

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 zersetzbare 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 explosibles Gasgemenge bildet.

Als im biesigen 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

mit einer sauren Lösung von Wasserstoffsuperoxyd. Man wählt hiezu eine hochprozentige Braunsteinsorte (Pyrolusit) und zerschlägt das Mineral in kleine Stücke. Das Pulver, welches so fein ist, dass es in die untere Kugel des Apparates leicht einfallen könnte, entfernt man durch ein Sieb von etwa 2 mm Maschenweite. Die gröberen Stücke zerschlägt man so, dass die zur Entwicklung von Sauerstoff benutzten Theile eine Korngrösse von 2 bis 4 mm im Durchmesser, also etwa die Grösse von Erbsen besitzen.

Nachdem man in die mittlere Kugel des Apparates einen Kautschukring gebracht und so viel Asbest um denselben herumgelegt hat, dass die Braunsteinkörner nicht in die untere Kugel gelangen können, füllt man die mittlere Kugel fast ganz mit dem Braunstein an. Das zur Zersetzung nöthige Wasserstoffsuperoxyd des Handels wird mit Schwefelsäure so stark angesäuert, dass auf 1 l etwa 150 cc Schwefelsäure kommen. Um das Volumen der Lösung nicht zu stark zu vermehren, trägt man 150 cc concentrirte Schwefelsäure allmählich und unter Abkühlen in 1 l Wasserstoffsuperoxyd ein. Die Gasentwicklung aus dem Apparat geht ebenso gut von statthen, als wenn man Wasserstoff mit Zink und Schwefelsäure bereitet.

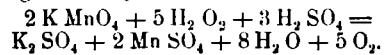
3. Tabellen zur Titerstellung von Kaliumpermanganatlösungen und zur Werthbestimmung des Chlorkalkes.

Von
L. Vanino.

G. Lunge theilt schon 1885 und 1886 mit, dass man im Nitrometer mittels des Wasserstoffsuperoxydes den Titer einer Kaliumpermanganatlösung und den Gehalt des Chlorkalkes an wirksamem Chlor bestimmen kann (vgl. S. 10 d. Z.).

Ich habe nun diese Verfahren einer eingehenden Prüfung unterworfen und zu diesem Zwecke Tabellen¹⁾ ausgerechnet, welche die deukbar einfachsten Berechnungen ermöglichen.

I. Kaliumpermanganat. Wasserstoffsuperoxyd wirkt bekanntlich auf Kaliumpermanganat folgender Art ein:



Zur Ausführung des Versuches wurden je nach der Concentration der Kaliumpermanganatlösungen 10 bis 50 cc mit Wasserstoffsuperoxyd zersetzt und das gemessene Gasvolumen auf Gewicht umgerechnet. Die Messung des Gases wurde nicht im Nitrometer vorgenommen, sondern im Azotometer von P. Wagner, welcher wesentliche Vorteile besitzt. Die gasanalytischen Versuche ergaben folgende Resultate:

Angewandte Permanganat- lösung cc	Tem- peratur	Baro- meter- stand mm	Reducirter Barometer- stand mm	Gas- volumen in cc	Gewicht eines cc	Berechnung des Titers auf 100 cc	Ergebniss der jodom. Titerstell. g°	Mittelwerthe der gasanal. Vers. g°	Mittelwerthe der jodom. Vers. g°
Lösung I.									
30	11,5	713,5	712	11,7	1,2675	0,0247	0,0250		
50	11,0	713,5	712	19,5	1,2690	0,0247	0,0249	0,0246	0,0248
50	11,0	713,5	712	19,4	1,2690	0,0246	0,0247		
Lösung II.									
10	13,0	720	718	7,8	1,269	0,0494	0,0498		
10	13,0	720	718	7,8	1,269	0,0494	0,0496		
20	14,0	731,5	730	15,4	1,284	0,0494	0,0498		
30	12,0	721	719	23,6	1,276	0,0501			
50	11,5	721	719	38,5	1,279	0,0492		0,0495	0,0497
50	14	722,5	721	39,4	1,268	0,0499			
Lösung III.									
10	16	726	724	11,5	1,262	0,0725	0,0725		
10	16	726	724	11,5	1,262	0,0725	0,0725	0,0725	0,0725
20	17	726	724	23,1	1,256	0,0725	0,0725		
20	16	726	724	23,0	1,262	0,0725			
Lösung IV.									
10	15	720	718	39,0	1,257	0,2451	0,2450	0,2451	0,2450
10	15	720	718	39,0	1,257	0,2451	0,2450		

¹⁾ Vorläufige Mittheilungen aus meiner Dissertation über gasanalytische Werthbestimmungen.

Die Tabellen wurden unter Zugrundlegung der Dr. Baumann'schen Tafeln zur Gasometrie ausgearbeitet. (München 1885.)