

Zur Bestimmung von  $\text{SO}_3$  in Röstgasen neben  $\text{SO}_2$  benutzt F. G. Hawley<sup>1)</sup> die grössere Löslichkeit des  $\text{SO}_3$  in Wasser. Zwei Trichter, zwischen denen sich ein doppeltes Munktall-Filter befindet, werden mit einem Gummiband dicht zusammengehalten und durch Verdunsten mit Hilfe einer Flamme in dem einen Trichter etwas Wasser an der einen Seite des Filters niedergeschlagen. (Unmittelbares Befechten des Filters ist unzulässig.) Leitet man dann etwa 10 l des Gasgemisches von der feuchten Seite durch, so passiert fast alles  $\text{SO}_2$  das Filter, während  $\text{SO}_3$  zurückgehalten wird. Zur Vertreibung des mit absorbierten  $\text{SO}_2$  leitet man noch 1 l Luft durch, spült dann Filter und Trichter aus, verdünnt auf 100 *ccm* und titriert mit  $\frac{n}{10}$ -NaOH und Methylorange oder fällt als  $\text{BaSO}_4$ .

Zur Bestimmung geringer Mengen Schwefeltrioxyd in Schwefelofengasen, besonders in den bei der Zellstoffkocherei nach dem Sulfitverfahren vorkommenden, trennt Erich Richter<sup>2)</sup> das Schwefeltrioxyd durch Kondensation von den übrigen Verbrennungsgasen. Hierzu leitet er die Gase möglichst heiss (um vorherige Kondensation von  $\text{SO}_3$  zu vermeiden) in ein 30—40 *cm* langes, mit Porzellanstückchen und Granaten gefülltes, oben und unten mit Glaswolle beschicktes Absorptionsrohr, durch ein bis nahe zum Boden gehendes Rohr ein. Das Absorptionsrohr wird in Eis gekühlt. 1000 *ccm* der zu untersuchenden Gase werden in 20—25 Minuten durchgeleitet. Zum Schluss wird mit reiner trockner Luft ausgespült, das absorbierte  $\text{SO}_3$  durch vorsichtiges Einbringen von Wasser zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst und als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt. Die Absorption ist quantitativ; vorsichtshalber schaltet man 2 Absorptionsröhren hintereinander.

R. J. Nestel und E. Anderson<sup>3)</sup> leiten zur Bestimmung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  in Rauchgasen das zu analysierende Gas zunächst durch Wasser (Absorption des  $\text{SO}_3$ ), durch ein Schmutzfilter, durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (Absorption und Oxydation des  $\text{SO}_2$ ) und titrieren dann die im ersten Gefäss gebildete Schwefelsäure mit  $\frac{n}{10}$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und das unverbrauchte Natriumkarbonat mit  $\frac{n}{10}$ -HCl, beides unter Verwendung von Methylorange.

**Sauerstoff.** Eine eingehende Untersuchung der Absorptionsfähigkeit alkalischer Pyrogallolösungen hat R. P. Anderson<sup>4)</sup> vorgenommen. Er schlägt vor, als Maß für die Absorptionsfähigkeit den Begriff der spezifischen Absorption zu benutzen und versteht darunter die Anzahl *ccm* Gas, die durch 1 *ccm* Lösung absorbiert werden. Auf Grund ausgedehnter Versuche an Lösungen mit verschiedenem Gehalt an Pyrogallol und Kaliumhydroxyd, zu denen, um

1) Eng. a. Min. Journ. **94**, 987 (1912); durch Chem. Ztg. **37**, R. 128 (1913). — 2) Ztschrift. f. angew. Chem. **26**, I, 132 (1913). — 3) Journ. Ind. Eng. Chem. **8**, 258 (1916). — 4) Journ. Ind. Eng. Chem. **7**, 587 (1915); vergl. übrigens auch die ältere Untersuchung von Th. Weyl und H. Zeitler, Ann. der Chem. **205**, 255 (1880); Ber. Deutsch. Chem. Ges. **14**, 2659 (1881).

genau vergleichbare Werte zu erhalten, ein besonders konstruierter Apparat benutzt wurde, ist Anderson zu dem Ergebnis gekommen, dass für praktische Zwecke eine Auflösung von 15 g Pyrogallol in 100 *ccm* einer Kalilauge vom spez. Gew. 1,55 am geeignetsten ist; die Lösung enthält dann 13,6 g Pyrogallol und 71,5 g KOH in 100 *ccm*. Über ihre spez. Absorptionsfähigkeit gibt nachstehende Tabelle Aufschluss.

Spez. Absorption in Hempel-Pipette mit Quecksilber:

Zahl der Minuten des Schüttelns	1	2	3	4	5
Gas mit 20,9% O <sub>2</sub>	27	30	31	—	—
« « 90,0% «	21	24	24	—	—

Hempel-Doppelpipette für flüssige Reagenzien:

Gas mit 20,9% O <sub>2</sub>	25	29	31	—	—
« « 90,0% «	0	27	30	31	32

Die Temperatur bei diesen Versuchen betrug 20—24° C, das Anfangsvolumen des Gases stets 100 *ccm*, das Volumen der Pyrogallol-lösung in der ersten Pipette 25, in der zweiten 185 *ccm*. Bei den Zahlen fällt auf, dass die Absorptionsfähigkeit in der Doppelpipette nach nur einer Minute Schütteln gleich Null war. Anderson erklärt das damit, dass in dem kleineren Volumen der Quecksilberpipette durch die Reaktionswärme rascher eine Steigerung der Temperatur und damit der Absorptionsgeschwindigkeit eintrete, sowie dass das Quecksilber die Energie des Schüttelns vergrößere. Ob diese Gründe zur Erklärung ausreichen, ist vielleicht zu bezweifeln. Auch bei anderen Versuchen zeigte sich, dass die Vorgeschichte des Absorptionsmittels von Einfluss ist, und dass ein vorher nicht benutztes Reagens bei gleicher Absorptionsfähigkeit eine längere Schütteldauer erfordert, als eine kurz vorher benutzte Lösung.

In mit Alkohol gereinigter KOH waren die Ergebnisse im Gegensatz zu manchen Angaben der Literatur nicht schlechter. Die Verwendung von NaOH an Stelle des KOH bewährte sich nicht. Diese letztere Tatsache bestätigen auch die von F. Henrich<sup>1)</sup> mitgeteilten Zahlen, aus denen ebenfalls hervorgeht, dass alkalische Pyrogallol-lösungen, welche einen zur Vermeidung von Kohlenoxydbildung hinreichend hohen Alkaligehalt haben, weit rascher absorbieren, wenn sie mit KOH statt NaOH bereitet sind.

In einer weiteren Arbeit teilt Anderson<sup>2)</sup> die Ergebnisse mit, welche er mit seinem Reagens in den verschiedenen gebräuchlichen Absorptionspipetten erhalten hat, dabei stellte sich heraus, dass nur in solchen Pipetten brauchbare Werte erhalten werden, in denen der sich bildende Niederschlag sich leicht absetzen kann. Eigentliche Schüttel-pipetten sind also mit der Andersonschen Pyrogallollösung nicht zu benutzen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. 48, 2006 (1915). — <sup>2)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. 8, 131 (1916). — <sup>3)</sup> Nach Vorschlägen von Anderson gebaute Pipetten werden von Greiner und Friedrichs hergestellt (vergl. unten).

J. W. Shipley<sup>1)</sup> betont im Gegensatz zu Anderson die Vorteile einer Pyrogallolnatriumlösung und schlägt vor, die Lösung aus 10 g Pyrogallol, 7,36 g NaOH und 11,62 g Wasser herzustellen. Die spezifische Absorption einer solchen Lösung ist etwa 5 mal so gross wie diejenige der Andersonschen Kaliumpyrogallollösung; Bildung von Kohlenoxyd konnte in keinem Fall bemerkt werden. Versuche mit Ammonium- und Baryumpyrogallol führten zu ungünstigen Ergebnissen.

Anderson<sup>2)</sup> bemerkt zu diesen Vorschlägen, dass Kaliumpyrogallollösungen infolge der kürzeren Absorptionsdauer und der Zeitersparnis, die durch Vermeiden mehrmaligen Hin- und Herbewegens des Gases erzielt wird, trotz ihres (besonders in Amerika) höheren Preises den Vorzug verdienen.

Als sehr wirksames Absorptionsmittel für Sauerstoff schlägt F. Henrich<sup>3)</sup> eine alkalische Lösung von Oxyhydrochinon vor. Man stellt nach der Vorschrift von J. Thiele<sup>4)</sup> Triazetyloxyhydrochinon her und verfährt damit folgendermaßen. 11,4 g des nicht umkristallisierten Produkts werden fein gepulvert, in 20 ccm Wasser suspendiert, mit einer konzentrierten Kalilauge aus 17,5 g KOH (6 Mol) versetzt und unter Überleiten von Wasserstoff einige Zeit geschüttelt, bis alles gelöst ist. Hierbei erwärmt sich die Reaktionsmasse; erforderlichenfalls ist zum Schluss etwas zu erhitzen. Nach vollständiger Lösung lässt man im Wasserstoffstrom erkalten und füllt die Lösung mit 130 ccm Wasser rasch in eine Hempelsche Bürette. 100 ccm Luft verlieren bei mäßigem Schütteln mit dem Reagens ihren Sauerstoff schon in  $\frac{1}{2}$  Minute, 100 ccm Sauerstoff werden in 1—2 Minuten vollständig absorbiert, ohne Bildung irgendwelcher Spuren von Kohlenoxyd. Die Absorptionsfähigkeit der Lösung bleibt Monate hindurch unverändert dieselbe.

Die Verwendung von in Rizinusöl gelöstem Phosphor nach dem Vorschlag von Centnerszwer<sup>5)</sup> hat sich bei Versuchen von R. P. Anderson und W. Biedermann<sup>6)</sup> nicht bewährt. Der Sauerstoff wurde bei Zimmertemperatur stets nur sehr langsam und niemals vollständig absorbiert. Die verwendete Lösung wurde durch Erhitzen von 3 g Phosphor in 230 ccm Rizinusöl auf dem Ölbad auf 200° und kräftiges Schütteln bis zur völligen Auflösung hergestellt.

1) Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 1687 (1916). — 2) Journ. Ind. Eng. Chem. **8**, 999 (1916). — 3) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **48**, 2006 (1915). — 4) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **31**, 1247 (1898). 150 g Chinon werden allmählich in 400—450 g käufliches Essigsäureanhydrid eingetragen, welchem etwa 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt sind. Das Chinon löst sich unter starker Erwärmung sehr schnell auf; man hält die Temperatur durch Kühlung auf 40—50° und giesst, wenn alles Chinon eingetragen ist und keine Wärme mehr entwickelt wird, in viel Wasser. Das Triazetat fällt als rasch erstarrendes Öl aus und wird aus Äthyl- oder besser Methyl-Alkohol umkristallisiert. Schmp. 96,5—97°, Ausbeute an reinem umkristallisiertem Triazetat über 80% der Theorie. — 5) Chem. Ztg. **34**, 494 (1909); diese Ztschrft. **50**, 106, (1911). — 6) Journ. Ind. Eng. Chem. **8**, 135 (1916).

Über die Verwendung von Chromchlorür als Sauerstoffabsorptionsmittel hat Anderson gemeinsam mit J. Riffe<sup>1)</sup> Versuche angestellt. Dabei gelang es den Verfassern nicht, aus Chromoazetat ein haltbares Reagens herzustellen. Günstige Resultate erzielten sie mit einer durch direkte Reduktion von violetterm Chromchlorid erhaltenen Lösung, diese absorbiert den Sauerstoff rasch, jedoch nie ganz vollständig, Chromchlorür ist deshalb nur in solchen Fällen zu verwenden, wo wegen gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff keines der anderen Absorptionsmittel in Betracht kommt.

Eine genaue Methode zur Bestimmung von Sauerstoff in Luft hat E. Watson<sup>2)</sup> ausgearbeitet. Das durch mindestens zweistündiges Stehen über KOH von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O befreite Gas wird in einer in einem Wasserbad stehenden Bürette mit Hilfe eines Quecksilberniveaugefässes auf ein bestimmtes Volumen gebracht und sein Druck an einem mit der Bürette verbundenen Manometer abgelesen. Hierauf wird das Gas in ein vorher sorgfältig evakuiertes Gefäss von etwa 60 *ccm* Inhalt, in das 5 *g* gelber Phosphor gebracht sind, gedrückt. Nach etwa 5 Minuten langem sorgfältigem Erwärmen ist die Absorption im wesentlichen beendet und nach weiteren 20 Minuten verbindet man wieder mit der Bürette, wodurch etwa die Hälfte des Gasrestes in dieselbe zurückströmt. Die andere Hälfte wird mit Hilfe einer Töplerschen Luftpumpe in die Bürette zurückgebracht, dort wird erneut auf das Anfangsvolumen eingestellt und durch Messen des nun herrschenden Druckes die absorbierte Menge bestimmt. Die erreichte Genauigkeit war sehr gross, die Dauer einer Bestimmung etwa 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden.

Ein Verfahren, um bei der Analyse hochprozentiger Gase den nicht absorbierbaren Rest zu sammeln, hat Hartwig Franzen<sup>3)</sup> angegeben. Eine weite oben und unten mit Hähnen versehene Gasbürette ist an der Stelle, bis zu der sie von unten gerechnet 50 *ccm* fasst, mit einer Marke versehen. Zur Analyse wird sie zunächst vollständig mit Wasser gefüllt. Das zu untersuchende Gas lässt man erst längere Zeit durch eine Waschflasche mit Wasser streichen und verbindet dann diese, nachdem alle Luft vertrieben und das Wasser mit dem Gase gesättigt ist, durch einen langen Schlauch mit dem oberen Hahn der Bürette. Man lässt dann Gas eintreten, bis das durch den unteren Hahn auslaufende Wasser die Marke 50 erreicht hat, schliesst hierauf den oberen Hahn und verbindet den unteren mit einer Buntaschen Saug- und Druckflasche. Mit Hilfe derselben entfernt man den Rest des Wassers und ersetzt ihn durch eine passende Absorptionslösung, hierauf lässt man, erforderlichenfalls unter Umschütteln, durch den oberen Hahn so lange Gas eintreten, als es noch absorbiert wird. Geschieht das nicht mehr, was man an dem Aufhören des Gasstromes durch die

<sup>1)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. 8, 24 (1916). — <sup>2)</sup> Journ. of Chem. Soc. (London) 99, 1460 (1911). — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. 57, 395 (1907).

Waschflasche bemerkt, so wird die Absorptionsflüssigkeit erneuert. Wird auch dann nichts mehr absorbiert, so ist bereits der ganze Raum über der Flüssigkeit mit dem betreffenden nicht absorbierbaren Gase gefüllt. Bei leicht absorbierbaren Gasen wie  $O_2$  wird die Bürette einfach waagrecht eingeklemmt und nicht geschüttelt. Da die Absorptionslösung völlig verbraucht wird, kann man  $O_2$  nicht durch die dann  $CO$  entwickelnde alkalische Pyrogallollösung absorbieren, sondern man benutzt zweckmäßig eine alkalische Natriumhydrosulfidlösung, wie sie Franzen schon früher<sup>1)</sup> vorgeschlagen hat. Die Lösung wird hergestellt durch Auflösen von 50 g Natriumhydrosulfit in 250 ccm Wasser und Zugabe von 40 ccm Natronlauge (500 g  $NaOH + 700$  ccm  $H_2O$ ). 1 ccm derselben absorbierte 10,7 ccm Sauerstoff. — In diesem Zusammenhang sei noch besonders darauf hingewiesen, dass F. Henrich<sup>2)</sup> beim Arbeiten mit dem Reagens von Franzen wesentlich günstigere Ergebnisse erhielt, als er die Natronlauge durch Kalilauge ersetzte. Henrich arbeitete mit Lösungen, welche 31 g Natriumhydrosulfit und 11,5, bzw. 23 g käufliche Kalilauge in 180 ccm Wasser gelöst enthielten, und fand, dass der Sauerstoff aus 50 ccm Luft beim Schütteln in der Hempelpipette in 3 Minuten vollständig absorbiert war.

**Edelgase.** Über die Verwendung von metallischem Kalzium in der Gasanalyse hat Sieverts<sup>3)</sup> seine Erfahrungen mitgeteilt. Das im Handel befindliche metallische Kalzium besitzt ganz verschiedene Aktivität. Einige Sorten absorbieren Stickstoff erst oberhalb des  $Ca$ -Schmelzpunktes ( $810^\circ$ ). Im allgemeinen erfolgt die Absorption aber, wie Sieverts gemeinsam mit R. Brandt feststellte, schon bei etwa  $300^\circ$ ; durch die Reaktionswärme steigt die Temperatur und mit ihr die Absorptionsgeschwindigkeit rasch auf etwa  $440^\circ$ . Bei weiterem Steigen der Temperatur nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit wieder ab und wird zwischen  $660$  und  $800^\circ$  gleich Null, um dann beim Überschreiten des Schmelzpunktes rasch zuzunehmen und bei  $900^\circ$  alle früheren Geschwindigkeiten zu übertreffen; sie erreicht ihr Maximum stets erst, wenn schon eine Nitridschicht ( $Ca_3N_2$ ) sich gebildet hat. Maßgebend für die Absorptionsfähigkeit überhaupt ist die Struktur und somit die Vorbehandlung des Kalziums. Grobkristallinisches, langsam aus dem Schmelzfluss abgekühltes  $Ca$  ist am aktivsten, von  $1000-1100^\circ$  abgeschrecktes Metall besteht aus kleinen Kristalliten und zeigt mittlere Aktivität, von  $840^\circ$  abgeschrecktes Metall ist fast garnicht aktiv; es ist dehnbar und anscheinend sehr feinkörnig. Durch mechanische Zerkleinerung lässt sich die Aktivität einer  $Ca$ -Probe nicht steigern.

Das Verhalten gegen Wasserstoff ist ziemlich ähnlich. Proben, die  $N_2$  nur zwischen  $300$  und  $660^\circ$  absorbierten, nahmen  $H_2$  nur zwischen  $150$  und  $300$  und oberhalb  $600^\circ$  auf, grobkristallinisches Metall dagegen

<sup>1)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 2069 (1906); vergl. auch diese Ztschrft. **50**, 141 (1911). — <sup>2)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **48**, 2006 (1915). — <sup>3)</sup> Chem. Ztg. **39**, 804 (1915).