

technischer Erzeugung schwächer als 2 %) Lösung des Wasserstoffsuperoxydes destilliert, die einer zweiten Konzentration unterworfen werden muß. Da in diesem Fall Schwefelsäure ausgeschieden ist, so wird hauptsächlich reines Wasser destilliert, während fast alles Wasserstoffsuperoxyd im Rückstand (wenigstens bis zu gewissen Konzentrationsgrenzen) verbleibt.

Da die Ansicht sehr verbreitet ist, daß das Wasserstoffsuperoxyd nur im Falle seiner völligen Reinheit eine Konzentration aushält und dies auch nur in kleinen Grenzen, so war es zwecks Abschätzung der technischen Möglichkeit seiner elektrolytischen Gewinnung aus Schwefelsäure wichtig, den Grad seiner Beständigkeit unter den erwähnten Bedingungen und beim Gebrauch technischer, nicht völlig reiner Lösungen, zu bestimmen.

Der Untersuchung der Elektrolyse selbst und der ersten Destillation ist eine andere Arbeit des Verfassers, welche gleichzeitig im Druck teilweise erscheint<sup>1)</sup>, gewidmet; hier handelt es sich nur um das Resultat der Untersuchung der erwähnten zweiten Destillation schwächer, technisch reiner Wasserstoffsuperoxydlösungen zwecks Konzentrierung derselben.

Die Destillation wurde in einem gewöhnlichen Apparat aus Würtz's Destillervorlage, Wasserluftpumpe und Brühls Vorlage durchgeführt.

Das Wasserstoffsuperoxyd wurde durch Verdünnung von käuflichem „3%igem“ (2,2 %) bzw. „30%igem“ (ungefähr 23 %) unbekannter Herkunft erzielt. Die erste Sorte war merklich unrein mit wägbarer Trübung und zersetze sich allmählich (eine stark verkorkte Flasche mit derselben platze nach zwei Wochen); die zweite war reiner. Beide waren neutral und wiesen keine Spuren von Konservierungsstoffen auf. Die Lösungen wurden durch Verdünnung von „3%igem“ (Nr. 1 und Nr. 3) und „30%igem“ Wasserstoffsuperoxyd (Nr. 2, 4, 5, 6) mit Wasserleitungswasser hergestellt.

Die Bestimmung wurde mittels  $\frac{1}{10}$  normalem Permanganat (1 ccm = 0,001635 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ausgeführt; die Proben wurden mit einer kalibrierten Pipette von 10 ccm, im Falle stark konzentrierter Lösungen von 1 ccm entnommen. Im letzteren Falle goß man gleich einen Überschuß von Permanganat hinzu, welchen man nachher zurücktitrierte, um den Verlust von aktivem Sauerstoff zu vermeiden.

Das Titrieren wurde in saurer Lösung unter Hinzufügung von MnSO<sub>4</sub> ausgeführt. Die Konzentration ist überall in Gewichtsprozenten angegeben.

Weiter sind einige Versuche angeführt.

Versuch Nr. 1. p etwa 100 mm Hg, t von 49,5—52,0 °; gebraucht wurden 1000 ccm (10,0 ccm = 133,7 ccm KMnO<sub>4</sub>). Die Destillation dauerte etwa 2 Stunden. Im Destillat 128,1 ccm (10,0 ccm = 0,7 ccm KMnO<sub>4</sub>). Im Rest 870,1 ccm (10 ccm = 148,0 ccm KMnO<sub>4</sub>). Die Zusammensetzung verschiedener Fraktionen ist ungefähr die gleiche.

Somit wurden der Destillation 21,88 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, der Konzentration 2,19 % unterworfen. Im Rest 20,90 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> von 2,40 %. Zersetzt wurden 0,98 g, d. h. 4,48 % der Gesamtmenge. Ausbeute 95,60 %. Im Destillat 0,1 % (Konzentrierung von 2,2 bis 2,4 %).

Versuch Nr. 2. p etwa 120—95 mm Hg, t im Anfang 67 °, am Ende 46 °. Angenommen 300,0 ccm (10,0 ccm = 171,0 ccm KMnO<sub>4</sub>). Im Rest 31,9 ccm (1,0 ccm = 140,5 ccm KMnO<sub>4</sub>). Konzentration der Fraktionen: I Fr (128 ccm) — 0,18 %; II Fr (84 ccm) = 0,25 %. Es wurden also der Destillation 8,38 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, der Konzentration 2,80 % unterworfen. Im Rest 7,32 g von 22,98 %, im Destillat 0,44 g von 0,21 %. Zersetzt wurden 0,58 g, d. h. 6,95 % der Gesamtmenge. Ausbeute: 92,60 %, im Destillat 5,27 % (Konzentrieren von 2,8 bis 23,0 %).

Versuch Nr. 3. p etwa 60 mm Hg, t = 40—48 °. Genommen 500,0 ccm (10,0 ccm = 58,1 ccm KMnO<sub>4</sub>). Abdestilliert 433 ccm (10,0 ccm = 3,7 ccm KMnO<sub>4</sub>). Im Rest 54,0 ccm (1,0 ccm = 43,6 ccm KMnO<sub>4</sub>). Zusammensetzung der Fraktionen: I Fr (162 ccm) — 0,03 %, II Fr (134 ccm) — 0,05 %, III Fr (137 ccm) — 0,12 %.

Es wurden also der Destillation 4,75 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, der Konzentration 0,95 % unterworfen. Im Rest 3,85 g von 7,13 %; abdestilliert 0,26 g von 0,06 %. Außerdem von den Wänden des Apparates 0,04 g abgewaschen. Zersetzt wurden 0,60 g, d. h. 12,32 % der Gesamtmenge. Ausbeute: 87,38 %, im Destillat und an den Wänden 6,31 % (Konzentrieren von 1,0 bis 7,1 %).

Versuch Nr. 4. Genommen 300,0 ccm (1,0 ccm = 11,5 ccm KMnO<sub>4</sub>). Im Destillat 260,0 ccm (10,0 ccm = 3,3 ccm KMnO<sub>4</sub>), im Rest 25,4 ccm (1,0 ccm = 119,5 ccm KMnO<sub>4</sub>). Die Fraktionen wurden nicht getrennt. Es wurden also der Destillation 5,63 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> von 1,88 % unterworfen. Im Rest 4,96 g von 19,53 %, im Destillat 0,14 g von 0,06 %. Zersetzt wurden 0,53 g, d. h. 9,42 % der Gesamtmenge. Ausbeute: 90,58 %, im Destillat 2,49 % (Konzentrieren von 1,9 bis 19,5 %).

<sup>1)</sup> Z. f. ang. Ch. 36, 270 [1924].

Versuch Nr. 5. p = 145—150 mm Hg, t etwa 68 °. Genommen 300,0 ccm (1,0 ccm = 16,9 ccm KMnO<sub>4</sub>). Im Rest 72,6 ccm (1,0 ccm = 63,1 ccm KMnO<sub>4</sub>). Das Destillat wurde nicht analysiert.

Der Destillation wurden 8,28 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> von 2,76 % unterworfen. Im Rest 7,49 g von 10,32 %. Ausbeute: 90,48 % (Konzentrieren von 2,8 bis 10,3 %).

Versuch Nr. 6. p = 130—140 mm Hg, t = 59—67 °. Genommen 200,0 ccm (10,0 ccm = 67,3 ccm KMnO<sub>4</sub>). Im Rest 33,4 ccm (1,0 ccm = 38,3 ccm KMnO<sub>4</sub>). Das Destillat wurde nicht untersucht. Es wurden also 2,20 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> von 1,10 % der Destillation unterworfen. Im Rest 2,09 g von 6,27 %. Ausbeute: 95,00 % (Konzentrieren von 1,1 bis 6,3 %).

Die Resultate können in folgender Tabelle zusammengesetzt werden:

Nr. des Ver- suches	Genommen H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Erhalten H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Im Destillat H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Ausbeute	
	g	%	g	%	g	%	d. konzen- trierten H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ge- samte
1	21,9	2,19	20,9	2,40	0,02	0,01	95,6	95,6
2	8,38	2,80	7,32	23,0	0,44	0,21	92,4	92,6
3	4,75	0,95	3,85	7,13	0,30	0,06	81,1	87,4
4	5,63	1,88	4,96	19,5	0,14	0,54	88,1	90,6
5	8,28	2,76	7,49	10,3	—	—	90,5	—
6	2,20	1,10	2,09	6,27	—	—	95,0	—

Aus diesen Daten folgt: je weiter die Konzentration geführt wird, desto größer ist der Verlust von Wasserstoffsuperoxyd und desto mehr geht davon ins Destillat.

Der Einfluß der Verunreinigungen macht sich in der Verminderung der Ausbeute im Versuch Nr. 3 bemerkbar.

Aus den angeführten Versuchen ist deshalb im allgemeinen hervorzuheben, daß die Wasserstoffsuperoxydlösungen ohne besondere Schwierigkeiten und bei verhältnismäßig schwachem Vakuum bis 23 % mit Ausbeute der Ordnung 90 % konzentriert werden können, wobei 2—4 % außerdem unzersetzt in das Destillat übergehen. Die Konzentrierung in den erwähnten Grenzen ist also leicht ausführbar und auch technisch vorteilhaft (wenigstens im Glasgeschirr).

Als Durchschnitt der Experimente Nr. 2—6 können folgende Daten angenommen werden: Der Destillation wurden 29,24 g unterworfen mittlerer Konzentration von 1,83 %, welche 25,71 g mittlerer Konzentration von 11,1 % mit der Ausbeute 87,9 % ergaben. Aus den übrig gebliebenen 12,1 % kann man etwa 5 % aus dem Destillat regenerieren, und nur 7—8 % werden zersetzt.

Die speziellen Versuche des Konzentrierens ohne Erwärmen im Vakuumexsiccator mit Schwefelsäure im Verlauf einiger Tage haben keine besseren Resultate ergeben. Zusatz von Barbitursäure, Acetanilid oder anorganischen Säuren als Konservierungsmittel verhindert nicht das Zersetzen von Wasserstoffsuperoxyd beim Kochen. Gleichfalls erlitt die Zersetzung beim Gebrauch von glasiertem Porzellan statt Glasgeschirr keine Veränderung.

Zum Schluß spreche ich meinen Dank Herrn Prof. L. Pisarski aus, auf dessen Anregung die Untersuchung der elektrolytischen Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd ausgeführt wurde; ebenso möchte ich meine leider verspätete Dankbarkeit dem kürzlich verschiedenen Prof. Akad. L. Tschugaeff für das Überlassen eines Platzes in seinem Laboratorium zum Ausdruck bringen.

[A. 232.]

## Über die Verwendung von Meßgefäßen bei von der Normaltemperatur abweichenden Wärmegraden.

Von Prof. Dr. N. Schoorl, Utrecht.

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Laboratorium der Universität Utrecht.

(Eing.-Nr. 173. 1924.)

Unter oben angegebenem Titel hat Dr. G. Bruhns in dieser Zeitschrift 37, 51—52 [1924] seine Ansichten über die Bezeichnungen auf unsern Meßgefäßen (Kolben, Pipetten, Büretten, Pyknometern) veröffentlicht und dabei zu einer mehr rationellen Bezeichnung angeregt. Obgleich es mir nicht möglich ist, einen bestimmten Fehler in den Behauptungen des Herrn Dr. Bruhns nachzuweisen, möchte ich doch eine abweichende Ansicht verteidigen.

Alles was Dr. Bruhns über den Gebrauch von Meßgefäßen behauptet, ist unbedingt richtig, aber großenteils ganz überflüssig, und eben weil es überflüssig ist, imstande, Begriffsverwirrung zu stiften. Ich frage, welcher Analytiker die Meinung hegen wird, daß das Volum eines Meßkolbens durch Eichung garantiert bei einer

Normaltemperatur von  $15^{\circ}$ , sein Volumen bei  $20^{\circ}$  um 0,1% vergrößert hat, in Übereinstimmung mit der Ausdehnung des Wassers von  $15-20^{\circ}$ , während der Meßkolben von Glas angefertigt ist?

Nur wenn diese falsche Vorstellung ziemlich allgemein wäre, würde man den Vorschlägen des Dr. Bruhns zur Revision der auf unsrern Meßgefäß angebrachten Bezeichnungen bestimmen können.

Ein Meßkolben aber kann allerdings nur bei einer bestimmten Temperatur (dessen Normaltemperatur, welche nach den Vorschriften für die Eichung darauf verzeichnet werden muß) garantiert werden. Dies bleibt ebenso wahr, auch wenn die „Eichordnung für das Deutsche Reich“ die Fehlergrenze z. B. für einen 100-ccm-Meßkolben auf 0,05 ccm bestimmt hat. Eben weil dieser Kolben von der Normaltemperatur  $15^{\circ}$  bei einer Gebrauchstemperatur von  $28^{\circ}$  ein um nur 0,035 ccm größeres Volumen hat, wird er, wenn er bei  $15^{\circ}$  nicht mehr wie die zulässige Abweichung von +0,05 ccm zeigte, jetzt bei  $28^{\circ}$  eine Abweichung von +0,085 zeigen können und daher bestimmt außerhalb dieser Fehlergrenze fallen.

Es ist daher rationell, daß auf jedem Meßgefäß die Normaltemperatur bezeichnet wird. Nebst dieser wird man die Volumeneinheit verzeichnen, das ist also nach der „Eichordnung für das Deutsche Reich“ der wahre Kubikzentimeter (ccm) oder Milliliter (ml). Andere von Dr. Bruhns verurteilte Bezeichnungen wie  $15/4$ ,  $20/4$  usw. werden wohl selten vorkommen. Diese sind undeutlich und werden auch nicht in den offiziellen Eichungsvorschriften als zulässig angegeben.

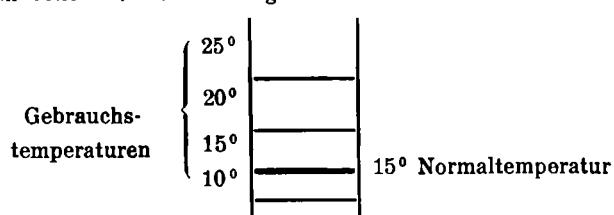
Es war nicht zweckmäßig, daß Dr. Goeckel vor Jahren Literkolben hergestellt hat, die eine Reihe verschiedener Marken zur Auffüllung bei beliebigen Temperaturen trugen, bei welchen selbstverständlich die Marken für höhere Normaltemperatur tiefer auf dem Halse des Meßkolbens kommen mußten. Bei einer um  $5^{\circ}$  höheren Normaltemperatur würde doch der Abstand zwischen zwei Markstrichen nur 0,125 ccm betragen, und daher der Strich bei einem normalen Durchmesser des Halses von 1,8 cm, nur 0,5 mm tiefer kommen! Man stelle sich vor, wie schwer solche nur mit der Lupe wahrnehmbare Striche einzutzen wären.

Viel mehr zu empfehlen ist es, auf die Meßkolben außer dem Hauptstrich für die Normaltemperatur (z. B.  $15^{\circ}$ , künftig vielleicht  $20^{\circ}$ ), welche unveränderlich sein soll, noch einige Striche für von der Normaltemperatur abweichenden Gebrauchstemperaturen anzubringen. Dies ist allerdings möglich und bequem für die Darstellung der gewöhnlichen  $1/10$ n-wässerigen Titrierlösungen, deren Ausdehnungskoeffizient ohne merklichen Fehler gleich der für Wasser zu setzen ist.

Man kann in diesen Meßkolben dann bei jeder zufälligen Gebrauchstemperatur die wässerigen Titrierlösungen ohne Temperierung bereiten, so daß sie bei der ein für allemal festgesetzten Normaltemperatur die gewünschte Normalität besitzen. Selbstverständlich muß man bei der Eichung die scheinbare Ausdehnung von Wasser in Glas in Rechnung setzen, und es kommen auf den Hals des Körbels jetzt einige Striche, von welchen solche für eine höhere Gebrauchstemperatur oben und solche für eine niedrigere Gebrauchstemperatur unten dem Hauptstrich für die Normaltemperatur anzubringen sind. Es ist ausreichend, diese Striche außer für die Normaltemperatur von  $15^{\circ}$  noch für die Gebrauchstemperaturen von  $10^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$  und  $25^{\circ}$  anzubringen, weil man dazwischen abschätzen kann.

Für einen Litermeßkolben kommen diese Striche dann für die Gebrauchstemperatur  $10^{\circ}$  . . . 0,48 ccm niedriger,  
" "  $20^{\circ}$  . . . 0,77 ccm höher,  
" "  $25^{\circ}$  . . . 1,81 ccm höher.

Man bekommt also das folgende Bild:



Die Abstände der Striche werden dann bei einem Literkolben mit einem normalen Durchmesser des Halses von 1,8 cm:

Temperaturunterschiede	Abstände in Kubikzentimeter	Abstände in Millimeter
25-20°	1,04	4,2
20-15°	0,77	3,1
15-10°	0,48	1,9

Die Abstände der Markstriche werden also gut sichtbar, und auch zwischen diesen sind die Striche für zwischenliegende Temperaturen gut abschätzbar.

Solche Meßkolben sind im praktischen Gebrauch sehr nützlich, wenn der Analytiker weiß — und dies darf doch angenommen werden — was die Striche bedeuten, und wie sie benutzt werden sollen.

Was das Pyknometer betrifft, so liegt da die Sache einfacher als Dr. Bruhns es darstellt. Es wird doch fast keinem Analytiker mehr einfallen, die Verhältniszahl spez. Gew.  $\frac{t}{15}$  zu bestimmen, weil nur das spez. Gew.  $\frac{t}{15}$  bezogen auf Wasser von der

Normaltemperatur ( $15^{\circ}$ ), und das spez. Gew.  $\frac{t}{4}$  (luftleer), also bezogen auf Wasser von  $4^{\circ}$  und auf den luftleeren Raum, im Gebrauch sind. Im ersten Fall muß der Inhalt des Pyknometers in Grammen Wasser von  $15^{\circ}$ , im letzten Fall in Kubikzentimeter bekannt sein. In jedem Falle hat aber das Pyknometer seinen bestimmten Inhalt nur bei einer Normaltemperatur, und diese ändert sich unvermeidlich bei abweichender Gebrauchstemperatur, und zwar nach dem Ausdehnungskoeffizienten des Glases, der bekannt sein soll. Jedenfalls kann man also auf die Pyknometer eine der Bezeichnungen  $\frac{t}{15}$  oder  $\frac{t}{4}$  (luftleer) anbringen, je nachdem der Inhalt bei der anzugebenen Normaltemperatur  $t$  in Grammen Wasser von  $15^{\circ}$  oder in Kubikzentimeter ausgedrückt ist.

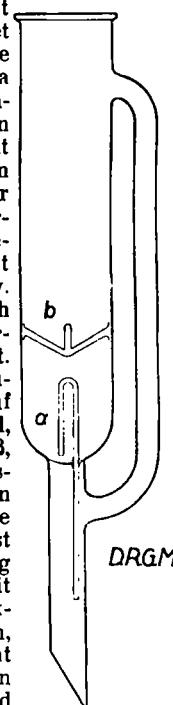
[A. 61.]

## Neue Apparate.

### Ein neuer Soxhlet-Apparat.

Von Dr. W. Plücker in Solingen.

In Heft 4 dieser Zeitschrift ist auf Seite 50 von Dr.-Ing. P. H. Prausnitz, Jena, ein neuer Soxhlet-Apparat beschrieben worden. Die Abänderung besteht darin, daß in dem Soxhlet ein Siebboden eingeschmolzen ist. Ein solcher Soxhlet mit Filterplatte ist mir bereits 1921 vom Patentamt geschützt worden und wird jetzt von der Firma Janké & Kunkel, Köln und Leipzig, in den Handel gebracht. Allerdings mit der Abänderung, daß an Stelle des Siebes ein Kreuz tritt. Der neue Apparat zeigt gegenüber dem alten Modell einen wesentlichen Vorteil, dadurch bedingt, daß der Heber nicht mehr an der Seite sitzt, sondern, wie aus der Abbildung ersichtlich, im Innern. Der Apparat wird dadurch bedeutend stabiler. Der Umstand, daß die Hülse mit dem Extraktionsgut nicht mehr in dem mit Fett usw. mehr oder weniger gesättigten Extraktionsmittel sich befindet, hat den Vorteil, daß die Extraktion, wie Versuche zeigten, bedeutend schneller vorstatten geht. Das Extraktionsgut nicht mehr in Hülsen unterzubringen, sondern wie Prausnitz meint, direkt auf den Siebboden zu bringen, hat den großen Nachteil, daß noch ein drittes Rohr angebracht werden muß, wodurch der Apparat noch zerbrechlicher wird als bisher. Es läßt sich aber auch dann das Einbringen von Filtrierpapier oder einer Schicht entfetterter Watte auf den Boden des Siebes nicht umgehen, da sonst zuviel feine Teile durchgehen würden. Der Vorschlag von Prausnitz, ein Glasrohr oben und unten mit einem Siebboden zu versehen, in dieses das Extraktionsgut zu geben und nun im Soxhlet zu extrahieren, dürfte auch nicht viel Neues bieten. Späth<sup>1)</sup> hat bereits 1893 vorgeschlagen, bei gewissen Extraktionen ein Wägeglas anzuwenden, welches im Deckel und am Boden mehrere Löcher hat. Man bedeckt dieselben mit einer Schicht Watte und bringt dazwischen das Extraktionsgut. Der viel teurere Siebboden dürfte dieser einfachen Vorrichtung gegenüber auch keine Vorteile aufweisen.



### Notiz zu der Mitteilung von Herrn Dr. Plücker.

Von Dr.-Ing. P. H. Prausnitz, Jena.

Die Mitteilung von Dr. Plücker war mir bei der Konstruktion des in Heft 4 dieser Zeitschrift mitgeteilten Extraktionsaufsatzes nach Soxhlet nicht bekannt. Die Lösung der Aufgabe, wie sie sich Dr. Plücker gedacht hat, erscheint mir sehr elegant und schön. Aber mit dem von mir vorgeschlagenen Aufsatz ist die Ähnlichkeit nur eine äußerliche. Bei der Neukonstruktion, welche jetzt vom Jenaer Glaswerk Schott & Gen. herausgebracht wird, handelt es sich ja vor allen Dingen um die Art der Glasfilterplatte selber, welche in den Soxhletaufsatzen bzw. in den Einsatzziegel eingeschmol-

<sup>1)</sup> Z. f. ang. Ch. 6, 513 [1893].