen indes mehrere Gründe. Zunächst einmal ist diese Lösung derart konzentriert, daß zu befürchten ist, sie könne bei niedrigerer Temperatur leicht teilweise auskristallisieren. Mit dieser Gefahr ist um so eher zu rechnen, als ja mit der

im gasanalytischen Gebrauch ständig zunehmenden Oxydation der Lösung das im Anfang noch freie überschüssige Alkali immer mehr durch die neu gebildeten Säuren (z. B. Kohlensäure, Essigsäure) gebunden wird, die gebildeten Salze aber von einer derart konzentrierten Flüssigkeit schließlich nicht mehr vollständig in Lösung gehalten werden können. Dieser Übelstand gilt mehr oder weniger schon für die Lösungen von Hempel und Anderson (s. Fig. 1 und 2). Ich habe tatsächlich gefunden, daß die Hempelsche Lösung nach längerem Gebrauch leicht stockt und deshalb immer vorgezogen, sie ein wenig verdünnter anzusetzen. Auch Anderson scheint mit seiner ja ebenfalls stark konzentrierten Lösung ähnliche Beobachtungen gemacht zu haben. Er hat sich dadurch veranlaßt gesehen, eine besondere Pipette zu konstruieren¹⁸⁾, bei der die störende Wirkung des sich bildenden Niederschlags ausgeschaltet werden soll. Meines Erachtens erscheint es jedoch zweckmäßiger, diesen Schwierigkeiten nicht durch konstruktive Abänderungen, sondern durch Auswahl einer zweckmäßiger zusammengesetzten Lösung zu begegnen, wozu man vorteilhafterweise den Verlauf der Isokurven in Fig. 2 heranziehen kann. Die Kurven des Feldes A M Z lassen nämlich erkennen, daß bei ungefähr gleichem Pyrogallolgehalt der spezifische Absorptionswert sich innerhalb eines ziemlichen Bereiches kaum ändert, wenn man mit dem Kaliumhydroxydgehalt zugunsten des Wassergehaltes zurückgeht. So könnte Anderson seine Lösung („Nr. 54“ in Fig. 2; = 8,8 Pyrogallol + 45,6 Kaliumhydroxyd + 45,6 Wasser) höchstwahrscheinlich ohne Beeinträchtigung ihres spezifischen Absorptionswertes und unter Beibehaltung ihres niedrigen Pyrogallolgehaltes sehr einfach dadurch aus dem Bereich der störenden Niederschläge herausbringen, daß er ihre Zusammensetzung etwa in die Nähe des Punktes 25 verschiebt, entsprechend einer Zusammensetzung von 8,8 Pyrogallol + 15,6 Kaliumhydroxyd + 75,6 Wasser.

Aus demselben Grunde empfiehlt sich als günstigste Lösung für die gasanalytische Praxis nicht die Lösung Z, wie aus theoretischen Gründen eigentlich geboten wäre, sondern eine Lösung von mehr nach A zu gelegener Zusammensetzung. Hierbei ist aber zu bedenken, daß alle auf der Linie AZ gelegenen Konzentrationen in ihrer spezifischen Absorptionsfähigkeit außerordentlich labil sind, indem die geringste Verschiebung in das Feld AZN hinein sofort eine starke Herabsetzung dieser Fähigkeit zur Folge haben würde, während eine geringe Verschiebung in das Feld AZM hinein diese Fähigkeit nur sehr wenig beeinträchtigen würde. Da nun die Herstellung einer Lösung für den gasanalytischen Gebrauch bei nicht besonders sorgfältigem Vorgehen leicht deshalb etwas ungenau ausfallen kann, weil das Kaliumhydroxyd ja immer wasserhaltig ist, und man bei falscher Abschätzung des Wassergehaltes unter Umständen in das zu vermeidende Teilstück AZN geraten könnte, empfiehlt es sich für die gasanalytische Praxis, der in diesem Sinne etwas gefährlichen Linie AZ dadurch aus dem Wege zu gehen, daß man sich aus Wahl der zweckmäßigsten Lösung lieber etwas nach M zu hält.

Als Lösung für den gasanalytischen Gebrauch schlage ich deshalb die durch den Punkt 5 (Fig. 2) gekennzeichnete vor, entsprechend einer Zusammensetzung von 20 Gewichtsteilen Pyrogallol + 20 Gewichtsteilen Kaliumhydroxyl + 60 Gewichtsteilen Wasser. Eine Lösung von ziemlich genau dieser Zusammensetzung lässt sich herstellen, wenn man 40 g Pyrogallol in 90 ccm Wasser löst und 70 g (nicht 70 ccm) konzentrierte Kalilauge (spez. Gew. 1,55) hinzufügt. Unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen beträgt die spezifische Absorptionsfähigkeit dieser Lösung mehr als das Dreifache der Hemptischen Lösung und mehr als das Doppelte der Lösung von Anderson.

Über die Frage, in welchem Maße die verschiedenen von mir untersuchten Pyrogallollösungen beim Gebrauche zum Schäumen neigen, wurden Beobachtungen nicht angestellt, da die zu schüttelnden einfachen Hempelschen Kugelpipetten ohne Füllung in der technisch-gasanalytischen Praxis mit vollem Recht durch die wohl zuerst von Orsat vorgeschlagenen, mit Füllkörpern (Röhrchen, Glas-kugeln u. dgl.) versehenen Pipetten verdrängt worden sind, bei denen ein Schäumen der Absorptionsflüssigkeit ausgeschlossen ist.

Den Hauptvorteil der von mir vorgeschlagenen Lösung gegenüber den bisher bekannten erblicke ich in ihrer größeren Absorptionsgeschwindigkeit, damit in ihrer schärferen Absorptionswirkung überhaupt. Bei allgemeiner Benutzung meiner Vorschrift darf daher gehofft werden, daß die Genauigkeit und Richtigkeit der mit Pyrogallol ausgeführten Gasanalysen eine befriedigendere werden wird als bisher. Das gilt insbesondere für die indirekte Gasanalyse, z. B. von Generatorgas, die sich ja unter Verwendung von Pyrogallol einer weiten Verbreitung erfreut. Demgegenüber kann der infolge des höheren Pyrogallolgehaltes etwas höhere Preis der von mir vorgeschlagenen Lösung keine wesentliche Rolle spielen, zumal die Lösung dafür ja auch entsprechend länger vorhält.

6. Zusammenfassung. Es wird über im ternären System Pyrogallol-Kaliumhydroxyd-Wasser planmäßig angestellte Versuche zur Aufhellung der gesetzmäßigen Beziehungen zwischen der Absorptionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff und der Konzentration der Lösungen berichtet.

¹³⁾ Bujard, Luegers Lex. 2. Aufl. 302.

¹⁴⁾ Beilstein, Handb. d. org. Chem. 3. Aufl. II. S. 1010.

^{15) Chem. Zentralblatt 1915, IV, 1003.}

¹⁶⁾ Hoffmann, Atomprozente und Gewichtsprozente, Halle 1912.

¹⁷⁾ S. Ann. 2.

¹⁸⁾ Anderson, Journ. Ind. Eng. Chem. 8, 131 [1916]; s. a. Ztschr. f. angew. Chem. 1916, Referatteil. 361.

Grenzlinie (AZ) in zwei Teilstufen zerlegt wird. Diese Grenzlinie ist der Ort aller Punkte, deren Zusammensetzung dem Verhältnis von 3 Gewichtsteilen Pyrogallol zu 2 Gewichtsteilen Kaliumhydroxyd oder, was dasselbe ist, dem Verhältnis von 2 Molekülen Pyrogallol zu 3 Molekülen Kaliumhydroxyd entspricht. Von der die Absorptionskraft im Gibbsschen Dreieck veranschaulichenden Schar von Isokurven erleidet jede einzelne Kurve beim Überschreiten der Grenzlinie einen scharfen Knick, welcher einer plötzlichen Abnahme oder Zunahme der Absorptionskraft beim tangentialem Übergang von dem einen Teilstufen in das andere entspricht.

Die Absorptionsfähigkeit wässriger Lösungen von Pyrogallol und Kaliumhydroxyd gegenüber Sauerstoff in Gasgemengen steigt, bezogen auf das gleiche Volumen der Lösungen, im allgemeinen ungefähr mit dem Gehalt an Pyrogallol, sofern auf je 3 Gewichtsteile Pyrogallol 2 oder mehr Gewichtsteile Kaliumhydroxyd zugegen sind; sie sinkt aber sofort in rasch zunehmendem Maße, sobald der Gehalt an Kaliumhydroxyd diese Grenze unterschreitet.

Als praktische Lösung für den gasanalytischen Gebrauch wird an Stelle der bisher bekannten Lösungen eine solche von erheblich stärkerer Absorptionskraft vorgeschlagen, herzustellen durch Vermischung einer Lösung von 40 g Pyrogallol in 90 ccm Wasser mit 70 g konzentrierter Kalilauge (vom spez. Gew. 1,55). [A. 63.]

Verbrennungstemperaturen.

Von J. BRONN, Charlottenburg.

(Eingeg. 13. 5. 1922)

In der Regel werden die theoretischen Verbrennungstemperaturen aus den mit ausreichender Genauigkeit bekannten Verbrennungswärmen der Brenngase und der spezifischen Wärme der entstehenden Verbrennungsprodukte berechnet. In einer Abhandlung¹⁾, „Die spezifischen Wärmen der Gase für feuerungstechnische Berechnungen“, hat B. Neumann alle sich hierauf beziehenden Werte bis zu Temperaturen von 3000° sehr ausführlich und doch übersichtlich zusammengestellt.

Aus der Literatur kennt der Verfasser drei Reihen von Angaben über die Verbrennungstemperaturen. Diese betragen:

	Nach Simmers- bach ²⁾ mit Luft	Nach Dr. K. ³⁾	Nach dem Chemiker-Kalender, nach Naumanns Thermochemie und auch nach Weddigs Hand- buch f. Eisenhüttenkunde, I, 934 mit Luft	Nach dem Chemiker-Kalender, nach Naumanns Thermochemie und auch nach Weddigs Hand- buch f. Eisenhüttenkunde, I, 934 mit reinem Sauerstoff
Wasserstoff . . .	1900°	1993°	2665°	6670°
Methan	2400	1865	2445	5160
Athylen	2400	2084	2750	8620
Kohlenoxyd . . .	1740	2148	3040	7180
Wassergas	1775	—	2860	6940
Benzol	2400	—	2790	—
Acetylen	2400	—	—	—

Rechnet man diese Werte nach, so ergibt sich z. B. aus der Zahl 6670 (für Wasserstoff mit Sauerstoff), daß dabei die spezifische Wärme des kg Wasserdampfes mit etwa 0,485 in Rechnung gesetzt worden ist. Nach der Zusammensetzung von B. Neumann entspricht dieser Wert 0,485 der mittleren spez. Wärme des kg Wasserdampfes bei etwa 800°! Setzt man die mittlere spez. Wärme bei 3000° (für die höchste Temperatur, für welche dem Verfasser Zahlen bekannt sind) mit dem Wert 0,713 ein, so errechnet sich die Verbrennungstemperatur des Wasserstoffes mit Sauerstoff zu 4500°, welcher Wert aber auch theoretisch noch zu hoch sein dürfte, denn durch Extrapolation der Werte für die spez. Wärme des Wasserdampfes bei 4000° erhält man die Zahl von 0,85, so daß die theoretische Verbrennungstemperatur des Wasserstoffes mit Sauerstoff sich auf etwa 3900° stellt.

In ähnlicher Weise berechnete der Verfasser die Verbrennungstemperaturen für einige andere Gase, wobei folgende Werte sich ergeben:

	Bei Verbrennung	
	mit Sauerstoff	mit Luft
Wasserstoff	3900°	2260°
Kohlenoxyd	5000	2400
Methan	4400	2070
Acetylen	6200	2670

Diese Temperaturen dürften im allgemeinen den tatsächlich erreichbaren näher kommen; im übrigen stimmen sie aber mit der Wirklichkeit nur insofern überein, als die Acetylenflammen, sei es mit Luft, sei es mit Sauerstoff, die relativ höchsten Verbrennungstemperaturen zeigen. Bei den drei anderen Gasen sind die wirklich erreich-

¹⁾ Diese Zeitschrift, 32, I, 141—146 [1919]. Die Abhandlung kann auch als Sonderdruck bezogen werden.

²⁾ Stahl und Eisen, S. 242 [1913]: „Über die Zersetzungstemperatur von Kohlenfengas“.

³⁾ Stahl und Eisen, S. 452 [1917], eine mit Dr. K. gezeichnete Zuschrift: „Über die Verwendung von Koks in Gaserzeugern für Martinöfen“.

baren Temperaturen nicht nur um einige hundert Grad niedriger, was ohne weiteres erklärbare ist, sondern sie stehen nicht einmal in dem gleichen Verhältnis zueinander wie die bezüglichen Zahlen.

Besonders deutlich konnte dies der Verfasser beim Arbeiten einerseits mit Wasserstoff und andererseits mit Methan gas⁴⁾, das jetzt von den Rombacher Hüttenwerken auf einer ihrer Kokereien gewonnen wird und in den bekannten Stahlflaschen auf 150 Atm. komprimiert zu haben ist, beobachten. Die Methansauerstoffflamme ist z. B. (bei Benutzung des üblichen Brenner), entgegen den oben genannten Zahlen, von nicht ganz so hoher Temperatur wie die Wasserstoffsauerstoffflamme, was allerdings für gewisse Arbeiten, wie z. B. Schweißen von Kupfer, Messing, Bronze, Aluminium, bei denen es zwar auf die Zufuhr von viel Wärme, aber auf nicht zu hohe Temperatur ankommt, sehr förderlich ist, denn dann ist die Flamme gegenüber den nicht zu streng fließenden Metallen, wie die Schweißer sagen, „nicht so giftig“.

Auch beim Verbrennen von Methan mit Luft in gewöhnlichen Bunsenbrennern oder in sogenannten Lötpistolen ist die Flamme zwar sehr ausgiebig, d. h. der Methanverbrauch bleibt trotz der genügenden Wärmezufuhr niedrig, die erreichbare Höchsttemperatur ist aber geringer als die des Wasserstoffs, was jedoch in Übereinstimmung mit den errechneten Werten steht.

Für die Temperatur der Flamme ist die Verbrennungsgeschwindigkeit des Gases von erheblicher Bedeutung, was bis jetzt, wie es scheint, außer acht gelassen worden ist. Nach den von Simmersbach⁵⁾ veröffentlichten Zahlen für die Verbrennungsgeschwindigkeit verschiedener Brennstoffe mit Luft, wobei die Verbrennungsgase noch 2% Sauerstoff enthielten, beträgt die Verbrennungsgeschwindigkeit in m Sek. bei:

Wasserstoff	4,50
Methan	0,60
Athylen	6,15
Acetylen	6,15
Benzol	6,15
Kohlenoxyd	2,00
Leuchtgas	1,25
Wassergas	2,00
Generatorgas	2,00

Soweit der Verfasser beobachten konnte, sind die Verbrennungsgeschwindigkeiten des Athylen, Acetylen und des Benzols in der Wirklichkeit nicht die gleichen, worauf auch ihre sehr verschiedenen Zersetzungswärmen (+ 14, + 58, + 11 Kalorien pro g/Molekül) schon hindeuten.

Auch die Werte für Wassergas und für Leuchtgas stimmen schlecht mit denjenigen der betreffenden Einzelgase überein. Die Verbrennungsgeschwindigkeit ist aber für die Länge der entstehenden Flamme und daher auch für deren Temperatur und für die Temperaturverteilung innerhalb der Flamme mitbestimmend. Deren Einfluß kann vielleicht zum Teil durch „flammenloses Verbrennen“, z. B. innerhalb von Magnesiakörnern, aufgehoben werden, weil dort die Verbrennungsstrecke und daher die Verluste durch Wärmeableitung und -strahlung bei gleichen Versuchsbedingungen bei den verschiedenen Gasen weniger weit auseinanderliegen.

[A. 110.]

Aus Vereinen und Versammlungen.

Vereinigung der Elektrizitätswerke.

Die Hauptversammlung 1922 findet am Donnerstag, den 22., und Freitag, den 23. 6., in Wiesbaden statt. Vorträge: Prof. Dr. Tiessen „Über die Grundlagen für die Bildung von Wirtschafts- und Elektrizitätsbezirken in Deutschland“; Dr. Münzinger „Über Wärmespeicher von Dr. Ruths“; Matthias, Vorstand der Studiengesellschaft für Höchstspannungsanlagen „Über den jetzigen Stand der Hochspannungstechnik“. Der Vorsitzende der Vereinigung der Elektrizitätswerke, Stadtrat Meyer, Stettin, und Direktor Kreysig werden über die Tätigkeit der Vereinigung Bericht erstatten.

Vor der Hauptversammlung ist auf Mittwoch, den 21. 6., eine Sondertagung festgelegt worden mit dem Thema: „Die Elektrizität als Wärmequelle in Gewerbe und Landwirtschaft“. Über dieses Thema werden Dir. Dr. Passavant und Dir. Ceulon Berichte erstatten. In Verbindung mit dieser Tagung wird im Kurhaus eine Ausstellung veranstaltet, in welcher gewerbliche und landwirtschaftliche Heiz-, Wärme- und Kochgeräte gezeigt und im Betriebe vorgeführt werden. Die Ausstellung wird der Öffentlichkeit vom 24. 6. bis 2. 7. zugängig gemacht sein.

Die Schriftleitung der Vereinigung wird ein Sonderheft auf der Hauptversammlung in Wiesbaden herausgeben, das zahlreiche Abhandlungen über die Elektrizität als Wärmequelle enthält, ferner die auf der Hauptversammlung und Sondertagung gehaltenen Vorträge, den Geschäftsbericht der Vereinigung, einen Artikel über die geschichtliche Entwicklung der Bezirksverbände der Vereinigung und die Tätigkeit der Ausschüsse derselben. Von den Filmen der Vereinigung der Elektrizitätswerke werden mehrere vorgeführt werden, die elektrische Antriebe in der Landwirtschaft und im Gewerbe behandeln. Zweck dieser Filme ist Aufklärung und Werbung in Abnehmerkreisen.

⁴⁾ Diese Zeitschrift, 34, 456 [1921]: „Methan, ein neues Handelsgas“ (das Gas vertreibt Fritz Hamm, G. m. b. H., Düsseldorf).

⁵⁾ Stahl und Eisen, S. 242 [1913].