

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 —

dürfte es wohl nicht überflüssig sein, wenn ich hier ein Viscosimeter beschreibe, wie es aus den in jedem Laboratorium vorhandenen Apparaturstücken leicht zusammenzustellen ist, und das bei gleicher Genauigkeit eine expedite Handhabung und schnelle Reinigung gestattet.

Der Hauptbestandtheil des Apparats ist eine 50 cc-Vollpipette mit cylindrischer Ausflussspitze, wie dieselben von C. Gerhardt, Bonn, geliefert werden (*a* in beifolgender Skizze). An dem Stiel derselben bringt man etwas unterhalb des bauchigen Theiles eine Marke (*b*) an. Die Pipette ist mittels durchbohrter Kautschukstopfen in ein weites,

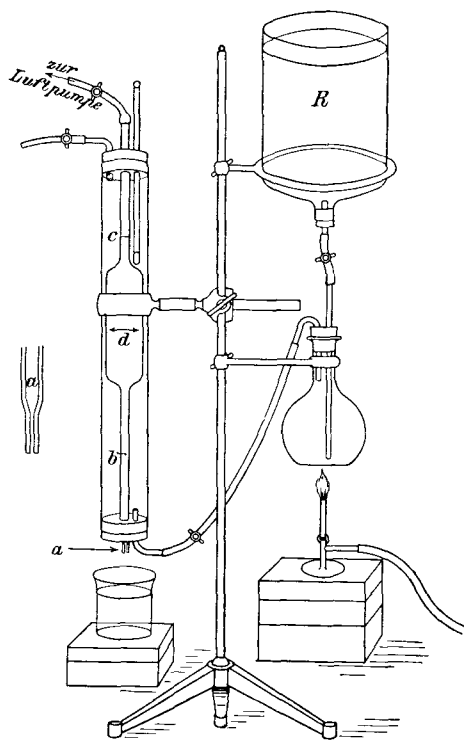


Fig. 189.

mit Zu- und Abfluss versehenes Kühlrohr so eingeschlossen, dass nur das Mundstück sowie die Ausflussspitze herausragt. Der obere Stopfen trägt ein Thermometer, dessen Kugel möglichst dem bauchigen Theile der Pipette genähert wird. Das Ganze ist mittels Klammer und Muffe drehbar an einem Stativ befestigt. Dasselbe Stativ trägt andererseits eine mit Zu- und Abflussrohr versehene, durch einen gut befestigten Stopfen geschlossene Kochflasche, welche aus einem darüber befestigten kleinen Reservoir oder direct aus der Wasserleitung gespeist wird. Dieselbe dient dazu, das „Kühlwasser“, falls dies nöthig, auf einen beliebigen Temperaturgrad zu erwärmen. Das Reservoir (*R*) ist so hoch angebracht, dass das Wasser

genügenden Druck hat, um am oberen Ende des Kühlrohres abzufließen. Mittels Bunsenbrenner und Schraubquetschhähnen lässt sich die Temperatur des Wassers und somit auch des in der Pipette befindlichen Öles oder Fettes leicht und schnell reguliren und vollkommen constant erhalten. Will man bei niedrigerer als der Tagestemperatur untersuchen, so verbindet man *R* direct mit dem Kühlrohr und kühlt das Wasser in *R* mittels Eisstückchen oder Schnee o. dgl. Das Mundstück der Pipette ist mit der Wasserluftpumpe verbunden.

Man saugt die auf ihre Viscosität zu prüfenden Flüssigkeiten mittels eines Glasröhrchens, das mittels kurzen Schlauchstückchens dicht mit der Pipettenspitze verbunden ist, bis etwas über die obere Marke (*c*) an, entfernt den Saugeschlauch, indem man mit dem Finger verschliesst, lässt bis *c* abtropfen, entfernt das Ansaugröhrchen und beobachtet die Zeit, innerhalb deren die Flüssigkeit bis zur Marke *b* abtropft. Sobald die Flüssigkeit bis zur Marke *d* — in der Mitte des bauchigen Theiles — abgetropft ist, stellt man daneben auch die innerhalb einer Minute fallende Tropfenzahl fest. Selbstverständlich wird man vorher in oben angegebener Weise die gewünschte Versuchstemperatur herzustellen und während des Versuchs festzuhalten haben, was keine Schwierigkeit bietet.

Die Reinigung der Pipette zwischen zwei Versuchen mit verschiedenen Schmiermitteln geschieht in derselben Weise durch Ansaugen geeigneter Lösungsmittel (Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff o. dgl.) und Durchsaugen eines Luftstromes, ohne dass der Apparat irgendwie demontirt wird. Sie nimmt kaum mehr als 5 bis 10 Minuten in Anspruch und ist bei der Durchsichtigkeit des Apparates eine sichere und vollkommene.

Hat man es mit allzu dickflüssigen oder salbenartigen Schmiermitteln, wie Cylinderölen, Fetten o. dgl. zu thun, welche aus der capillaren Ausflussspitze gar nicht oder doch allzu langsam abtropfen würden, so dreht man den Apparat um, indem man das Kühlrohr sammt Pipette in der Klammer um 180° dreht, saugt durch die Spitze an und lässt durch das Mundstück — welches durch eine angesetzte Spitze beliebig verengt werden kann — abtropfen, falls man es nicht vorzieht, das Schmiermittel vorher durch Erwärmen dünnflüssig zu machen und nur bei höherer Temperatur (50°) zu arbeiten. Selbstverständlich sind hier auch Wasserab- und zufluss zu vertauschen.

Falls man wegen der Anwendung einer Kautschukverbindung zwischen Pipettenspitze

und Ansaugeröhrchen Bedenken trägt, so lässt sich das vermeiden, wenn man die Pipette dort, wo sie durch die Stopfen des Kühlerrohrs geht, etwas einfettet. Sie ist dann leicht verschieblich und wird behufs Ansaugens etwas mehr herausgezogen; während des Versuches selbst jedoch darf die Spitze nur wenig hervortreten. Wählt man übrigens das Ansaugeröhrchen so, dass es dicht an die Ausflussspitze anschliesst oder dieselbe etwas von aussen umfasst und nimmt grauen (spec. schweren) Kautschuk, der bei jeder Versuchsreihe erneuert wird, so dürfte derselbe kaum angegriffen werden.

Ein weiterer Vortheil des Apparats ist der, dass man mit der Bestimmung der Viscosität zugleich die des specifischen Gewichtes — bei beliebiger Temperatur — verbinden kann. Man hat nur nöthig, das Becherglas sammt Inhalt vor und nach dem Ansaugen und Einstellen auf Marke *c* zu wägen. Die Gewichts Differenz gibt das absolute Gewicht von 50 cc des Schmiermittels an, woraus das spec. Gewicht leicht zu berechnen ist. Lässt man ferner bei der Viscositätsbestimmung die Flüssigkeit in ein besonderes Kölbchen abtropfen, so kann man in diesem sofort die Bestimmung der Acidität u. s. w. vornehmen, ohne aufs Neue abmessen zu müssen.

Chem. Laboratorium der Julienhütte, Bobrek O./S.

## Beiträge zur Maassanalyse.

Von

B. Reinitzer.

Im Nachfolgenden sind einige Erfahrungen und Neuerungen mitgetheilt, die ihren Ursprung einer mehrjährigen Verwendung der Maassanalyse im Dienste der chemischen Grossindustrie verdanken. Eine gelegentliche Bezugnahme auf Bekanntes war mit Rücksicht auf verständliche Darstellung nicht ganz zu vermeiden und wolte von diesem Gesichtspunkt aus entschuldigt werden.

I. Über Indicatoren. Als Indicator für die meisten Säure- und Alkalimessungen ziehe ich richtig bereitete Lackmuslösung allen anderen Stoffen vor. Lackmus übertrefft in kohlensäurefreien, kalten Flüssigkeiten durch Bestimmtheit des Farbenüberganges und Empfindlichkeit alle anderen für den gleichen Zweck vorgeschlagenen Stoffe, Methylorange beispielsweise um ungefähr das Achtfache. Vor letzterem hat er ausserdem den Vorzug voraus, auch bei Gas- und Lampenlicht anwendbar zu sein, vor Phenolphthalein

den, auch bei Ammonsalzen nicht zu versagen. Seine grosse Empfindlichkeit auch gegen die schwächsten Säuren bedingt bekanntlich, dass er nur bei Abwesenheit von Kohlensäure angewendet werden kann. Scharfen Farbenwechsel erhält man nur, wenn man in Flüssigkeiten arbeitet, die man unmittelbar vor dem Titriren 7 bis 10 Minuten lang im Sieden erhalten und dann stark abgekühlt hat. Schon die bei einigem Stehen an der Luft von den Flüssigkeiten aufgenommene Kohlensäure genügt, um den Übergang undeutlich zu machen. Auch die in dem angewendeten Normalalkali in geringer Menge stets vorhandene Kohlensäure wirkt störend, weshalb man es so einzurichten hat, dass nach dem Auskochen nur noch wenig Alkali zur Erreichung der Neutralität erforderlich ist. Ein nachträgliches Verdünnen der ausgekochten Lösungen mit unausgekochtem, destillirtem Wasser ist, da hierdurch neuerdings Kohlensäure in die Flüssigkeit kommt, zu vermeiden. Auch bei der Stellung von Normalalkali gegen Normalsäure darf das Auskochen nicht unterlassen werden. Selbst die Anwendung von Kalkwasser als Messflüssigkeit entbindet von dieser Maassregel nicht, denn wie ich gefunden habe, löst Kalkwasser eine kleine Menge von Calciumcarbonat auf, so dass auch ganz klares Kalkwasser nicht vollkommen kohlensäurefrei sein wird, wenn bei seiner Bereitung der Zutritt von Kohlensäure nicht durch besondere Vorsichtsmaassregeln verhindert worden ist und, wenn nicht ganz kohlensäurefreie Stoffe verwendet worden sind. Bei zwei durch Ansäuern, Austreiben, Absorption und Wägen vorgenommenen Kohlensäurebestimmungen fand ich in je 1 l klaren Kalkwassers von 1,1738 g Calciumoxydgehalt 0,0093 und 0,0087 g Kohlensäure.

Man darf wohl annehmen, dass die gleichen Verhältnisse bei Barytwasser bestehen. Es muss ferner hervorgehoben werden, dass in den allgemein üblichen Vorschriften zur Bereitung des zum Titriren verwendeten Lackmusauszuges auf den hohen Gehalt desselben an Alkalicarbonat nicht genügend Rücksicht genommen wird. Wenn man diesen Vorschriften gemäss die Lackmuslösung in der Kälte mit Säure versetzt bis zum Eintritt der violetten Färbung, so hat man die Neutralität nur scheinbar erreicht. Die Flüssigkeit enthält dann Kohlensäure gelöst, welche die Färbung beeinflusst, wie man leicht erkennen kann, wenn man nach dieser scheinbaren Neutralisirung zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit wird sofort tief und rein blau und man verbraucht nun eine verhältnissmässig sehr grosse Säuremenge, um die siedende Flüssigkeit wirklich zu neutralisi-