

flasche 3 ein und drückt aus ihr ein dem Luftvolumen gleiches Wasservolumen nach dem Meßzylinder hinüber. Wichtig ist es hierfür, daß das von 3 nach 4 gehende Steigrohr einen äußeren Durchmesser von mindestens 8 mm hat, weil sonst der Reibungswiderstand des Wassers in dem Rohre eine zu berücksichtigende Größe annehmen könnte. Weiterhin ist es auch notwendig, daß dieses Steigrohr in den Meßzylinder etwas tiefer hineinreicht, als das von dort weiterführende Leitungsröhrchen, damit das in den Zylinder eintretende Wasser nicht von der abgesaugten Luft in die Abzugsleitung hinübergerissen wird.

Empfehlenswert ist es dann noch, das von 3 kommende Steigrohr nicht direkt durch den Stopfen des Meßzylinders hindurchzuführen, sondern es mittels eines Schlauchstückes an eine entsprechend kurze, durch den Stopfen gehende Röhre anzuschließen. Das gleiche gilt für das hinter dem Strömungsmesser nach der Wasserflasche 3 abzweigende Dreiwegrohr, das mittels eines Schlauchstückes an eine durch b gehende kurze Röhre angeschlossen wird. Dadurch bekommt Wasserflasche und Zylinder eine etwas größere Beweglichkeit.

Zur Ausführung der Bestimmungen stellt man bei offenem Hahn 2 den Strömungsmesser zuerst genau auf die gewünschte Druckhöhe ein, wobei man sich durch ein leichtes Drücken auf die Gummistopfen, vor allem von 3 und 4, davon zu überzeugen hat, ob alles auch wirklich dicht abschließt. Ist das nicht der Fall, dann macht sich das durch ein sofortiges Ansteigen der Sperrflüssigkeit beim Drücken bemerkbar.

Sobald die Druckhöhe richtig eingestellt ist, schließt man, am besten unter gleichzeitigem Ingangsetzen einer Stoppuhr, rasch den Hahn 2 und läßt so das Wasser je eine möglichst genau bemessene Zeit von vielleicht 30 bis zu 60 Sekunden, die nach dem Fassungsvermögen des Meßzylinders und der Strömungsgeschwindigkeit sich richtet, nach dem Zylinder abheben. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Hahn 2 ebenso rasch wieder geschlossen, worauf das Abheben sofort aufhört. Die abgehebeerte Menge Wasser braucht jetzt nur abgelesen zu werden.

Zur Wiederholung der Bestimmung nimmt man zweckmäßig den eigens hierfür unter den Zylinder gesetzten Block weg und zieht den Zylinder durch vorsichtiges Drehen von seinem Stopfen ab. Dann gießt man das Wasser des Zylinders durch den geöffneten Tubus b mittels Trichters in die Flasche 3 zurück, und der Apparat kann nach kurzen, kräftigem Ausschleudern des Zylinders zu einer neuen Bestimmung wieder zusammengesetzt werden. Zu vermeiden würde der Fehler natürlich sein, wenn man mit der Zeitmessung erst dann beginnt, wenn die Schwankung wieder ausgeglichen ist. Hierfür würde aber auch der Stand der in diesem Augenblicke bereits abgehebenen Wassermenge zu berücksichtigen sein.

Bei Beginn des Abhebens setzt eine gewisse Druckschwankung ein, die in der Regel nach 5–6 Sekunden wieder ausgeglichen ist. Eine Korrektur für diese Schwankung, die übrigens keinen großen Einfluß auf die Genauigkeit der Messung zu haben scheint — vor allem, wenn die Messungsdauer keine zu kurze ist —, vermöchte ich nicht in die Rechnung einzubeziehen.

Eine weitere Korrektur wäre dann noch für die durch nachträgliche Feuchtung der Luft in der Wasserflasche 3 entstehende Volumvermehrung anzubringen, aber ich wußte hierfür bei der Kürze der Feuchtungsdauer kein Maß zu finden. Vielleicht ließe sich die Korrektur einfach dadurch umgehen, daß man als Füllflüssigkeit der Flasche kein Wasser, sondern etwa verdünnte Schwefelsäure oder eine geeignete Salzlösung verwendet, die jeweils der gerade vorhandenen Luftfeuchtigkeit gegenüber im Gleichgewicht sich befindet. Zur Feststellung derartiger Gleichgewichte eignet sich übrigens recht gut die eingangs von mir erwähnte, demnächst zu veröffentlichte Methode zur direkten Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit.

Die einzige Korrektur, die ich für den Stromdurchgang einzusetzen vermochte, gründet sich auf die Berücksichtigung des Unterdruckes, der zur Überwindung des Capillarwiderstandes der Strömungsmesser benötigt ist. Zufolge dieses Unterdruckes nimmt die in die Wasserflasche eintretende Luft und damit auch das abgehebeerte Wasser ein entsprechend großes Volumen ein.

Bei der verhältnismäßig kurzen Versuchsdauer der Eichungen war besonders gut darauf zu achten, daß der Druck auf möglichst genau gleicher Höhe eingestellt bleibt. Aus diesem Grunde ist es für die Eichungen hier von um so größerer Wichtigkeit, von der Wasserstrahlpumpe mit ihren mehr oder weniger großen Druckschwankungen unabhängig zu sein und an ihrer Stelle etwa die bereits von mir empfohlene Ölluftpumpe mit Motorantrieb zu verwenden.

Bei den nun folgenden Eichungsresultaten sind für jeden einzeln fünf, in ununterbrochener Reihenfolge hintereinander gemachte Bestimmungen aufgeführt. Es sind hierbei also keine dazwischen erhaltenen Werte etwa wegen zu großer Abweichung weggelassen worden.

Der Barometerstand während der Versuche betrug 756 mm. Auf ihn sind die hinter den Strömungsmessern beobachteten Unterdrücke in Prozenten umgerechnet worden, die für die Korrektur zu berücksichtigen sind.

Größe d. Strö- mungs- messer	Bez. d. Meß- scher	Druck- höhe in mm	Sekund.	Wasserverdrängung					Berechneter Luft- durchgang in Stundenlitern	Unter- druck in mm Hg	Korrig. Luft- durchg. in Std.- Litern
				ccm							
Klein	I	120	60	218	219	217	218	217	13,08	29 mm	12,58
	II	114	60	217	218	219	218	219	(218 · 60 ccm)	= 3,84%	
Groß	I	80	40	231	230	230	230	231	20,7	4,5 mm	20,58
	II	76,5	40	231	230	230	230	230	(230 · 60 · 1,5 ccm)	= 0,6%	
	I	80	40	230	230	230	230	230	20,7	4,5 mm	20,58
	III	79,25	40	229	230	230	230	231	(wie oben)	(wie ob.)	
II	I (n.korr.)	80	40	239	240	240	239	240	21,56	4,5 mm	21,43
	II	140	30	259	259	260	260	259	31,14	8,5 mm	30,79
	II	133,5	30	259	260	259	260	260	(259,5 · 60 · 2 ccm)	= 1,12%	

Zu den Messungen wäre zu sagen, daß für Groß II auch der Stromdurchgang bei der nicht korrigierten Einstellung von 80 mm bestimmt worden ist. Es ergab sich dabei eine Erhöhung um 0,85 Stundenliter gegenüber der Einstellung von 76,5 mm. Diese Erhöhung stimmt rechnerisch recht gut mit dem um 3,5 mm gesteigerten Druck der nicht korrigierten Einstellung zusammen, wenn man dabei berücksichtigt, daß mit steigender Druckhöhe der Stromdurchgang nicht im ganz gleichen Maße anwächst. Im Falle von Groß I ergab ja eine Steigerung der Druckhöhe von 80 auf 140 mm nur eine Steigerung des Stromdurchgangs von rund 201 auf 301.

Bemerkenswert ist es sodann noch, daß die Messungen Groß I und II, sowie I und III, zeitlich über sechs Monate auseinander lagen. Die in beiden Fällen erhaltenen, überraschend gleichwertigen Resultate sind wohl der beste Beweis für die Brauchbarkeit der beiden Eichmethoden.

Die Strömungsmesser dürften demnach mit Hilfe der beiden Methoden eine besonders weitgehende Anwendung finden können. Die an sich schon hohe Genauigkeit der damit zu erhaltenden Resultate wird durch eine Verfeinerung der noch verhältnismäßig rohen Apparatur um ein erhebliches sich steigern lassen. Hierfür würde — abgesehen von den bereits besprochenen Korrekturen in dem besonderen Falle der Wasserverdrängungsmethode — vor allem bei den Strömungsmessern eine Verlängerung der U-Röhre in Frage kommen, womit eine größere Steighöhe der Sperrflüssigkeit zu erreichen wäre. Das würde die Verwendung einer Sperrflüssigkeit von geringerem spezifischen Gewicht ermöglichen und damit zu einem stärkeren Ansprechen auf Druckschwankungen führen. Allerdings müßte dann zugleich die Capillare enger werden, was wieder eine Erhöhung der Korrektur zur Folge hätte. Außerdem wäre in das zur Messung des Unterdrucks bestimmte Manometer an Stelle des Quecksilbers eine spezifisch leichtere Flüssigkeit einzugeben, um so die geringen Druckunterschiede besser erkennen zu können. Auch eine mechanische Drehung des zur Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit dienenden Hahns, etwa mittels einer Mikrometerschraube, würde zu empfehlen sein.

Damit könnten die Strömungsmesser bei gleichzeitiger Einhaltung konstanter Temperatur schließlich sogar zur exakten Messung größerer Luftmengen herangezogen werden, bei der die Luft jedenfalls keine Veränderung ihrer Zusammensetzung etwa durch Aufnahme von Feuchtigkeit erleiden würde.

[A. 206.]

Beiträge zur Gewichtsanalyse XXI¹⁾.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Einzug. 9.8. 1922.)

XXVI. Bestimmung des Bleis.

1. Mengt man zu einer säurefreien oder nur wenig freie Salpetersäure enthaltenden kochend heißen Bleinitrat- oder Bleichloridlösung in reichlichem Überschuß Ammoniumsulfatlösung, so gelangt bis auf Spuren die Gesamtmenge des Bleis als reines, kristallinisches Bleisulfat zur Abscheidung.

Wurden 50 ccm Bleinitratlösung (s. weiter unten) der Reihe nach mit keiner Salpetersäure oder mit 1 ccm oder 10 ccm norm. Salpetersäure versetzt, auf 100 ccm verdünnt, dann das Fällen des Bleis mit 10 ccm 10%iger Ammoniumsulfatlösung [10,0 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] in Wasser zu 100 ccm gelöst vorgenommen und tags darauf der Bleigehalt der abgesetzten Flüssigkeit durch Farbenvergleich²⁾ bestimmt, so war das auf 110 ccm Flüssigkeit bezogene Ergebnis:

Keine Salpetersäure 0,28 mg Pb = 0,41 mg PbSO_4
 1 ccm norm. " 0,40 " " = 0,59 "
 10 ccm norm. " 0,64 " " = 0,96 "

Die Versuche zeigen also, daß — von besonderen Fällen abgesehen — der übliche reichliche Weingeistsatz überflüssig ist,

¹⁾ Vgl. Ztschr. f. angew. Chem. 30, 31, 32, 33, 34 u. 35, Aufsatzeil.

²⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 26, I, 38 [1913].

wenn man dafür sorgt, daß die Untersuchungslösung nicht zu viel freie Salpetersäure enthält und das Fällungsmittel in gehörigem Überschuß zur Anwendung gelangt. — Die Bestimmung des Bleis nach diesem Verfahren wird wie folgt vorgenommen:

Die 100 ccm betragende, 0,60—0,01 g (am besten etwa 0,35 g) Pb enthaltende neutrale Bleinitrat- oder Bleichloridlösung, welche sich in einem Becherglas von 200 ccm befindet, wird mit 1 ccm norm. Salpetersäure angesäuert, bis zu dem Aufkochen erhitzt. Das Becherglas wird dann von der Kochplatte genommen und zu der kochend heißen Lösung unter Umschwenken, aus einem Meßzylinder in dünnem Strahle 10 ccm „10%ige“ Ammoniumsulfatlösung hinzugefügt. Man achte, daß das Fällungsmittel in die Flüssigkeit selbst und nicht an die Seitenwand des Becherglases gelange. Der Niederschlag wird nach einigen Minuten durch Schwenken des Becherglases aufgerichtet. Die Flüssigkeit bleibt im bedeckten Becherglas über Nacht stehen. Der Niederschlag wird im Kelchtrichter auf einem Wattebausch gesammelt und mit 50 ccm kalter gesättigter wässriger Bleisulfatlösung gewaschen. Die letzten Anteile des Waschwassers werden abgesaugt. Der Trichterrand kann mit 1—2 ccm verdünntem Weingeist rein gewaschen werden. Getrocknet wird zwei Stunden bei 130°.

Enthält die Untersuchungslösung in reichlicher Menge freie Salpetersäure oder Salzsäure, so wird die Lösung in einer Glasschale auf dem Dampfbade eingetrocknet und der Rückstand mit 1 ccm norm. Salpetersäure in 100 ccm Wasser gelöst. Ist die Menge der freien Säure gering, so kann das Eintrocknen unterbleiben. In diesem Falle genügt es, zu der 100 ccm betragenden Lösung so viel Ammoniumcarbonatlösung zu trüpfeln, bis sie sich eben trübt, dann wird mit 1 ccm norm. Salpetersäure angesäuert und nach Vorschrift verfahren.

Bei den Versuchen gelangte eine Bleinitrat- und eine Bleichloridlösung von dem gleichen Bleigehalte zur Verwendung. Die eine Lösung (a) enthielt in 1000 ccm 10,8316 g $Pb(NO_3)_2$, die andere, fast gesättigte Lösung (b) enthielt in 1000 ccm 9,0949 $PbCl_2$. Von diesen Lösungen gelangten 100, 50, 10 und 1 ccm betragende Anteile zur Abmessung; letztere drei Anteile wurden auf 100 ccm verdünnt. Es wurde mit je 1 ccm norm. Salpetersäure angesäuert und die Bestimmung nach Vorschrift ausgeführt. Die berechneten Mengen Bleisulfat ($Pb = 207,20$) betragen 991,72, 485,86, 99,17 und 9,92 mg. Die Versuche führten zu diesen Zahlen:

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
992,9	992,9 mg	495,7	495,7 mg	98,8	98,6 mg	9,5	9,9 mg
992,4	992,6 "	495,6	495,5 "	98,5	98,2 "	9,0	9,7 "
992,7	992,8 "	495,6	495,8 "	98,7	98,8 "	9,2	9,2 "
992,8	993,0 "	495,6	495,8 "	98,6	98,9 "	9,4	9,1 "
992,8	993,3 "	495,9	495,8 "	98,5	98,6 "	9,1	9,3 "
992,9	992,9 "	495,9	495,7 "	98,7	99,1 "	9,0	9,3 "
992,83 mg		495,72 mg		98,67 mg		9,31 mg	

Das Verfahren ist also genau; die verhältnismäßig sehr kleinen Verbesserungswerte berechnen sich wie folgt:

Gew. d. Niederschlags Verbesserungswert

1,00 g	— 1,1 mg
0,90 g	— 0,6 "
0,80 g	— 0,3 "
0,60 g	± 0,0 "
0,40 g	+ 0,2 "
0,20 g	+ 0,4 "
0,10 g	+ 0,5 "
0,01 g	+ 0,6 "

Wurde zum Auswaschen des Niederschlages von 0,5 g anstatt der vorgeschriebenen Bleisulfatlösung 50 ccm kaltes oder 50 ccm heißes Wasser genommen, so betrug der Verlust rund 2,0 mg. Wäscht man mit 50 ccm 50%igem Weingeist, so ist der Verlust praktisch = 0.

Erfolgte das Seihen anstatt am anderen Tage schon nach zwei Stunden, so betrug das Gewicht des Niederschlages, wenn die Flüssigkeit durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt wurde, bei Verwendung von 50, 10 und 1 ccm Bleinitratlösung (auf 100 ccm verdünnt) 495,6, 98,2 und 7,6 mg.

Man stößt auf Schwierigkeiten, wenn man den Wassergehalt des Niederschlages durch Erhitzen zu bestimmen wünscht; der bei 130° getrocknete Niederschlag erleidet nämlich bei dem Erhitzen, je nach dem Wärmegrade, einen verschiedenen Gewichtsverlust:

Bei etwa 300°	0,12%
" 400°	0,33%
" beginnender Rotglut	0,47%
" Kirschrotglut	0,64%
" Hellrotglut	1,07%

Von diesen Zahlen dürfte die erste dem tatsächlichen Wassergehalte des Niederschlages am nächsten kommen.

Natrium- und Ammoniumnitrat, auch in großen Mengen, stören kaum. Ist dagegen Kaliumnitrat etwas reichlicher zugegen, so kann die Bestimmung des Bleis nach dem angegebenen Verfahren unmittelbar nicht erfolgen; es gelang nämlich ein aus Bleisulfat und Kaliumsulfat bestehendes Doppelsalz zur Ausscheidung. Wurden 50 ccm der Bleinitratlösung auf 100 ccm verdünnt, dann der Reihe nach 1,0, 3,0 und 5,0 g Natrium-Ammonium- oder Kaliumnitrat hinzugefügt und die Bestimmung nach Vorschrift ausgeführt, so war das Ergebnis:

NaNO ₃	1,0 g	3,0 g	5,0 g
NH ₄ NO ₃	495,7 mg	495,4 mg	494,2 mg
KNO ₃	495,4 " 663,1 "	494,5 " 666,5 "	493,6 "
	495,8 "	663,1 "	666,5 "

In Gegenwart größerer Mengen Kaliumsalze fällt man das Blei zuvor mit Schwefelwasserstoff, sammelt am anderen Tage das Schwefelblei auf einem Wattebausch, der sich in einem gewöhnlichen Trichter befindet, und löst es in heißer 20%iger Salzsäure. Die Bleichloridlösung wird eingetrocknet. Das Bleichlorid löst man mit 0,5 ccm norm. Salpetersäure in 50 ccm heißem Wasser, seift durch einen sehr kleinen, in einem gewöhnlichen Trichter befindlichen Wattebausch und wäscht mit 50 ccm heißem Wasser nach, das mit 0,5 ccm norm. Salpetersäure versetzt wurde. Die Bleibestimmung erfolgt dann in beschriebener Weise.

Mit dem angegebenen Verfahren erhält man auch dann gute Ergebnisse, wenn fremde Metallsalze zugegen sind, so lange die Menge des fremden Kations die des Bleis nicht übertrifft. In Gegenwart der weiter unten aufgezählten Kationen wird vor dem endgültigen Waschen mit wässriger Bleisulfatlösung der im Kelchtrichter befindliche Niederschlag mit 10 ccm 1%iger Schwefelsäure gedeckt.

Bei folgenden Versuchen enthält die 100 ccm betragende Lösung 50 ccm von der Bleinitratlösung und 0,35 g des fremden Kations:

Cu	496,0 mg	Al	494,4 mg
Zn	496,2 "	Mn	495,7 "
Cd	497,6 "	Co	496,4 "
Mg	495,8 "	Ni	495,5 "

Das angegebene Verfahren eignet sich besonders gut zur Untersuchung von Rohblei. Man löst von den Bleispänen eine etwa 0,35 g betragende Probe in Salpetersäure und verdampft zur Trockne. Der Rückstand wird dann mit 1 ccm norm. Salpetersäure und 100 ccm Wasser gelöst und die Fällung des Bleis nach Vorschrift vorgenommen. Ähnlich verfährt man, wenn man den Bleigehalt der Bleiglätte oder des Bleiweißes zu bestimmen wünscht (abzuwägende Probe etwa 0,5 g).

Um den Bleigehalt des Miniums zu erfahren, wird davon eine Probe von etwa 0,5 g, unter fleißigem Umrühren mit 25 ccm 20%iger Salzsäure in einer Glasschale eingetrocknet. Der Rückstand wird mit 2—3 ccm rauchender Salzsäure zusammengeführt und wieder zur Trockne verdampft. Die Bleibestimmung erfolgt dann in beschriebener Weise. Der Bleigehalt einer Miniumprobe wurde mit diesem Verfahren zu 90,03 und 90,01% gefunden (berechnet aus $Pb_3O_4 = 90,66\%$).

Den Bleigehalt des Bleichromats bestimmt man, indem man davon eine etwa 0,5 g betragende Probe mit 25 ccm 20%iger Salzsäure und 1 ccm Weingeist eintrocknet, dann mit dem Rückstand in bekannter Weise verfährt. Der Bleigehalt einer Probe wurde zu 63,20% gefunden (aus $PbCrO_4$ berechnet 62,65%).

Zur Bestimmung des Bleigehaltes eines Bleisalzes mit flüchtiger organischer Säure wird von dem Salze etwa 0,5 g mit 25 ccm 20%iger Salzsäure eingetrocknet und dann erst nach Vorschrift verfahren. In käuflichem reinsten Bleiacetat wurde z. B. der Bleigehalt zu 54,61% gefunden [aus $Pb(C_2H_5O_2)_2 \cdot 3 H_2O$ berechnet 54,63%]. Ist die organische Säure nicht flüchtig, so wird die Bleisalzprobe durch Glühen und Behandeln mit Salpetersäure in Bleinitrat umgewandelt.

[A. 203.]

Neue Bücher.

Kirchhoff, Prof. Dr. J., Die sexuellen Anomalien, ihr Wesen und Entstehen nebst Grundzügen einer Diagnose, Prognose und Therapie unter besonderer Berücksichtigung der Steinachschen Forschungen. Frankfurt a. M. 1921. Verlag Osw. Quaß.

Kollmann, Ottmar, Handelsdüngerrecht. Vorschriften über den Verkehr mit Handelsdünger, die Kaliwirtschaft und die Schwefelsäuredüngerwirtschaft, mit Erläuterungen nebst einer Übersicht über die Handelsdüngerwirtschaft. Für Gerichte, Rechtsanwälte, landwirtschaftliche und Bergbehörden, Landwirte, landwirtschaftliche Versuchsanstalten, Schulen, Berufsvertretungen und Genossenschaften, die Dünger-, Kali- und Schwefelsäureindustrie, Düngерhändler, Handelschemiker und Handelskammern, Statistiker und Volkswirte. Berlin 1922. Verlag Paul Parey.

Merck, E., Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit. 3. Auflage. Darmstadt 1922. Verlag E. Merck.

Muth, Prof. Dr., Bericht der höheren staatlichen Lehranstalt für Wein-, Obst- und Gartenbau zu Geisenheim a. Rh. Für die Rechnungsjahre 1920 und 1921. Mit 8 Textabbildungen. Berlin 1922. Verlag Paul Parey.

Ost, Dr. H., Lehrbuch der Chemischen Technologie. 12. Auflage. Mit 320 Abbildungen im Text und 11 Tafeln. Leipzig 1922. Verlag Dr. Max Jänecke.

Püringer, Dr.-Ing. Rud., Das Eisen. Seine Herkunft und Gewinnung. Deutsche Hausbücherei. Herausgegeben vom Österreichischen Volksbildungsamte. Band 21. Wien 1922. Österreichischer Schulbücherverlag.

Rieser, Heinrich, Technischer Index. Jahrbuch der technischen Zeitschriften-, Buch- und Broschüreliteratur. Auskunft über Veröffentlichungen in technischen Zeitschriften und über den technischen Büchermarkt nach Fachgebieten, mit Technischem Zeitschriftenführer. Band VI/VII. Ausgabe 1921. Für die Literatur der Jahre 1918, 1919 und 1920. Wien 1922. Verlag Carl Stephenson.