

287. F. Henrich: Über die Absorption von Sauerstoff in alkalischen Lösungen und über ein neues Absorptionsmittel für Sauerstoff.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium in Erlangen.]

(Eingegangen am 5. November 1915.)

Bei Versuchen über die Autoxydation des Orcins in alkalischer Lösung hatte ich beobachtet¹⁾), daß dieselbe viel rascher und glatter in einer wäßrigen Lösung von Kalilauge als in einer solchen von Natronlauge verläuft. Als ich nun gelegentlich anderer Arbeiten über den Gasgehalt von Taunus-Gesteinen, den Sauerstoff eines Gasgemisches absorbieren wollte, benutzte ich dazu eine alkalische Lösung von Natriumhydrosulfit, wie sie H. Franzen²⁾ empfohlen hat. Nach der Vorschrift dieses Forschers hatte ich eine wäßrige Lösung von Natriumhydrosulfit in einer Hempelschen Pipette mit wäßriger Natronlauge gemischt und das sauerstoffhaltige Gas in die Pipette gebracht. Es zeigte sich aber, daß der Sauerstoff in dieser Lösung viel langsamer absorbiert wurde als in der üblichen Pyrogallol-Lösung³⁾). Meinen Erfahrungen über die verschiedene Wirkungsweise von Kalilauge und Natronlauge Rechnung tragend, ersetzte ich nun bei der Herstellung einer neuen Lösung die Natronlauge durch eine äquivalente Menge Kalilauge und fand, daß nun die Absorption des Sauerstoffs bedeutend rascher vorsich ging. Später bereitete Hr. cand. rer. nat. K. Kuhn auf meine Veranlassung zwei Lösungen, von denen die eine 7.5 g käufliche Natronlauge, die andere 11.5 g käufliche Kalilauge (die äquivalente Menge) zusammen mit je 31 g Natriumhydrosulfit in 180 ccm Wasser gelöst enthielt. Die Lösungen wurden in Hempelsche Pipetten gefüllt und dann die Zeit bestimmt, in der der Sauerstoff der Luft ceteris paribus absorbiert wird. Je 50 ccm Luft wurden mit beiden Lösungen geschüttelt und beobachtet, daß das Volum in der Lösung von Natronlauge nach 3 Min. auf 43.4 ccm, nach 6 Min. auf 40.0 ccm, nach 9 Min. auf 39.6 ccm zurückgegangen war. In der Lösung, die Kalilauge anstelle von Natronlauge enthielt, hatte sich das Volum bereits nach 3 Min. langem Schütteln auf 39.6 ccm vermindert. Später benutzten wir eine Lösung, die die doppelte Menge Kalilauge bei sonst gleicher Zusammensetzung enthielt, und fanden, daß auch sie den Sauerstoff von 50 ccm Luft in 3 Min. beim Schütteln in der Hempelschen Pipette vollständig zum Verschwinden bringt. Es ist also zweckmäßig, bei der von Franzen vorgeschlagenen

¹⁾ B. 48, 483 [1915], Anm. 3.

²⁾ B. 39, 2069 [1906] und Gasanalytische Übungen [1907], S. 22.

³⁾ Hempel, Gasanalytische Methoden [1900], S. 133.

Absorptionslösung für Sauerstoff das Natriumhydroxyd durch Kaliumhydroxyd zu ersetzen.

Ich vermutete nun, daß sich bei Pyrogallol-Lösungen der gleiche Unterschied in der Wirkung von Kalilauge und Natronlauge geltend mache und sah daraufhin die bei der Gasanalyse üblichen Lösungen dieses Absorptionsmittels durch. Dabei zeigte es sich, daß bei den Pyrogallol-Lösungen für Gasanalysen von alters her fast durchweg Kalilauge statt Natronlauge verwendet wurde. Nur eine Vorschrift, die Natronlauge statt Kalilauge benutzt, fand ich in Neumanns »Gasanalyse und Gasvolumetrie« [1901], S. 83. In Gemeinschaft mit Hrn. Kuhn verglich ich deshalb zunächst die Absorptionsgeschwindigkeit dieser Lösung mit den von Hempel¹⁾ und Cl. Winkler²⁾ angegebenen, die Kalilauge enthalten. Es zeigte sich in der Tat, daß unter gleichen Versuchsbedingungen die Hempelschen und Winklerschen Lösungen den Sauerstoff wesentlich rascher absorbieren als die in Neumanns Buch angegebene. Als dann eine Lösung bereitet wurde, die eine der letzteren Lösung äquivalente Menge Kalilauge unter sonst gleichen Konzentrationsverhältnissen enthielt, ergab es sich, daß auch sie den Sauerstoff viel geschwinder zu absorbieren vermag, als die mit Natronlauge. Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	50 ccm Luft gingen beim Schütteln mit nebenstehenden Lösungen in der Hempelschen Pipette zurück in					
	3 Min. auf	6 Min. auf	9 Min. auf	12 Min. auf	15 Min. auf	18 Min. auf
Hempelsche Lösung: 7.5 g Pyrogallol in 22.5 ccm Wasser + 180 g Kalilauge in 120 g Wasser . . .	ccm 39.6	ccm 39.6	ccm 39.6	ccm 39.6	ccm 39.6	ccm 39.6
Cl. Winklersche Lösung: 10 g Pyrogallol in 200 ccm Kalilauge vom spez. Gew. = 1.166	39.7	39.6	39.6	39.6	39.6	39.6
Lösung nach Neumann: 10–15 g Pyrogallol in 50 ccm Wasser + Lösung v. 150 g Natronlauge in 250 ccm Wasser	47.6	45.5	48.3	42.2	41.1	40.6
Lösung nach Neumann, die statt Ätzatron die äqui- valente Menge Ätzkali ent- hielt	42.4	40.5	40.0	39.8	39.6	39.6

¹⁾ Gasanalytische Methodeu 1900, S. 133.

²⁾ Lehrbuch der technischen Gasanalyse 1901, S. 81.

Die Lösungen von Pyrogallol in Kalilauge absorbierten also den Sauerstoff der Luft sehr rasch resp. viel rascher als die in Natronlauge. Nun zeigten aber 1880 und 1881 Th. Weyl, H. Zeitler und Th. Goth¹⁾) bei anderen Versuchsanordnungen, daß die Absorptionsgeschwindigkeit alkalischer Pyrogallollösungen in hohem Maß von der Konzentration dieser Lösungen abhängig ist. Sie fanden Optima der Konzentration für die Lösung von Pyrogallol in verschiedenen Alkalien, die sich z. B. ergaben, wenn

$$\text{je } 0.25 \text{ g Pyrogallol gelöst sind in: } \begin{cases} 10 \text{ ccm Kalilauge sp.} = 1.05 (6\%), \\ 10 \text{ ccm Natronlauge sp.} = 1.03 (3\%), \\ 10 \text{ ccm Sodalösung sp.} = 1.03 (8\%). \end{cases}$$

Als wir uns nun solche Lösungen in Kalilauge und Natronlauge herstellten, sie in Hempelsche Pipetten einfüllten und die Zeit bestimmten, in der 50 ccm Luft ihren Sauerstoff verlieren, fanden wir, daß dies bei den Lösungen nach 4 Min. langem Schütteln der Fall war. In der allgemeinen Gasanalyse sind aber solche Lösungen nicht verwendbar, weil sie mit reinem oder hochprozentigem Sauerstoff Kohlenoxyd entwickeln. Diese Kohlenoxydbildung wird durch den relativ sehr hohen Alkalgehalt der in der Gasanalyse gebräuchlichen Pyrogallollösungen hintangehalten.

Da mir bei speziellen Analysen der hohe Alkalgehalt der Pyrogallollösungen störend war, untersuchte ich ein anderes Trioxybenzol auf seine Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff, das nach seiner Konstitution Erfolg versprach, nämlich das Oxy-hydrochinon.

Durch die schöne Untersuchung von J. Thiele²⁾ ist es jetzt ein leicht zugänglicher Körper geworden. Nach der Vorschrift dieses Forschers bereitete ich mir durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chinon das Triacetyl-oxyhydrochinon und versuchte, ob man von ihm ausgehend durch Verseifung gleich eine für die Absorption geeignete Lösung herstellen kann, ohne das Oxy-hydrochinon in Substanz isolieren zu müssen. Das gelang leicht nach folgender Vorschrift: 11.4 g nicht umkristallisiertes Triacetyl-oxyhydrochinon wurden fein gepulvert in 20 ccm Wasser suspendiert, mit einer konzentrierten Kalilauge aus 17.5 g Kalilauge (6 Mol.) versetzt und unter Überleiten von Wasserstoff einige Zeit geschüttelt. Die Reaktionsmasse erwärme sich und wurde geschüttelt bis alles gelöst war (event. zur Vollendung schwach erhitzen). Dann ließ man im Wasserstoffstrom erkalten und füllte die Lösung mit 130 ccm Wasser rasch in eine Hempelsche Pipette.

¹⁾ A. 203, 255 [1880]; B. 14, 2659 [1881].

²⁾ B. 31, 1247 [1898].

Wie ich erwartete, absorbierte diese Lösung den Sauerstoff sehr energisch. 100 ccm Luft verloren ihren Sauerstoff beim mäßigen Schütteln in 1 Min., bei starkem Schütteln bereits in $\frac{1}{2}$ Min. völlig. 100 ccm Sauerstoff wurden in 1—2 Min. völlig absorbiert, ohne daß eine Spur Kohlenoxyd entstand. Dabei machte es in der Geschwindigkeit der Absorption keinen großen Unterschied, ob man Natronlauge oder Kalilauge zur Verseifung und Lösung verwendete. Als diese Oxyhydrochinon-Lösung mit einer gleichzeitig bereiteten Hempelschen Pyrogallollösung einige Monate stehen blieb, zeigte sie nach dieser Zeit nicht die geringste Spur von Gasabscheidung, während sich in der Hempelschen kleine Gasbläschen abgeschieden hatten, die sich in den Capillaren der Pipette sammelten. Die Absorptionsfähigkeit der Lösungen war völlig unverändert.

Die beschriebene alkalische Lösung von Oxy-hydrochinon eignet sich also vorzüglich als rasch wirkendes, haltbares Sauerstoff-Absorptionsmittel. Zu seiner Herstellung braucht man nicht das teure, freie Oxyhydrochinon zu bereiten, sondern kann das viel billigere und gut haltbare Triacetyl-oxyhydrochinon verwenden, das aus Chinon und Essigsäureanhydrid in guter Ausbeute entsteht und als Rohprodukt verwendet werden kann.

238. G. Karl Almström: Die Phenyl-fumarsäure.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Upsala].

(Eingegangen am 6. November 1915.)

Gelegentlich einer noch nicht publizierten Untersuchung in der Pyrrolreihe wurde ein Körper erhalten, der als Phenylfumarsäure aufgefaßt werden mußte. Die Eigenschaften dieses Körpers stimmten aber mit dem von Barisch¹⁾ über die Phenylfumarsäure angegebenen nicht überein. Um diesen Widerspruch zu erklären, habe ich es unternommen, die Phenylfumarsäure zu syntetisieren. Zu diesem Zweck wurden nach den Angaben von Alexander²⁾ hergestelltes Phenylmaleinsäure-anhydrid sechs Stunden mit überschüssiger 2-n-Natronlauge gekocht. Nach Ansäubern, Aussäthern und Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand aus Benzol krystallisiert, wobei eine verfilzte Masse kleiner farbloser Nadeln, die unter gelinder Gasentwicklung bei 128—129° schmolzen, erhalten wurde.

¹⁾ J. pr. [2] 20, 187 [1879].

²⁾ A. 258, 76 [1890].