

Manometer die Form der gebräuchlichen langen U-Rohre, so kann die Gasfüllung unter etwas höherem Druck erfolgen und dann das Instrument auch bei Temperaturen benutzt werden, welche den Siedepunkt des Füllgases bei Atmosphärendruck übersteigen. Wegen der grossen Empfindlichkeit eignen sich derartige Apparate wahrscheinlich gut für Molekulargewichtsbestimmungen, bei welchen niedrig siedende verflüssigte Gase als Lösungsmittel dienen.

323. Hartwig Franzen: Ueber die Verwendung des Natriumhydrosulfits in der Gasanalyse.

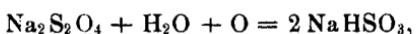
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 1. Juni 1906.)

Für die Absorption des Sauerstoffs in der Gasanalyse kommen hauptsächlich folgende Reagentien in Betracht: alkalische Pyrogallollösung, Kupferoxydulammouia, Phosphor und Chromchlorür. In den ausgewählten Methoden der analytischen Chemie von Classen ist unter anderen Reagentien auch das Natriumhydrosulfit als Absorptionsmittel für Sauerstoff erwähnt, jedoch ohne Literaturangabe. Da das Natriumhydrosulfit nun in letzter Zeit ausserordentlich leicht zugänglich geworden ist, habe ich seine Verwendbarkeit in der Gasanalyse einer näheren Prüfung unterzogen und gefunden, dass es sich für diesen Zweck ganz vorzüglich eignet.

Die Lösung wurde in der Weise hergestellt, dass 50 g Natriumhydrosulfit in 250 ccm Wasser aufgelöst und 40 ccm Natronlauge (500 g Natriumhydroxyd gelöst in 700 ccm Wasser) hinzugesetzt wurden. Diese Lösung wurde in eine Hempel'sche Pipette für feste Substanzen, die mit Eisendrahtnetzröllchen beschickt war, gefüllt. Bei dieser Anordnung bleibt soviel Lösung in den Maschen des Drahtnetzes haften, dass bei nicht zu grosser Sauerstoffconcentration ein fünf Minuten langes, ruhiges Stehenlassen genügt, um eine vollständige Absorption zu erzielen.

Natriumhydrosulfit absorbiert Sauerstoff nach der Gleichung



indem aus 1 Mol. Natriumhydrosulfit 2 Mol. saures Natriumsulfit entstehen. Berechnet nach dieser Gleichung, vermag 1 g Natriumhydrosulfit ca. 64 ccm Sauerstoff zu absorbieren. 1 ccm der obigen Lösung absorbiert dann ca. 10.7 ccm Sauerstoff. Der Wirkungswert nach Hempel würde dann ca. $2\frac{1}{2}$ sein.

Natriumhydrosulfit bietet gegenüber dem Pyrogallol folgende Vorzüge. Es ist bedeutend billiger als Pyrogallol. Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik bringt Natriumhydrosulfit zum Preise von 2,50 Mark pro kg in den Handel. Mit der schwach alkalischen Natriumhydrosulfatlösung lässt sich, namentlich beim Arbeiten mit der Bunte-Bürette, viel leichter hantiren, als mit der stark alkalischen, tiefdunkel gefärbten Pyrogallollösung. Der am meisten in's Gewicht fallende Vorzug ist wohl der, dass die Absorption auch bei niederer Temperatur ebenso rasch verläuft, wie bei höherer. Die Absorptionsfähigkeit der alkalischen Pyrogallollösung sinkt bekanntlich bedeutend bei niederer Temperatur. Die Versuche mit Natriumhydrosulfit bei niederer Temperatur wurden in der Weise angestellt, dass die mit der Lösung gefüllte Hempel'sche Pipette in Eis gepackt und darin so lange stehen gelassen wurde, bis sicher die Temperatur 0° erreicht war. Während die Pipette noch im Eis stand, wurde das zu untersuchende Gas (Luft) in die Pipette hineingedrückt. Es zeigte sich, dass jetzt die Absorption ebenso rasch verlief, wie früher bei höherer Temperatur, d. h. es genügte 5 Minuten langes Stehenlassen, um eine vollständige Absorption zu erzielen.

Vor dem Kupferoxydulammoniak hat das Natriumhydrosulfit den Vorzug, dass man mit seiner Hülfe auch kohlenoxydhaltige Gase analysiren kann. Vor Phosphor hat es den Vorzug, dass seine Absorptionsfähigkeit, wie schon vorhin gesagt, nicht durch niedere Temperatur herabgesetzt wird, und dass die Substanzen, welche eine Oxydation des Phosphors verhindern, auf Natriumhydrosulfit keinen Einfluss ausüben.

Die eben aufgeföhrten Vortheile des Natriumhydrosulfits vor den übrigen Sauerstoff-Absorptionsmitteln lassen seine allgemeine Einführung in die Gasanalyse als wünschenswerth erscheinen.

Will man Sauerstoffabsorptionen in der Bunte-Bürette ausführen, so ist die vorhin erwähnte Lösung etwas zu concentrirt. Ich habe in diesem Falle eine Lösung von 10 g Natriumhydrosulfit in 50 ccm Wasser plus 50 ccm 10-proc. Natronlauge verwendet. Es genügt ein 3 Minuten langes Schütteln, um bei mässiger Concentration des Sauerstoffs eine vollständige Absorption zu erzielen.

Beleganalysen

mit Hülfe der Hempel'schen Bürette und Pipette.

Sauerstoffbestimmung in der Luft:

I. 20.8, II. 20.8, III. 20.8, IV. 20.6, V. 20.7 pCt. Sauerstoff.

Sauerstoffbestimmung im Handelssauerstoff:

I. 98.4, II. 98.5, III. 98.5 pCt. Sauerstoff.

Controllanalyse mit der Kupferoxydulammoniakpipette:

I. 97.9, II. 98.1 pCt. Sauerstoff.

Analyse eines Gemisches von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Luft:

I. CO₂ 18.9, O 11 pCt. II. CO₂ 18.7, O 11.2 pCt.

Controllanalyse mit der Pyrogallopipette:

CO₂ 18.8, O 11.1 pCt.

Luftanalyse bei 0°:

I. 20.7, II. 20.7 pCt. Sauerstoff.

Mit Hülfe der Bunte'schen Bürette: Sauerstoffbestimmung in Luft:

I. 20.5, II. 20.4, III. 20.5, IV. 20.5 pCt. Sauerstoff.

324. C. Liebermann: Ueber Xanthophansäure und Glaukophansäure. (I. Theil.)

(Eingegangen am 28. Mai 1906.)

Als Xanthophansäure und Glaukophansäure hat L. Claisen¹⁾ zwei Farbstoffe bezeichnet, die er gelegentlich seiner schönen Untersuchungen über Oxymethylenverbindungen entdeckt hat. Sie entstehen gemeinsam in leidlicher Menge beim Verschmelzen von Aethoxymethylenacetessigester mit Natracetessigester. Beide Verbindungen sind hervorragend schöne, tiefgefärzte und beständige Farbstoffe. Claisen hat s. Z. ihre Rohformel ermittelt, weitergehende Versuche zur Feststellung ihrer Constitution aber nicht angestellt. Mir schien ihre genauere Kenntniss unter gleichzeitiger Aufklärung ihrer Constitution deshalb von besonderem Interesse, weil sie sich in letzter Linie aus so einfachem Material — Essigsäure und Ameisensäure — aufbauen, wie es auch der Pflanze zu Gebote steht, und weil man demnach hoffen darf, aus der Kenntniss ihrer Constitution möglicherweise allgemeinere Gesichtspunkte auch über Vorgänge der Farbstoffbildung in den Pflanzen zu gewinnen.

Eine schnelle oder sofortige Aufklärung der Constitution dergleichen Verbindungen darf man allerdings wohl nicht erwarten, wenn man bedenkt, welchen Aufwand von Arbeit in dieser Hinsicht verwandte Farbstoffe, beispielsweise Hämatein und Brasilein, bereits gefordert haben und noch immer für die endgültige Lösung in Aussicht stellen. Auch der synthetische Aufbau aus so bekanntem Material, wie dem Acetessigester, ändert hieran wenig, wenn man sich der zahlreichen Combinationsformen — Benzol-, Pyron-, Umbelliferon-, Aesculetin- u. a. Derivate — einmündet, welche bereits von solchen

¹⁾ Ann. d. Chem. 297, 49 [1897].