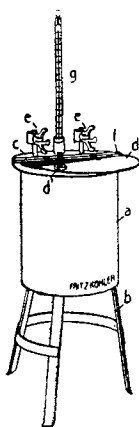


schon recht merkbare Fehler entstehen müssen, wenn nur eine oberflächliche Umwandlung des Bleisuperoxyds in Bleisulfat eintritt. Ich habe mir daher einen Trockenschrank bauen lassen, bei welchem der Übelstand in einfacher Weise dadurch vermieden wird, daß die Flammengase von der Elektrode ferngehalten werden. Die Beschaffenheit desselben wird durch beistehende Abbildung verdeutlicht. Das topfartige Gefäß ist aus Kupferblech von 1,5 mm Stärke gefertigt und hat bei einem Durchmesser von 12 cm eine Höhe von 21 cm.



Der Boden ist einfach übergefaltet, der obere Rand, um ein gutes Aufliegen des Deckels zu gewährleisten, 1 cm ausgeschweift. Vom Deckel ist die eine Hälfte am Rande mit dem Gefäß vernietet, die andere, die bei geschlossenem Deckel über jene übergreift, läßt sich um einen festen Punkt herausdrehen. In der Mitte des Deckels befindet sich ein etwa 3 cm hoher nach oben konisch zulaufender Aufsatz, der (wie der Deckel) aus zwei Hälften besteht, mit einem Ausschnitt zum Einhängen der Elektrode. Auf der festen Hälfte ist außerdem eine Öffnung mit Stutzen zur Aufnahme eines Thermometers angebracht. Durch Umkleiden mit Asbestpappe und weiterhin mit 0,5 mm starkem Aluminiumblech wird die Wärmeausstrahlung in wirksamer Weise eingeschränkt. Bei dem von mir benutzten Apparat, der vom Heizer des Physik.-chem. Instituts, H. Behr, hergestellt ist, wird schon nach 10 Min. eine Temperatur von 220° erreicht, wenn zum Heizen ein gewöhnlicher Bunsenbrenner verwendet wird. Das Gewicht beträgt ca. 2,5 kg, und die Herstellungskosten belaufen sich auf 12–15 M.

Die obige Abbildung bezieht sich auf ein von Herrn Fritz Köhler vervollkommenes Modell. Wie man sieht, können gleichzeitig zwei Elektroden eingehängt werden, und die Befestigung derselben geschieht durch sogen. „Röhrenfedern“ nach Köhler. Das Thermometer taucht natürlich tiefer ein als in der Figur angegeben.

Über die Bestimmung der Säuren im Wasserstoffsuperoxyd durch Titration.

Von O. LÜNING.

Aus dem Laboratorium für pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

(Eingeg. 27./5. 1909.)

H. Endemann gibt (diese Z. 22, 673 [1909]) an, daß man, um den vollen Säuregehalt der käuflichen Wasserstoffsuperoxydlösungen zu finden, diese mit überschüssiger $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge bis zur vollständigen Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds erwärmen und dann mit $\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure und Phenolphthalein als Indicator zurücktitrieren muß. Bestimme man den Säuregehalt durch Titration des unzersetzten Wasserstoffsuperoxyds in der Kälte,

so erhalte man zwar bei der direkten und bei der indirekten Titration das gleiche Resultat, aber dieses sei nur halb so groß, als das nach der Endemannschen Vorschrift erhaltene. — Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt Endemann an, daß sich aus der Natronlauge und dem Wasserstoffsuperoxyd ein Natriumsuperoxydhydrat, NaOOH (von Tafel¹⁾ Natrylhydroxyd genannt) bildet, welches ohne Einwirkung auf Phenolphthalein ist.

Diese Erklärung ist als durchaus verfehlt zu bezeichnen; denn, wie leicht ersichtlich, muß der durch Titration mit Lauge gefundene Säuregehalt größer sein und nicht kleiner, wenn, wie Endemann annimmt, ein Teil der Lauge durch Bildung des Natriumsuperoxydhydrats unwirksam gemacht wird. Eine Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf die Lauge kann also nur bei derjenigen Methode angenommen werden, wo die größere Menge Säure gefunden wird, und dementsprechend muß, bei Annahme der obigen Erklärung, gerade entgegengesetzt der Endemannschen Behauptung, die Titration in der Kälte das richtige Resultat ergeben.

Meine dahingehenden Versuche zeigten mir, daß das auch wirklich der Fall ist. Versetzte ich eine mit reinem Merckschem Perhydrol bereitete etwa 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung, nach der immer erforderlichen Neutralisation mit wenigen Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Lauge, mit abgemessenen Mengen $\frac{1}{10}$ -n. Salz- oder Schwefelsäure, so fand ich sowohl durch direkte als durch indirekte Titration in der Kälte mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator immer die zugesetzte Säuremenge voll wieder, wobei es gleichgültig war, ob die mit der Säure versetzte Lösung vor der Titration kürzere oder längere Zeit gestanden hatte.

Andererseits konnte ich aber auch die Endemannsche Beobachtung bestätigen: Erhitzt man Wasserstoffsuperoxyd mit einer abgemessenen Menge Lauge und titriert nach dem Aufhören der Sauerstoffentwicklung zurück, so findet man nur etwa die Hälfte der Lauge wieder.

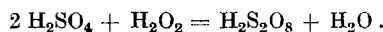
Zuerst wurde ein blinder Versuch angestellt: 50 ccm aus Merckschem Perhydrol bereitetes Wasserstoffsuperoxyd wurden in einer Platinschale bis zum Aufhören der Sauerstoffentwicklung erhitzt, die Flüssigkeit mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge versetzt und nach dem Abkühlen mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure und Phenolphthalein als Indicator titriert. Verbrauch 9,9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure. Sodann wurden je 50 ccm der gleichen Lösung mit 10 ccm Lauge versetzt, erst gelinde und dann stärker erhitzt, und nach dem Aufhören der Sauerstoffentwicklung wie oben titriert. Verbrauch 5,6, 5,8 und 6,9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure. — Wurde dagegen, bei einem andern Versuch, die wie zuletzt behandelte Flüssigkeit nach dem Aufhören der Sauerstoffentwicklung mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure versetzt und noch einen Augenblick weiter erhitzt, so wurde bei der nunmehrigen Rücktitration mit Lauge die volle Menge der zugesetzten Lauge wiedergefunden.

Zur Erklärung dieser Tatsachen kann man mit Endemann die Bildung eines Natriumsuperoxydhydrats annehmen, welches gegen Säuren in

¹⁾ Berl. Berichte 17, 816, 2297 (1894).

der Kälte relativ beständig ist, durch Erhitzen mit Säuren aber zerlegt wird.

Zugleich sei noch erwähnt, daß die oben konstatierte Titerbeständigkeit der mit Wasserstoff-superoxyd versetzten, verdünnten Schwefelsäure ein weiterer Beweis der B a c h'schen Behauptung²⁾ ist, daß sich aus Wasserstoffsuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure k e i n e Perschwefelsäure bildet. Bei der Bildung von Perschwefelsäure müßte nämlich der Säuretiter zurückgehen:



Referate.

1. 2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren.

Charles Catlett. Über die Untersuchung eines noch nicht erschlossenen Mineralvorkommens. (Bll. Am. Inst. Min. Eng. 1909, 327—335. März.)

Die Schwierigkeiten einer solchen Untersuchung werden näher besprochen. *Ditz.* [R. 2250.]

L. S. und R. C. Palmer. Schnelle elektrochemische Analysierung, eine Vergleichung verschiedener Methoden. (Trans. Am. Electrochem. Soc., Niagara Falls, Kans., 6.—8./5. 1909; nach Electrochem. & Met. Ind. 7, 280—281.)

Verff. berichten über die verschiedenen Methoden, welche in den letzten Jahren für schnelle elektrochemische Analysierungen vorgeschlagen worden sind (rotierende Kathode, rotierende Anode, rotierender Elektrolyt). Mit dem Frary-Apparat ausgeführte Bestimmungen von Kupfer haben Verff. zu der Ansicht gebracht, daß die Schnelligkeit vollkommener Fällung nicht ausschließlich auf der Drehung des Elektrolyten, sondern größtenteils auf der Natur der festen Elektroden beruht. Die Anode in diesem Apparat besteht in einer Platinspirale von ungefähr 1 mm Durchmesser, die Kathode besteht aus Platingaze von 11 cm × 5 cm, ungefähr 14 g, mit 15 Maschen auf 1 cm. Zwecks Prüfung dieser Ansicht sind drei Reihen Versuche ausgeführt worden: eine mit rot. Elektrolyten und Gasekathode, eine andere ohne Rotation des Elektrolyten mit Gasekathode, und eine dritte ohne Rotation des Elektrolyten mit gewöhnlicher kegelförmiger Platin-kathode. In einem besonders interessanten Fall wurden 0,31 g Cu vollkommen niedergeschlagen auf die Gasekathode in 25 Min. bei magnetischer Drehung des Elektrolyten, in 50 Min. ohne Drehung und in 5 Stunden auf die kegelförmige Kathode. Verff. ziehen hieraus den Schluß, daß die Benutzung einer Gasekathode allein für schnelle elektrochemische Analysierungen genügt und die verschiedenen Rotationsvorrichtungen für den Elektrolyten unnötig macht. *D.* [R. 2195.]

J. A. Tucker und E. G. Thomssen. Die Beeinflussung der elektrolytischen Fällung von Blei und Zink durch den Zusatz gewisser organischer Präparate. (Trans. Am. Electrochem. Soc., Niagara Falls, Kans., 6.—8./5. 1909; nach Electrochem. & Metall. Ind. 7, 273.)

Nach C l a s s e n lassen sich Zinkfällungen durch Zusatz von Süßholzwurzel oder -extrakt oder ähnlichen organischen Präparaten zu dem Elektrolyten bedeutend verbessern. Verff. haben diesbezügliche Versuche mit Blei und Zink ausgeführt

und dabei gefunden, daß bei beiden fast stets der tatsächlich erhaltene Niederschlag den theoretisch berechneten überstieg; und zwar lieferte die Süßholzwurzel größere Ausbeuten als das Extrakt, auch waren die mit ersterer erhaltenen Niederschläge von besserer Beschaffenheit. Die Untersuchungen haben ergeben, daß der Gewichtsüberschuß darauf beruht, daß ein Teil des organischen Präparats zugleich mit dem Metall niedergeschlagen wird. In allen Fällen waren die Niederschläge außerordentlich gut und festhaftend, falls die Kathode beim Beginn der Arbeit vollkommen rein und die Stromdichte nicht zu hoch war. Das Blei wird unpoliert erhalten, dagegen erhält man von Zink, wenn die Kathode zu Anfang poliert ist, einen glänzenden Überzug. Wird das Blei erwärmt, so bleibt es bis zum Schmelzen haften, während das Zink spröde wird und leicht abblättert. Die besten Resultate sind mit einer Stromdichte von ungefähr 0,5 Amp. für 1 qdm erhalten worden. Mit 2 Amp. für 1 qdm werden die Niederschläge dunkel, rau und nichthaftend. Es empfiehlt sich, den organischen Stoff nach und nach, unter gehörigem Rühren, zuzusetzen. Zinksulfat allein, ohne Zusatz von Süßholz, lieferte gleich gute Niederschläge als der Elektrolyt mit Zusatz der organischen Stoffe. *D.* [R. 2184.]

Rowland A. Earp. Eine neue Methode für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. (Collegium 1909, 129—130. 16./4. 1909.)

Die vom Verf. erfundene Reaktionsflasche besteht aus einem etwa 1500 ccm fassenden Rundkolben aus Jenaer Glas, an dessen tiefster Stelle ein kleineres kugelförmiges Gefäß von 250 ccm angeblasen ist. Zum Erhitzen des Reaktionsgemisches ist nur eine kleine Flamme erforderlich. Ein Übersäumen der Flüssigkeit wird durch den oberen Teil des Kolbens verhindert. Die Gefahr des Springens ist, da nur das untere kleine Gefäß erhitzt wird, geringer als bei großen Kolben, in denen relativ kleine Flüssigkeitsmengen zum Sieden erhitzt werden. Das gebildete Ammoniak wird aus dem gleichen Gefäß abdestilliert.

Schröder. [R. 2228.]

V. Nesmjelow. Beitrag zur Frage einer gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan durch Anwendung fraktionierter Verbrennung. (Z. anal. Chem. 48, 232—272, 1909.)

Verf. hat Versuche zur Verbrennung der Gase mittels Silberoxyd, Palladiumasbest und Kupferoxyd unternommen und dabei folgende Resultate erhalten:

1. Die fraktionierte Verbrennung zur Trennung des CO, H₂ und CH₄ mit Hilfe von Silberoxyd ist

²⁾ Berl. Berichte 35, 159 (1902).

