

Man erzielt dadurch eine möglichst gute Verbrennung, dass die in dem silbernen Verbrennungsgefäße *A* (Fig. 135) entwickelten

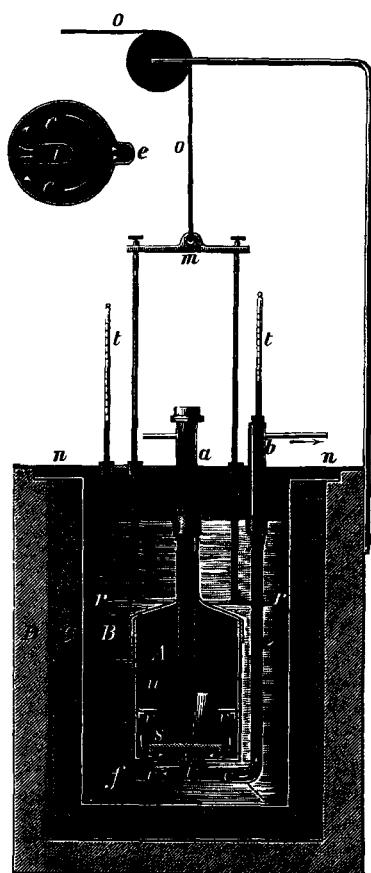


Fig. 135.

Gase nach unten durch Rohr *i* in den flachen Raum *c* gehen, hier, wie der Querschnitt (s. Nebenfigur) zeigt, durch einen Einsatz gezwungen werden, zunächst bis an die äussere Wandung zu gehen, um schliesslich durch das flache Rohr *e* zu entweichen. Die Verbrennungskammer wird durch drei Füsse *f* am Boden des kupfernen, stark versilberten Kühlgefäßes *B* durch entsprechende Vorsprünge festgehalten.

Mit diesem silbernen Apparate sind in der Wasserlinie durch kurze Gummischläuche die Glasaufsätze *a* und *b* verbunden. Das Zuführungsrohr *a* für den vorher getrockneten Sauerstoff ist durch ein aus dünnem Platinbleche gebogenes Rohr verlängert, welches oben einige kleine Öffnungen besitzt. Der Platintiegel *z* ist mit einem Platinendrahtnetz *u* bedeckt. Die bei der Verbrennung der Kohlenprobe entwickelten Gase steigen somit durch das Platinsieb auf, wärmen den durch Rohr *a* zugeführten Sauerstoff vor, mischen sich mit dem durch die Öffnungen im Platinrohre eintretenden Sauerstoff und

werden durch das ringförmige Blech *v* gezwungen, wieder durch das überragende heisse Drahtnetz *u* an der glühenden Tiegelwand vorbei nach unten durch Öffnung *i* zu entweichen. Die Abkühlung im Boden *c* und Rohr *e* ist so vollständig, dass die Gase mit kaum $0,1^{\circ}$ über die Temperatur des Kühlwassers durch Rohr *b* entweichen. Die Gase gehen dann zur Bestimmung von Wasser und Kohlensäure durch zwei Chlorcalciumröhren, durch drei Kaliapparate, dann zur Bestimmung der nicht völlig verbrannten Stoffe durch ein Rohr mit glühendem Kupferoxyd und nochmals durch Chlorcalcium und Natronkalk. Der übrig gebliebene Sauerstoff wird durch ein Glockengasometer angesaugt und kann nochmals verwendet werden.

Der Raum *C* zwischen dem versilberten Kupfergefäß *B* und dem Holzbehälter *D* ist mit Eiderdunen gefüllt. Der versilberte Deckel *n* besteht aus 2 Hälften, deren eine 2 halbkreisförmige Ausschnitte für die Röhren *a* und *b*, eine Öffnung für das Thermometer *t* und zwei für die versilberte Rührvorrichtung *m* hat. Das Thermometer ist in $\frac{1}{20}$ Grade getheilt, so dass man mittels Fernrohres noch $0,01^{\circ}$ genau ablesen kann. Um die Wärmeübertragung von dem Rührer auf die Umgebung möglichst zu vermindern, sind die beiden letzteren Öffnungen im Deckel mit kleinen Elfenbeinführungen ausgesetzt; außerdem sind die beiden Drähte, welche die Scheibe *r* tragen, oben in ein Elfenbeingestell *m* eingeschraubt. Zur Bewegung des Rührers geht eine Seidenschnur *o* über eine von einem Messingbügel (der hier der Deutlichkeit wegen seitlich gezeichnet ist) getragene Rolle, so dass man während eines Versuches aus kurzer Entfernung mittels eines Fernrohres die Thermometer beobachten und dabei den Rührer bewegen kann.

[Schluss folgt.]

Bestimmung des verfügbaren Sauerstoffs in den Hyperoxyden mittels gasförmiger Salzsäure.

Von
Prof. Dr. L. L. de Koninck und
Dr. Ad. Lecrenier, Assistent.

Unter den Verfahren zur Bestimmung des verfügbaren Sauerstoffs, bez. des Superoxydgehalts der Manganerze oder der Manganoxyde überhaupt, verdient wohl das Bunsen'sche allgemein den Vorzug.

Dieses Verfahren besteht bekanntlich

darin, dass die Probe, mit concentrirter Salzsäure behandelt, Chlor gibt, welches in Jodkaliumlösung geleitet eine entsprechende Menge Jod in Freiheit setzt, welches dann mit titrirtem Natriumhyposulfit bestimmt wird.

Bei diesem Verfahren wird die Salzsäure nothwendig in grossem Überschusse angewendet, und die Nothwendigkeit die Lösung während einiger Minuten zu kochen am Ende der Operation, um das Chlor vollständig herauszujagen, ist Schuld, dass eine ziemliche Menge Säure in die Jodkaliumlösung übergeht. Wenn die Titration nicht sofort gemacht wird, wirkt diese Säure störend, da die gebildete Jodwasserstoffsäure, vom atmosphärischen Sauerstoff zersetzt, ihrerseits freies Jod gibt.

Wir haben in jeder Beziehung befriedigende Resultate bekommen durch Ersetzung der gelösten durch die gasförmige Salzsäure, welche wir schon zu anderen analytischen Zwecken empfohlen haben (Z. anal. 1888 Heft 3).

Der von uns verwendete Apparat besteht aus dem Salzsäure-Entwickler *B* (Fig. 136;

durch eine Röhre fast bis zum Boden des 50 bis 60 cc fassenden Kolbens *C* geführt, von hier werden die Gase in einen Absorptionsapparat *D* nach Volhardt geleitet, welcher die Jodkaliumlösung enthält. Dieser steht mit einer kleinen Peligot'schen Röhre *E* in Verbindung, worin eine kleine Menge Jodkalium sich findet, welche die vollständige Bindung des Chlors controliren soll.

Die gewogene Probe wird in den Kolben *C* gebracht und mit der 2 bis 3fachen Menge Wasser übergossen. Nachdem der Apparat vollständig zusammengestellt ist, sichert man sich, dass derselbe luftdicht ist und leitet die Kohlensäure in ganz langsamem Strome durch. Nun wird auch Salzsäure entwickelt. Diese wird kräftig von der kleinen im Kolben befindlichen Menge Wasser unter Temperaturerhöhung gelöst, worauf auch die Auflösung des Manganoxydes und die Chlorentwicklung anfängt. Um die Reaction zu befördern, wird eine ganz kleine Flamme unter den Kolben gestellt. Nach einigen Minuten ist die Auflösung beendet, was dadurch erkannt wird, dass die grünliche Farbe der Manganchloridlösung verschwindet, um

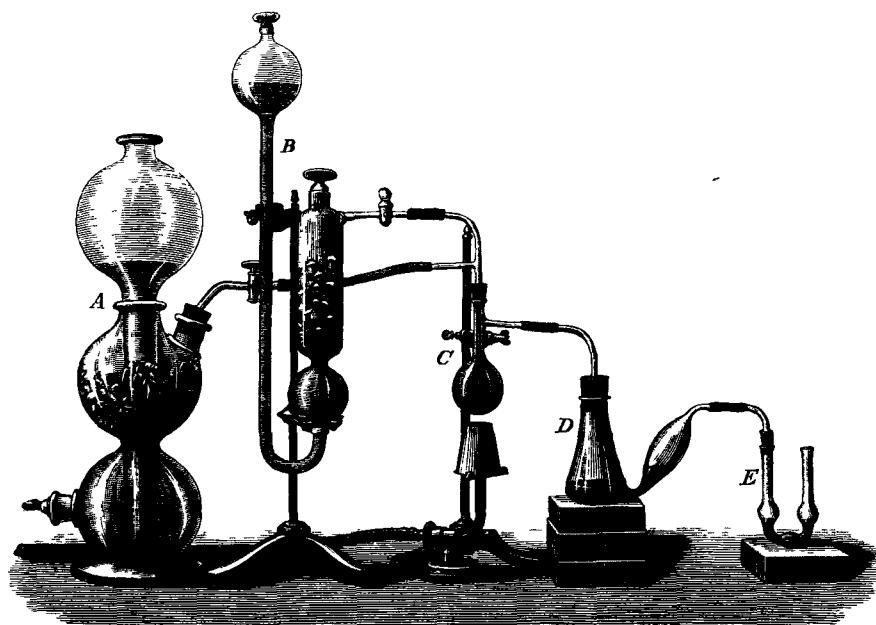


Fig. 136.

vgl. Z. anal. 1880 S. 467), dem Destillirkolben *C* und Vorlagen *D E*. Ein Kipp'scher mit Marmor und Salzsäure beladener Apparat *A* liefert die Kohlensäure, welche dazu bestimmt ist, die Gasentwicklung zu regeln und die Austreibung des Chlors zu erleichtern. Sie spielt dieselbe Rolle als der Magnesit bei dem gewöhnlichen Verfahren¹⁾. Die Gase (CO_2 und HCl) werden

der gelben des Eisenchlorids oder, bei kobalthaltigen Erzen, einer schön grünen Platz zu machen. Jetzt wird der Salzsäureapparat geschlossen, dafür aber der Hahn für Kohlensäure etwas mehr geöffnet, um die letzten Spuren Chlor in das Jodkalium zu treiben. Es bleibt nur übrig, das in Freiheit gesetzte Jod zu titriren. Es ist zu bemerken, dass das in den Kolben gegossene Wasser genügen soll, um die gebildeten Salze wenigstens in

¹⁾ R. Fresenius: Quantit. Anal. 6. Aufl. S. 386.

der Wärme in Lösung zu halten; andernfalls könnte ein Theil des Oxydes, durch das entstehende Manganchlorür umhüllt, der Wirkung der Säure entgehen.

Folgende Tabelle gibt die von uns beim Probiren eines Pyrolusits erhaltenen Resultate mit flüssiger Salzsäure (I) und mit gasförmiger Salzsäure (II, III):

	I	II	III
Angew. . . g	0,1928	0,2174	0,1928
Hypsulfit . . cc	46,60	52,50	38,10
Mn O ₂ . . . g	0,1785	0,2011	0,1459
Mn O ₃ . . . Proc.	92,56	92,49	92,44
Verf. Sauerstoff -	16,91	16,89	16,88

Es ist nicht ohne Interesse, die Menge Salzsäure zu kennen, welche für eine Bestimmung nötig ist. Es kann hier natürlich nur von einer ungefähren Bestimmung der im Mittel angewendeten Menge die Rede sein. Eine in dieser Richtung gemachte Probe hat gezeigt, dass 1 l Salzsäuregas, also etwa 1,27 g genügt, wenn man 0,3 g bis 0,4 g Manganoxyd verwendet. Diese Menge Gas entspricht etwa 5 cc 25 proc. Säure; davon ist ungefähr die eine Hälfte für die Reactionen nötig und die andere, der Überschuss, wird mit dem Chlor von der Jodkaliumlösung gelöst.

Unser Verfahren kann ebenfalls zur Bestimmung des verfügbaren Sauerstoffs bez. des Bleisperoxyds in den verschiedenen Mennigesorten des Handels benutzt werden. Man kann ebenso wie bei den Manganerzen verfahren. Eine Miniumprobe ergab:

	I	II	III	IV
Angew. . . g	1,1138	1,0990	0,9106	0,6993
Hypsulfit . . cc	18,60	18,50	15,30	11,80
Pb O ₂ . . . g	0,1961	0,1950	0,1615	0,1244
Pb O ₂ . . . Proc.	17,69	17,73	17,73	17,78
Verf. Sauerstoff -	1,17	1,17	1,17	1,18

I u. II. Mit flüssiger Salzsäure.
II u. III. Nach unserer Methode.

Wir haben versucht, die Salzsäure auf das trockene Oxyd einwirken zu lassen, dabei aber nur 12,78 Proc. PbO₂, d. h. etwa $\frac{2}{3}$ des wirklichen Gehaltes gefunden.

Wir haben ebenfalls versucht, unser Verfahren zur Bestimmung der Chromsäure anzuwenden; die Resultate sind wegen Bildung von Chromylchlorid unbefriedigend ausgefallen; wir hoffen aber durch Änderung des Verfahrens zum Ziele zu gelangen, sowie auch durch Anwendung gasförmiger Salzsäure andere analytische Fragen zu lösen.

Laborat. der anal. Chemie der Universität Lüttich. April 1888.

Zur Bestimmung von Phosphorsäure in Thomasschlacke.

Von
Dr. M. A. v. Reis.

Mit Ausnahme von Phosphor im Eisen ist wohl kaum ein anderer Stoff innerhalb kurzer Zeit so häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen, wie die Phosphorsäure der Thomasschlacke; die Abhandlungen, welche über die scheinbar so einfache Bestimmung der Phosphorsäure der Schlacke in den letzten drei Jahren veröffentlicht wurden, sind sehr zahlreich. Eine Hauptschwierigkeit bei der Bestimmung trat gleich anfangs dadurch hervor, dass mehrere Chemiker ausser der Phosphorsäure auch andere Verbindungen des Phosphors, vermutlich Eisenphosphoret, in der Schlacke fanden. Bis jetzt gelang es mir nicht, in der hiesigen Schlacke eine solche Verbindung zu finden; in der aus der salzauren Auflösung dēr Schlacke ausgeschiedenen Kieselsäure habe ich nie mehr als ganz geringe Spuren von Phosphor finden können; E. Thilo's¹⁾) Untersuchungen in dieser Richtung hatten dieselben negativen Resultate. Es ist jedoch auf Grund der Untersuchungen von Klein²⁾ und Jensch³⁾ nicht zu bezweifeln, dass in einzelnen Schlacken in Salzsäure unlösliche Verbindungen vorkommen; ihre Menge ist aber sehr klein, selten 0,3 bis 0,4 Proc. als Phosphorsäure berechnet. Da aber diese Verbindungen in den seltensten Fällen vorkommen, — wie es scheint nur in Schlacken von bestimmter Herkunft, — und da der Werth der Schlacke nur von ihrem Gehalt an Phosphorsäure abhängig ist, so ist kein Grund vorhanden, dieselben bei Verkaufsanalysen zu berücksichtigen. Früher wurden sie freilich vielfach in den Kreis der Untersuchungen gezogen, und je nachdem man Rücksicht auf das Eisenphosphoret nahm oder nicht, richtete sich die Wahl der Lösungsmittel; dies hatte eine sehr verschiedenartige Behandlung der Schlacke zur Folge.

Zur Bestimmung der in Lösung gebrachten Phosphorsäure sind ebenfalls viele Verfahren in Anwendung gebracht. Es wird deshalb beinahe in jedem Laboratorium nach einem besonderen Verfahren gearbeitet, und dies hat, seitdem das Schlackenmehl ein so bedeutender Handelsartikel geworden ist, seine grossen Unzuträglichkeiten. Da ich selber unter diesen zu leiden hatte, so habe

¹⁾ Jahresb. 1887 S. 289.

²⁾ Jahresb. 1886 S. 311.

³⁾ Jahresb. 1886 S. 41.