

Zink als Durchschnitt ermittelt worden. Da nun beim Abbruch der Öfen eine reinliche Scheidung der häufig sehr harten Stücke nicht gut ausführbar ist, so ist gerade hier der Probenahme grosse Aufmerksamkeit zu widmen. Am zweckmässigsten erfolgt die Entnahme der Probe, indem man einen grösseren Posten des Materials — mindestens 10 000 k — auf einem Mahlwerke, wie solches auf jeder Zinkhütte vorhanden ist, am vortheilhaftesten in einer Kugelmühle zerkleinert, da in letzterem Falle gleichzeitig das Aussieben der zurückbleibenden Metallklumpen bewirkt wird. Das Gewicht dieser Klumpen = I bringt man unter Berücksichtigung der etwa vorhandenen und in besonderer Probe ermittelten wenigen Procente Feuchtigkeit von dem Gesamtgewichte in Abzug. Aus dem Reste, dem Feinkorn II, wird nun eine neue Durchschnittsprobe von 10 bis 20 k gezogen und diese so lange zerkleinert, bis das gesammte Scharmottmaterial ein Sieb von z. B. 1 mm Maschenweite ohne Rückstand passirt. Die auf dem Siebe verbleibenden Metalltheile III werden ebenfalls gewogen und gleichwie No. I für sich allein untersucht. Das von III so abgeschiedene Scharmottpulver IV wird nun zur Wägeprobe VI von etwa 100 g verarbeitet. Sollten sich beim Feinreiben der letzteren noch metallische Theile V ergeben, so kann man dieselben unter Feststellung des Gewichtes entweder mit No. III vermischen oder auch für sich allein der Untersuchung unterwerfen. Letzteres ist jedoch im Allgemeinen überflüssig, da der analytische Befund nur wenig von demjenigen von No. III abweichen wird (diese beiden sind als bleiarmes, eisenhaltiges Hartzink zu bezeichnen, während No. I ein bleireiches Zink mit wenig Eisen darstellt). Ausserdem ist, auch auf obige 10 000 k bezogen, das Mengenverhältniss von VI so unerheblich, dass es für den Gesamtgehalt kaum in Betracht zu ziehen ist. Die Ermittlung des Durchschnittsgehaltes hat dann durch nachfolgende Rechnung zu erfolgen.

Es sei z. B. der Feuchtigkeitsgehalt der Waare 2,5 Proc., dann ergeben obige 10 000 k 9750 k Trockenmaterial. Betrüge nun das Gewicht der Metallmenge I = 536 k, so bleiben 9214 k Feinkorn II. Aus 20 k des letzteren würden nun ausgesiebt 784 g Metall No. III, so ergibt dies 19,216 k Feingut IV. Werden nun 100 g des letzteren im Morser feinst zerrieben und ergeben dieselben noch 5,8 g Metall V, so ist das Gewicht der Wägeprobe 94,2 g. Angenommen nun, es seien gefunden worden in I 68,2 Proc., III = 56,8 Proc., in V 59,2 Proc., in VI = 41,5 Proc. Zn, dann ist der Zinkgehalt in folgender Weise zu erhalten:

94,2 g No. VI zu 41,5	Proc. Zn =	39,09 g Zu
5,8 - - V - 59,2	- - =	3,43 - -
100,0 g No. IV	=	42,52 g
	=	42,52 Proc. Zn
19,216 k No. IV zu 42,52	Proc. =	8,17 k Zn
0,784 - - III - 56,8	- - =	0,46 - -
20,00 k No. II	=	8,63 k Zn
No. II = 43,15	Proc. Zn	
9214 k No. II zu 43,15	Proc. =	3975,8 k Zn
536 - - I - 68,2	- - =	365,6 - -
9750 k Trockenmaterial	=	4341,4 k Zn
10 000 k feuchtes Rohmaterial	=	43,41 Proc. Zn

Rechnet man zur Vereinfachung No. V = III = 56,8, so erhält man als Endergebniss 43,28 Proc.

Es sieht dieses Verfahren zwar äusserst langwierig und zeitraubend aus, indessen ist es das genaueste und in seinem Endergebniss befriedigendste. Alle Proben dieses Materials, die mit dem Hammer gezogen werden, fallen ungenau aus. Entweder bekommt man zu viel der mürberen, zinkärmeren Scharmottmasse aus dem Innern der Stücke in dieselbe zum Schaden des Verkäufers, oder aber zu viel der spröden und daher leichter zertrümmerbaren äusseren Zinkoxydschalen zum Nachtheile des Käufers.

Stand eine Kugelmühle nicht zur Verfügung, so wurde zur Zerkleinerung ein Kollergang verwendet und der Gang der Probenahme der Zerkleinerungsvorrichtung angepasst. Gleichzeitig sei noch bemerkt, dass durch den gewöhnlichen Gang der Untersuchung: Lösen in Salzsäure oder Königswasser, Abdampfen mit Schwefelsäure der Gehalt an Zinkspinell in der Scharmottmasse nicht aufgeschlossen wird. Da diese Verbindung auch in der Muffel unverändert bleibt, Metallausbeute also nicht gibt, so ist dessen Anwesenheit vom Analytiker nicht weiter zu berücksichtigen.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode.

Von

Dr. F. Glaser,

Assistent an der agrilkulturechem. Versuchsstation Pommritz.

Die Citratmethode ergibt bekanntlich bei der Analyse von Phosphatlösungen, welche keinen Kalk oder kein Eisen, Thonerde, Mangan enthalten, ganz bedeutende Differenzen, wenn wir die Zugabe der Magnesia-mischung variiren.

Wie schon Grupe und Tollens (J. f. Landw. XXX, 23) nachgewiesen haben, bleibt ein Theil der Phosphorsäure in Lösung, bei einem grossen Magnesiaüberschuss fällt aber mehr Magnesia aus, als der im Niederschlag

enthaltenen Phosphorsäure entspricht; es kann also hierdurch eine Fehlercompensation eintreten.

Wenn wir jedoch berücksichtigen, dass Kalkphosphatlösungen bei wechselndem Magnesiazusatz bei weitem nicht so grosse Unterschiede der Analysenresultate aufweisen, dann muss es von vornherein bedenklich erscheinen, die Differenzen allein auf Kosten der in Lösung gebliebenen Phosphorsäure zu rechnen.

Die Versuche von Neubauer (Z. anorg. Ch. II, 45; IV, 251) über die Flüchtigkeit der Phosphorsäure in den Niederschlägen, welche durch Fällung der ammoniakalischen Lösung des Molybdänniederschlags erhalten werden, legten den Gedanken nahe, dass auch bei der Citratmethode unter gewissen Umständen ein Theil der Phosphorsäure flüchtig sei, und dass hierin eine neue Fehlerquelle bei der Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode gesucht werden müsse. Zugleich musste dann die Menge der zugeführten Magnesiamixtur von ganz wesentlichem Einfluss auf das Resultat sein.

Die Versuche haben diese Vermuthung

lich bei einem ganz bedeutenden Überschuss an Magnesiamixtur die Flüchtigkeit gleich Null wird, und die Menge der pyrophosphorsauren Magnesia mit derjenigen übereinstimmt, welche nach der Molybdänmethode erhalten wird.

Nachstehende Zusammenstellung gibt eine zahlenmässige Übersicht über diese Verhältnisse. Die Niederschläge wurden jeweils in einem Platintiegel geglüht, dessen Deckel zur Aufnahme der flüchtigen Phosphorsäure mit Magnesia überzogen war; Tiegel und Deckel wurden getrennt gewogen. Zur Controle wurde des Öfteren die an dem Deckel haftende Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt, wobei regelmässig etwas mehr Pyrophosphat gefunden wurde, als der flüchtigen Phosphorsäure entsprach, weil bei der geringen Menge der letzteren eine Bildung von Magnesiumorthophosphat nicht vermieden werden kann. Versuchsreihe I und II aus zwei verschiedenen Lösungen von Na_2HPO_4 , von welchen jedesmal 50 cc zur Verwendung kamen. Versuchsreihe III aus einer Lösung von K_2HPO_4 , von welcher verschiedene Mengen analysirt wurden.

I.

Zugesetzte Magnesia- mischung cc	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ nach der Citrat- methode, ohne Be- rückichtigung der flüchtigen P_2O_5	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ nach der Citrat- methode, zuzüglich dem der flüchtigen P_2O_5 entspr. Pyro- phosphat	Flüchtige P_2O_5 in mg	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ nach der Molybdän- methode	Differenz zwischen der Molybdän- und Citratmethode, wenn bei letzterer die flücht. P_2O_5 un- berücksichtigt bleibt	Differenz unter Be- rückichtigung der bei der Citrat- methode flücht. P_2O_5
25	0,3980	0,4066	5,5	0,4190	0,0210	0,0124
40	0,4076	0,4134	3,8	-	0,0114	0,0056
50	0,4104	0,4148	2,8	-	0,0086	0,0042
60	0,4150	0,4150	0	-	0,0040	0,0040

II.

25	0,3878	0,3947	4,4	0,3992	0,0114	0,0045
40	0,3946	0,3962	1,1	-	0,0046	0,0030
50	0,3965	0,3971	0,4	-	0,0027	0,0021
65	0,3983	0,3983	0	-	0,0009	0,0009
100	0,4010	0,4010	0	-	+ 0,0018	+ 0,0018

III.

Angewandte Menge der K_2HPO_4 -Lösung in cc	Angewandte Menge der Magnesiamischung	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ nach der	
		Molybdänmethode	Citratmethode
5	25	0,1179	0,1179
10	25	0,2365	0,2348
15	25	0,3555	0,3502

vollkommen bestätigt. Wird eine Lösung von phosphorsaurem Natron mit 100 cc Ammoncitrat und nur einem geringen Überschuss an Magnesiamischung versetzt, so verflüchtigt sich beim Glühen des Niederschlags ein ganz wesentlicher Theil der Phosphorsäure. Mit steigender Magnesiazugabe nimmt die Flüchtigkeit allmählich ab, zugleich wächst die Menge an $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, bis schliess-

Bei einer Zugabe von weniger Magnesia-mischung haben wir also zwei Fehlerquellen: erstens bleibt ein Theil der Phosphorsäure in Lösung, zweitens verflüchtigt sich Phosphorsäure. Beide Fehler werden durch Zusatz einer grösseren Menge von Magnesiamischung ausgeglichen, bez. eliminirt.

Die angeführten Zahlen beweisen zugleich, dass nur bei verhältnissmässig grossen Men-

gen des geglühten Niederschlags eine merkliche Flüchtigkeit der P_2O_5 constatirt werden kann; es ist dies ohne weiteres verständlich, wenn wir berücksichtigen, dass bei 25 cc der gewöhnlichen Magnesiamischung stets ein grosser Überschuss an Magnesia vorhanden ist, falls es sich um die Ausfällung von 0,100 g bis 0,150 g P_2O_5 handelt.

Die theoretische Erklärung der erwähnten Resultate ist leicht verständlich. Wenn wir annehmen, dass in Gegenwart von Ammonicitrat Chlormagnesium zum Theil in Magnesiumcitrat und Chlorammonium umgesetzt wird, dann ist bei einem nicht allzu grossen Überschuss an Magnesiamischung leicht der Moment gegeben, wo verhältnissmässig wenig Chlormagnesium und viel Ammonsalz vorhanden ist. Es ist also dann, wie schon Neubauer angenommen hat, Ge-

zu verdünnt war. Obwohl 25 cc meiner Mixtur auch bei hochprocentigen Phosphaten schon einen ziemlichen Überschuss an Magnesia enthielten, ergab die Citratmethode stets einige mg weniger $Mg_2P_2O_7$ als die Molybdänmethode. Bedeutend grösser wurden die Differenzen bei Anwendung von 25 cc Magnesiamischung, wenn die Niederschläge entweder sofort nach dem Ausrühren filtrirt wurden oder auch einige Stunden stehen blieben, ohne dass während des Stehens die Flüssigkeit des Öfteren durchgerührt wurde. Constante Resultate wurden erst erhalten, wenn entweder ein grösserer Überschuss an Magnesiamischung zugefügt wurde oder der Niederschlag nach dem Ausrühren häufiger aufgerührt wurde. Nachfolgende Zahlen geben einige besonders prägnante Fälle.

Zugesetzte Magnesia- mischung	Zeit zwischen dem Ausfällen und Filtriren des Niederschlags Stunden	Angabe, ob der Niederschlag nach dem Ausrühren ruhig stehen blieb (a) oder ob er öfters aufgerührt wurde (b)	$Mg_2P_2O_7$		Differenz
			Citrat- methode	Molybdän- methode	
25	0		0,3711	0,3784	0,0073
25	4	a	0,3658	-	0,0126
30	4	a	0,3697	-	0,0087
40	4	a	0,3760	-	0,0024
25	12	a	0,3716	-	0,0068
30	12	a	0,3748	-	0,0036
25	3	b	0,3747	-	0,0037
40	3	b	0,3787	-	+ 0,0003

legenheit zur Bildung von $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ gegeben, einem Salz, das zunächst in $Mg(PO_3)_2$ und bei weiterem Glühen unter Verlust von P_2O_5 in $Mg_2P_2O_7$ übergeht.

Eine praktische Bedeutung für die Bestimmung der P_2O_5 in den gewöhnlichen Düngemitteln haben die oben angeführten Resultate nicht. Durch die Gegenwart der Kalk- und Eisensalze wird auch bei hochprocentigen Phosphaten und Anwendung von 25 cc Magnesiamischung die Flüchtigkeit der P_2O_5 soweit vermindert, dass sie praktisch nicht in's Gewicht fällt, zumal wenn der Niederschlag im Gooch'schen Tiegel nur kurze Zeit geglüht wird. Immerhin lässt sich bei grossen Niederschlägen die flüchtige P_2O_5 mit aller Sicherheit nachweisen.

Bei vorliegenden Untersuchungen hatte ich zugleich Gelegenheit, zu beobachten, in welchem Maasse die Menge der ausfallenden phosphorsauren Ammoniak-Magnesia auch bei Eisen und Kalk enthaltenden Phosphaten abhängig ist einerseits von der Menge der zugeführten Magnesiamischung, andererseits von der Art und Weise, wie der Niederschlag ausgerührt wurde. Ich arbeitete anfangs mit einer Magnesiamixtur, von welcher theoretisch 17,5 cc genühten, um 0,250 g P_2O_5 auszufällen, welche also im Vergleich mit der gewöhnlichen Magnesiamischung etwas

Wendet man 25 cc der gewöhnlichen etwas stärkeren Magnesiamischung an, so werden die Resultate gleichmässiger; dies jedoch nur dann, wenn energisch ausgerührt wurde, der Niederschlag einige Stunden stehen blieb und während dieser Zeit des öfters aufgerührt wurde.

Ein einfaches Viscosimeter.

Von

Martin Wendriner.

Die von Engler u. A. angegebenen, in Untersuchungsämtern, Handelslaboratorien u. dgl. in Gebrauch stehenden Viscosimeter sind meines Wissens nur in sehr wenigen Fabriks- bez. Hüttenlaboratorien vorhanden. Hieran ist einerseits ihr hoher Preis, andererseits die umständliche Handhabung derselben sowie die Schwierigkeit der Reinigung zwischen mehreren auf einander folgenden Vergleichsbestimmungen schuld.

Bei der hohen Bedeutung, welche der Viscositätsbestimmung von Schmiermitteln für den öconomischen Werth derselben zukommt — eine Frage, welche häufig an den Fabriks- bez. Hüttenchemiker herantritt —