

Knickpunkte der Kurven:			
vor Adsorption		nach Adsorption	
1,384	1,386	1,406	1,408
0,514	0,515	0,533	0,528
0,870	0,871	0,873	0,880
= Verbrauch an n-NaOH ($f = 1,0749$).			
0,0935	Normalität:		0,0942

$n/_{100}$ -Natriumformiat (Abb. 3 und 4).

Zur Titration angewandt: 75 cm³ Lösung + 12 cm³ $n/_{10}$ -HCl.

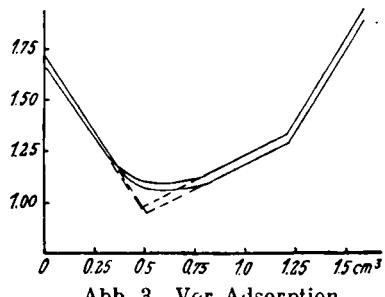


Abb. 3. Vor Adsorption.

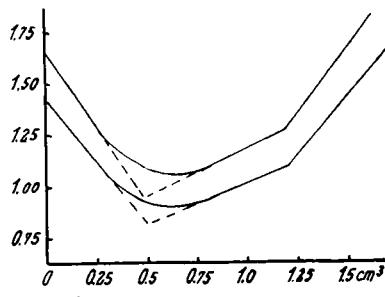


Abb. 4. Nach Adsorption.

Knickpunkte der Kurven:			
vor Adsorption		nach Adsorption	
1,196	1,208	1,189	1,203
0,481	0,501	0,481	0,494
0,715	0,707	0,708	0,709
= Verbrauch an n-NaOH ($f = 1,0437$).			
0,01019	Normalität:		0,01016

$n/_{10}$ -caprinsaures Natrium (Abb. 5 und 6).

Zur Titration angewandt: 10 cm³ Lösung + 14 cm³ $n/_{10}$ -HCl + 40 cm³ Alkohol.

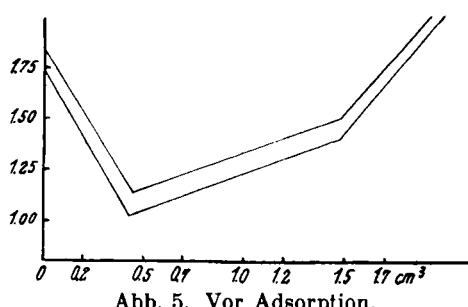


Abb. 5. Vor Adsorption.

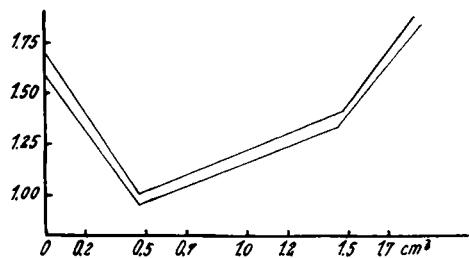


Abb. 6. Nach Adsorption.

Knickpunkte der Kurven:			
vor Adsorption	nach Adsorption		
1,478	1,465		
0,443	0,427		
1,035	1,038		
= Verbrauch an n-NaOH ($f = 0,9705$).			
0,1006	Normalität:		0,0954

$n/_{100}$ -caprinsaures Natrium (Abb. 7 und 8).

Zur Titration angewandt: 50 cm³ Lösung + 9 cm³ $n/_{10}$ -HCl + 40 cm³ Alkohol.

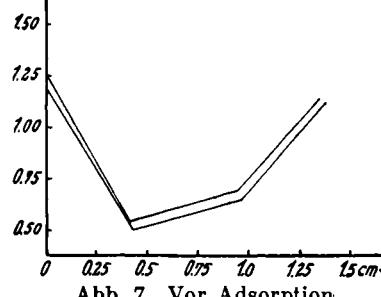


Abb. 7. Vor Adsorption.

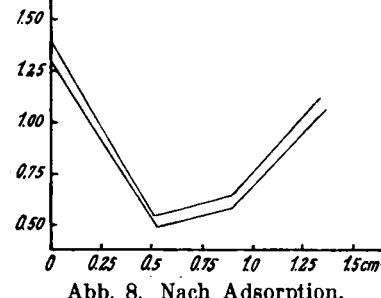


Abb. 8. Nach Adsorption.

Knickpunkte der Kurven:			
vor Adsorption	nach Adsorption		
0,950	0,968		
0,413	0,427		
0,537	0,541		
= Verbrauch an n-NaOH ($f = 0,9654$).			
0,01041	Normalität:		0,00747

Auf Grund dieser Ergebnisse glauben wir die beschriebene Methode für ähnliche Zwecke empfehlen zu können. [A. 103.]

Zur Ausführungsform der „Citratmethode“. (Beitrag zu einer möglichen Vereinfachung der Konventionsmethode.)

Von Dr. A. SUCHIER,

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig.

(Eingeg. 26. Juli 1929.)

Die durch den Verein deutscher Düngerfabrikanten herausgegebene Methode zur Bestimmung des wasserlöslichen Phosphates in Superphosphaten ist als Konventionsmethode in den Superphosphat erzeugenden Ländern unter dem Namen „Citratmethode“ bekannt und eingeführt. Die Methode ist einfach und gestattet der Industrie, welche im Frühjahr und im Herbste große

Mengen Kunstdünger zum Versand bringt, die Ausführung von Reihenanalysen, kann jedoch noch dadurch vereinfacht werden, daß sowohl die analytische Waage, als auch die Neubauer-Platintiegel in Wegfall kommen.

Zweck der weiter unten beschriebenen Methode ist, die Gewichtsanalyse durch Titrieranalyse zu ersetzen. Der erste Teil der Citratmethode bleibt in seiner seit-

her übernommenen Form erhalten, erst der aus der Citratlösung ausgefällte Magnesium-Ammonium-Phosphat-Niederschlag wird in anderer Weise und zwar titrimetrisch bestimmt.

Mehrere Autoren haben dieses Verfahren nach verschiedenen Gesichtspunkten in Angriff genommen und durchgeführt. Sämtliche vorgeschlagenen Methoden sind zwar möglich, keine einzige jedoch kommt den Anforderungen des Laboratoriums der Großindustrie entgegen, in welchem Geschwindigkeit und Genauigkeit verlangt werden muß, ohne daß die Sicherheit der Bestimmungsmethode dabei Einbuße erleidet. Im Hinblick auf möglichste Erfüllung dieser Forderung ergab sich aus einer großen Anzahl von Vorversuchen, welche mit den in der Fußnote¹⁾ angegebenen Indikatoren durchgeführt wurden, folgende Vorschrift:

20 g Superphosphat werden auf einer Handwaage eingewogen (Apothekerwaage), in einen Stohmannkolben von 1 l Inhalt gebracht, mit 800 cm³ Wasser übergossen und ½ Stunde lang im Schüttelapparat bei 38 und 40 Touren/min. geschüttelt. Nach dem Auffüllen zur Marke wird nochmals durchgeschüttelt und filtriert. 50 cm³ des klaren Filtrates (= 1 g der ursprünglichen Substanz) werden mit 50 cm³ Ammonicitratlösung und 25 cm³ Magnesialösung ausgefällt, nach ¼ Stunde in den Rührapparat eingespannt und 30 min. ausgerührt.

Es ist unbedingt erforderlich, daß nach Zugabe der 50 cm³ Citratlösung das Glas gut umgeschüttelt wird, bis keine Schlieren mehr auftreten, da die Ausfällung des Magnesium-Ammonium-Phosphat-Niederschlags in kristallinischer, gut filtrierbarer Form nur dadurch erreicht wird, daß die Magnesialösung einer gut durchgemischten Lösung zugegeben wird. Nach Zusatz der Magnesialösung läßt man am besten bei Zimmertemperatur eine Viertelstunde stehen und röhrt sodann eine halbe Stunde aus. Vernachlässigt man diese angegebenen Vorsichtsmaßregeln, so erhält man leicht einen schleimigen oder zu feinkörnigen Niederschlag, der entweder im ersten Falle sehr schlecht filtriert, oder aber im zweiten Falle leicht durch den Neubauertiegel hindurchläuft.

Nach einer großen Reihe von Versuchen, welche lediglich den Zweck hatten, die in bezug auf Zeit und gleichmäßige gute Resultate bestens Bedingungen herauszufinden, ergab sich folgende Vorschrift:

Der durch Ausröhren im Rührapparat erhaltene kristallinische Niederschlag wird auf einen Glasfiltertiegel (Schott u. Gen., Jena), Type 1 G 3, möglichst in einem Gusse abgesaugt, der in dem Glase haftende Rest mit etwa 70 cm³ destilliertem Wasser (unter evtl. Zuhilfenahme eines Gummiwischers) in kleinen Portionen nachgespült und gut abgesaugt. Der Niederschlag wird nun mit etwa 50 cm³ destilliertem Wasser von Zimmertemperatur quantitativ in ein kleines 250-cm³-Becherglas (Philipps - Becher), welches zum Ausröhren verwendet wurde, gewaschen und mit einem Überschuß von $n/4$ - oder $n/2$ -HCl unter gutem Umrühren versetzt. Bei Verwendung von $n/4$ -HCl wurden 30 cm³ (genau gemessen!), bei Verwendung von $n/2$ -HCl 15 cm³ vorgelegt, 0,3 cm³ Methylorange 1 : 1000 zugesetzt, mit möglichst wenig destilliertem Wasser nachgewaschen, so daß das Volumen der zu titrierenden Flüssigkeitsmengen nur wenig voneinander abweicht, und mit genau gestellter $n/4$ - oder $n/2$ -Natronlauge zurücktitriert.

Sehr gute Werte erhält man, wenn mit $n/4$ -Natronlauge auf rein gelb titriert wird. Da aber dieser Punkt nicht immer genau getroffen wird, weil der Augenblick des erstmaligen Auftretens der rein hellgelben Farbe leicht übersehen wird, so hat sich als zweckmäßig erwiesen, $n/2$ -Salzsäure und $n/2$ -Lauge anzuwenden. Bei $n/2$ -Natronlauge hat man bis auf die „Übergangsfarbe“ zu titrieren, d. h. so weit, daß der letzte Rotstich

¹⁾ Methylrot, Methylorange, Bromphenolblau, Methylviolet, Methanilgelb, Benzopurpurin, Thymolblau. (Methylorange gab bei diesen Versuchen die besten Werte.)

²⁾ Am besten aus einer normal geeichten Bürette.

gerade verschwunden ist und eine braungelbe Farbe auftritt. Dieser Übergang wird von den meisten Analytikern sicher getroffen, da nach Zusatz eines Tropfens $n/2$ -HCl sofort der schwache Rotstich wieder auftritt.

Diese Tatsachen erscheinen zwar „selbstverständlich“, werden jedoch immer wieder vernachlässigt. Bei der Titration kommt es darauf an, möglichst auf 0,05 bis 0,1 cm³ genau zu arbeiten. Bei $n/2$ -Salzsäure ist die Möglichkeit großer Abweichungen weniger gegeben, da am Ende der Titration auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge der Indikator schon sehr deutlich reagiert. Trotzdem ein Tropfen 0,1% P₂O₅ entspricht, wird mit $n/2$ -Natronlauge der Umschlagspunkt leichter gefunden als bei $n/4$ -Lösung, was die Resultate, welche von fünf verschiedenen Analytikern festgestellt wurden, beweisen. Reaktionsgleichung der Titration:



Werden diese Angaben über Volumen und Menge des zugesetzten Indikators genau eingehalten, so erhält man sehr gut übereinstimmende Resultate. Die Methode wurde an den aus dem Superphosphatbetriebe einlaufenden Huntepuren nachgeprüft und ergab die in der folgenden Tabelle angegebenen Resultate:

Aus etwa 80 von verschiedenen Analytikern gefundenen Werten wurden je 15 mit $n/4$ - und $n/2$ -NaOH zurücktitrierte Bestimmungen zusammengestellt:

$n/4$ -HCl	% P ₂ O ₅ titrim.	% P ₂ O ₅ gravim.
20,00	17,76	17,77
19,75	17,54	17,56
19,85	17,63	17,58
19,80	17,58	17,63
20,40	18,11	17,93
20,30	18,03	17,92
20,15	17,89	17,92
20,05	17,80	17,66
20,00	17,76	17,85
20,15	17,89	17,88
20,00	17,76	17,59
18,70	16,61	16,47
17,05	15,14	15,20
17,50	15,55	15,75
17,45	15,50	15,75
20,20	17,95	18,02
20,25	17,99	18,05

cm ³ $n/2$ -HCl	% P ₂ O ₅ titrim.	% P ₂ O ₅ gravim.
10,20	18,11	17,99
10,20	18,11	17,98
10,20	18,11	17,98
9,2	16,34	16,28
8,90	15,80	15,79
8,90	15,80	15,70
9,05	16,07	16,19
9,00	15,98	16,01
8,85	15,72	15,69
8,85	15,72	15,90
8,95	15,90	15,80
8,95	15,90	15,78
8,85	15,72	15,78
8,75	15,54	15,62
8,95	15,90	16,14
8,95	15,90	15,98
10,25	18,20	18,18
10,20	18,12	18,04
10,15	18,02	18,02
10,20	18,12	18,05
9,70	17,23	17,27
9,80	17,41	17,38
9,10	16,16	16,33
9,15	16,25	16,39
9,15	16,25	16,22
9,05	16,07	16,19

Die Analysen wurden mit Superphosphaten, welche aus Marokko-, Constantine- und Gafsa-Phosphat hergestellt waren, durchgeführt.

Schlußergebnis: Die oben beschriebene Ausführungsform zur Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten auf titrimetrischem Wege ist als Konventionalmethode gedacht und bildet die Fortsetzung der allgemein anerkannten Citratmethode, bei der sich bekanntlich bewußt gemachte kleine Vernachlässigungen in der Weise kompensieren, daß die Endresultate höchstens 0,2% von den bei der Molybdänmethode erhaltenen Werten abweichen. Aus den in der Tabelle angegebenen Analysenresultaten ist ersichtlich, daß in den meisten Fällen eine Übereinstim-

mung zwischen der vorliegenden und der gravimetrischen Methode innerhalb 0,15% vorhanden ist. Nach den seitherigen Feststellungen eignet sie sich besonders gut für die Bestimmung des wasserlöslichen Phosphates in den sogenannten Hunte-, Haufen-, Reklamations- und Campagne-Proben. Es wird weiterhin versucht, die Methode auch auf Mischdünger und Rohphosphate auszudehnen, bei den Rohphosphaten soll sie jedoch nur als Orientierungsanalyse dienen.

Literatur:

- Stolba: Ztschr. analyt. Chem. 16, 100 [1877].
- Hundeshagen und Philipp: Chem.-Ztg. 1894, 445.
- Hebebrand: Ztschr. analyt. Chem. 37, 217 [1898].
- Raschig: Ztschr. angew. Chem. 1905, 374.
- Treadwell II, 1922, 621.

[A. 133.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche

Beleuchtungstechnische Gesellschaft E. V.

17. Jahresversammlung in Wien, 12. bis 15. September 1929.

Auf Einladung der „Österreichischen Lichttechnischen Gesellschaft“ (Ö.L.T.G.), die — 1924 gegründet — mit der „Deutschen Beleuchtungstechnischen Gesellschaft“ (D.B.T.G.) eine enge Arbeitsgemeinschaft bildet, hielt letztere ihre diesjährige Tagung in Wien ab.

Vorträge:

Prof. Dr. Felix Ehrenhaft, Wien: „Änderung der Anschauungen über das Licht im Laufe der Jahrhunderte.“ —

Dr.-Ing. L. Bloch, Berlin: „Die Kennzeichnung lichtstreuender Gläser.“

Vortr. gab einen Bericht aus dem Arbeitsgebiet der „Kommission für Beleuchtungsglas“. Lichtstreuende Gläser erlangen in der Lichttechnik stets mehr Bedeutung. Allein bei Glühlampen unterscheidet man klare, außenmattierte und — jetzt erstmalig angekündigt — innenmattierte, schließlich weißbesprühte und Opallampen, die sehr verschiedene Lichtstreuungseigenschaften aufweisen. Für Beleuchtungskörper und zuni Leuchten führen sich immer mehr die lichtstreuenden Verglasungskörper ein, wobei die Art des benutzten Beleuchtungsglases großen Einfluß auf die erzielte Lichtwirkung ausübt. Daher hat die „Kommission für Beleuchtungsglas“, die von der D.B.T.G. und der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft gegründet worden ist, die Eigenschaften der lichtstreuenden Gläser eindeutig festgestellt. Durch die Tätigkeit der Kommission wurden einfache Meßgeräte ausgebildet, u. a. vom Vortr., so ein Trübungsmesser und ein Beleuchtungsglasprüfer, wodurch nunmehr auch in den Glashütten die Gläser rasch auf ihre lichttechnischen Eigenschaften geprüft werden können. Die Beleuchtungsgläser wurden in Matt- und Trübgläser eingeteilt, wobei jede dieser beiden Gruppen je nach dem Grad der erzielten Lichtzerstreuung in drei Untergruppen unterteilt wird. Als hauptsächlichste Eigenschaften der lichtstreuenden Gläser wurden Rückstrahlung, Durchlässigkeit für Licht und Absorption erkannt, wobei zwischen gerichteter und zersfreuer Durchlässigkeit bzw. Absorption zu unterscheiden ist. Wesentlich sind ferner die Leuchtdichte (Art der Lichtstärkeverteilung) und das Streuvermögen. Neben ebenen Probestücken müssen auch fertige Glocken und Leuchten gekennzeichnet werden, bei denen Wirkungsgrad und Leuchtdichteverteilung am wichtigsten sind; letztere wird durch den Zerstreuungsgrad angegeben. —

Dr. H. Schönborn: „Die optischen Eigenschaften von Trübgläsern und trüben Lösungen“, z. T. nach gemeinsamen Versuchen mit Frau Dr. Lax und Prof. Dr. Pirani.

Die Klassifizierung der Trübgläser bereitet viele Schwierigkeiten, denn ihr optisches Verhalten ist von zahlreichen Faktoren abhängig. Die Lichtzerstreuung, die durch Beugung, z. T. auch durch Brechung an den eingelagerten kleinen Teilchen zustande kommt, hängt von deren Konzentration, Größe, Art und Form ab. Gleches gilt für trübe Lösungen, die (bei gleicher Konzentration) leichter hergestellt und untersucht werden können als Trübgläser selbst. Hierbei ergeben sich einfache Abhängigkeiten der gerichteten Durchlässig-

keit, der Reflexion und der Gesamtdurchlässigkeit von der Schichtdicke und von der Konzentration der trübenden Teilchen. Bei großen Teilchen werden (bezogen auf eine bestimmte, gerichtete Durchlässigkeit) die Gesamtdurchlässigkeiten größer, die Lichtverteilungskurven steiler. Auch verschiedene Zusammenhänge von gerichteter und Gesamtdurchlässigkeit ergeben sich. Zum Unterschied von Trüblösungen finden sich aber bei Trübgläsern verschiedene Formen der Lichtverteilungskurven, welche von der Lage der Gläser im Diagramm: gerichtete Durchlässigkeit — Gesamtdurchlässigkeit, abhängig sind. Diese Kurventypen sind anscheinend vor allem durch die Größe der trübenden Teilchen bestimmt. Der mittlere Lichtweg, den das Licht zickzackförmig im trüben Medium zurücklegt, konnte experimentell bestimmt werden; es zeigt sich, daß die großen Lichtverluste in Trübgläsern weniger durch die reine Absorption im Grundglas als durch Lichtverluste an den trübenden Teilchen selbst verursacht werden. Beleuchtungstechnisch ergibt sich keine Unterscheidung zwischen massiv getrübtem Glas und Überfangglas; er besteht lediglich — infolge des verschiedenartigen Fabrikationsprozesses — vom glastechnischen Standpunkte aus. —

Dr.-Ing. H. G. Fröhling: „Die Ausleuchtung lichtstreuender Verglasungen.“

Lichtstreuende Verglasungen bestehen aus Matt- oder Trübglasscheiben, die von dahinterstehenden Glühlampen zum Leuchten gebracht werden; sie werden bei Bauten immer mehr verwendet, doch lassen sich in lichttechnischer Hinsicht dabei oft grobe Fehler beobachten, z. B. durch ungleichmäßig ausgeleuchtete Flächen, Verwendung ungeeigneter Gläser usw. Vortr. gibt Anregungen für die Lichttechniker, hier Abhilfe zu schaffen. Von der „Beleuchtungstechnischen Abteilung der Osram G. m. b. H.“ wurden Versuche und Messungen über die Bedingungen für gleichmäßige Ausleuchtung angestellt; diese ist bedingt durch die Lampengröße und Lampenzahl, durch den Abstand der Lampen voneinander und von der Scheibe, von der Art der verwendeten Gläser, vom Anstrich der reflektierenden Wände, ferner von Lampenart, Lichtfarbe, Energieverbrauch und Instandhaltung. —

Dr. Freiherr F. K. von Göler: „Die Kennzeichnung farbiger Gläser nach der Dreifarbentheorie.“

Nach der Young-Helmholzschen Theorie der Farbempfindung kommt der Farbeindruck so zustande, als ob auf der Netzhaut des Auges von dem einfallenden Licht drei voneinander unabhängige Empfangselemente angeregt würden. Der Farbeindruck wird durch das Verhältnis der drei Erregungsstärken bestimmt. Demnach kann man den Farbpunkt jedes Lichtes feststellen, wenn man aus der Intensitätsverteilung der einfallenden Strahlung und aus den bekannten Empfindlichkeitskurven der drei Empfangselemente die drei Erregungsstärken errechnet, wodurch man drei Zahlenwerte erhält, welche den Lichteindruck charakterisieren. Vortr. führt diese Bestimmungsmethode an Beispielen aus. Man kann aber die Farbpunkte auch mittels verschiedener Farbmessapparate bestimmen. Für die Kennzeichnung von Signalen ist besonders zu beachten, daß die Zusammensetzung des vom Signal ins Auge gelangenden Lichtes außer von der Durchlässigkeit des Glases auch von der Intensitätsverteilung der Lichtquelle abhängig ist, weshalb ein Signalglas nur zusammen mit der Lichtquelle beurteilt werden soll; dies wird nach der Young-