

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.

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 (Chemztg. 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-

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 krystallisirten 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 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$				
0,0308 „ „	3,00	0,25	3,03	0,22
0,0615 „ „		0,50	3,08	0,49
0,1230 „ „		1,00	3,05	1,00
0,1845 „ „		2,00	3,00	2,01
0,2460 „ „		3,00	3,00	3,09
0,4920 „ „		4,00	3,05	4,09
0,7380 „ „		8,00	3,03	8,10
		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 Seiten¹⁾ bestätigt worden ist, einwurfsfrei genannt werden, und ist deshalb die Behauptung des Herrn Dr. Th. Meyer unhaltbar.

E. Güssefeld's Laboratorium, Hamburg.

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 Barymsuperoxyd und Ferricyankalium erfolgenden Reaction beschäftigt. Da die in-

¹⁾ Dr. Jones d. Z. 1891 S. 3, Dr. Engelbrecht Chemztg. XV S. 46 und Dr. v. Gruber Z. anal. 1891 S. 12.

zwischen gewonnenen Erfahrungen geeignet sind, das Verfahren selber in seiner Ausführung zu ändern, zögere ich nicht, über diese Ergebnisse zu berichten.

Es hat sich zunächst herausgestellt, dass nicht alle Gemische von Baryumsuperoxyd mit Ferricyankalium die berechnete und theoretisch mögliche Ausbeute an Sauerstoff geben. Der Grund liegt meines Erachtens zunächst daran, dass sich in dem Gemisch ein jedes Theilchen von Baryumsuperoxyd, sobald man Wasser hinzugegeben hatte, unter Entwicklung eines Theiles von seinem Sauerstoff mit einer Hülle von schwerlöslichem Ferrocyankalium-Baryum umgibt. In Folge dessen wird der Kern des Baryumsuperoxydtheilchens nicht von der Lösung des Ferricyankaliums erreicht und die Entwicklung des Gases steht bald still, obwohl in der Masse selbst noch hinreichend wirksamer Stoff enthalten ist.

Auch zeigen sich die verschiedenen Handelsorten des Baryumsuperoxyds nicht völlig gleich in ihrer Wirkung und gibt es Präparate, welche unter denselben Bedingungen reactionsfähiger sind als andere.

Nimmt man dagegen statt des Anhydrids vom Baryumsuperoxyd dessen Hydrat, so tritt zwar eine befriedigende Ausbeute an Sauerstoff ein, allein die Mischung ist nicht haltbar. Sie entwickelt bereits beim Aufbewahren, wenn auch langsam, Sauerstoff und leistet dann natürlich beim Gebrauch nur geringe Dienste. Diese Umstände bestimmten mich nun, das Verfahren der Entwicklung von Sauerstoff aus Baryumsuperoxyd und Ferricyankalium in folgender Abänderung zu empfehlen, bei welcher sich die erwähnten Übelstände nicht zeigen.

Man wendet hiernach die betreffenden Stoffe nicht als Gemisch an, sondern übergiesst zunächst das Baryumsuperoxyd für sich mit soviel Wasser, dass ein dünner Brei entsteht und sich das Präparat grösstentheils in sein Hydrat verwandeln kann. Am besten ist es, das Baryumsuperoxyd mehrere Stunden vor dem Versuche mit Wasser angerührt stehen zu lassen. Jetzt erst bringt man das Ferricyansalz hinzu, indem man von letzterem entweder eine concentrirte Lösung anwendet oder dasselbe als grobes Pulver hinzu schüttet.

In ersterem Falle entsteht eine besonders stürmische Entwicklung von Sauerstoff, während sie bei Anwendung pulverförmigen oder grobkörnigen Ferricyankaliums langsamer verläuft.

Wendet man die Stoffe in dieser Weise an, so erhält man ziemlich die theoretische Ausbeute an Sauerstoff, während eine pulver-

förmige Mischung beider Bestandtheile aus dem erwähnten Grunde nur etwa $\frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{4}$ der berechneten Menge Sauerstoff liefert.

In Folge dessen bringt die Firma H. Trommsdorff in Erfurt von jetzt ab nicht mehr ein Gemisch von Baryumsuperoxyd und Ferricyankalium in Verkehr, sondern beide Körper getrennt, aber in Verhältnissen abgewogen, wie sie zur Darstellung des Sauerstoffes geeignet sind. Je nach der gewünschten Menge desselben werden mehrere Verhältnisse der genannten Substanzen vorrätig gehalten. Um z. B. in einem Klassenzimmer die Verbrennung von Eisenband in Sauerstoff zu zeigen, werden am besten 20 g Baryumsuperoxyd mit Wasser in einer 0,5 bis 1 l enthaltenden Flasche übergossen und zu einem dünnen Brei angerührt, worauf man die entsprechende Menge rothes Blutlaugensalz rasch hinzuschüttet und nach kurzer Zeit das Experiment vornimmt; das Eisenband (Uhrfeder) muss an dem einen Ende zuvor stark glühend gemacht werden. Wie ich schon in d. Z. 1890, 448 auseinandergesetzt habe, dürfte sich für Schul- und Lehrzwecke mein Verfahren, in der jetzigen Änderung angewendet, am besten eignen, da es gänzliche Gefahrlosigkeit mit Bequemlichkeit verbindet. Um indessen einen gleichmässigen Strom von Sauerstoffgas darzustellen, dürfte es sich empfehlen, den von Gawałowski vorgeschlagenen Apparat zu benutzen, welcher aus einer mit doppelt durchbohrtem Kork versehenen Gasentwicklungsflasche besteht, durch deren einen Tubus ein an einem Glasstab befestigter, mit Siebboden versehener Glaskorb, Glaseimer auf- und niedergeschoben werden kann, durch deren anderen die Gasabfuhrungsröhre hindurchgeht. In die Flasche bringt man die abgewogene Menge des Baryumsuperoxyds und rührt sie mit Wasser zu einem gleichförmigen Brei an, in den Glaskorb kommt die erforderliche Menge krystallisirtes Ferricyankalium. Will man Sauerstoff entwickeln, so schiebt man den Behälter mit letzterem Salz in die Flüssigkeit, worauf sich dasselbe etwas löst und Sauerstoff entbindet. Will man die Entwicklung des Gases unterbrechen, so zieht man den Salzbehälter wieder in die Höhe. Es sei noch bemerkt, dass ein Zusammenbacken des Baryumsuperoxyds innerhalb der Flüssigkeit nicht stattfinden darf, weshalb der Inhalt der Flasche namentlich am Anfange zuweilen umzuschütteln ist.