

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1891. Heft 5.

Neue Bestimmung der Volumgewichte von Salzsäuren verschiedener Concentration.

Von

G. Lunge und L. Marchlewski.

Ähnliche Gründe, wie sie den Einen von uns veranlasst haben, eine neue Bestimmung der Volumgewichte von Schwefelsäuren vorzunehmen (Lunge und Isler, d. Z. 1890, 129), haben dahin geführt, diese Arbeit auch auf Salzsäure und Salpetersäure auszudehnen. Die Salzsäure ist in vorliegender Mittheilung behandelt; über die Salpetersäure wird im nächsten Heft von Lunge und Rey berichtet werden.

Die angewendete Methode gleicht im Allgemeinen durchaus der bei der Schwefelsäure beobachteten. Das Pyknometer wurde noch immer in derselben Form wie früher verwendet, nachdem Versuch mit Sprengel'schen Pyknometern gezeigt hatten, dass diese auch bei flüchtigen Säuren keinerlei Vortheile gegenüber dem früher beschriebenen Pyknometer darboten, und weitaus schwerer zu behandeln waren. Die eingeschliffenen Thermometer der Pyknometer wurden sorgfältig mit zwei Normalthermometern verglichen und danach corrigirt. Die Bestimmung des Wasserinhalts wurde zu Anfang, in der Mitte und zu Ende der Versuchsreihe, stets mehrmals, angestellt. Alle Versuche wurden bei 13°, 15° und 17° gemacht und stets mindestens einmal (und zwar mit einem anderen Pyknometer) wiederholt. Wir glauben diesmal eine Genauigkeit in den Volumgewichtsbestimmungen von mindestens ± 0,0001 verbürgen zu können; die Abweichungen der Versuche waren sehr häufig gleich Null und nie über ± 0,0001. Die Volumgewichte sind mittels der Formel von Kohlrausch auf Wasser von 4° und den leeren Raum reducirt.

Die Analyse der Säuren geschah durch Titriren mit einer Natronlauge, welche auf titrirt, etwa fünftelnormale Salzsäure gestellt war. Die Titerstellung der letzteren geschah durch vielfältige Proben mit Natriumcarbonat auf volumetrischem, und mit Silbernitrat auf gewichtsanalytischem Wege. Ganz besondere Sicherheit wurde in diesem Falle dadurch erreicht, dass dieselbe Säure ganz unabhängig

auch für die später mitzutheilenden Versuchsreihen von Lunge u. Rey mit Salpetersäure gestellt wurde, wobei eine sehr befriedigende Übereinstimmung unter den Experimentatoren erzielt wurde (auf 0,02 Proc.). Die äussersten Abweichungen überschritten bei den Normalflüssigkeiten nicht 1 : 5000 des Betrages und können dementsprechend die Gehaltsbestimmungen der Salzsäuren selbst bei Summirung aller denkbaren Versuchsfehler, Ungenauigkeiten der Ablesung u. s. w. nicht über 1 : 2000 von der Wahrheit abweichen. Auch für die concentrirten Säuren ist also die erreichte Genauigkeit jedenfalls auf ± 0,05 Proc. HCl zu setzen; die verdünnteren sind als erheblich genauer bestimmt anzusehen.

Die Abwägung geschah meist in Winklerschen Hahnpipetten; für die concentrirtesten, stark rauchenden Säuren wurde sie in zugeschmolzenen Glaskügelchen vorgenommen.

Dass die Gewichte neu justirt, die Büretten calibrirt waren u. s. w., bedarf kaum einer Erwähnung. Jede Analyse wurde zweimal, oft mehrmals gemacht.

Die Ergebnisse der Einzelversuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die erste Spalte zeigt die Mittel der Analysen (grösste Abweichungen der Einzelversuche, bei den concentrirtesten Säuren, ± 0,04 Proc.), die zweite die Mittel der Volumgewichte

1. Beobachtungsergebnisse.

Proc. HCl	Volumgew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. R.)	Änderung des Volumgewichts für ± 1° C.
1,52	1,0069	± 0,00015
2,93	1,0140	0,00017
5,18	1,0251	0,00020
7,84	1,0384	0,00024
9,99	1,0491	0,00027
12,38	1,0609	0,00032
15,84	1,0784	0,00033
17,31	1,0860	0,00035
18,36	1,0914	0,00037
20,29	1,1014	0,00042
22,89	1,1150	0,00044
25,18	1,1271	0,00046
27,75	1,1405	0,00053
29,35	1,1490	0,00054
31,28	1,1589	0,00056
33,39	1,1696	0,00057
35,36	1,1798	0,00057
37,23	1,1901	0,00058
39,15	1,2002	0,00059

(grösste Abweichung $\pm 0,0001$), die dritte die Veränderung der Volumgewichte für jeden Grad unter oder über 15° . Da diese Veränderungen nicht über ± 2 in der fünften Decimalstelle schwankten, so können die angegebenen Zahlen zwischen den beobachteten Grenzen von 13 bis 17° als für die vierte Stelle ganz sicher angenommen und konnte darnach die später folgende kleine,

Spec. Gew.	1,000 — 1,040	: \pm	0,0002
-	1,041 — 1,085	-	0,0003
-	1,086 — 1,120	-	0,0004
-	1,121 — 1,155	-	0,0005
-	1,156 — 1,200	-	0,0006.

Diese Zahlen sind genauer als die in dem „Taschenbuch für Soda-fabrikation u. s. w.“ S. 124 u. 125 gegebenen, welche hauptsächlich die Correction für erheblich von 15° abweichende Temperaturen bezeichnen und

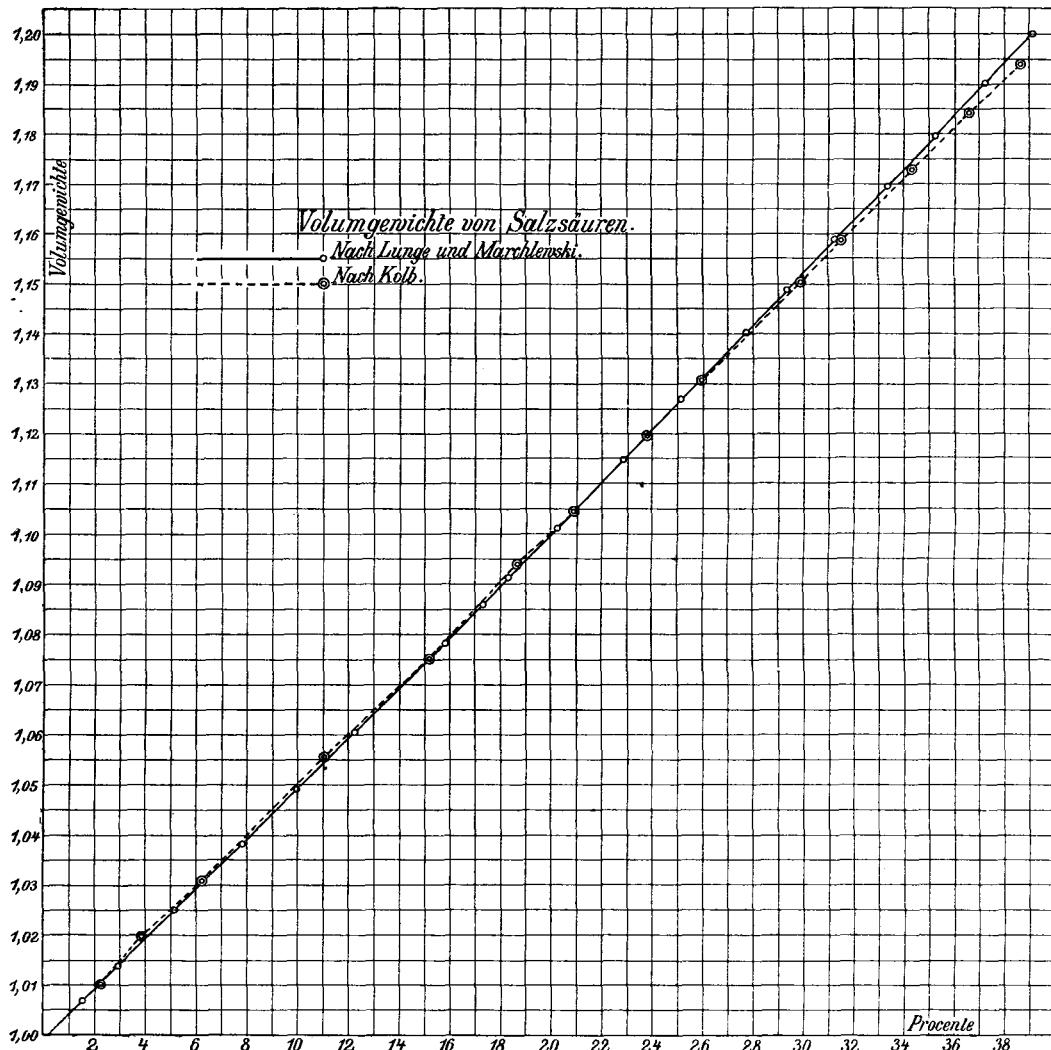


Fig. 91.

für den praktischen Gebrauch bequemere Tabelle aufgestellt werden.

2. Temperatur-Correction. Bei Beobachtungen zwischen 13 und 17° (jedenfalls auch noch etwas über und unter diesen Grenzen) sind die gefundenen Volumgewichte auf 15° zurückzuführen, indem die hier angeführten Grössen bei Beobachtungen unterhalb 15° für je 1° abgezogen, bei Beobachtungen oberhalb 15° zugezählt werden:

für den praktischen Gebrauch der Fabriken auch vollkommen ausreichen.

Die unter 1. angeführten Ergebnisse wurden auf Millimeterpapier aufgetragen, und zeigt die Verbindungsline selbst in dem grossen für die graphische Interpolation angewendeten Massstabe (1 Proc. H Cl = 20 mm, 0,001 Volumgewicht = 4 mm) einen äusserst regelmässigen Verlauf. In Figur 91 geben wir eine verkleinerte Nachbildung dieser „Curve“, welche selbst im grossen Massstabe bis auf

Volumgewichte von Salzsäuren verschiedener Concentration.

Volum-Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. R.)	Grad Beaumé	Grad Twad-dell	100 Gewichttheile entsprechen bei chemisch reiner Säure							1 Liter enthält Kilogramm				
			Proc. H Cl	Proc. 18 gräd. Säure	Proc. 19 gräd. Säure	Proc. 20 gräd. Säure	Proc. 21 gräd. Säure	Proc. 22 gräd. Säure	H Cl	Säure von 18° B.	Säure von 19° B.	Säure von 20° B.	Säure von 21° B.	Säure von 22° B.
1,000	0,0	0,0	0,16	0,57	0,53	0,49	0,47	0,45	0,0016	0,0057	0,0053	0,0049	0,0047	0,0045
1,005	0,7	1	1,15	4,08	3,84	3,58	3,42	3,25	0,012	0,041	0,039	0,036	0,034	0,033
1,010	1,4	2	2,14	7,60	7,14	6,66	6,36	6,04	0,022	0,077	0,072	0,067	0,064	0,061
1,015	2,1	3	3,12	11,08	10,41	9,71	9,27	8,81	0,032	0,113	0,106	0,099	0,094	0,089
1,020	2,7	4	4,13	14,67	13,79	12,86	12,27	11,67	0,042	0,150	0,141	0,131	0,125	0,119
1,025	3,4	5	5,15	18,30	17,19	16,04	15,30	14,55	0,053	0,188	0,176	0,164	0,157	0,149
1,030	4,1	6	6,15	21,85	20,53	19,16	18,27	17,38	0,064	0,225	0,212	0,197	0,188	0,179
1,035	4,7	7	7,15	25,40	23,87	22,27	21,25	20,20	0,074	0,263	0,247	0,231	0,220	0,209
1,040	5,4	8	8,16	28,99	27,24	25,42	24,25	23,06	0,085	0,302	0,283	0,264	0,252	0,240
1,045	6,0	9	9,16	32,55	30,58	28,53	27,22	25,88	0,096	0,340	0,320	0,298	0,284	0,270
1,050	6,7	10	10,17	36,14	33,95	31,68	30,22	28,74	0,107	0,380	0,357	0,333	0,317	0,302
1,055	7,4	11	11,18	39,73	37,33	34,82	33,22	31,59	0,118	0,419	0,394	0,367	0,351	0,333
1,060	8,0	12	12,19	43,32	40,70	37,97	36,23	34,44	0,129	0,459	0,431	0,403	0,384	0,365
1,065	8,7	13	13,19	46,87	44,04	41,09	39,20	37,27	0,141	0,499	0,469	0,438	0,418	0,397
1,070	9,4	14	14,17	50,35	47,31	44,14	42,11	40,04	0,152	0,539	0,506	0,472	0,451	0,428
1,075	10,0	15	15,16	53,87	50,62	47,22	45,05	42,84	0,163	0,579	0,544	0,508	0,484	0,460
1,080	10,6	16	16,15	57,39	53,92	50,31	47,99	45,63	0,174	0,620	0,582	0,543	0,518	0,493
1,085	11,2	17	17,13	60,87	57,19	53,36	50,90	48,40	0,186	0,660	0,621	0,579	0,552	0,523
1,090	11,9	18	18,11	64,35	60,47	56,41	53,82	51,17	0,197	0,701	0,659	0,615	0,587	0,558
1,095	12,4	19	19,06	67,73	63,64	59,37	56,64	53,86	0,209	0,742	0,697	0,650	0,620	0,590
1,100	13,0	20	20,01	71,11	66,81	62,33	59,46	56,54	0,220	0,782	0,735	0,686	0,654	0,622
1,105	13,6	21	20,97	74,52	70,01	65,32	62,32	59,26	0,232	0,823	0,774	0,722	0,689	0,655
1,110	14,2	22	21,92	77,89	73,19	68,28	65,14	61,94	0,243	0,865	0,812	0,758	0,723	0,687
1,115	14,9	23	22,86	81,23	76,32	71,21	67,93	64,60	0,255	0,906	0,851	0,794	0,757	0,719
1,120	15,4	24	23,82	84,64	79,53	74,20	70,79	67,31	0,267	0,948	0,891	0,831	0,793	0,754
1,125	16,0	25	24,78	88,06	82,74	77,19	73,64	70,02	0,278	0,991	0,931	0,868	0,828	0,788
1,130	16,5	26	25,75	91,50	85,97	80,21	76,52	72,76	0,291	1,034	0,972	0,906	0,865	0,822
1,135	17,1	27	26,70	94,88	89,15	83,18	79,34	75,45	0,303	1,077	1,011	0,944	0,901	0,856
1,140	17,7	28	27,66	98,29	92,35	86,17	82,20	78,16	0,315	1,121	1,053	0,982	0,937	0,891
1,142	18,0		28,14	100,00	93,95	87,66	83,62	79,51	0,322	1,143	1,073	1,002	0,955	0,908
1,145	18,3	29	28,61	101,67	95,52	89,13	85,02	80,84	0,328	1,164	1,094	1,021	0,973	0,926
1,150	18,8	30	29,57	105,08	98,73	92,11	87,87	83,55	0,340	1,208	1,135	1,059	1,011	0,961
1,152	19,0		29,95	106,43	100,00	93,30	89,01	84,63	0,345	1,226	1,152	1,075	1,025	0,975
1,155	19,3	31	30,55	108,58	102,00	95,17	90,79	86,32	0,353	1,254	1,178	1,099	1,049	0,997
1,160	19,8	32	31,52	112,01	105,24	98,19	93,67	89,07	0,366	1,299	1,221	1,139	1,087	1,033
1,163	20,0		32,10	114,07	107,17	100,00	95,39	90,70	0,373	1,326	1,246	1,163	1,109	1,054
1,165	20,3	33	32,49	115,46	108,48	101,21	96,55	91,81	0,379	1,345	1,264	1,179	1,125	1,070
1,170	20,9	34	33,46	118,91	111,71	104,24	99,43	94,55	0,392	1,391	1,307	1,220	1,163	1,106
1,171	21,0		33,65	119,58	112,35	104,82	100,00	95,09	0,394	1,400	1,316	1,227	1,171	1,113
1,175	21,4	35	34,42	122,32	114,92	107,22	102,28	97,26	0,404	1,437	1,350	1,260	1,202	1,143
1,180	22,0	36	35,39	125,76	118,16	110,24	105,17	100,00	0,418	1,484	1,394	1,301	1,241	1,180
1,185	22,5	37	36,31	129,03	121,23	113,11	107,90	102,60	0,430	1,529	1,437	1,340	1,279	1,216
1,190	23,0	38	37,28	132,30	124,30	115,98	110,63	105,20	0,443	1,574	1,479	1,380	1,317	1,252
1,195	23,5	39	38,16	135,61	127,41	118,87	113,40	107,83	0,456	1,621	1,523	1,421	1,355	1,289
1,200	24,0	40	39,11	138,98	130,58	121,84	116,22	110,51	0,469	1,667	1,567	1,462	1,395	1,326

kaum merkliche Abweichungen mit einer Geraden zusammenfällt. Wir fügen dazu auch das aus Kolb's Versuchsergebnissen (Bull. Soc. industr. Mulhouse 1872 S. 206) abgeleitete, ziemlich unregelmässige Diagramm und dürfen hieraus wohl folgern, dass die hiermit gegebene, von uns berechnete Tabelle für genauer als die bisher im Gebrauche gewesene anzusehen ist. Einzelne der Kolb'schen Bestimmungen fallen mit den unsrigen ganz zusammen, andere aber ein wenig darunter oder darüber, und die obersten Concentrationen weichen ziemlich stark ab.

Mittheilung aus dem agriculturchemischen Laboratorium der Universität München.

4. Neue

Methoden der quantitativen Analyse I.

Von

Dr. Anton Baumann, Privatdocent an der Universität.

Lässt man auf eine Lösung der Chromsäure oder eines chromsauren Salzes Wasserstoffsuperoxyd einwirken, so bildet sich die bekannte schöne blaue Färbung, welche schon öfters Gegenstand der Untersuchung gewesen ist. Dieselbe soll nach Bareswill (Ann. ch. ph. 20, 364) und Aschoff (J. f. pract. Ch. 87) von Überchromsäure herrühren, wäh-