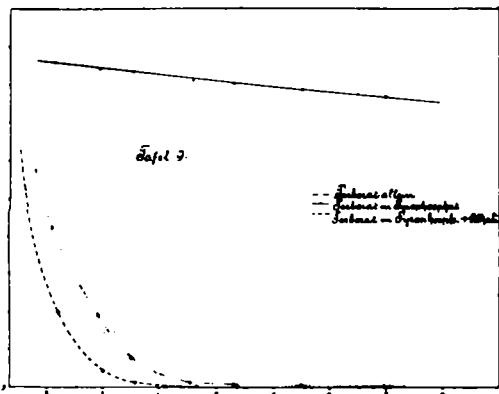


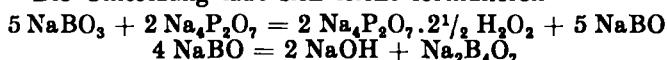
Zeit	Perman- ganat- verbrauch	Zeit	Perman- ganat- verbrauch	Zeit	Perman- ganat- verbrauch
2 ^h 06'	4,22 ccm	2 ^h 08'	8,59 ccm	2 ^h 12'	1,99 ccm
54'	1,91 "	56"	8,42 "	3 00'	0,43 "
3 ^h 30'	0,76 "	3 ^h 32'	8,36 "	34'	0,14 "
4 ^h 32'	0,14 "	4 ^h 36'	8,10 "	4 ^h 40'	0,02 "
5 ^h 18'	0,09 "	5 ^h 20'	8,04 "	5 ^h 22'	0,01 "
6 ^h 30'	0,06 "	6 ^h 32'	7,87 "	6 ^h 34'	0,00 "
7 ^h 58'	0,00 "	8 ^h 00'	7,68 "	8 ^h 04'	0,00 "



Die Lösung 3 zeigt also trotz der Anwesenheit von Pyrophosphat einen noch schnelleren Zerfall als die reine Perboratlösung. Es ist also auch die Schutzwirkung des Pyrophosphates gegenüber dem Perborat an bestimmte Alkalitätsgrenzen gebunden. Die Verhältnisse liegen genau so wie bei den Wasserstoffsuperoxydlösungen.

Die Analogie zwischen dem Wasserstoffsuperoxyd und Perborat in ihrem Verhalten gegenüber Hydroxylionen und gegenüber dem Pyrophosphat folgt aus dem Umstande, daß die Perboratlösungen Gleichgewichtssysteme sind, in denen stets eine bestimmte von den Konzentrationen der anwesenden Stoffe abhängige Menge freien Wasserstoffsuperoxydes enthalten ist. Seine Spaltung erfolgt gemäß seiner Konzentration und gemäß der der Hydroxylionen. Da andererseits das Wasserstoffsuperoxyd mit Natriumpyrophosphat zu sehr beständig, zur Abspaltung von Wasserstoffsuperoxyd wenig neigenden Perpyrophosphaten zusammentritt, so muß auch die Umsetzung von Perboraten mit Pyrophosphaten zu Boraten und Perpyrophosphaten erfolgen. Die Affinität des Wasserstoffsuperoxydes zu den Pyrophosphaten ist größer als die zu den Boraten. Daher sind auch die Perpyrophosphate die beständigeren Systeme.

Die Umsetzung läßt sich leicht formulieren



Die Schutzwirkung des Natriumpyrophosphates gegenüber Wasserstoffsuperoxyd- und Natriumperboratlösungen ist demnach auf die gleichen Ursachen, die Bildung beständiger Perpyrophosphate zurückzuführen.

Zusammenfassung.

1. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxydes in alkalischen Lösungen ist abhängig von der Hydroxylionenkonzentration.

2. Die Regel hat eine scheinbare Ausnahme bei den ziemlich stark alkalischen Natriumpyrophosphatlösungen, welche Wasserstoffsuperoxyd gegen den Zerfall schützen.

3. Dieser Schutz erfolgt aber nur innerhalb gewisser Alkalitätsgrenzen, Zusatz kleiner Mengen verd. Alkalilaugen (0,05-normal) verhindert ihn.

4. Genau so wie bei den Wasserstoffsuperoxyden liegen die Verhältnisse bei Perboratlösungen, welche als Gleichgewichtssysteme zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Borat aufgefaßt werden müssen. Auch sie werden durch Pyrophosphat gegen den Zerfall geschützt, die Schutzwirkung hört aber auf, sobald die Hydroxylionenkonzentration eine gewisse Grenze überschreitet.

5. In beiden Fällen ist die Schutzwirkung zurückzuführen auf die Bildung sehr beständiger Salze einer Per-

pyrophosphorsäure, welche in Lösungen nur in minimalem Betrage in Wasserstoffsuperoxyd und Pyrophosphat gespalten sind.

[A. 57.]

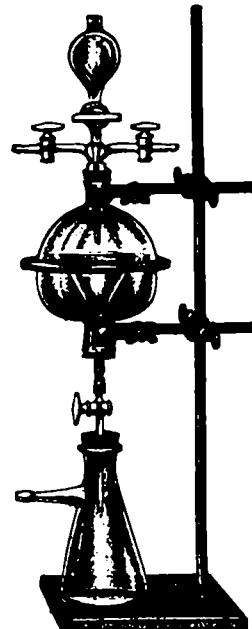
Exhaustoexsiccatore, ein neuer Apparat zum Isolieren luftempfindlicher Substanzen.

Von Dr. Max CLAAZ, Danzig-Langfuhr.

(Eingeg. 16.4. 1914.)

Bei der Herstellung leicht oxydabler Substanzen, wie Indigeweiß, Hydrochinon, Ferrosalicylat usw. machen sich experimentelle Schwierigkeiten insofern bemerkbar, als es nur schwer gelingt, den oxydierenden Einfluß des Luftsauerstoffs auf die feuchten Substanzen auszuschalten.

Saugt man die Niederschläge oder die Krystallisationen aus der reduzierenden Mutterlauge ab, so verändern sie sich fast augenblicklich unter dem oxydierenden Einfluß des Luftsauerstoffs. Das farblose Indigeweiß wird schnell blau, das farblose Ferrosalicylat wird sofort braunschwarz.



Solche Störungen werden beseitigt bei Anwendung des Exhaustoexsiccators. Der Apparat arbeitet vorzüglich. Unter vollständigem Luftausschluß kann man Substanzen abfiltrieren und gleichzeitig trocknen.

Wie die Abbildung zeigt, besteht der Apparat aus zwei gegeneinander gelegten tubulierten Exsiccatorglocken. In dem unteren Tubus sitzt ein Trichter mit Hahn und Siebplatte, um ihn herum befindet sich Chlorcalcium oder ein anderes Trockenmittel. Durch den oberen Tubus führt eine dreiarmlige Vorrichtung zum Evakuieren, zum Einlassen eines indifferenten Gases und zum Auswaschen der Substanz mit je einem Hahn.

Man hebt die obere Glocke ab, bringt die Substanz mit Lösung in den Trichter bei geschlossenem unteren Hahn, setzt die Glocke auf und evakuiert. Dann läßt man ein indifferentes Gas — Wasserstoff oder Kohlensäure — hinein und evakuiert nochmals, worauf man wieder mit Gas füllt. Nun legt man das Vakuum an der Saugflasche an und saugt die Mutterlauge in diese ab unter Nachtrömen des indifferenten Gases. Zum Auswaschen der Substanz füllt man den oberen Glastrichter mit der Waschflüssigkeit und läßt diese nach und nach auf die Substanz fließen. Dann werden alle Hähne geschlossen und wieder oben evakuiert. Nach Ablauf von 24 Stunden ist die Substanz in der Regel vollkommen trocken und dann luftbeständig.

Der Apparat wird von der Firma Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin NW 40, Heidestr. 55/57, angefertigt, ist mit Gebrauchsmusterschutz versehen und kann unter der Bezeichnung „Exhaustoexsiccatore“ in verschiedenen Größen bezogen werden.

[A. 70.]