

Porzellan-Vakuumgefäß für flüssige Luft.

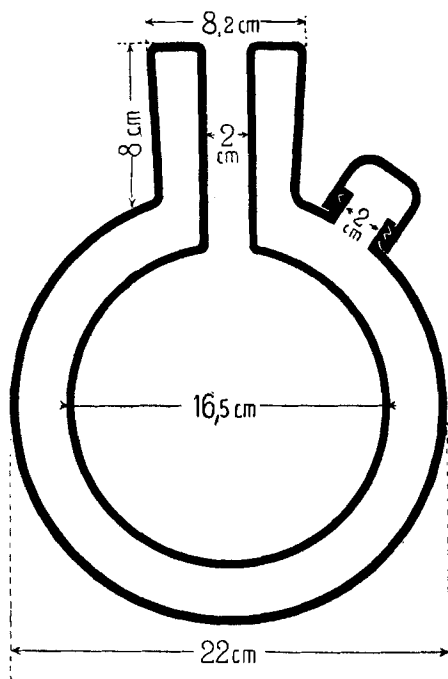
VON ERNST BECKMANN.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.

(Eingegangen am 23./3. 1909.)

Die leichte Zerschlagbarkeit der bekannten gläsernen Vakuumgefäße zum Aufbewahren flüssiger Luft führt besonders beim Versand zu unliebsamen Verlusten.

Versuche zur Herstellung von sogen. Siedemänteln aus Porzellan für ebullioskopische Ver-



Porzellan-Vakuumgefäß für flüssige Luft.

suche führten mich dazu, dieselben auf Vakuumdichtigkeit zu prüfen. Ein solcher glasierter Siedemantel¹⁾, welcher sorgfältig verschlossen und mit einem Manometer versehen war, zeigte ungeachtet öfterer starker Abkühlungen nach Jahresfrist noch das unveränderte Vakuum.

Darauf trat ich mit der Kgl. Porzellanmanufaktur in Charlottenburg in Verbindung, um Transportgefäße für flüssige Luft aus Porzellan in der Größe der bisherigen Glasgefäße zu erhalten. Die zuerst sich zeigenden Herstellungsschwierigkeiten wurden bald überwunden. Die obenstehende Figur zeigt das am 19./4. 1904 hergestellte ca. 2 l fassende Gefäß. Der seitliche, luftdicht zu ver-

kittende Tubus ist durch eine aufschraubbare Kappe geschützt. Bringt man in das Gefäß etwas Quecksilber und kittet in den Tubus ein kurzes, nach innen offenes, nach außen zu einer kleinen Kugel aufgeblasenes Glasrohr, so ist jeder Zeit die Prüfung des Gefäßes auf Luftgehalt möglich. Dazu genügt der Versuch, durch Neigen dieses Glasrohr mit Quecksilber zu füllen.

Am 2./2. 1906 wurde von der Firma Paulus Heylandt, G. m. b. H. in Hannover ein Porzellanvakuumgefäß von ganz ähnlicher Gestalt zum Patent angemeldet (H 37 063 Kl. 81c). Gegen diese Anmeldung hat die Firma R. Burger & Co., Berlin, welche mit der Prüfung meines Vakuumgefäßes betraut worden war, mit Erfolg Einspruch erhoben. Da ich auf mein Gefäß einen Rechtsschutz nicht nachgesucht hatte und der Firma Heylandt das nachgesuchte Patent nicht erteilt worden ist, steht der technischen Herstellung solcher Vakuumgefäße aus Porzellan nichts mehr im Wege.

Soll sich das Gefäß bewähren, so muß für eine dichte, starkem Temperaturwechsel widerstehende Glasur gesorgt und das innere freischwebende Gefäß in den Wandungen so leicht, aber im Halse so stark konstruiert werden, daß ein Abbrechen beim Erschüttern auf dem Eisenbahntransport ausgeschlossen ist.

Die früheren Versuche werde ich nunmehr unter der Mitwirkung der Firma R. Burger & Co. wieder aufnehmen. Auf einen Erfolg ist allerdings nur dann zu hoffen, wenn auch die Porzellanindustrie sich der Aufgabe mit vollem Interesse annimmt.

Bestimmung der im Wasserstoffsuperoxyd enthaltenen Säuren.

VON H. ENDEMANN.

(Eingeg. d. 12./2. 1909.)

Wasserstoffsuperoxyd wird bekanntlich durch Zusatz von Säuren haltbar gemacht. Das gewöhnliche Präparat für technische Zwecke enthält von diesen eine größere Menge und findet daher keine officinelle Verwendung; weil man fürchtet, daß die Reizwirkungen der Säure die Heilkraft des Wasserstoffsuperoxyds ungünstig beeinflussen.

Man benutzt daher für officinelle Waren ein durch die Erfahrung bestimmtes Minimum von Säure, welches gerade imstande ist, die Schutzwirkung genügend zu entfalten. Zur Vergleichung verschiedener Präparate wird gewöhnlich eine abgemessene Probe mit $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge, unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator titriert, und zwar in der Kälte.

Schon vor Jahren hatte ich beobachtet, daß spontan zersetztes Wasserstoffsuperoxyd eine höhere

¹⁾ Z. physikal. Chem. 15, 665 (1894).

Säurezahl ergab, als dem frischen Präparate zukam; doch konnte ich mir dieses nicht erklären, außer daß aus Kork und Staub Säuren gebildet wurden, die sich der ursprünglich vorhandenen Säuremenge hinzuzusädierten.

Die frühere Methode kann auch so ausgeführt werden, daß Phenolphthalein und überschüssiges Natronhydrat zugesetzt wird, und daß man dann den Überschuß mit Salzsäure zurücktitriert. Ich fand, daß die Resultate in beiden Fällen dieselben sind.

Ich habe nun gefunden, daß diese direkte Titration nicht den vollen Säuregehalt ergibt, sondern bloß die Hälfte. Den vollen Säuregehalt bekommt man nur, wenn das Wasserstoffsuperoxyd vollständig durch Natronlauge in der Wärme zerstört ist.

Die alte Manier der Titration mag gut genug sein, wenn es sich darum handelt, den relativen Säuregehalt solcher Proben zu bestimmen, sie gibt aber keinen Aufschluß betreffs der vom Fabrikanten wirklich verwendeten Menge und der wirklich gegenwärtigen Säure.

Um die ganze Menge der Säure zu finden, verfuhr *Schoene*¹⁾ folgendermaßen. Das Wasserstoffsuperoxyd wurde mit überschüssigem Ammoniak zur Trockne verdampft und der aus Kieselsäure und schwefelsaurem Ammonium bestehende Rückstand gewogen. Der Glühverlust, der auch zum Teil von den Hydraten der Kieselsäure herrührt, wurde dann als schwefelsaures Ammonium in Rechnung gebracht.

Dieses ist die einzige Literaturangabe, welche sich mit Bestimmung der Säure beschäftigt. Ich halte dieselbe im allgemeinen für brauchbar, wenn es sich darum handelt, die Schwefelsäure zu bestimmen. Neuerdings wird aber Schwefelsäure nicht oft oder nicht allein verwendet, sondern mit anderen Säuren, speziell Phosphorsäure zusammen, welche letztere nicht so leicht durch Glühen angetrieben werden kann. *Schoenes* Methode ist daher nicht allgemein anwendbar. Ich verfare also wie folgt:

Zu 50 ccm offizinellem Wasserstoffsuperoxyd werden in einer Platinschale 10—15 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge zugesetzt. Dann erwärmt man schwach, bis die Sauerstoffentwicklung aufgehört hat, und läßt wieder erkalten, worauf nach Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure zurücktitriert wird.

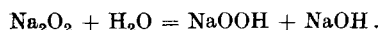
Es zeigt sich, daß doppelt soviel Natronlauge verbraucht wird als bei kalter Titration.

In keinem Falle sollte die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Glas vorgenommen werden. Die Sauerstoffentwicklung geht in Glas sehr langsam vor sich und erreicht höhere Temperatur, was zur Folge hat, daß das Glas stark angegriffen wird.

Bei Zufügung von Platindrähten, die die Sauerstoffentwicklung katalytisch beschleunigen, ist aber auch die Verwendung von Glasgefäßen zulässig. Die Erklärung für das merkwürdige Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds ist in den Arbeiten von *Tafel*²⁾ über Natriumsuperoxyd zu finden oder läßt sich von diesen ableiten.

Tafel fand, daß Na_2O_2 durch Alkohol in ein

unlösliches Hydrat des Natriumsuperoxyds und Natronhydrat zersetzt wird:



Er beschreibt das Hydrat als in Alkohol unlöslich und in Wasser mit stark alkalischer Reaktion löslich und sehr leicht unter Sauerstoffverlust zersetzlich, selbst bei 0°. Die von ihm beobachtete stark alkalische Reaktion ist daher wohl teilweiser Zersetzung zuzuschreiben.

Setzen wir zu H_2O_2 NaOH , so bildet sich zunächst $\text{NaO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Das NaO_2 zerfällt aber zur selben Zeit in NaOOH und NaOH . Dies letztere kann durch Säure mit Hilfe von Phenolphthalein titriert werden, dagegen nicht so NaO.OH .

Das Hydrat NaO.OH ist jedoch nicht indifferent gegen konz. Säuren in Alkohol; so bildet Salzsäure einen Körper NaOCl . Seine Vermutung, daß diese Substanz identisch mit unterchlorigsaurem Natrium ist, widerlegt *Tafel* selbst.

Unterchlorigsaures Natrium muß daher eine andere Konstitution haben und muß wohl eher von einem dreiatomigen Chlor abgeleitet werden,

$\text{Na} - \overset{\text{|||}}{\text{Cl}} - \text{O}$, welche Annahme jedenfalls wahrscheinlicher ist, als die auch schon vorgeschlagene Ableitung von einem dreiwertigen Natrium.

Aus meinen oben beschriebenen Versuchen geht daher hervor, daß die Verbindung *Tafels*, NaO.OH , keine alkalische Reaktion gegen Phenolphthalein besitzt, entgegen *Tafels* Behauptung, daß sie stark alkalisch sei.

Ich habe Phenolphthalein als Indicator gewählt, weil in der Kälte dieses Reagens nicht so leicht gebleicht wird wie viele andere, und weil auch die Titration der Phosphorsäure dann möglich ist.

Die durch Neutralisation gebildeten Salze sind bei Gegenwart von Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure Na_2SO_4 , NaCl , HNa_2PO_4 .

Auf die vorhandenen Säuren wird zunächst qualitativ geprüft. Nehmen wir an, es seien Salzsäure und Phosphorsäure gefunden worden. Dann zersetzen wir das Wasserstoffsuperoxyd in angegebener Weise und bestimmen im Rückstand die Phosphorsäure. Aus der Differenz ergibt sich die Salzsäure, wenn wir die totale Säure bestimmt haben.

Für technische Untersuchungen genügt es zunächst, die freie Säure durch direkte kalte Titrierung zu bestimmen und das Resultat mit 2 zu multiplizieren. Die früher oft verwendete Borsäure wird in bekannter Weise in glycerinhaltiger Lösung bestimmt.

Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe im Jahre 1908.

Von O. MOHR.

(Schluß von Seite 630.)

V. Gärungserzeugnisse. Bier, Alkohol, Essig.

Bei Bierbereitung an verschiedenen Orten aus den gleichen Rohstoffen, mit derselben Hefe nach dem gleichen Verfahren wur-

1) Fresenius Zeitschr. 18, 133.

2) Berichte der deutschen Chem. Gesellschaft
27, 816 u. 2297.