

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1891. Heft 6.

## Volumgewichte von Salpetersäuren verschiedener Concentration.

Von

G. Lunge und H. Rey.

Für Gehaltsbestimmung von Salpetersäuren wird fast allgemein die zuerst i. J. 1867 in Ann. Chim. Phys. [4] 10, 136 veröffentlichte Tabelle von Kolb benutzt. Dass diese Tabelle, wenigstens in ihren oberen Gliedern, nicht ganz genau ist, hat man schon mehrfach bemerkt. Ein besonderer Übelstand ist der, dass die Baumé-Grade darin eine andere Bedeutung als in den späteren Kolb'schen Tabellen für Schwefelsäure besitzen, wo schon die sogenannte „rationelle“ Baumé-Scala gebraucht wird. — Das von Kolb angewendete Analysen-Verfahren (Sättigen des ganzen Pyknometer-Inhaltes mit überschüssigem, reinem Calciumcarbonat und Zurückwägen des nicht aufgelösten  $\text{Ca CO}_3$ ) würde heut auch kaum als das zuverlässigste angesehen werden. Jedenfalls schien eine Revision der Salpetersäure-Tabelle mindestens ebenso geboten, wie für die Schwefelsäure und Salzsäure (vgl. d. Zsch. 1890, 129; 1891, 133) und haben wir diese Arbeit ausgeführt.

In Bezug auf die für Bestimmung der Volumgewichte und des Prozentgehaltes der Säuren angewendeten Methoden können wir fast in allen Stücken auf die gleichzeitig in demselben Laboratorium ausgeführte Arbeit mit Salzsäure (S. 133 d. Z.) verweisen. Nur in einem Punkte ist eine Abweichung zu vermerken, und sei hierauf näher eingegangen, weil gerade dieser Punkt allgemeineres Interesse beanspruchen kann.

Während bei der Salzsäure die Proben mit der bekannten Winkler'schen Hahn-pipette, für die höchsten Concentrationen in Glaskügelchen abgewogen worden waren, verwendeten wir eine neue Form von Hahn-pipette, welche durch Fig. 101 dargestellt ist<sup>1)</sup>. Über dem Hahne *a* befindet sich eine Kugel *b* von etwa 2 cm Durchmesser und darüber ein zweiter Hahn *c*. Der untere Theil der

Pipette ist in eine unten geschlossene Glasröhre *d* eingeschliffen, welche Einrichtung ja schon länger bekannt ist. Hier kommt aber noch eine in dem conisch eingeschliffenen Theil der Pipette angebrachte halbe Rinne *e* hinzu, deren andere Hälfte *f* sich in dem Schliffe des äusseren Rohres befindet. Je nach Drehen der Pipette kann man dadurch einen Kanal von aussen nach innen in die Röhre *d* herstellen, oder aber diesen verschliessen. Zum Gebrauche der Pipette schliesst man den unteren Hahn *a*, saugt oben mit dem Munde und schliesst während dessen den Hahn *c*, so dass in der Kugel *b* eine Luftverdünnung eintritt. Wenn man nun die Spitze der Pipette in die Säure ein-taucht und den Hahn *a* öffnet, so steigt die Säure auf; man schliesst aber den Hahn wieder, ehe die Säure bis an ihn gelangt ist, oder überhaupt, wenn man abschätzungsweise genug hat. Nun reinigt man die Pipette aussen, steckt sie in das Glasrohr *d* und wägt. Hierauf stellt man so ein, dass die Rinnen *e* und *f* zusammenfallen, spritzt von oben unter Öffnung von Hahn *c* Wasser in die Kugel *b*, und lässt dieses durch *a* in die Pipette, und die gesammelte verdünnte Säure in das äussere Rohr laufen, welches man dann in ein Becherglas entleert. Hierbei kann die Luft aus *d* mittels *e* und *f* nach aussen entweichen, wenn die Säure nach *d* gelangen soll.

Die Vortheile der neuen Pipette (welche man von J. G. Cramer, Steingasse, Zürich, oder von jeder Apparatenhandlung beziehen kann) sind folgende. Zunächst erspart man jede mehr oder weniger umständliche Vorrichtung zur Ansaugung von rauchenden Säuren. Die in der kleinen Glaskugel durch vorheriges Ansaugen mit dem Munde entstandene Luftverdünnung ist vollkommen

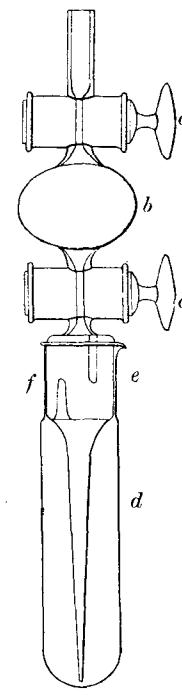


Fig. 101.

<sup>1)</sup> Die Idee zur Anbringung der Kugel u. dgl. röhrt von Rey her. G. L.

genügend. Was aber weit wichtiger ist, man verliert auch keine Dämpfe aus der Säure, wie dies bei Anwendung anderer Saugvorrichtungen unvermeidlich ist; die Dämpfe bleiben eben in der Kugel und werden später mit herausgewaschen. Auch die wenigstens bei den höchsten Concentrationen beim Herausnehmen der Pipette aus dem

wägung von rauchenden Säuren und für andere entsprechende Fälle allgemein empfehlen<sup>2)</sup>.

Eine weitere Vorbemerkung müssen wir über die Darstellung unseres Versuchsmaterials machen. Wenn auch in der Technik reine Säuren nicht dargestellt und verbraucht werden, und namentlich auch die hoch concentrirte Salpetersäure stets Unteralpeter-

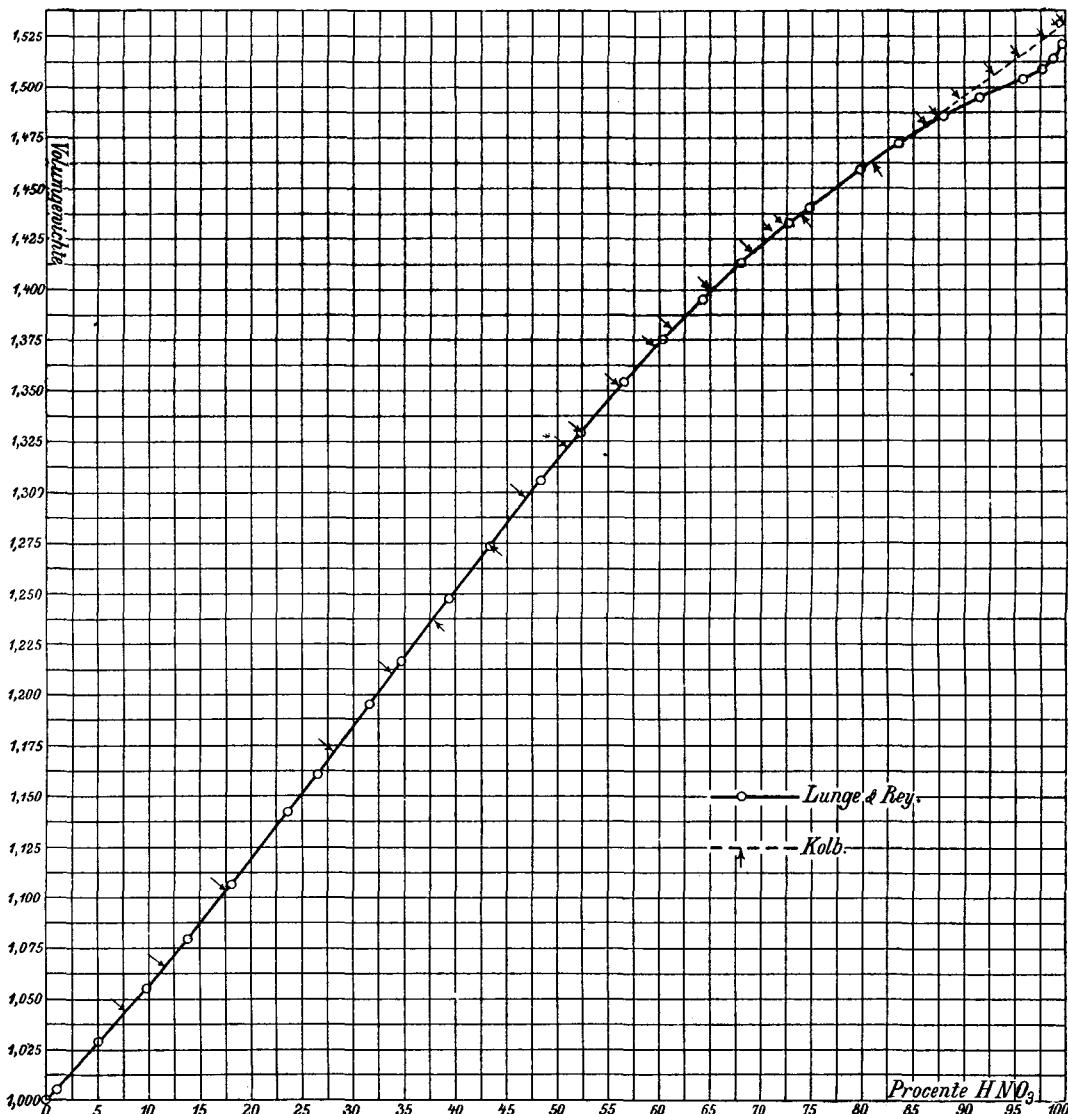


Fig. 102.

äußeren Rohre stets aus der Pipettenspitze entweichenden Dämpfe gehen nicht verloren, da ja die Säure schon vorher in der oben erwähnten Weise verdünnt wird.

Das Gewicht einer solchen Pipette (mit Röhre) im leeren Zustande beträgt etwa 30 g, ist also keineswegs zu gross für gewöhnliche Analysenwagen. Wir möchten diese, nun durch vielfachen Gebrauch bewährte Pipette als „Kugelhahnpipette“ zur Ab-

säure u. s. w. enthält, so muss doch, da diese Verunreinigungen selbstredend in sehr wechselnder Menge auftreten, die Aufstellung von Volumengewichtstabellen mit möglichst

<sup>2)</sup> Bei Anwendung für rauchende Schwefelsäure wird man natürlich etwas anders als oben beschrieben manipuliren müssen; man muss dann zuerst den Pipetteninhalt durch Öffnung von *a* möglichst entleeren und erst hierauf unter Öffnung von *c* nachspülen.

reinen Materialien erfolgen. Die sich hieraus ergebenden Übelstände für den praktischen Gebrauch sind nun einmal unvermeidlich. Was den im vorliegenden Falle schlimmsten betrifft, nämlich den Gehalt an Untersalpetersäure, so wird dessen Einfluss im hiesigen Laboratorium später besonders untersucht werden.

Die Darstellung von reiner Salpetersäure ist für mässige Concentrationsgrade ebenso leicht wie bei Salzsäure und Schwefelsäure. Die Untersalpetersäure kann bekanntlich durch Erwärmung im Wasserbade unter Durchleiten eines Luft- oder Kohlensäurestromes ausgetrieben werden. Sehr starke Salpetersäure zeigt jedoch eine so grosse Neigung zum Zerfallen in  $N_2O_4$ , O und  $H_2O$ , dass man auf gewöhnlichem Wege nicht dahin gelangt, dieselbe frei von  $N_2O_4$  zu machen. Schlägt man das gewöhnliche, oben erwähnte Entfärbungsverfahren ein, so verliert man soviel Dämpfe von Salpetersäure selbst, dass die Concentration stark herabgeht. Versuche, eine sonst reine, aber nicht vollkommen starke Säure durch Zusatz von festem Salpetersäureanhydrid zu verstärken, gaben kein brauchbares Product; es war stets stark gelb gefärbt und wurde auf dem Wasserbade ganz roth weil eben das  $N_2O_5$  selbst gar zu leicht zerfällt, und beim Entfärben durch einen Kohlensäurestrom ging die Stärke wieder auf 98,5 Proc. zurück.

Es gelang schliesslich, eine gute Säure in folgender Art zu erhalten. Eine in gewöhnlicher Art dargestellte und gebleichte Säure von 98,7 Proc. Gehalt wurde mit dem doppelten Volum, also mit einem grossen Überschusse von Schwefelsäuremonohydrat ( $H_2SO_4$ ) aus einer Retorte im Vacuum destillirt. Die Luftverdünnung wurde durch eine Wasserstrahlpumpe hervorgebracht und konnte auf 20 mm gebracht werden, was auch zur Verbütung der Gelbfärbung nothwendig ist. Die Verbindung zwischen dem Retortenhals und der Vorlage wurde durch Umwickeln des ersten mit Asbestpapier und durch einen äusseren Beschlag von Modellirthon gedichtet. Organische Substanzen wurden bei Zusammenstellung des Apparates vollkommen vermieden. Die Temperatur im Innern der Retorte war dabei nur etwa  $35^{\circ}$ , und die übergehende Säure war ganz farblos; sie zeigte einen Gehalt von 99,70 Proc.  $HNO_3$ , und dürfte wohl die stärkste bisher erhaltene, von niederen Stickoxyden ganz freie Salpetersäure sein. Diese sowie alle anderen Versuchssäuren, wurden nach Verdünnung durch den ersten Tropfen Chamäleonlösung geröthet. Gerade im Hinblick auf den erheblichen Betrag der für die

stärksten Säuren gefundenen Abweichungen von Kolb's Tabelle und die dort auftretenden Unregelmässigkeiten im Verlauf unserer eigenen Curve sei ausdrücklich bemerkt, dass wir für die höchsten Concentrationen eine Anzahl von nah aneinanderliegenden Bestimmungen gemacht und jede derselben 3 bis 4 mal wiederholt haben, so dass Irrthümer ganz ausgeschlossen sind.

Wir geben im Folgenden I. eine Tabelle der Mittel der Analysen und der dazu gehörigen Volumgewichte, letztere auf  $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$  und die Luftleere umgerechnet. Die Abweichungen

#### I. Beobachtungsergebnisse.

Proc. $HNO_3$ chem. rein	Vol.-Gew. $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl.)	Änderung des Vol.-Gew. für $\pm 1^{\circ}$
1,06	1,00508	$\mp 0,00014$
5,35	1,02900	0,00023
9,85	1,05536	0,00032
13,94	1,07984	0,00041
18,16	1,10647	0,00047
23,71	1,14252	0,00058
26,52	1,16090	0,00064
31,68	1,19528	0,00073
34,81	1,21693	0,00079
39,37	1,24700	0,00085
43,47	1,27370	0,00092
48,38	1,30571	0,00103
52,35	1,32985	0,00110
56,60	1,35452	0,00116
60,37	1,37536	0,00127
64,27	1,39511	0,00134
68,15	1,41271	0,00138
72,86	1,43274	0,00141
74,79	1,44041	0,00145
79,76	1,45929	0,00146
83,55	1,47220	0,00145
87,93	1,48568	0,00150
91,56	1,49491	0,00155
95,90	1,50371	0,00165
97,76	1,50857	0,00165
98,86	1,51370	0,00170
99,70	1,52040	0,00172

#### II. Correction des beobachteten Volum-Gew. für Temperaturunterschiede zwischen $13$ und $17^{\circ} C.$

Volum.-Gew.	Correction für $\pm 1^{\circ}$
1,000 — 1,020	$\mp 0,0001$
1,021 — 1,040	0,0002
1,041 — 1,070	0,0003
1,071 — 1,100	0,0004
1,101 — 1,130	0,0005
1,131 — 1,161	0,0006
1,162 — 1,200	0,0007
1,201 — 1,245	0,0008
1,246 — 1,280	0,0009
1,281 — 1,310	0,0010
1,311 — 1,350	0,0011
1,351 — 1,365	0,0012
1,366 — 1,400	0,0013
1,401 — 1,435	0,0014
1,436 — 1,490	0,0015
1,491 — 1,500	0,0016
1,501 — 1,520	0,0017

III. Tabelle der Vol.-Gew. von Salpetersäuren verschiedener Concentration bei 15° C  
(bezogen auf Wasser von 4°).

Vol.-Gew. bei 15° 4° (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twad- dell	100 Gewichtstheile enthalten					1 l enthält k				
			N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HNO <sub>3</sub>	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HNO <sub>3</sub>	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.
1,000	0	0	0,08	0,10	0,19	0,16	0,10	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001
1,005	0,7	1	0,85	1,00	1,89	1,61	1,03	0,008	0,010	0,019	0,016	0,010
1,010	1,4	2	1,62	1,90	3,60	3,07	1,95	0,016	0,019	0,036	0,031	0,019
1,015	2,1	3	2,39	2,80	5,30	4,52	2,87	0,024	0,028	0,053	0,045	0,029
1,020	2,7	4	3,17	3,70	7,01	5,98	3,79	0,033	0,038	0,072	0,061	0,039
1,025	3,4	5	3,94	4,60	8,71	7,43	4,72	0,040	0,047	0,089	0,076	0,048
1,030	4,1	6	4,71	5,50	10,42	8,88	5,64	0,049	0,057	0,108	0,092	0,058
1,035	4,7	7	5,47	6,38	12,08	10,30	6,54	0,057	0,066	0,125	0,107	0,068
1,040	5,4	8	6,22	7,26	13,75	11,72	7,45	0,064	0,075	0,142	0,121	0,077
1,045	6,0	9	6,97	8,13	15,40	13,13	8,34	0,073	0,085	0,161	0,137	0,087
1,050	6,7	10	7,71	8,99	17,03	14,52	9,22	0,081	0,094	0,178	0,152	0,096
1,055	7,4	11	8,43	9,84	18,64	15,89	10,09	0,089	0,104	0,197	0,168	0,107
1,060	8,0	12	9,15	10,68	20,23	17,25	10,95	0,097	0,113	0,214	0,182	0,116
1,065	8,7	13	9,87	11,51	21,80	18,59	11,81	0,105	0,123	0,233	0,198	0,126
1,070	9,4	14	10,57	12,33	23,35	19,91	12,65	0,113	0,132	0,250	0,213	0,185
1,075	10,0	15	11,27	13,15	24,91	21,24	13,49	0,121	0,141	0,267	0,228	0,145
1,080	10,6	16	11,96	13,95	26,42	22,53	14,31	0,129	0,151	0,286	0,244	0,155
1,085	11,2	17	12,64	14,74	27,92	23,80	15,12	0,137	0,160	0,303	0,258	0,164
1,090	11,9	18	13,31	15,53	29,41	25,08	15,93	0,145	0,169	0,320	0,273	0,173
1,095	12,4	19	13,99	16,32	30,91	26,35	16,74	0,153	0,179	0,339	0,289	0,184
1,100	13,0	20	14,67	17,11	32,41	27,63	17,55	0,161	0,188	0,356	0,304	0,193
1,105	13,6	21	15,34	17,89	33,89	28,89	18,35	0,170	0,198	0,375	0,320	0,203
1,110	14,2	22	16,00	18,67	35,36	30,15	19,15	0,177	0,207	0,392	0,335	0,212
1,115	14,9	23	16,67	19,45	36,84	31,41	19,95	0,186	0,217	0,411	0,350	0,223
1,120	15,4	24	17,34	20,23	38,31	32,67	20,75	0,195	0,227	0,430	0,366	0,233
1,125	16,0	25	18,00	21,00	39,77	33,91	21,54	0,202	0,236	0,447	0,381	0,242
1,130	16,5	26	18,66	21,77	41,23	35,16	22,33	0,211	0,246	0,466	0,397	0,252
1,135	17,1	27	19,32	22,54	42,69	36,40	23,12	0,219	0,256	0,485	0,413	0,263
1,140	17,7	28	19,98	23,31	44,15	37,65	23,91	0,228	0,266	0,504	0,430	0,273
1,145	18,3	29	20,64	24,08	45,61	38,89	24,70	0,237	0,276	0,523	0,446	0,283
1,150	18,8	30	21,29	24,84	47,05	40,12	25,48	0,245	0,286	0,542	0,462	0,293
1,155	19,3	31	21,94	25,60	48,49	41,35	26,26	0,254	0,296	0,561	0,478	0,304
1,160	19,8	32	22,60	26,36	49,92	42,57	27,04	0,262	0,306	0,580	0,494	0,314
1,165	20,3	33	23,25	27,12	51,36	43,80	27,82	0,271	0,316	0,598	0,510	0,324
1,170	20,9	34	23,90	27,88	52,80	45,03	28,59	0,279	0,326	0,617	0,526	0,334
1,175	21,4	35	24,54	28,63	54,22	46,24	29,36	0,288	0,336	0,636	0,543	0,345
1,180	22,0	36	25,18	29,38	55,64	47,45	30,13	0,297	0,347	0,657	0,560	0,356
1,185	22,5	37	25,83	30,13	57,07	48,66	30,90	0,306	0,357	0,676	0,577	0,366
1,190	23,0	38	26,47	30,88	58,49	49,87	31,67	0,315	0,367	0,695	0,593	0,376
1,195	23,5	39	27,10	31,62	59,89	51,07	32,43	0,324	0,378	0,715	0,610	0,388
1,200	24,0	40	27,74	32,36	61,29	52,26	33,19	0,333	0,388	0,735	0,627	0,398
1,205	24,5	41	28,36	33,09	62,67	53,23	33,94	0,342	0,399	0,755	0,644	0,409
1,210	25,0	42	28,99	33,82	64,05	54,21	34,69	0,351	0,409	0,775	0,661	0,419
1,215	25,5	43	29,61	34,55	65,44	55,18	35,44	0,360	0,420	0,795	0,678	0,431
1,220	26,0	44	30,24	35,28	66,82	56,16	36,18	0,369	0,430	0,815	0,695	0,441
1,225	26,4	45	30,88	36,03	68,24	57,64	36,95	0,378	0,441	0,835	0,712	0,452
1,230	26,9	46	31,53	36,78	69,66	59,13	37,72	0,387	0,452	0,856	0,730	0,466
1,235	27,4	47	32,17	37,53	71,08	60,61	38,49	0,397	0,463	0,877	0,748	0,475
1,240	27,9	48	32,82	38,29	72,52	61,84	39,27	0,407	0,475	0,900	0,767	0,487
1,245	28,4	49	33,47	39,05	73,96	63,07	40,05	0,417	0,486	0,921	0,785	0,498
1,250	28,8	50	34,13	39,82	75,42	64,31	40,84	0,427	0,498	0,943	0,804	0,511
1,255	29,3	51	34,78	40,58	76,86	65,54	41,62	0,437	0,509	0,965	0,822	0,522
1,260	29,7	52	35,44	41,34	78,30	66,76	42,40	0,447	0,521	0,987	0,841	0,534
1,265	30,2	53	36,09	42,10	79,74	67,99	43,18	0,457	0,533	1,009	0,860	0,547
1,270	30,6	54	36,75	42,87	81,20	69,23	43,97	0,467	0,544	1,031	0,879	0,558
1,275	31,1	55	37,41	43,64	82,65	70,48	44,76	0,477	0,556	1,054	0,898	0,570
1,280	31,5	56	38,07	44,41	84,11	71,72	45,55	0,487	0,568	1,077	0,918	0,583
1,285	32,0	57	38,73	45,18	85,57	72,96	46,34	0,498	0,581	1,100	0,938	0,596
1,290	32,4	58	39,39	45,95	87,03	74,21	47,13	0,508	0,593	1,123	0,957	0,608
1,295	32,8	59	40,05	46,72	88,48	75,45	47,92	0,519	0,605	1,146	0,977	0,621
1,300	33,3	60	40,71	47,49	89,94	76,70	48,71	0,529	0,617	1,169	0,997	0,633
1,305	33,7	61	41,37	48,26	91,40	77,94	49,50	0,540	0,630	1,193	1,017	0,646
1,310	34,2	62	42,06	49,07	92,94	79,25	50,33	0,551	0,643	1,218	1,038	0,659
1,315	34,6	63	42,76	49,89	94,49	80,57	51,17	0,562	0,656	1,243	1,059	0,673
1,320	35,0	64	43,47	50,71	96,05	81,90	52,01	0,573	0,669	1,268	1,080	0,686

Vol.-Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade Tward- dell	100 Gewichtstheile enthalten					1 l enthält k				
			N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HNO <sub>3</sub>	Säure von $36^{\circ}$ Bé.	Säure von $40^{\circ}$ Bé.	Säure von $48\frac{1}{2}^{\circ}$ Bé.	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HNO <sub>3</sub>	Säure von $36^{\circ}$ Bé.	Säure von $40^{\circ}$ Bé.	Säure von $48\frac{1}{2}^{\circ}$ Bé.
1,325	35,4	65	44,17	51,53	97,60	83,29	52,85	0,585	0,683	1,294	1,103	0,701
1,330	35,8	66	44,89	52,37	99,19	84,58	53,71	0,597	0,697	1,320	1,126	0,715
1,3325	36,0	66,5	45,26	52,80	100,00	85,27	54,15	0,603	0,704	1,333	1,137	0,722
1,335	36,2	67	45,62	53,22	100,80	85,95	54,58	0,609	0,710	1,346	1,148	0,728
1,340	36,6	68	46,35	54,07	102,41	87,32	55,46	0,621	0,725	1,373	1,171	0,744
1,345	37,0	69	47,08	54,93	104,04	88,71	56,34	0,633	0,739	1,400	1,193	0,758
1,350	37,4	70	47,82	55,79	105,67	90,10	57,22	0,645	0,753	1,427	1,216	0,772
1,355	37,8	71	48,57	56,66	107,31	91,51	58,11	0,658	0,768	1,455	1,240	0,788
1,360	38,2	72	49,35	57,57	109,03	92,97	59,05	0,671	0,783	1,483	1,265	0,803
1,365	38,6	73	50,13	58,48	110,75	94,44	59,98	0,684	0,798	1,513	1,289	0,818
1,370	39,0	74	50,91	59,39	112,48	95,91	60,91	0,698	0,814	1,543	1,314	0,835
1,375	39,4	75	51,69	60,30	114,20	97,38	61,85	0,711	0,829	1,573	1,339	0,850
1,380	39,8	76	52,52	61,27	116,04	98,95	62,84	0,725	0,846	1,603	1,366	0,868
1,3833	40,0	—	53,08	61,92	117,27	100,00	63,51	0,735	0,857	1,623	1,383	0,879
1,385	40,1	77	53,35	62,24	117,88	100,51	63,84	0,739	0,862	1,633	1,392	0,884
1,390	40,5	78	54,20	63,23	119,75	102,12	64,85	0,753	0,879	1,665	1,420	0,902
1,395	40,8	79	55,07	64,25	121,68	103,76	65,90	0,768	0,896	1,697	1,447	0,919
1,400	41,2	80	55,97	65,30	123,67	105,46	66,97	0,783	0,914	1,731	1,476	0,937
1,405	41,6	81	56,92	66,40	125,75	107,24	68,10	0,800	0,933	1,767	1,507	0,957
1,410	42,0	82	57,86	67,50	127,84	109,01	69,23	0,816	0,952	1,803	1,537	0,976
1,415	42,3	83	58,83	68,63	129,98	110,84	70,39	0,832	0,971	1,839	1,568	0,996
1,420	42,7	84	59,83	69,80	132,19	112,73	71,59	0,849	0,991	1,877	1,600	1,016
1,425	43,1	85	60,84	70,98	134,43	114,63	72,80	0,867	1,011	1,915	1,633	1,037
1,430	43,4	86	61,86	72,17	136,68	116,55	74,02	0,885	1,032	1,955	1,667	1,058
1,435	43,8	87	62,91	73,39	138,99	118,52	75,27	0,903	1,053	1,995	1,701	1,080
1,440	44,1	88	64,01	74,68	141,44	120,61	76,59	0,921	1,075	2,037	1,736	1,103
1,445	44,4	89	65,13	75,98	143,90	122,71	77,93	0,941	1,098	2,080	1,773	1,126
1,450	44,8	90	66,24	77,28	146,36	124,81	79,26	0,961	1,121	2,123	1,810	1,150
1,455	45,1	91	67,38	78,60	148,86	126,94	80,62	0,981	1,144	2,167	1,848	1,173
1,460	45,4	92	68,56	79,98	151,47	129,17	82,03	1,001	1,168	2,212	1,886	1,198
1,465	45,8	93	69,79	81,42	154,20	131,49	83,51	1,023	1,193	2,259	1,927	1,224
1,470	46,1	94	71,06	82,90	157,00	133,88	85,03	1,045	1,219	2,309	1,969	1,250
1,475	46,4	95	72,39	84,45	159,94	136,39	86,62	1,068	1,246	2,360	2,012	1,278
1,480	46,8	96	73,76	86,05	162,97	138,97	88,26	1,092	1,274	2,413	2,058	1,307
1,485	47,1	97	75,18	87,70	166,09	141,63	89,95	1,116	1,302	2,466	2,103	1,335
1,490	47,4	98	76,80	89,60	169,69	144,70	91,90	1,144	1,335	2,528	2,156	1,369
1,495	47,8	99	78,52	91,60	173,48	147,93	93,95	1,174	1,369	2,593	2,211	1,404
1,500	48,1	100	80,65	94,09	178,19	151,96	96,50	1,210	1,411	2,672	2,278	1,447
1,501	—	—	81,09	94,60	179,16	152,78	97,03	1,217	1,420	2,689	2,293	1,456
1,502	—	—	81,50	95,08	180,07	153,55	97,52	1,224	1,428	2,704	2,306	1,465
1,503	—	—	81,91	95,55	180,96	154,31	98,00	1,231	1,436	2,720	2,319	1,473
1,504	—	—	82,29	96,00	181,81	155,04	98,46	1,238	1,444	2,735	2,332	1,481
1,505	48,4	101	82,63	96,39	182,55	155,67	98,86	1,244	1,451	2,748	2,343	1,488
1,506	—	—	82,94	96,76	183,25	156,27	99,27	1,249	1,457	2,759	2,353	1,494
1,507	—	—	83,26	97,13	183,95	156,86	99,62	1,255	1,464	2,773	2,364	1,502
1,508	48,5	—	83,58	97,50	184,65	157,47	100,00	1,260	1,470	2,784	2,374	1,508
1,509	—	—	83,87	97,84	185,30	158,01	100,35	1,265	1,476	2,795	2,384	1,514
1,510	48,7	102	84,09	98,10	185,79	158,43	100,62	1,270	1,481	2,805	2,392	1,519
1,511	—	—	84,28	98,32	186,21	158,79	100,84	1,274	1,486	2,814	2,400	1,524
1,512	—	—	84,46	98,53	186,61	159,13	101,06	1,277	1,490	2,822	2,406	1,528
1,513	—	—	84,63	98,73	186,98	159,45	101,26	1,280	1,494	2,829	2,413	1,532
1,514	—	—	84,78	98,90	187,30	159,72	101,44	1,283	1,497	2,835	2,418	1,535
1,515	49,0	103	84,92	99,07	187,63	160,00	101,61	1,287	1,501	2,843	2,424	1,539
1,516	—	—	85,04	99,21	187,89	160,22	101,75	1,289	1,504	2,848	2,429	1,543
1,517	—	—	85,15	99,34	188,14	160,43	101,89	1,292	1,507	2,854	2,434	1,546
1,518	—	—	85,26	99,46	188,37	160,63	102,01	1,294	1,510	2,860	2,439	1,549
1,519	—	—	85,35	99,57	188,58	160,81	102,12	1,296	1,512	2,864	2,442	1,551
1,520	49,4	104	85,44	99,67	188,77	160,97	102,23	1,299	1,515	2,869	2,447	1,554

der Analysen stiegen selten über  $\pm 0,02$ , und niemals über 0,03 Prozent vom Mittel. Die Volumgewichtsbestimmungen zeigten meist nur Abweichungen in der fünften Decimale und sind auf  $\pm 0,0001$  genau bestimmt anzusehen. Alle Beobachtungen

wurden bei  $13^{\circ}$ ,  $15^{\circ}$  und  $17^{\circ}$  angestellt; die Abweichungen für  $\pm 1^{\circ}$  sind schon in Tabelle 1 verzeichnet und ist ferner daraus die Tabelle 2 berechnet, welche die Correction der Volumgewichte für Temperaturverschiedenheiten zwischen diesen Grenzen zeigt.

Die Zahlen der Tabelle 1 dienten endlich, mittels graphischer Interpolation, zur Aufstellung der Tabelle 3, deren Zweck sich selbst erklärt. Endlich geben wir noch in Fig. 102 eine stark verkleinerte Abbildung unserer höchst regelmässig verlaufenden Curve, auf welcher auch die Ergebnisse von Kolb's Beobachtungen nach dessen eigenen Angaben aufgetragen (angedeutet durch Pfeile) sind. Auch diese Curve bedarf wohl keines weiteren Commentares. Der grösste Theil derselben fällt mit den Bestimmungen von Kolb recht nahe, theilweise vollständig zusammen; im obersten Aste jedoch, wo sowohl die Darstellung einer ganz reinen (von  $N_2O_4$  freien) Säure, wie auch die Volumgewichtsbestimmungen und Analysen Schwierigkeiten verursachen, die bei den weniger starken Säuren nicht auftreten, zeigt sich eine erhebliche Abweichung. Dass wir unsere Resultate mit allem Vertrauen als richtig ansprechen dürfen, haben wir schon oben bemerkt, und kann dies auch dadurch nicht beeinflusst werden, dass Kolb's Zahlen auf einer graden Linie liegen, während unsere Versuchsergebnisse ganz oben keine einfache Curve liefern. Man denke hierbei an die ähnlichen anomalen Verhältnisse bei den concentrirtesten Schwefelsäuren.

tend 0,15 g  $Al_2O_3$ , gefügt und auf 1 l verdünnt. Je 100 cc der so erhaltenen Lösung wurden mit gewogenen Mengen von reinem krystallisierten Magnesiumsulfat versetzt und nach Glaser's Methode  $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ , sowie im Filtrate der Eisen- und Thonerdephosphatniederschläge die Magnesia bestimmt. Die Ergebnisse sind in folgender Übersicht zusammengestellt.

	Zugesetzt		Gefunden	
	$Fe_2O_3 +$ $Al_2O_3$ Proc.	Mg O Proc.	$Fe_2O_3 +$ $Al_2O_3$ Proc.	Mg O Proc.
Ohne Zusatz von Magnesiumsulfat . . . .		—	3,03	—
Mit Zusatz von				
0,0154 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$		0,25	3,03	0,22
0,0308 ,		0,50	3,08	0,49
0,0615 ,	3,00	1,00	3,05	1,00
0,1230 ,		2,00	3,00	2,01
0,1845 ,		3,00	3,00	3,09
0,2460 ,		4,00	3,05	4,09
0,4920 ,		8,00	3,03	8,10
0,7380 ,		12,00	3,10	12,05

Bei Berechnung der Procente wurde angenommen, dass die zu den Bestimmungen verwendeten 100 cc Phosphatlösung ohne und mit Magnesiumsalz 1 g Substanz enthielten, da letzteres bei Analyse der Phosphate der Fall ist.

Es ergibt sich aus diesen Untersuchungen, dass alle erhaltenen Niederschläge von Eisen- und Thonerdephosphat frei von Magnesia sind, da sowohl die zugefügten Mengen von Eisenoxyd und Thonerde, als andererseits auch die von Magnesia genau wiedergefunden wurden. Die Glaser'sche Methode kann also, wie auch inzwischen von anderen Seiten<sup>1)</sup> bestätigt worden ist, einwurfsfrei genannt werden, und ist deshalb die Behauptung des Herrn Dr. Th. Meyer unhaltbar.

E. Güssfeld's Laboratorium, Hanburg.

### Ist der nach Glaser's Methode erhaltene Niederschlag von Eisen- und Thonerdephosphat mit Magnesia verunreinigt?

Von

K. Wohlrab.

Der nach Glaser's Methode (d. Z. 1889, 636) entstehende Niederschlag von Eisen- und Thonerdephosphat ist bei Ausarbeitung der Methode im hiesigen Laboratorium wiederholt auf seine Reinheit, namentlich auf etwaigen Gehalt an Magnesia, geprüft und die Abwesenheit jeglicher Verunreinigung constatirt worden. Da jedoch Th. Meyer (Chemzg. 14, 1730) ein Mitausfallen von Magnesia gefunden haben will (ist dies zutreffend, so wäre die Brauchbarkeit der Glaser'schen Methode in Frage gestellt), so habe ich es unternommen, diesen Punkt nochmals durch folgende Versuche klar zu stellen.

Zu einer Lösung von 10 g reinem Tricalciumphosphat in Salzsäure wurden 100 cc Eisenchloridlösung, enthaltend 0,15 g  $Fe_2O_3$ , und 100 cc Aluminiumsulfatlösung, enthal-

### Zur Darstellung von Sauerstoff für Unterrichtszwecke.

Von

Dr. Georg Kassner in Breslau.

Seit meiner Veröffentlichung (d. Z. 1890, 448) habe ich mich weiter mit der zwischen Baryumsperoxyd und Ferricyankalium erfolgenden Reaction beschäftigt. Da die in-

<sup>1)</sup> Dr. Jones d. Z. 1891 S. 3, Dr. Engelbrecht Chemzg. XV S. 46 und Dr. v. Gruber Z. anal. 1891 S. 12.