

Tabelle IV.

Röhrendurchmesser in mm	Korrektionswert für Quecksilber				Korrektionswert für Wasser				$\frac{1}{10}$ mm entspricht cem	
	doppelter		einfacher		doppelter		einfacher			
	ccm	mm	ccm	mm	ccm	mm	ccm	mm		
1	0,0026	3,33	0,0013	1,66	0,0021	2,69	0,0010	1,35	0,0001	
2	0,0052	1,68	0,0026	0,84	0,0043	1,39	0,0021	0,70	0,0003	
3	0,0090	1,27	0,0045	0,63	0,0093	1,31	0,0046	0,65	0,0007	
4	0,0128	1,02	0,0064	0,51	0,0144	1,14	0,0072	0,57	0,001	
5	0,020	1,02	0,010	0,51	0,026	1,33	0,013	0,66	0,002	
6	0,027	0,95	0,014	0,48	0,039	1,38	0,019	0,69	0,003	
7	0,035	0,92	0,017	0,46	0,062	1,61	0,031	0,80	0,004	
8	0,043	0,85	0,022	0,43	0,084	1,67	0,042	0,84	0,005	
9	0,056	0,88	0,028	0,44	0,114	1,79	0,057	0,90	0,006	
10	0,068	0,87	0,034	0,43	0,144	1,83	0,072	0,92	0,008	
11	0,080	0,84	0,040	0,42	0,190	2,00	0,095	1,00	0,010	
12	0,091	0,80	0,046	0,40	0,236	2,09	0,118	1,04	0,011	
13	0,104	0,78	0,052	0,39	0,263	1,98	0,132	0,99	0,013	
14	0,118	0,77	0,059	0,38	0,291	1,89	0,146	0,90	0,015	
15	0,140	0,79	0,070	0,39	0,343	1,94	0,172	0,97	0,018	
16	0,162	0,80	0,081	0,40	0,395	1,96	0,198	0,98	0,020	
17	0,174	0,77	0,087	0,38	0,443	1,95	0,222	0,98	0,023	
18	0,185	0,73	0,092	0,36	0,492	1,93	0,246	0,97	0,025	
19	0,181	0,64	0,090	0,32	0,520	1,83	0,260	0,91	0,028	
20	0,177	0,56	0,089	0,28	0,548	1,74	0,274	0,87	0,031	
21	0,180	0,52	0,090	0,26	0,605	1,75	0,303	0,87	0,035	
22	0,182	0,48	0,091	0,24	0,663	1,74	0,332	0,87	0,038	
23	0,179	0,43	0,090	0,22	0,708	1,66	0,354	0,83	0,042	
24	0,176	0,39	0,088	0,19	0,754	1,66	0,377	0,83	0,045	
25	0,173	0,35	0,086	0,18	0,800	1,63	0,400	0,82	0,049	

höher als meine und Bunsens Zahlen und steigen mit zunehmendem Röhrendurchmesser. Es ist jedoch zu bemerken, daß sich Gepperts Zahlen auf benetzte Menisken beziehen, die bekanntlich bedeutend höher als die Quecksilbermanisken bei ganz reiner und trockner Wandung sind. Durch einen Zufall stimmen diese benetzten Menisken Gepperts mit den trocknen Winklers überein, denn es ist kein Zweifel, daß — wie oben bei der Beschreibung von Winklers Verfahren bereits erwähnt wurde — letztere irrtümlich zu höheren, ständig im Volumen steigenden Zahlenwerten führen müßten.

2. Beim Wassermeniskus sind die Korrektionswerte beständig im Steigen begriffen und stimmen mit denen Gepperts sehr gut, mit denen Bunsens ziemlich gut überein. Bei 14 mm Durchmesser liegt Gepperts Wert zwischen meinen und Bunsens Zahlen, während bei 18 mm mein Wert das Mittel ist aus Bunsens und Gepperts Zahlen.

Der Wassermeniskuskorrektionsbestimmung nach meinem Verfahren haftet allerdings scheinbar ein kleiner prinzipieller Fehler an, da das eine Volumen auf Einguß, das andere auf Ausguß ermittelt wurde, und letzteres durch die hierbei eintretende Benetzung der Glaswandung etwas zu klein gefunden werden mußte. Da es sich jedoch nur um die Be-

stimmung verhältnismäßig kleiner Volumina, die mit steigendem Röhrendurchmesser von 0,07 bis 5,5 ccm ansteigen, handelt, ist dieser Fehler von nur untergeordneter Bedeutung und kommt bei einer Ablesegenauigkeit von 0,1 bis 0,05 mm und selbst darüber garnicht in Betracht.

Im Anschluß an diese Arbeit sollen nach dem beschriebenen Verfahren im Laufe der Zeit auch die Meniskuskorrektionswerte von Säuren, Laugen, Salzlösungen, Alkohol, Äther, Petroleum etc. bestimmt und publiziert werden; jedoch möchte ich gleichzeitig dem Wunsche Ausdruck geben, daß auch von anderer Seite nach meinem Verfahren derartige Meniskuskorrektionsbestimmungen für diverse Flüssigkeiten vorgenommen und veröffentlicht werden möchten.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Prüfungsanstalt für Apparate und Reagenzien Dr. Sauer und Dr. Göckel, Berlin W.

#### Zum Vorschlage einer Vereinfachung der Phosphatanalyse. Von Max Passon.

In Heft 45 des Jahrgangs 1901 dieser Zeitschrift habe ich eine Arbeit veröffentlicht, welche einen Vorschlag zur Umgestaltung und Vereinfachung der Phosphat-

analyse brachte. Ich schlug damals vor, daß der Faktor der Umrechnung auf  $P_2O_5$  in die Einwage verlegt werden sollte, durch Einführung von Spezialgewichten in der Weise, daß bei der Schlußwiegung der pyrophosphorsauren Magnesia jedes Milligramm gleich einem zehntel Prozent Phosphorsäure entsprechen sollte. Gegen Schluß dieser Arbeit erwähnte ich, daß auch ein anderer Weg zu demselben Ziele führte, wenn man die Einwage in der bisher üblichen Form beibehielte und den Faktor der Umrechnung auf  $P_2O_5$  in die Pipette hineinverlegte. Man brauchte alsdann an dem üblichen Analysenmodus nichts weiter zu ändern als die Pipetten; und käme hierbei bei der Superphosphatanalyse und bei der Untersuchung des Thomasmehles auf Gesamtphosphorsäure eine Pipette von 32 ccm in Betracht, und überall da, wo 5 g Substanz auf  $\frac{1}{2}$  Liter Lösung gebracht würden, also bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Rohphosphaten, Knochenmehlen u. s. w. und bei der Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen nach Wagner eine Pipette von 64 ccm Inhalt zur Anwendung. Es entspräche alsdann jedes Milligramm gewogener pyrophosphorsaurer Magnesia gleich einem Zehntel Prozent Phosphorsäure.

Ich habe inzwischen solche Pipetten anfertigen lassen, und zwar mit einer Modifi-

kation, welche die Genauigkeit der Resultate gegenüber den gewöhnlichen Pipetten noch steigert. Zu diesem Zweck besteht der obere Teil der Pipette, welcher die Marke trägt, nicht aus einer einfachen Glasröhre, sondern aus einer Art Kapillare, deren Lumen jedoch nicht kleiner ist als die Ausflußöffnung der Pipette, sodaß das schnelle Abfließen des Pipetteninhaltes sichergestellt wird. Die Fig. 2 veranschaulicht eine solche Pipette.

Die Marke der Pipette kreuzt die Kapillare, und ist es auf diese Weise möglich, die Flüssigkeitsmenge schärfer abzugrenzen, als mit den Pipetten mit einem einfachen Rohr.

Dann weiter, von der Beobachtung ausgehend, dass nach der Zitratmethode nur dann scharf übereinstimmende Resultate gefunden werden, wenn die Konzentration der Flüssigkeitsmenge, aus der die Phosphorsäure gefällt werden soll, die gleiche ist, so habe ich diesen Umstand berücksichtigt und über-

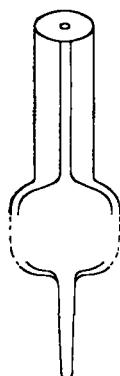


Fig. 2.

all da, wo nach der gewöhnlichen Methode zu 50 ccm Phosphatlösung 50 ccm Zitratlösung zugesetzt werden, zu 32 ccm Phosphatlösung nur 32 ccm Zitratlösung zugegeben. Desgleichen, wo zu 50 ccm Phosphatlösung 100 ccm Zitratlösung zugesetzt werden, zu 32 ccm Phosphatlösung 64 ccm Zitratlösung zugefügt. Dementsprechend sind auch die übrigen analytischen Verhältnisse eingerichtet worden, sodaß z. B. bei der Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen zu 64 ccm des Zitratauszugs auch 64 ccm der Maerckerschen Zitratlösung zugesetzt wurden.

Folgende analytische Belege mögen die Brauchbarkeit der neuen Methode beleuchten:

Es wurden gefunden Gesamtphosphorsäure in Thomasmehlen:

a) mit der alten Pipette: b) mit der 32 ccm-Pipette:

	%	%
1.	15,51	15,64
2.	13,62	13,56
3.	12,80	12,78
4.	10,55	10,50
5.	5,21	5,20
6.	5,04	5,04
7.	15,80	15,72
8.	11,29	11,39
9.	11,40	11,42
10.	14,17	14,07
11.	17,78	17,80
12.	16,05	16,15
13.	16,54	16,46

Es wurden gefunden zitronensäurelösliche Phosphorsäure in Thomasmehlen:

a) mit der alten Pipette: b) mit der 64 ccm-Pipette:

	%	%
1.	16,66	16,66
2.	15,80	15,76
3.	12,56	12,56
4.	15,92	16,04
5.	15,64	15,60
6.	15,24	15,26
7.	14,15	14,16
8.	15,24	15,14
9.	13,84	13,88
10.	12,92	13,12
11.	13,97	13,98
12.	14,46	14,44

Es wurden gefunden wasserlösliche Phosphorsäure in Superphosphaten:

a) mit der alten Pipette: b) mit der 32 ccm-Pipette:

	%	%
1.	18,83	18,73
2.	15,60	15,54
3.	5,99	6,02
4.	15,31	15,20
5.	16,65	16,74
6.	16,19	16,20
7.	17,37	17,38
8.	15,12	15,14
9.	14,99	15,06
10.	14,48	14,52
11.	7,52	7,52

Verschiedene andere Materialien ergaben:

a) mit der alten Pipette: b) mit den Spezialpipetten:

	%	%
1.	38,16	38,18
2.	40,24	40,14
3.	40,32	40,46
4.	11,14	11,12
5.	24,44	24,46

Durch diese Vereinfachung werden alle Rechenfehler und Irrungen bei Benutzung der Tabellen ausgeschaltet und diese überflüssig, da ja die Wage selbst mit dem Gewicht des Niederschlages den gesuchten Prozentsatzgehalt anzeigt, sodaß auch eine Zeitersparnis mit der Anwendung der Spezialpipetten verbunden ist. Wer erst einige Bestimmungen, so glaube ich, mit den Spezialpipetten gemacht hat, der wird gern bei dieser Methode bleiben.

### Zur Bestimmung der Löslichkeit von Magnesia und Zinkoxyd in Wasser auf Grund des elektrischen Leitvermögens.

Von Dr. Dupré jun. und J. Bialas.

Die Löslichkeit der Magnesia in Wasser wird verschieden angegeben. Nach Fresenius erfordert 1 Teil Magnesia 55 368 Teile kaltes oder heißes Wasser, um gelöst zu werden, nach Precht<sup>1)</sup> bei Gegenwart von Kalilauge 62 000 Teile Wasser, nach Bineau<sup>2)</sup> 100 000 bis 200 000 Teile Wasser. Die Angaben über die Löslichkeit von Zinkoxyd sind äußerst spärlich.

Da wir bei einer Arbeit über Ammoniaksalze die Löslichkeit der Magnesia und des Zinkoxydes auf Grund des elektrischen Leitvermögens bestimmten, so dürften diese Zahlen von einem Interesse sein, weil Lösungsbestimmungen der Magnesia und des Zinkoxydes, soweit uns bekannt und aus der uns zu Gebote stehenden Literatur ersichtlich, bisher nur auf gewichtsanalytischem Wege ermittelt wurden. Bei der Ermittlung der Löslichkeitsziffer der Magnesia durch Gewichtsanalyse stießen wir infolge der Eigentümlichkeit der Magnesia, in äußerst fein verteiltem Zustande in Wasser suspendirt zu bleiben, auf Schwierigkeiten, während bei der Bestimmung der Löslichkeitsziffer der Magnesia durch Feststellung des elektrischen Leitvermögens sich letzterer Übelstand als belanglos erwies. Zur Bestimmung der Löslichkeit, namentlich sehr schwer löslicher Substanzen, eignet sich ganz vorzüglich die Bestimmung

des elektrischen Leitvermögens und hat den großen Vorteil, daß letztere Methode selbst dann noch Resultate gibt, wenn die chemische Analyse versagt.

Die Versuche wurden nach den Angaben des ausgezeichneten Buches von Kohlrausch und Holborn<sup>3)</sup> ausgeführt, welches, wie die Verfasser in der Einleitung sagen, aus dem Wunsche entstanden ist, auch technischen Zwecken das Leitvermögen zugänglich und dienstbar zu machen.

Die von uns benutzte Bestimmungsart ist die Telephonmethode von Kohlrausch, welche allgemein gebraucht wird und daher als bekannt vorausgesetzt ist. Widerstandsgefäß und Thermostat<sup>4)</sup> wichen in wenigen Punkten von den gebräuchlichen Apparaten ab und sollen daher etwas ausführlicher besprochen werden. Die Versuchslösung erhielten wir durch lang anhaltendes und häufiges Schütteln von chemisch reinster Magnesia, welche durch Glühen im Platintiegel von Karbonat befreit war, mit mehrfach destilliertem luftfreiem Wasser in einer gut schließenden Flasche von widerstandsfähigem Glase.

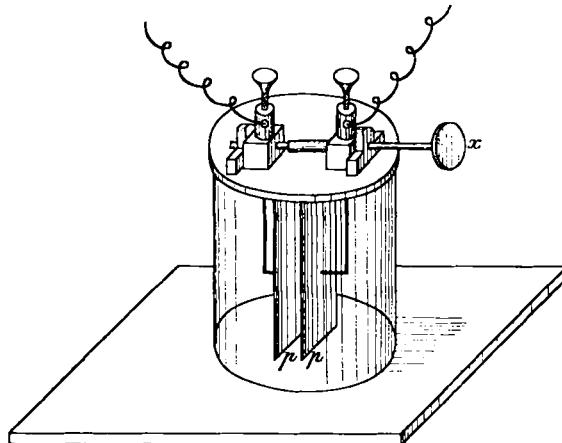


Fig. 3.

Wir beschreiben zunächst das Widerstandsgefäß (Fig. 3), welches mit einem dichtschließenden Kautschukdeckel und Öffnung für ein Thermometer versehen war und etwa 110 ccm faßte. Der Abstand der Platin-Elektroden p ließ sich durch eine Schraube x mit Rechts- und Linksgewinde beliebig regeln. Die Kapazität des Widerstandsgefäßes, welche nicht bekannt war, mußte mittelst einer gesättigten Kochsalzlösung bestimmt werden, deren Leitfähigkeit nach Kohlrausch  $K_{18} = 0,2161$  auf  ${}^{\circ}/100$  als sicher angenommen

<sup>3)</sup> Kohlrausch und Holborn. Leitvermögen der Elektrolyte.

<sup>4)</sup> Angefertigt vom Mechaniker Gartennich am städtischen Institut.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für analytische Chemie 18, S. 439.

<sup>2)</sup> Graham-Otto, Bd. III, S. 720.