

längeren Fussnote unserer citirten Abhandlung noch besonders zu erklären versucht. Ich darf deshalb für die von Jannasch und Mac Gregory veröffentlichte »neue« Methode der Mangan- und Zinktrennung die Priorität wohl für mich und R. Jeller in Anspruch nehmen, und auch bezüglich der von Jannasch und Mac Gregory weiter studirten Trennung des Mangans von Nickel sind in unserer Mittheilung bereits die ersten Anhaltspunkte enthalten.

Chemisch-technologisches Laboratorium der technischen Hochschule in Brünn.

585. L. W. Winkler: Die Löslichkeit der Gase in Wasser.

[Zweite Abhandlung¹⁾]

(Vorgelegt in der K. ung. Akademie d. Wissensch. von Hrn. Klassen-Präsidenten Prof. C. v. Than, am 16. März 1891.)

(Eingegangen am 18. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

II. Stickstoff in Wasser.

Die Darstellung des zu den Messungen verwendeten Stickstoffgases geschah aus Luft, deren Sauerstoff durch glühendes Kupfer entfernt wurde.

Eine lange, an beiden Enden verjüngte Verbrennungsröhre wurde zu zwei Dritteln mit Kupferspänen, zu einem Drittel mit körnigem Kupferoxyd beschickt, zum Glühen erhitzt und reine trockene Luft im langsamen Strome darüber geleitet. Der Stickstoff wurde über Quecksilber im Bunsen'schen Gasometer aufgefangen, in welchem sich auch etwas concentrirte Lauge befand.

Der so dargestellte Stickstoff konnte keinen Sauerstoff enthalten, da im mittleren Theile der Röhre das Kupfer blank blieb. Wasserstoff — sein Entstehen dem das Kupfer eventuell verunreinigenden Eisen oder Zink verdankend —, so auch gasförmige Kohlenwasserstoffe — durch Zersetzung organischen Staubes entstanden — sind auch ausgeschlossen, da sie durch glühendes Kupferoxyd vollständig oxydirt werden. Die gebildete Kohlensäure wird durch die Lauge absorbirt.

Uebrigens wurde die Reinheit des Stickstoffs auch gasometrisch controllirt. Zu einer Probe des Gases wurde im Bunsen'schen Eudiometer etwas Wasserstoff gemengt und das Gesamtvolum pünktlichst bestimmt. Nun wurde eine genügende Menge elektrolytisches Knallgas hinzugelassen und endlich das Gemenge zur Explosion gebracht. Es konnte nicht die geringste Contraction nach-

¹⁾ Erste Abhandlung diese Berichte XXIV, 89.

gewiesen werden, im Gegentheil war das Volum nur dann das ursprüngliche, wenn die aus dem Knallgase gebildete Wassermenge in Rechnung gebracht wurde. Es ergab sich auch dann keine Contraction, wenn ein Gemenge aus dem Stickstoff, etwas Sauerstoff und nicht zuviel Knallgas verpufft wurde. (Die durch Verbrennung des Knallgases entstehende Contraction wird natürlich nicht berücksichtigt.)

Die Messungen wurden mit ein und demselben Absorptiometer ausgeführt. Das Absorptiometer von $2\frac{1}{2}$ Liter Inhalt wurde zweimal von Neuem beschickt, ungeachtet dessen stimmen die von einander völlig unabhängigen Resultate auf das Beste, als Beweis der Pünktlichkeit der Messungen.

Das Gewicht des Wassers betrug in einem Falle 2083.79 g, im anderen 2070.93 g, der hinzugelassene Stickstoff 418.20 und 425.79 ccm. Im ersten Falle war das Absorptiometer ganz luftleer, im zweiten betrug der Druck der zurückgebliebenen Luft 0.38 mm, welcher Werth als Correction berücksichtigt wurde. Die Höhe der Wassersäule war in beiden Fällen nahezu 130 mm. Als Ausdehnungscoëfficient des Stickstoffs wurde 0.00367 benutzt.

Die Messungen führten zu folgenden Resultaten:

t	gel. Gas	Wasser-Volum	Druck	Absorpt.-Coëff.
0.09° C.	47.68 ccm	2084.05 ccm	743.06 mm	0.02340
0.12 »	47.71 »	2084.05 »	743.10 »	0.02342
0.10 »	47.71 »	2084.05 »	743.00 »	0.02342
0.07 »	46.93 »	2071.18 »	734.48 »	0.02345
0.05 »	46.94 »	2071.18 »	734.41 »	0.02345
0.07 »	46.98 »	2071.18 »	734.37 »	0.02347
10.02 »	39.81 »	2084.33 »	782.82 »	0.01854
9.97 »	39.66 »	2084.33 »	780.84 »	0.01852
10.00 »	39.94 »	2084.33 »	782.85 »	0.01860
10.00 »	34.95 »	2071.47 »	689.35 »	0.01860
10.05 »	34.89 »	2071.47 »	689.75 »	0.01856
20.04 »	34.99 »	2087.42 »	827.39 »	0.01540
20.02 »	34.99 »	2087.41 »	824.46 »	0.01545
19.99 »	34.92 »	2087.40 »	824.48 »	0.01542
19.93 »	34.27 »	2074.48 »	817.34 »	0.01536
20.05 »	34.50 »	2074.55 »	817.42 »	0.01546
20.05 »	34.45 »	2074.55 »	817.52 »	0.01544
20.00 »	34.43 »	2074.52 »	818.39 »	0.01541
20.00 »	34.45 »	2074.52 »	818.35 »	0.01542

t	gel. Gas	Wasser-Volum	Druck	Absorpt.-Coëff.
30.00° C.	32.30 cem	2092.65 cem	872.01 mm	0.01345
29.95 »	32.18 »	2092.61 »	871.82 »	0.01341
29.93 »	32.21 »	2092.59 »	872.06 »	0.01341
30.01 »	31.62 »	2079.74 »	861.78 »	0.01341
30.00 »	31.47 »	2079.73 »	862.04 »	0.01334
29.93 »	31.09 »	2079.69 »	849.33 »	0.01338
39.94 »	30.00 »	2099.78 »	919.95 »	0.01180
39.92 »	30.03 »	2099.76 »	919.78 »	0.01182
40.04 »	29.96 »	2099.88 »	917.98 »	0.01182
40.01 »	29.59 »	2086.89 »	909.17 »	0.01185
40.05 »	29.56 »	2086.92 »	909.34 »	0.01184
40.05 »	29.35 »	2086.92 »	904.42 »	0.01182
50.00 »	29.32 »	2108.69 »	974.51 »	0.01084
50.03 »	29.42 »	2108.72 »	974.26 »	0.01088
49.88 »	29.08 »	2108.57 »	974.35 »	0.01076
50.07 »	28.80 »	2095.75 »	959.51 »	0.01089
49.97 »	28.74 »	2095.66 »	959.08 »	0.01087
50.05 »	28.97 »	2095.73 »	958.96 »	0.01096
60.08 »	29.55 »	2119.14 »	1033.14 »	0.01026
60.05 »	29.58 »	2119.08 »	1032.96 »	0.01027
60.00 »	29.34 »	2119.03 »	1031.11 »	0.01021
60.01 »	28.67 »	2105.96 »	1015.96 »	0.01018
59.96 »	28.43 »	2105.91 »	1009.95 »	0.01016
70.05 »	29.28 »	2117.71 »	1075.33 »	0.00977
70.01 »	29.28 »	2117.66 »	1069.44 »	0.00983
69.90 »	28.76 »	2117.52 »	1065.96 »	0.00968
80.03 »	31.80 »	2143.99 »	1165.03 »	0.00968
80.07 »	31.10 »	2144.05 »	1167.44 »	0.00944
79.88 »	31.33 »	2143.79 »	1165.43 »	0.00953
79.95 »	31.04 »	2130.65 »	1141.03 »	0.00970
80.04 »	30.37 »	2130.78 »	1142.13 »	0.00949

Die Mittelwerthe sind folgende:

0.08° C.	. . .	0.023435
10.01 »	. . .	0.018564
20.01 »	. . .	0.015420

29.97° C.	. . .	0.013400
40.00 »	. . .	0.011825
50.00 »	. . .	0.01087
60.02 »	. . .	0.01022
69.99 »	. . .	0.00976
79.99 »	. . .	0.00957.

Aus diesen Werthen berechnete Interpolations-Formeln:
Gültig von

$$\begin{aligned}
 0-20^\circ \quad \beta &= 0.023481 - 0.0005799 t + 0.00000885 t^2 \\
 10-30^\circ \quad \beta &= 0.018567 - 0.0003702 (t-10) + 0.00000558 (t-10)^2 \\
 20-40^\circ \quad \beta &= 0.015423 - 0.0002257 (t-20) + 0.00000229 (t-20)^2 \\
 30-50^\circ \quad \beta &= 0.013395 - 0.0001876 (t-30) + 0.00000306 (t-30)^2 \\
 40-60^\circ \quad \beta &= 0.011825 - 0.0001108 (t-40) + 0.00000153 (t-40)^2 \\
 50-70^\circ \quad \beta &= 0.01087 - 0.0000745 (t-50) + 0.00000095 (t-50)^2 \\
 60-80^\circ \quad \beta &= 0.01022 - 0.0000595 (t-60) + 0.00000135 (t-60)^2
 \end{aligned}$$

Mit Benutzung dieser Interpolations-Formeln können die den dazwischen liegenden Graden entsprechenden Werthe berechnet werden, zu welchen wir zwischen 10° und 70° durch zwei verschiedene Formeln gelangen; dementsprechend werden diese Werthe von einander abweichend sein. In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerthe angegeben.

Ueber 80° wurden keine Messungen ausgeführt, da sie aus den schon erwähnten Gründen nicht mehr genügend genau ausfallen. Es schien daher vortheilhafter, die Werthe über 80° durch graphische Extrapolation zu bestimmen, was mit genügender Genauigkeit geschehen kann, umsomehr als der Absorptions-Coëfficient über 80° nur mehr langsam abnimmt.

In der Tabelle ist ausser dem Absorptions-Coëfficienten (β) auch die Löslichkeit (β') angegeben.

Die gefundenen Werthe, mit den Bunsen'schen¹⁾ verglichen, zeigen keine Uebereinstimmung; die Werthe Bunsen's sind bedeutend kleiner, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

t	nach Bunsen	nach meinen Versuchen
4.0° C.	0.01843	0.02348
6.2 »	0.01715	0.02023
12.6 »	0.01520	0.01761
17.7 »	0.01436	0.01602
23.7 »	0.01392	0.01458.

¹⁾ Bunsen, »Gas.-M.« II. Ausg. p. 209.

t	β	β'	t	β	β'	t	β	β'
0	0.02348	0.02334	34	0.01270	0.01204	68	0.00983	0.00707
1	2291	2276	35	1254	1185	69	980	692
2	2236	2220	36	1239	1167	70	976	676
3	2182	2166	37	1224	1149	71	973	661
4	2130	2113	38	1210	1131	72	970	645
5	2081	2063	39	1196	1114	73	968	630
6	2032	2013	40	1183	1097	74	965	614
7	1986	1966	41	1171	1082	75	963	597
8	1941	1920	42	1160	1067	76	961	581
9	1898	1877	43	1149	1052	77	960	564
10	1857	1834	44	1139	1037	78	959	546
11	1819	1795	45	1129	1023	79	958	528
12	1782	1758	46	1120	1009	80	957	510
13	1747	1722	47	1111	0995	81	956	491
14	1714	1687	48	1102	0982	82	956	472
15	1682	1654	49	1094	0968	83	955	452
16	1651	1622	50	1087	0955	84	955	432
17	1622	1591	51	1079	0942	85	954	410
18	1594	1562	52	1072	0929	86	954	388
19	1567	1534	53	1065	0916	87	953	366
20	1542	1507	54	1058	0902	88	953	343
21	1519	1482	55	1051	0889	89	952	318
22	1496	1457	56	1045	0876	90	952	294
23	1473	1433	57	1039	0862	91	951	268
24	1452	1410	58	1033	0849	92	951	242
25	1432	1387	59	1027	0835	93	950	215
26	1411	1365	60	1022	0822	94	950	187
27	1392	1344	61	1016	0808	95	949	158
28	1374	1323	62	1011	0794	96	949	128
29	1356	1303	63	1006	0780	97	949	098
30	1340	1284	64	1001	0765	98	948	066
31	1321	1263	65	0996	0751	99	948	034
32	1304	1243	66	0992	0736	100	947	000
33	1287	1224	67	0987	0722			

III. Sauerstoff in Wasser.

Die Absorptions-Coëfficienten des Sauerstoffs in Wasser zwischen 0° und 30° hatte ich auf chemischem Wege bestimmt¹⁾ dadurch, dass der Sauerstoffgehalt des mit Luft gesättigten Wassers titirt und daraus, mit Hülfe des Henry-Dalton'schen Gesetzes, der Absorptions-Coëfficient berechnet wurde.

An der Richtigkeit der so gewonnenen Resultate können wir kaum zweifeln, seitdem Timofejew²⁾ nach ganz anderer Methode zu denselben Resultaten gelangte. In Anbetracht dessen schien es unnöthig, bei niedrigen Temperaturen absorptiometrische Messungen auszuführen, umso mehr, da ich die durch Titriren erhaltenen Werthe für genauer halte, als die absorptiometrisch erreichbaren.

Dementsprechend wurden mit dem Absorptiometer Bestimmungen von $30-80^{\circ}$ ausgeführt.

Der zu den Messungen verwendete Sauerstoff wurde durch Erhitzen reinen Kaliumchlorats gewonnen. Auf Anrathen des Prof. C. v. Than schmolz ich zum Kaliumchlorat zuvor ca. 1 pCt. Kaliumhydroxyd.

Der Sauerstoff wurde im Quecksilber-Gasometer, welcher auch etwas Lauge enthielt, aufgefangen. Die Reinheit des Sauerstoffs wurde auch gasometrisch, durch Verbrennen mit überschüssigem Wasserstoff, erwiesen.

Die Messungen wurden mit demselben Absorptiometer ausgeführt, welches beim Stickstoff verwendet wurde. Das im Absorptiometer enthaltene Wasser betrug 2098.55 g, der Sauerstoff 382.99 ccm. Der Druck der im Absorptiometer verbliebenen Luft war 0.29 mm. Die Höhe der Wassersäule war nahe 130 mm, α und $\alpha' = 0.00367$.

Die Messungen ergaben als Resultat:

t	gel. Gas	Wasser-Volum	Druck	Absorpt.-Coëff.
20.40° C.	61.51 ccm	2102.35 ccm	721.82 mm	0.03080
20.40 »	59.00 »	2102.35 »	692.14 »	0.03081
20.35 »	55.95 »	2102.34 »	654.97 »	0.03087
30.02 »	55.76 »	2107.49 »	769.85 »	0.02612
30.00 »	55.34 »	2107.47 »	768.28 »	0.02598
29.93 »	55.32 »	2107.47 »	762.39 »	0.02617
40.00 »	52.58 »	2114.71 »	818.19 »	0.02310
40.02 »	52.30 »	2114.73 »	816.02 »	0.02303
40.00 »	52.11 »	2114.71 »	812.38 »	0.02305

¹⁾ Winkler, diese Berichte XXII, 1764.

²⁾ Timofejew, Zeitschr. f. phys. Chem. VI, 141.

t	gel. Gas	Wasser-Volum	Druck	Absorpt.-Coëff.
49.97° C.	50.68 ccm	2123.60 ccm	867.94 mm	0.02090
50.00 »	50.70 »	2123.63 »	867.99 »	0.02090
49.98 »	50.67 »	2123.61 »	868.02 »	0.02089
60.01 »	50.43 »	2134.05 »	921.58 »	0.01949
60.04 »	50.31 »	2134.08 »	918.59 »	0.01951
59.95 »	49.56 »	2133.99 »	910.07 »	0.01939
69.95 »	50.67 »	2145.83 »	979.88 »	0.01831
70.02 »	50.61 »	2145.92 »	980.19 »	0.01829
70.03 »	50.83 »	2145.93 »	979.54 »	0.01838
80.05 »	52.35 »	2159.21 »	1044.50 »	0.01764
79.86 »	51.90 »	2158.94 »	1045.20 »	0.01748
80.00 »	52.57 »	2159.14 »	1044.04 »	0.01772

Die Mittelwerthe sind folgende:

20.38° C.	0.03083
29.98 »	0.02609
40.01 »	0.02306
49.98 »	0.02090
60.00 »	0.01946
70.00 »	0.01833
79.97 »	0.01761.

Die Interpolations-Formeln sind:

Gültig von

$$20-40^{\circ} \quad \beta = 0.03102 - 0.000590 (t-20) + 0.0000096 (t-20)^2$$

$$30-50^{\circ} \quad \beta = 0.02608 - 0.000345 (t-30) + 0.0000043 (t-30)^2$$

$$40-60^{\circ} \quad \beta = 0.02306 - 0.000252 (t-40) + 0.0000036 (t-40)^2$$

$$50-70^{\circ} \quad \beta = 0.02090 - 0.0001595 (t-50) + 0.00000155 (t-50)^2$$

$$60-80^{\circ} \quad \beta = 0.01946 - 0.0001335 (t-60) + 0.00000205 (t-60)^2$$

Auf titrimetrischem Wege kam ich zum Resultat, dass der Absorptions-Coëfficient des Sauerstoffs zwischen 0 und 30° durch folgende Formel gegeben ist:

$$\beta = 0.04890 - 0.0013413 t + 0.0000283 t^2 - 0.00000029534 t^3.$$

Wenn wir nun mit dieser Formel und der ersten der obigen den Absorptions-Coëfficienten des Sauerstoffs bei 20° und 30° berechnen, so ist zwischen den erhaltenen Werthen kein nennenswerther Unterschied, woraus die Genauigkeit der Messungen ersichtlich ist:

Absorpt.-Coëff. bei 20°	titrimetr.	0.03103,	absorptimetr.	0.03102,
»	»	»	30°	»
			0.02616,	»
				0.02608.

t	β	β'	t	β	β'	t	β	β'
0	0.04890	0.04860	34	0.02471	0.02342	68	0.01853	0.01332
1	4759	4728	35	2440	2306	69	1843	1301
2	4633	4601	36	2410	2270	70	1833	1270
3	4512	4479	37	2382	2236	71	1824	1239
4	4397	4362	38	2355	2203	72	1815	1208
5	4286	4250	39	2330	2171	73	1807	1176
6	4181	4142	40	2306	2140	74	1799	1144
7	4080	4040	41	2280	2107	75	1792	1111
8	3983	3941	42	2256	2075	76	1785	1078
9	3891	3847	43	2232	2043	77	1778	1044
10	3802	3756	44	2209	2012	78	1772	1010
11	3718	3670	45	2187	1981	79	1766	0975
12	3637	3587	46	2166	1952	80	1761	0939
13	3560	3507	47	2145	1922	81	1756	0902
14	3486	3431	48	2126	1894	82	1752	0865
15	3415	3358	49	2108	1865	83	1748	0827
16	3347	3288	50	2090	1837	84	1743	0788
17	3283	3220	51	2073	1810	85	1739	0748
18	3220	3155	52	2057	1782	86	1736	0707
19	3161	3093	53	2041	1755	87	1732	0665
20	3102	3031	54	2026	1728	88	1729	0622
21	3044	2970	55	2012	1701	89	1726	0577
22	2988	2911	56	1998	1674	90	1723	0532
23	2934	2853	57	1984	1646	91	1720	0485
24	2881	2797	58	1971	1619	92	1717	0437
25	2831	2743	59	1958	1592	93	1715	0387
26	2783	2691	60	1946	1565	94	1712	0337
27	2736	2641	61	1933	1536	95	1710	0284
28	2691	2592	62	1921	1508	96	1708	0231
29	2649	2545	63	1909	1479	97	1706	0175
30	2608	2500	64	1897	1450	98	1704	0119
31	2572	2459	65	1885	1421	99	1702	0060
32	2537	2419	66	1874	1392	100	1700	0000
33	2503	2380	67	1863	1362			

In der vorstehenden Tabelle ist der Absorptions-Coëfficient (β) und die Löslichkeit (β') von 0—100° angegeben. Die von 0—20° mitgetheilten Zahlen sind aus den auf titrimetrischem, die von 20—80° aus den auf absorptiometrischem Wege gewonnenen Daten mit obigen Formeln berechnet. Ueber 80° wurden die Absorptions-Coëfficienten durch graphische Extrapolation bestimmt und daraus die Löslichkeit berechnet.

In der folgenden Abhandlung wird über Löslichkeitsverhältnisse der Gase Stickoxyd und Kohlenoxyd berichtet werden.

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. C. v. Than in Budapest.

586. M. Schmoeger: Ueber Zuckerbestimmung mittelst Ost'scher Kupferlösung¹⁾.

(Eingegangen am 16. November.)

Statt der unter dem Namen Fehling'scher Lösung allgemein bekannten alkalischen weinsauren Kupferlösung hat bereits vor längerer Zeit Soldaini²⁾ eine Kupferlösung zur Zuckerbestimmung empfohlen, die ausser Kupferoxyd nur Kaliumcarbonat enthält. Dieselbe hat sich jedoch anscheinend wenig bewährt. In neuerer Zeit hat Ost die Bereitungsweise der Soldaini'schen Lösung wesentlich modificirt und in ausführlichen Untersuchungen ihren Wirkungswerth gegen die einzelnen Zuckerarten festgestellt³⁾.

Von Professor Tollens aufmerksam gemacht auf die Publicationen Ost's habe ich eine eingehendere Untersuchung über den Gebrauchswerth der Ost'schen Lösungen — Ost empfiehlt zwei Lösungen, eine kupferreichere und eine kupferärmere — angestellt.

Ich beschreibe zunächst die Versuche mit der kupferreicheren Lösung, die im Liter 23.5 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, 250 g K_2CO_3 und 100 g KHCO_3 enthält.

¹⁾ Eine ausführlichere Mittheilung ist veröffentlicht in der Zeitschrift des Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. Deutschen Reiches 1891, 785.

²⁾ Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie 1877, 248.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 1035 und 3003; XXIV, 1634. Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 1890, 637. Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. Deutschen Reiches 1890, 361.