

geist und Pyridinbasen einstimmig verworfen, und statt dessen ein Steinkohlentheeröl (nicht Petroleum!) von ganz bestimmt festgestellten Eigenschaften, wie es übrigens mit Leichtigkeit in jeder beliebigen Menge zu beschaffen ist, empfohlen hatte, an Stelle des früher in der Schweiz angewendeten rohen, in der Qualität sehr ungleichen Steinkohlentheeröls, welches zu ähnlichen Klagen über Belästigung des Publikums, wie das deutsche Denaturierungsmittel, Veranlassung gegeben hatte. Die Angelegenheit ist zur Zeit noch nicht abgeschlossen, und werden Versuche in grösserem Massstabe angestellt. Es sei daher jetzt nur erwähnt, dass das von der eidgenössischen Alkoholverwaltung augenblicklich angewandte Denaturierungsmittel keinen Holzgeist enthält, und dass auch keine Rede von Einführung desselben ist.

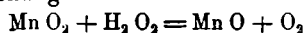
Mittheilungen aus dem
agriculturchemisch- und bodenkundlichen
Laboratorium der Universität München.

1. Die Analyse des Braunsteins mittels Wasserstoffsuperoxyd.

Von

Dr. Anton Baumann,
Privatdocent an der Universität.

Wenn man gepulverten Braunstein mit einer neutralen oder alkalischen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zusammenbringt, so wird unter lebhafter Sauerstoffentwicklung sämmtliches Wasserstoffsuperoxyd zersetzt; der Braunstein aber bleibt unverändert. Es findet eine sogenannte katalytische Reaction statt, welche das Wasserstoffsuperoxyd auch bei Gegenwart anderer Oxyde oder mit metallischem Platin und fein vertheilten Metallen zeigt. Man kann diesen Vorgang zur Gehaltsbestimmung der Lösungen des Wasserstoffsuperoxydes verwerthen. — Lässt man dagegen Wasserstoffsuperoxyd in stark saurer Lösung auf Braunstein einwirken, oder übergiesst man Braunsteinpulver, welches in einer Mineralsäure suspendirt ist, mit neutralem Wasserstoffsuperoxyd, so gibt sowohl das Mangansuperoxyd als das Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff ab. Es entsteht ein Manganoxydulsalz und das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd bleibt unverändert. Der Vorgang verläuft nämlich genau nach der Gleichung



d. h. 86,72 Th. Mangansuperoxyd liefern bei Behandlung mit überschüssigem, saurem Wasserstoffsuperoxyd 31,92 Th. Sauerstoff.

Diese letztere Thatsache ermöglicht es, drei Methoden zur Werthbestimmung des Braunsteins aufzustellen, welche an Genauigkeit den in Verwendung befindlichen nicht nachstehen, an Bequemlichkeit der Ausführung dieselben übertreffen dürften. Man kann nämlich den Braunstein unter Zugrundlegung dieser Reaction auf seinen Superoxydgehalt prüfen 1. auf gewichtsanalytischem, 2. auf massanalytischem, 3. auf gasvolumetrischem Wege. Letzteres Verfahren ist bereits von Lunge in Vorschlag gebracht.

1. Gewichtsanalytische Methode. Unter den Methoden, welche die Prüfung des Braunsteins nur durch die Wage ermitteln, ist bis jetzt die Methode von Fresenius-Will die gebräuchlichste und zuverlässigste. Wie bekannt, beruht dieselbe darauf, dass man in einem gewogenen Apparat auf Braunstein und ein in Wasser gelöstes oxalsaures Salz concentrirte Schwefelsäure einwirken lässt. Die bei der nun eintretenden Temperaturerhöhung frei werdende Oxalsäure wird durch das Mangansuperoxyd unter Kohlensäureentwicklung zersetzt. Aus der Menge der frei gewordenen Kohlensäure, die man nach der Beendigung der Reaction aus dem Gewichtsverlust des angewandten Apparates erfährt, kann man leicht die Menge des Mangansuperoxydes berechnen.

In ganz analoger Weise, wie man nach Fresenius-Will aus dem Gewichtsverlust an Kohlensäure die Menge des Mangansuperoxydes bestimmt, erlaubt obiges Princip, aus dem Sauerstoffverlust den Werth des Braunsteins festzustellen. Der Apparat, welcher dabei in Anwendung gebracht wird, kann auch die Form einer der zahlreichen Kohlensäurebestimmungsapparate haben, die zur Analyse der kohlensauren Salze aus dem Gewichtsverlust der Kohlensäure construirt worden sind. Am besten benützt man einen jener Apparate, welche im Wesentlichen aus einem Glaskolben, einem für die Säure bestimmten Gefäss und einem kleinen Trockenapparat bestehen, welcher die bei der Gasentwicklung entstehenden Wasserdämpfe zurückhält. Das Säuregefäss muss etwas grösser sein, als bei einem Kohlensäurebestimmungsapparat und mindestens 40 cc fassen; dasselbe dient zur Aufnahme des Wasserstoffsuperoxydes.

Zur Ausführung der Analyse bringt man zunächst die abgewogene Probe in den Entwicklungskolben, zusammen mit 30 cc Schwefelsäure, welche auf 1 Th. $\text{H}_2 \text{SO}_4$ 3 Th. $\text{H}_2 \text{O}$

enthält, beschickt den Apparat mit Wasserstoffsuperoxyd und wägt denselben genau. Hierauf lässt man das Wasserstoffsuperoxyd zu dem Braunstein allmählich in das Entwicklungskölbchen einfließen. Unter ständigem (nicht heftigem) Umschütteln der Flüssigkeit sorgt man dafür, dass das Wasserstoffsuperoxyd überall mit dem Braunsteinpulver in Berührung kommt, ohne dass die Sauerstoffentwicklung zu heftig wird, und gibt nach und nach den Rest des Wasserstoffs-superoxydes zu, bis die Reaction vollendet ist. Nachdem man durch kurzes Ansaugen von Luft den im Apparat vorhandenen Sauerstoff durch Luft ersetzt hat, wird der Apparat sogleich wieder gewogen und aus dem Gewichtsverlust die Menge des Mangansuperoxydes berechnet.

Wie man sieht, gestaltet sich die Ausführung des Versuches in analoger Weise wie bei der Bestimmung der Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust. Sie ist jedoch bedeutend einfacher, da die Reaction mit Wasserstoffsuperoxyd in den meisten Fällen schon in der Kälte vor sich geht und der Sauerstoff in nicht wägbare Weise absorbiert wird. Es kann somit die Bestimmung in kürzerer Zeit vollendet sein als nach der Methode von Fresenius-Will, und die Fehlerquellen sind geringer als bei dieser Methode. Zur Erlangung genauer Resultate sind folgende Punkte zu beachten:

1. Der zu untersuchende Braunstein muss auf das Feinste zerrieben sein und ein unfehlbares Pulver darstellen, eine Vorschrift, die bekanntlich auch für die Methode Fresenius-Will gilt.

2. Hinsichtlich der anzuwendenden Menge Braunstein hat man zu erwägen, dass nach der Berechnung aus der angeführten Gleichung 100 Th. Sauerstoff 271,68 Th. Mangansuperoxyd entsprechen. 2,7168 g eines Braunsteins, welcher 100 Proc. Mangandioxyd enthält, würden demgemäss 1000 mg Sauerstoff liefern, und wenn man zu einer Analyse 2,7168 g Braunstein abwägt, so geben die gefundenen Milligramm des Sauerstoffes die Zehntelprocente an Mangandioxyd an. Es müssen demnach zur Erlangung genauer Resultate mindestens 2 bis 3 g in Arbeit genommen werden und man thut gut, um die Resultate zu verschärfen, bei schwächeren (30 bis 60 proc.) Braunsteinen die doppelte Menge für eine Analyse zu verwenden. Zur Zersetzung des Braunsteins bedarf man von dem gewöhnlichen Wasserstoffsuperoxyd des Handels ungefähr für eine Analyse 40 cc.

Einige Beleganalysen sollen die Genauigkeit des Verfahrens, sowie die Übereinstim-

mung mehrerer Analysen zeigen, welche nach dieser Methode ausgeführt worden sind.

2,094 g eines feingepulverten Braunsteins lieferten 0,661 g Sauerstoff, der durch Gewichtsverlust des Apparates ermittelt wurde, mithin enthielt der Braunstein 85,74 Proc. Mn O_2 .

2,162 g derselben Braunsteinprobe gaben 0,683 g Sauerstoff = 85,83 Proc.

2,393 g derselben Braunsteinprobe gaben 0,7565 g Sauerstoff = 85,89 Proc.

Nach der Methode Fresenius-Will analysirt wurden gefunden

a) von 3,012 g dieses Braunsteins 2,600 g CO_2 = 85,35 Proc. Mn O_2 .

b) von 2,222 g dieses Braunsteins 1,921 g CO_2 = 85,48 Proc.

2) Die massanalytische Methode. Auf massanalytischem Weg bestimmt man das Mangansuperoxyd im Braunstein in der Regel nach dem Verfahren von Bunsen oder nach der sogenannten Eisenvitriolmethode, welche nach Pattinson's Verbesserungen oder nach den Angaben von Lunge ausgeführt zu werden pflegt. Nach dem ersteren Verfahren wird bekanntlich das mit Salzsäure sich entwickelnde Chlor in eine Jodkaliumlösung geleitet und das ausgeschiedene Jod durch eine Natriumhyposulfatlösung von bekanntem Gehalt titirt. Dieses Verfahren ist wohl eines der vortrefflichsten unter den jetzt bekannten Titrirverfahren, wird aber in der Praxis wenig angewendet, theils weil es nur in geübter Hand gut übereinstimmende Zahlen liefert, theils wegen des Kostenpunktes, der bei Ausführung zahlreicher Analysen immerhin in Betracht kommt.

Viel häufiger macht man von der „Eisenmethode“ Gebrauch, nach welcher die Braunsteinprobe mit einer genau gewogenen Menge überschüssigen metallischen Eisens oder chemisch reinen Eisenvitriols in verdünnter Schwefelsäure bei Luftabschluss gelöst wird. Indem hierbei eine dem Superoxydgehalt entsprechende Menge Eisen zu Oxydsalz sich oxydirt, bleibt die überschüssige Menge als Oxydsalz in Lösung. Dieses Oxydsalz wird mit einer Lösung von chromsaurem oder übermangansaurem Kalium titirt und aus der Differenz die Menge an Mangansuperoxyd berechnet.

Viel einfacher gestaltet sich nun die Analyse des Braunsteins, wenn man statt des überschüssigen Eisens bez. Eisenvitriols eine titrirte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd im Überschuss verwendet und nach beendigter Reaction den unzersetzt gebliebenen Rest von Wasserstoffsuperoxyd mit Chamäleon zurücktitirt.

Mehrere Versuche, welche ich unter Zugrundlegung dieses Principis mit verschiedenen Braunsteinproben angestellt habe,

führen zu dem Resultat, dass man die Superoxyde auf diesem Weg ebenso genau als mit der Bunsen'schen Methode prüfen kann, dass mehrere Analysen, mit derselben Braunsteinprobe ausgeführt, völlig übereinstimmende Zahlen liefern und dass die Methode, sowie sie im Folgenden beschrieben ist, alle andern Titrimethoden, die zur Analyse des Braunsteins und Weldonschlammes verwendet werden, an Schnelligkeit und Bequemlichkeit der Ausführung übertrifft.

Ganz vorzüglich eignet sich die Methode in den Fällen, in welchen eine grössere Anzahl von Bestimmungen zu gleicher Zeit vorgenommen werden müssen, da man 8 bis 10 Bestimmungen leicht in 2 Stunden fertig stellen kann, wenn der Titer der Chamäleonlösung und des Wasserstoffsuperoxyds bekannt sind. Während bei der „Eisenmethode“ zwei Wägungen, die des Eisendrahts und die der Braunsteinprobe, erforderlich sind, und bei Anwendung von Eisen wie von Eisenvitriol die Zersetzung des Braunsteins bei höherer Temperatur und in einem besonderen Apparat zur Abhaltung der Luft vorgenommen werden muss, wird bei der Wasserstoffsuperoxydmethode die eine Wägung durch eine Messung mit der Pipette ersetzt und der Braunstein bei gewöhnlicher Temperatur in einem gewöhnlichen Glaskolben der Analyse unterworfen.

Bemerkt wird jedoch von vornherein, dass Braunsteine, welche irgend welche erhebliche Mengen von Eisenoxydul (z. B. Eisenoxyduloxyd) enthalten, nach dieser Methode nicht untersucht werden können. Denn indem das Wasserstoffsuperoxyd sofort einen Theil seines Sauerstoffs zur Oxydation der Oxydulsalze verwendet, fällt bei dem Zurücktitriren die Differenz zu hoch aus und man erhält höhere Resultate, als sie dem Braunsteinwerthe entsprechen. Es ist indess bekannt, dass auch bei der Bunsen'schen Methode die Anwesenheit des Eisenoxyduls zu unrichtigen Resultaten führt, ebenso wie sie bei der Eisenmethode Fehler hervorrufen muss. Der Fehler bewirkt indess bei diesen zwei Methoden ein zu kleines Resultat, indem entweder Chlor verloren geht und demgemäss eine zu geringe Menge Jod abgeschieden wird oder bei der Eisenmethode der Verbrauch an Chamäleon grösser, mithin die dem Braunsteinwerth entsprechende Titerdifferenz geringer werden muss.

Zur Ausführung einer grösseren Anzahl von Analysen stellt man sich gleich mehrere Liter einer passenden Kaliumpermanganatlösung sowie einer entsprechenden Lösung von Wasserstoffsuperoxyd her. Die Chamäleonlösung wird durch Auflösung von 6 bis

10 g Kaliumpermanganat im Liter Wasser bereitet. Man stellt den Titer derselben nach einer der bekannten Methoden und berechnet denselben sogleich auf Mangandioxyd. Da 15,96 Th. Sauerstoff 86,72 Th. Mangandioxyd beim Titriren mit Chamäleon entsprechen, so sind auf 1 Th. Sauerstoff 5,434 Th. Mangandioxyd zu rechnen. Man braucht deshalb die für Sauerstoff gefundene Titerzahl nur mit 5,434 zu multipliciren, um den entsprechenden Titer für Mangandioxyd zu erhalten.

Das Wasserstoffsuperoxyd des Handels ist zu concentrirt, um ohne weiteres Verwendung finden zu können. Man titriert mittels der fertigen Kaliumpermanganatlösung 5 cc des käuflichen Präparates und setzt darauf soviel verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) zu, dass die Wasserstoffsuperoxydlösung ungefähr das gleiche Volum der Chamäleonlösung zu zersetzen vermag. Hatte man z. B. zum Titriren der 5 cc Wasserstoffsuperoxyd 45 cc Chamäleon verbraucht, so hat man je 5 cc jener Lösung mit 40 cc der Schwefelsäure zu verdünnen oder auf je 100 cc Wasserstoffsuperoxyd 800 cc Schwefelsäure zuzusetzen.

Für die Analyse wägt man 0,4 bis 1,0 g des feinst gepulverten Braunsteins ab, bringt die Probe in einen Kolben oder in ein hohes Becherglas und lässt sogleich genau 50 cc der Wasserstoffsuperoxydlösung zufließen. Man lässt unter mehrmaligem Umschütteln $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen und titriert hierauf das unzersetzt gebliebene Wasserstoffsuperoxyd mit Chamäleon zurück. Hat man 5 bis 10 Proben zugleich zu untersuchen, so ist die erste Probe schon zum Titriren fertig, wenn die letzte eben mit der abgemessenen Menge Wasserstoffsuperoxyd versetzt worden ist, und sämtliche Proben können nun in derselben Reihenfolge, in welcher die Wägungen und Messungen des Superoxydes stattgefunden haben, titriert werden. Die Berechnung der Analyse ist einfach und aus folgendem Beispiel ersichtlich.

Der Titer der verwendeten Permanganatlösung, welcher auf gasvolumetrischem und jodometrischem Wege festgestellt wurde, entsprach bei 100 cc = 0,1471 g Sauerstoff = 0,7993 g Mn O₂.

50 cc Wasserstoffsuperoxyd verbrauchten 52,55 cc Chamäleonlösung. Nach dem Auflösen von 0,415 g Braunstein in dieser Menge Wasserstoffsuperoxydlösung wurden zum Zurücktitriren nur mehr verbraucht 21,20 cc Chamäleon. Mithin war eine Menge Mangandioxyd vorhanden, welche $31,35 \text{ cc Chamäleon entspricht, d. i. } 31,35 \times 0,7993 = 25,06 = 60,38 \text{ Proc.}$

Bei Braunsteinen, welche durch die Zersetzung eine stark trübe, braune Flüssigkeit bilden, ist das genaue Titriren etwas er-

schwert. Um dennoch ganz genaue Resultate zu erhalten, bringt man die abgewogene Probe gleich in ein 100 cc fassendes Kölbchen und lässt in demselben nach Zusatz des Wasserstoffsuperoxydes die Zersetzung vor sich gehen. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen füllt man zur Marke auf, filtrirt durch ein doppeltes Filter, titirt 50 cc des Filtrates und verfährt nach der Verdopplung der verbrauchten cc im Übrigen mit der Berechnung nach der beschriebenen Weise. Die Rechnung, welche bei der massanalytischen Bestimmung nöthig ist, kann man dadurch vereinfachen bez. ganz beseitigen, dass man genau soviel Braunstein zu einer Analyse abwägt als der Titer von 100 cc Chamäleonlösung, auf Braunstein berechnet, beträgt und statt 50 cc Wasserstoffsuperoxydlösung 100 cc zur Zersetzung verwendet. So hätte man nach obigem Beispiel 0,7993 g Braunstein zur Analyse abzuwägen; beim Zurücktitriren der 100 cc Wasserstoffsuperoxydlösung verbraucht man 45,0 cc Chamäleon, dann enthält der Braunstein $105,10 - 45,0 = 60,1$ Proc. Mn O₂.

Bei der Abwägung einer so grossen Menge Braunstein ist es in der Regel zur Erlangung genauer Resultate nöthig, auf ein bestimmtes Volumen aufzufüllen und nach dem Filtriren erst die Titration vorzunehmen. Schwer zersetzbaren Braunstein lässt man 1 bis 2 Stunden mit der Wasserstoffsuperoxydlösung in der Kälte in Berührung und nimmt dann die Titration vor, ohne auf etwa ungelöste, schwarze Theilchen zu achten. Die letzteren rühren häufig von niederen Oxydationsstufen des Mangans her. Man darf keineswegs schwerzersetzbaren Braunstein mit der Wasserstoffsuperoxydlösung erhitzen, da sonst durchaus unbrauchbare Resultate erzielt werden, obwohl die Wasserstoffsuperoxydlösung für sich $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei 80° erhitzt keine Veränderung im Titer zeigt.

Die in den nachfolgenden Belegen sich findenden Controlanalysen nach der Methode von Bunsen wurden von Herrn Dr. Rudolf Scheuten ausgeführt.

Belege.

Kaliumpermanganatlösung 100 cc = 0,2500 g Sauerstoff = 1,3585 g Mn O₂.

Braunsteinprobe Ia, abgewogen 0,578 g, Titerdifferenz 25,3 cc Chamäl. = 0,3437 g Mn O₂ = 59,46 Proc. Mn O₂;

Ib, abgewogen 0,526 g, Titerdifferenz 23,1 cc Cham. = 59,66 Proc. Mn O₂.

Nach der Methode von Bunsen ergab dieselbe Braunsteinprobe a) 59,55, b) 59,61, c) 59,39 Proc. Mn O₂.

Braunsteinprobe II, mit Benutzung derselben Chamäleonlösung untersucht: abgewogen 0,583 g, Titerdifferenz 21,9 cc = 51,03 Proc. Mn O₂; nach Bunsen wurde gefunden 51,15 Proc.

Braunsteinprobe III, mit der gleichen Chamäleonlösung abgewogen 0,535 g, Titerdifferenz 30,7 cc = 77,96 Proc.; nach Bunsen wurde gefunden 77,78 Proc.

Braunsteinprobe IV, eisenhaltig, ergab nach der Wasserstoffsuperoxydmethode 87,97 und 87,87 Proc., während nach Bunsen nur 85,02 und 84,97 Proc., nach Fresenius-Will 85,53 und 85,48 Proc. gefunden wurden.

3. Die gasvolumetrische Methode. Lunge (Ber. deutsch. G. 18 S. 1872) machte zuerst die Mittheilung, dass das Wasserstoffsuperoxyd zur gasvolumetrischen Bestimmung des Braunsteins verwendet werden könne. Er empfiehlt das Nitrometer zur Ausführung des Versuchs und gibt an, dass nach vergleichenden Bestimmungen, welche R. Biedermann auf seine Veranlassung ausgeführt hat, das gasvolumetrische Verfahren an Genauigkeit der Resultate den übrigen Methoden nicht nachsteht. Als Zahlenbeleg wird nur eine Analyse eines spanischen Braunsteins angeführt, der im Nitrometer analysirt 62,2 und 62,4 Proc., nach der Eisenvitriolmethode 62,1 und 62,3 Proc. Mangandioxyd enthielt¹⁾.

Es sei hier gleich bemerkt, dass meine zahlreichen Versuche, die im Vergleich mit der Methode von Bunsen als dem genauesten Bestimmungsverfahren, ausgeführt wurden, im Allgemeinen die Angaben von Lunge nur bestätigen, dass jedoch schwer zersetzbare Braunsteinsorten in dieser Weise nicht untersucht werden können. Auch das Nitrometer kann ich nicht als das geeignetste Instrument zur Ausführung der Analyse bezeichnen, da dasselbe den Temperaturschwankungen des Arbeitsraumes ausgesetzt ist und man vor Beginn des Versuchs nicht in der Lage ist, den Zeitpunkt zu erkennen, an welchem die völlige Temperaturengleichung im Entwicklungsgefäss stattgefunden hat.

Eine Temperaturdifferenz von nur + 1° ruft jedoch einen Fehler von 0,5 bis 0,7 Proc. im Analysenresultat hervor, wenn man den Inhalt des Entwicklungsgefässes zu 100 cc annimmt und etwa 0,1 g Braunstein zur Analyse verwendet. Überhaupt bewirkt im Nitrometerrohr eine falsche Ablesung von 0,1 cc, die leicht durch ungenaue Eintheilung des Instruments und verschiedene Zufälligkeiten entstehen kann, stets einen Fehler von 0,2 bis 0,3 Proc. im Analysenresultat, und falls man die Berechnung der Analyse mit Hilfe eines Reductionsinstruments vornimmt, fallen noch die bei Zurichtung und Ablesung dieses Instruments eintretenden Fehlerquellen in's Gewicht.

¹⁾ S. 10 d. Z. wird die Analyse noch einer zweiten minderwerthigen Braunsteinprobe mitgetheilt.

Um in kurzer Zeit genaue Bestimmungen nach der gasvolumetrischen Methode vornehmen zu können, hat man besonders in Rücksicht zu ziehen:

1. Die Menge der anzuwendenden Substanz.

2. Die Anordnung des Gasmessapparates.

3. Die Berechnung des Gasvolumens auf Mangandioxyd.

Über das Gewicht der Braunsteinprobe, die für eine Analyse in Arbeit zu nehmen ist, hat weder Lunge noch M. Liebig, der in dem Handbuch von Post die gasvolumetrische Methode unter Anwendung von Lunge's „Ureometer“ empfiehlt, Angaben gemacht, obwohl die Genauigkeit der Resultate von der Menge der anzuwendenden Probe in erster Linie abhängig ist.

Aus der Zersetzungsgleichung berechnet sich, dass 0,38 825 g Mangandioxyd 100 cc Sauerstoff bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck mit Schwefelsäure und Wasserstoffsperoxyd entwickeln. Ein Braunstein, welcher 100 Proc. Mangandioxyd enthielte, würde unter diesen Umständen 100 cc Gas ausgeben, und würde man bei 0° und 760 mm Barometerstand 0,38 825 g einer beliebigen Braunsteinsorte zur Analyse verwenden, so würden die im Gasmessrohr abgelesenen Cubikcentimeter direct die Procente und je 0,1 cc ebenso 0,1 Proc. ausdrücken. Bei höherer Temperatur und niedrigerem Barometerstand dagegen würden 0,38 825 g reines Mangandioxyd ein entsprechend grösseres Gasvolumen entwickeln und es müsste demgemäss zur Untersuchung eines 100 proc. Mangansperoxyds eine kleinere Menge in Arbeit genommen werden, falls man über ein Gasmessrohr verfügt, welches bis auf 100 cc eingetheilt ist. Hat aber der Gasmessapparat, sowie das Nitrometer oder die verschiedenen Azotometer nur eine Eintheilung auf 50 cc, so kann von hochprocentigen Braunsteinen nicht mehr als etwa 0,17 bis 0,18 g in Verwendung genommen werden und es entspricht unter diesen Umständen je 0,1 cc des entwickelten Gases etwa 0,2 Proc. Mangandioxyd.

Benutzt man deshalb einen Gasmessapparat, der nur auf 50 cc eingetheilt ist, so muss die grösste Sorgfalt auf Gleichhaltung der Temperatur vor und nach dem Versuch verwendet werden, die Gasmessröhre muss in der Theilung genau gearbeitet sein und sowohl Entwicklungsgefäss als Gasmessröhre unter Wasser stehen. Dagegen ist es nicht nöthig, dass man Quecksilber als Sperrflüssigkeit in der Messröhre anwendet, da die Gasvolumina, über Wasser abgelesen, vorzüglich übereinstimmende Zahlen liefern.

Man wird am besten eines der bekannten Instrumente zur genauen Braunsteinanalyse verwenden, welche für die genaue Bestimmung des Ammoniaks nach der azotometrischen Methode construirt worden sind; ein „Azotometer“ nach P. Wagner, Knop oder Soxhlet erfüllt die nöthigen Anforderungen nach dieser Richtung. Noch besser bedient man sich des Dietrich'schen Apparates, welcher sich durch besondere Bequemlichkeit in der Handhabung auszeichnet und eine Ablesung bis zu 100 cc gestattet. Das Kühlrohr von Blei kann fortgelassen werden, dagegen umgibt man das Gasmessrohr mit einer weiteren, mit Wasser gefüllten Röhre und bringt vor Beginn des Versuchs die Temperatur des Wassers im Kühlgefäss mit der Temperatur des Wassers, welches das Messrohr umgibt, in Übereinstimmung. Als Sperrflüssigkeit kann man nach Belieben Wasser oder Quecksilber verwenden. Als Entwicklungsgefäss benutze man bei allen diesen Apparaten ein einfaches, nicht zu dickwandiges Präparatenglas, welches durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschliessbar ist. In der einen Durchbohrung hängt mittels angeschmolzenen Glasstabes ein kleines Glasgefäss, welches etwa 10 cc fasst und zur Aufnahme des Wasserstoffsperoxyds dient, in der andern eine Glasröhre mit Hahn, welche durch Kautschukschlauch mit der Gasmessröhre in Verbindung steht.

Die genau abgewogene Probe des feinst gepulverten Braunsteins bringt man in das Präparatenglas, setzt 20 cc verdünnte Schwefelsäure zu und verschliesst fest mit dem Kautschukstopfen, nachdem man das in dem Stopfen befindliche Kölbchen mit Wasserstoffsperoxyd beschickt hat. Um die Temperatur, welche durch Einsetzung des Stopfens innerhalb des Entwicklungsgefässes nicht unbeträchtlich erhöht worden ist, wieder auszugleichen, stellt man das Gefäss in das Kühlwasser, wobei man den Glashahn der Gaszuführungsröhre entfernt. Nach Verlauf von 10 Minuten setzt man den Glashahn wieder ein, wartet wieder 5 Minuten, um an der Gasmessröhre zu beobachten, ob die Temperatur constant geblieben ist (was in der Regel der Fall ist), lässt hierauf durch Neigung des Präparatenglases das Wasserstoffsperoxyd in die Schwefelsäure fliessen und schüttelt so lange um, als noch eine Gasentwicklung wahrnehmbar ist. Nachdem man hierauf abermals das Entwicklungsgefäss in das Kühlwasser gestellt und wiederum mindestens 10 Minuten gewartet hat, liest man das entwickelte Gasvolumen ab. Hierbei muss selbstverständlich das Wasser in

den beiden Schenkeln der Messröhren wieder gleich hoch stehen. Hinsichtlich der sonstigen verschiedenen Behandlung der Apparate während der Gasentwicklung ist es ja bekannt, dass man bei dem Dietrichschen Apparat die Einstellung durch Senkung und Hebung des nicht eingetheilten communicirenden Rohres bewirkt, während bei Wagner's und Soxhlet's Apparaten eine Hebevorrichtung das Wasser aus den Büretten entfernt und eine Luftdruckerhöhung in dem Gefäss, welches das ausfliessende Wasser aufnimmt, die Büretten wieder füllt. Der höhere Luftdruck wird am bequemsten durch einen Kautschukball hervorgerufen, den man mit der Hand zusammenpresst. Hinsichtlich einer eingehenden Beschreibung der Behandlung dieser Apparate sei auf die betreffenden Original-Arbeiten verwiesen²⁾. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass fast alle Gasmessröhren des Handels eine ungenaue Theilung besitzen und dass es für genaue Analysen stets nöthig ist, das zu verwendende Instrument zu prüfen und eine Correctionstabelle zu fertigen.

Die Berechnung des gefundenen Gasvolumens auf Braunstein erstreckt sich zunächst auf die Reduction des Gasvolumens auf 0° und 760 mm Barometerstand. Weiterhin ist das reducirte Gasvolumen mit der Zahl zu multipliciren, welche die 1 cc Sauerstoff (gemessen bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck) entsprechende Menge Mangandioxyd angibt. Beide Rechnungen, von denen die erste ziemlich umständlich ist, werden durch eine einzige Multiplication ausgeführt mit Hilfe der Tabelle, welche ich hier mittheile und deren einfachen Gebrauch ich so gleich erläutern werde.

Zuvor möchte ich nur noch darauf aufmerksam machen, dass man für genaue Analysen kein Reductionsinstrument verwenden soll, da man mit den Resultaten abermals in Abhängigkeit von dem Mechaniker und von den eigenen Versuchsfehlern bei Zurichtung des Instruments kommt und dass man ferner sich bei Umrechnung des Sauerstoffs auf Mangandioxyd nicht des von M. Liebig und G. Lunge angegebenen Reductionsfactors 0,003896 bedienen sollte. Die Berechnung dieses Factors beruht nämlich auf der Annahme, dass das Gewicht von 1 cc Sauerstoff bei 0° und 760 mm Barometerstand 1,4333 mg beträgt. Diese Zahl ist aber zu hoch, denn nach

den übereinstimmenden Untersuchungen von Saussure, Boussingault und Regnault, später von Jolly (Ann. Phys. 1879 S. 520) berechnet sich das Gewicht von 1 cc bei 45° Breite zu 1,42908, für Berlin zu 1,43003 mg. Es ist nun gleich, welche dieser beiden letzten Zahlen man für die Berechnung wählt, da die dadurch hervorgerufenen Differenzen, gegenüber andern Versuchsfehlern, nicht in Betracht kommen; man erhält aus der ersten dieser Zahl zur Berechnung des Mangandioxyds den von uns benutzten Factor 0,0038825, aus der zweiten 0,0038852. Wenn man dagegen die von Lunge und Liebig angegebene Zahl zur Berechnung benutzt, so entstehen hierdurch Fehler von mehreren Zehntel Procent im Analysenresultat. Liefert z. B. 0,1 g eines Braunsteins 20 cc Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck, so ist der Gehalt desselben an Mangandioxyd $= 20 \times 3,8825 = 77,65$ Proc., nach der Zahl von Lunge aber $20 \times 3,896 = 77,92$ Proc. Es ist mithin blos durch die Berechnung ein Fehler von 0,27 Proc. entstanden.

Die Berechnung der Analysen mit meiner Tabelle gestaltet sich nun einfacher, bequemer und rascher als mit einem Reductionsinstrument und liefert sicherere Resultate.

Diese Tabelle gibt für die gewöhnlich herrschenden Temperatur- und Luftdruckverhältnisse das Gewicht an Mangandioxyd an, welches 1 cc Sauerstoff entspricht. Durch eine einfache Multiplication wird es deshalb mit Hilfe der Tabelle möglich, sofort aus dem abgelesenen Gasvolum die Menge des entsprechenden Mangandioxyds zu erfahren. Z. B. am Gasmessrohr abgelesen 20 cc Sauerstoff bei 16° und 740 mm Barometerstand $20 \times 3,506 = 70,12$ mg MnO_2 .

Die Tabelle ist aber noch in anderer Weise zu gebrauchen, um hierdurch jede Rechnung zu vermeiden. Indem man nämlich den Decimalstrich der Zahlen in der Tabelle um zwei Stellen nach rechts rückt, erfährt man die Menge Mangandioxyd, welche bei dem betreffenden Luftdruck und der bezüglichen Temperatur genau 100 cc Sauerstoff entwickeln würden.

Liest man deshalb kurz vor Beginn der Analyse zunächst die Temperatur im Kühlwasser und den Barometerstand ab, sucht die entsprechende Zahl in der beiliegenden Tabelle nach und wägt von der Braunsteinprobe das Hundertfache dieser Zahl in mg für die Analyse ab, so gibt das entwickelte Sauerstoffvolum direct den Gehalt des Braunsteins an Mangandioxyd in Gewichtsprocenten an. Es fällt mithin jede Rechnung fort und die gasvolumetrische Methode erscheint hiedurch als das ein-

²⁾ Z. anal. 3 S. 162; 13 S. 383; 19 S. 229; Landw. Vers. 19 S. 229. — Für technische Analysen ist selbstverständlich auch die Genauigkeit zufriedenstellend, welche man mit dem Nitrometer und mit den Kohlensäurebestimmungsapparaten von Scheibler, Baur, Sidersky (Calcimeter) erreicht.

Gewichte der 1 cc Sauerstoff entsprechenden Menge Mangandioxyd (MnO_2) in mg, falls der Sauerstoff bei einer Temperatur zwischen 10 und 25° und bei einem Barometerstand zwischen 700 und 770 mm

$$\text{abgemessen wurde} \left[\text{Werthe von } \frac{(b-w) 3,8825}{760 (1+0,00366 t)} \right].$$

Vom beobachteten Barometerstand ist abzuziehen bei einer Temperatur von 10 bis 12° 1 mm, 13 bis 19° 2 mm, 20 bis 25° 3 mm zur Reduction der Quecksilbersäule auf 0°.

Baro- meter- stand mm	10° mg	11° mg	12° mg	13° mg	14° mg	15° mg	16° mg	17° mg	18° mg	19° mg	20° mg	21° mg	22° mg	23° mg	24° mg	25° mg	Baro- meter- stand mm
700	3,405	3,390	3,374	3,359	3,344	3,329	3,313	3,297	3,282	3,265	3,250	3,233	3,217	3,200	3,183	3,166	700
702	3,415	3,400	3,384	3,369	3,354	3,338	3,323	3,307	3,291	3,275	3,259	3,243	3,226	3,210	3,193	3,175	702
704	3,424	3,409	3,394	3,379	3,364	3,348	3,332	3,317	3,301	3,285	3,269	3,252	3,236	3,219	3,202	3,185	704
706	3,434	3,419	3,404	3,389	3,373	3,358	3,342	3,326	3,310	3,294	3,278	3,262	3,245	3,228	3,211	3,194	706
708	3,444	3,429	3,414	3,399	3,383	3,367	3,352	3,336	3,320	3,304	3,288	3,271	3,255	3,238	3,221	3,204	708
710	3,454	3,439	3,423	3,408	3,393	3,377	3,361	3,345	3,329	3,313	3,297	3,281	3,264	3,247	3,230	3,213	710
712	3,464	3,449	3,433	3,418	3,402	3,387	3,371	3,355	3,339	3,323	3,307	3,290	3,274	3,257	3,240	3,222	712
714	3,474	3,459	3,443	3,428	3,412	3,396	3,381	3,365	3,349	3,333	3,316	3,300	3,283	3,266	3,249	3,232	714
716	3,484	3,468	3,453	3,437	3,422	3,406	3,390	3,374	3,358	3,342	3,326	3,309	3,293	3,276	3,258	3,241	716
718	3,494	3,478	3,463	3,447	3,431	3,416	3,400	3,384	3,368	3,352	3,335	3,319	3,302	3,285	3,268	3,250	718
720	3,503	3,488	3,473	3,457	3,441	3,426	3,410	3,394	3,378	3,361	3,345	3,328	3,311	3,294	3,277	3,260	720
722	3,513	3,498	3,482	3,467	3,451	3,435	3,419	3,403	3,387	3,371	3,354	3,338	3,321	3,304	3,287	3,269	722
724	3,523	3,507	3,492	3,476	3,461	3,445	3,429	3,413	3,397	3,380	3,364	3,347	3,330	3,313	3,296	3,279	724
726	3,533	3,517	3,502	3,486	3,470	3,454	3,439	3,422	3,406	3,390	3,373	3,357	3,340	3,323	3,305	3,288	726
728	3,543	3,527	3,512	3,496	3,480	3,464	3,448	3,432	3,416	3,399	3,383	3,366	3,349	3,332	3,315	3,297	728
730	3,553	3,537	3,521	3,506	3,490	3,474	3,458	3,442	3,425	3,409	3,392	3,376	3,359	3,342	3,324	3,307	730
732	3,563	3,547	3,531	3,516	3,499	3,483	3,468	3,451	3,435	3,418	3,402	3,385	3,368	3,351	3,334	3,316	732
734	3,572	3,557	3,541	3,525	3,509	3,493	3,477	3,461	3,444	3,428	3,411	3,395	3,378	3,360	3,343	3,325	734
736	3,582	3,566	3,551	3,535	3,519	3,503	3,487	3,470	3,454	3,437	3,421	3,404	3,387	3,370	3,352	3,335	736
738	3,592	3,576	3,560	3,545	3,529	3,513	3,497	3,480	3,464	3,447	3,430	3,413	3,396	3,379	3,362	3,344	738
740	3,602	3,586	3,570	3,554	3,538	3,522	3,506	3,490	3,473	3,456	3,440	3,423	3,406	3,389	3,371	3,353	740
742	3,612	3,596	3,580	3,564	3,548	3,532	3,516	3,499	3,483	3,466	3,449	3,432	3,415	3,398	3,381	3,363	742
744	3,622	3,606	3,590	3,574	3,558	3,542	3,525	3,509	3,492	3,476	3,459	3,442	3,425	3,408	3,390	3,372	744
746	3,631	3,616	3,600	3,583	3,567	3,551	3,535	3,519	3,502	3,485	3,469	3,451	3,434	3,417	3,399	3,382	746
748	3,641	3,625	3,609	3,593	3,577	3,561	3,545	3,528	3,511	3,495	3,478	3,461	3,444	3,426	3,409	3,391	748
750	3,651	3,635	3,619	3,603	3,587	3,571	3,554	3,538	3,521	3,504	3,488	3,470	3,453	3,436	3,418	3,400	750
752	3,661	3,645	3,629	3,613	3,596	3,581	3,564	3,548	3,531	3,514	3,497	3,480	3,463	3,445	3,428	3,410	752
754	3,671	3,655	3,639	3,623	3,606	3,590	3,574	3,557	3,540	3,523	3,507	3,489	3,472	3,455	3,437	3,419	754
756	3,681	3,665	3,648	3,632	3,616	3,600	3,583	3,567	3,550	3,533	3,516	3,499	3,482	3,464	3,446	3,429	756
758	3,691	3,675	3,658	3,642	3,626	3,610	3,593	3,576	3,560	3,542	3,526	3,508	3,491	3,474	3,456	3,438	758
760	3,700	3,685	3,668	3,652	3,635	3,619	3,603	3,586	3,569	3,552	3,535	3,518	3,500	3,483	3,465	3,447	760
762	3,710	3,694	3,678	3,662	3,645	3,629	3,612	3,595	3,579	3,562	3,545	3,527	3,510	3,492	3,475	3,457	762
764	3,720	3,704	3,688	3,671	3,655	3,639	3,622	3,605	3,588	3,571	3,554	3,537	3,519	3,502	3,484	3,466	764
766	3,730	3,714	3,697	3,681	3,665	3,648	3,632	3,615	3,598	3,581	3,564	3,546	3,529	3,511	3,493	3,475	766
768	3,740	3,724	3,707	3,691	3,674	3,658	3,641	3,624	3,607	3,590	3,573	3,556	3,538	3,521	3,503	3,484	768
770	3,750	3,733	3,717	3,701	3,684	3,667	3,651	3,634	3,617	3,600	3,583	3,565	3,548	3,530	3,512	3,494	770

fachste und bequemste unter allen Verfahren der Braunsteinbestimmung. Beispielsweise wären abzuwägen für eine Analyse bei Barometerstand 740 mm und 16° 0,3506 g. Entwickeln sich bei der Zersetzung 71,6 cc Sauerstoff, so enthält der Braunstein 71,6 Proc. Mangandioxyd.

Es erübrigt noch, einige Beleganalysen anzuführen und die nach der Methode von Bunsen mit den gleichen Braunsteinproben gefundenen Werthe mitzutheilen. Die letzteren Bestimmungen wurden von Hrn. Dr. Rud. Scheuten ausgeführt.

Braunsteinprobe I.

Abgewogene Menge Braunstein g	Tem- peratur °	Barometer- stand mm	cc Sauerstoff	Proc. Mn O ₂
0,1	18	719	25,3	85,34
0,1	18	719	25,4	85,67
0,374	16,5	728	92,9	85,44
0,3795	18	728	94,8	85,33
0,300	17	719	75,5	85,28
0,340	16	718	85,2	85,20

Die nach der Methode von Bunsen ausgeführten Versuche ergaben a) 85,10 b) 84,97 c) 85,00 Proc.

Zwei Analysen, welche mit derselben Braunsteinprobe nach dem gewichtsanalytischen Verfahren von Fresenius-Will vorgenommen wurden, lieferten a) 85,53 b) 85,48 Proc.

Hiermit zeigte die Probe im Mittel gasvolumetrisch untersucht einen Gehalt von 85,33 Proc. nach der Methode von Bunsen 85,02
- - - Fresenius-Will 85,50

Die Resultate stehen also in der Mitte gegenüber denen der beiden älteren Methoden.

Braunsteinprobe II: gasvolumetrische Untersuchung;

- a) angew. Substanz 0,4075 g, Temp. 14°, Barom. 718 mm, entw. Gasvolum 70,3 = 59,11 Proc.
- b) Substanz 0,478 g, Temp. 10°, Barom. 712 mm, Gasvolum 82,15 cc = 59,53 Proc.
- c) Substanz 0,441, Temp. 11,3°, Barom. 718 mm, Gasvolum 75,0 cc = 59,01 Proc.

Die Methode von Bunsen lieferte in zwei Analysen a) 59,39 b) 59,55 Proc.

Bei der vorliegenden Braunsteinprobe zeigte sich demgemäss nicht mehr die gute Übereinstimmung in mehreren Versuchen nach der gasvolumetrischen Methode. Die Ursache ist darin zu suchen, dass der vorliegende Braunstein nur viel langsamer den Sauerstoff abgab, so dass erst nach 15 Minuten langem Schütteln die Analyse vollendet werden konnte. Es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, dass bei Analyse a) und c) eine geringe Menge Mangandioxyd unzersetzt blieb.

Braunsteinprobe III: gasvolumetrische Untersuchung;

- a) 0,248 g Substanz. Temp. 17°, Barom. 723 mm, entw. Gasvolum 37,1 cc = 50,98 Proc. Mn O₂
- b) Temp. 16°, Barom. 718 mm, 0,3400 Substanz (s. Tab.), entw. Gasvolum 51,0 cc = 51,0 Proc. Mn O₂.

Mit der Methode von Bunsen wurde gefunden 51,16 Proc.

Schlussbemerkung. Wenn man die Analysenresultate der Braunsteinproben, welche nach den verschiedenen Wasserstoffsuperoxydmethoden untersucht wurden, mit einander vergleicht, so ergibt sich im Allgemeinen eine sehr gute Übereinstimmung; doch scheint die gasvolumetrische Methode im Vergleich zu den übrigen etwas geringere Werthe zu liefern; ich glaube indess gerade diese letzteren für die richtigeren halten zu müssen, da dieselben mit den nach Bunsen's Methode erhaltenen Zahlen fast vollkommen zusammenfallen. Schwer zersetzbare Braunsteine untersucht man nach der gasvolumetrischen Methode in der Weise, dass man das Entwicklungsgefäss in Wasser einsetzt, welches auf etwa 70° erhitzt ist. Nach vollständiger Zersetzung bringt man dasselbe erst in ein zweites mit kaltem Wasser gefülltes Gefäss,

bevor man es in das eigentliche Kühlgefäss zurückstellt, damit das Wasser in demselben keine höhere Temperatur erhalte, als es vor Beginn des Versuchs hatte. Ein solcher schwer zersetzbarer Braunstein entwickelte aus 0,709 g bei Temperatur 14°, Barometer 719 mm nur 40 cc Gas, wodurch sich ein Resultat berechnete, welches im Vergleich zu einem Controlversuch nach Bunsen viel zu niedrig war. Erst beim Erhitzen vermehrte sich das Gasvolum, und als es im Wasserbad von 70° constant blieb, wurden nach Abkühlung des Gefässes auf 14° 58,8 cc Sauerstoff abgelesen. Der Braunstein enthielt 28,50 Proc. Nach Bunsen's Methode wurde gefunden 28,48 und 28,52 Proc.

2. Entwicklung von Sauerstoff aus dem Kipp'schen Apparat.

Von

Dr. A. Baumann.

Zur Entwicklung von Sauerstoff aus dem Kipp'schen Apparat hat G. Neumann ein Gemenge von Braunstein, Baryumsuperoxyd und Gyps empfohlen, welches in Würfel geformt in den Handel kommt und durch verdünnte Salzsäure zersetzt wird. Der sich entwickelnde Sauerstoff ist nicht rein, sondern hält Chlor beigemischt, das erst durch Waschen mit Alkali entfernt werden muss. Diese Würfel haben ferner den Nachtheil, dass sich leicht ein explosives Gasgemenge bildet.

Als im hiesigen Laboratorium Sauerstoff mit denselben entwickelt wurde und an den offenen Tubus des Kipp'schen Apparates zufällig eine Gasflamme gerieth, zersprang der ganze Apparat unter heftigem Knall und einzelne Glassplitter wurden weit umhergeschleudert.

Volhard verwendet gepressten Chlorkalk, der nach Vorschrift von Thiele bereitet ist und zersetzt denselben mit einer sauren Lösung von Wasserstoffsuperoxyd. Man hat hierbei bestimmte Vorsichtsmassregeln hinsichtlich der zuzusetzenden Säuremenge zu beachten, da sonst das Wasserstoffsuperoxyd auf katalytischem Weg zersetzt wird und erhält bei Zusatz von zu viel Säure jedenfalls Sauerstoff, der mit Chlor oder Kohlensäure verunreinigt ist.

Viel bequemer benutzt man zur Darstellung eines vollkommen reinen Sauerstoffs im Kipp'schen Apparat Braunstein