

### Pipetten und Büretten.

Inhalt: unter 2 ccm	bis einschl. 10 ccm	bis einschl. 30 ccm	bis einschl. 50 ccm
Fehler in ccm 0,01	0,02	0,03	0,04

Größere bis 250 die Fehlgrenze für Kolben auf Ausguß von gleicher Größe. Der Fehler für 10 kleinste Teilabschnitte darf die für den Gesamtinhalt zugelassene Grenze nicht überschreiten.

#### 14. Prüfung.

Die Prüfung wird mit destilliertem Wasser ausgeführt.

Einstellung und Ablesung erfolgen in der den tiefsten Punkt des Flüssigkeitswulstes berührenden Ebene.

Kolben auf Ausguß läßt man allmählich auslaufen und streicht eine Minute nach erfolgter Entleerung den Tropfen ab.

Vollpipetten läßt man auslaufen, indem man die Auslaufspitze an die Wand des Gefäßes legt; eine viertel Minute nach beendetem Auslauf oder, nachdem die zweite Marke erreicht ist, streicht man die Spitze ab.

Büretten und Meßpipetten entleert man bis zur Marke, streicht den Tropfen ab und nimmt die Ablesung nach zwei Minuten vor.

Bei den Büretten wird der Ablauf mit Hilfe des Hahnes so geregelt, daß die Ablaufzeit sich innerhalb der für Vollpipetten vorgeschriebenen hält.

15. Eichfähige Geräte erhalten als Stempel den belgischen Wappenlöwen.

16. Geräte, die in den vorstehenden Bestimmungen nicht aufgeführt worden sind, können zur Eichung zugelassen werden, wenn Nutzen und Zweck der Eichung nachgewiesen werden.

#### 17. Die Gebühren betragen in Francs:

Für ungeteilte Geräte bei der Eichung 0,50; nicht geeichte 0,25.

Für geteilte Geräte wird eine feste Gebühr von 0,50 Frs. und für jeden geprüften Punkt 0,25 Frs. erhoben; nicht geeichte kosten 0,25 Frs.

## Nochmals zur Bestimmung des Chlormagnesiums im Wasser.

Von HERMANN EMDE und RICHARD SENST.

Mitteilung aus dem chemisch-pharmazeutischen Institute der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

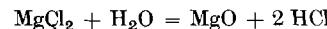
(Eingeg. 2.11. 1909.)

O. Pfeiffers Entgegnung<sup>1)</sup> auf unsere Kritik<sup>2)</sup> seiner Methode<sup>3)</sup> zur Bestimmung des Chlormagnesiums im Wasser nötigt uns zu folgenden Ausführungen:

Pfeiffer glaubt, auf folgende Weise den Gehalt eines Wassers an Chlormagnesium bestimmen zu können: In einer Probe des Wassers wird das Chlor titriert. Eine zweite Probe wird mit Schwefelsäure neutralisiert, abgedampft und der Trockenrückstand eine Stunde lang im Sandbade auf 400—450° erhitzt. Dabei soll dann Chlormagnesium mit dem Krystallwasser alles Chlor in

Form von Salzsäure abspalten, während alle übrigen Chloride bestehen bleiben sollen. Der Erhitzungsrückstand wird mit Wasser aufgenommen; in der Lösung wird das Chlor nach Mohr titriert. Aus dem Unterschied gegen den ursprünglichen Chlorgehalt soll sich der Chlormagnesiumgehalt des Wassers ergeben, indem 1 Teil Chlorverlust 1,344 Teile Chlormagnesium entsprechen.

Es ist nun bekannt<sup>4)</sup>, daß sich Magnesiumchlorid in Gegenwart von Wasser bei erhöhter Temperatur zersetzt, im Grenzfalle nach der Gleichung:



Dieser Grenzfall wird jedoch praktisch nicht erreicht; vielmehr geht  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — als Hexahydrat (Bischoffit) krystallisiert bekanntlich Chlormagnesium aus wässrigen Lösungen gewöhnlich aus — beim Erhitzen an der Luft unter Verlust von Salzsäure in eine Chlor und Sauerstoff enthaltende Masse über, deren Zusammensetzung variabel und von den Versuchsumständen abhängig ist. Jedenfalls enthält also der Rückstand Magnesiumoxychloride. Manche Magnesiumoxychloride werden durch kaltes Wasser zwar zum Teil zersetzt<sup>5)</sup>, jedoch gelingt es nicht, alles Chlormagnesium durch Behandlung mit kaltem Wasser in Lösung zu bringen; erst durch längeres Kochen mit Wasser wird z. B. der Verbindung  $\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{MgO} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  das gesamte Chlormagnesium entzogen.

Ohne eingehendere Kenntnis dieser Literaturangaben, die wir erst neuerdings aufsuchten, erhoben wir in unserem ersten Aufsatze, gestützt auf entsprechende Versuche, gegen Pfeiffers Methode zur Bestimmung von Chlormagnesium im Wasser zunächst den Einwand, daß Chlormagnesium nicht schon bei einstündigem Erhitzen auf 400—450°, sondern erst zwischen 550 und 600° das gesamte Chlor abgibt. Wir bestimmten bei diesen früheren Versuchen den Chlorgehalt im Abdampfrückstande von je 5 ccm  $\frac{1}{10}\text{-n. MgCl}_2$ -Lösung nach dem Erhitzen, indem wir den Rückstand mit etwa 30 ccm kaltem Wasser übergossen, mit einem Glasstäbe verrrieben und nach einiger Zeit mit  $\frac{1}{10}\text{-n. Silbernitratlösung}$  und Kaliumchromat titrierten. Neuerdings haben wir uns überzeugt, daß man durch wiederholtes Kochen mit Wasser dem Erhitzungsrückstand etwas mehr Chlor entziehen kann, als wir nach der Behandlung mit kaltem Wasser ermittelt haben:

der Abdampfrück- und verbrauchte ccm $\frac{1}{10}\text{-n. AgNO}_3$ stand von 5 ccm I	II
$\frac{1}{10}\text{-n. MgCl}_2$ wurde nach dem Aus- erhitzt auf ziehen mit heißem Wasser	nach dem Aus- kochen mit Wasser
420—450° (1 Std.)	0,85
10 ccm $\frac{1}{10}\text{-n. MgCl}_2$	1,2
420—450° (1 Std.)	1,5
	1,8

Demnach dürfte Chlormagnesium selbst bei 600° noch nicht alles Chlor abgeben, und die Versuchsreihe a) (S. 2038) gestaltet sich für Pfeiffer noch ungünstiger als früher; seine grundlegende Annahme über die quantitative Salzsäureabspaltung

<sup>1)</sup> Diese Z. 22, 435 (1909).

<sup>2)</sup> I. c. 2038.

<sup>3)</sup> I. c. 2040.

<sup>4)</sup> A. Belegs Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. II, Abt. 2, S. 45 und 52.

<sup>5)</sup> Hof, Chem.-Ztg. 33, 76 (1909).

des Chlormagnesiums beim Erhitzen auf etwa 450° ist irrig.

Weiter erbrachten wir in unserem ersten Aufsatze experimentell den Nachweis, daß für Natriumchlorid und besonders für Calciumchlorid die zweite Annahme Pfeiffers gleichfalls nicht zutrifft, die Annahme nämlich, daß bei mäßigem Erhitzen alle anderen Chloride mit Ausnahme von Magnesiumchlorid beständig seien.

Gegen unsere Versuche machte nun Pfeiffer in seiner Entgegnung geltend, daß wir uns zum Erhitzen eines Muffelofens bedient hätten, während er ein Sandbad benutzte, und glaubt, die Unterschiede der beiderseitigen Ergebnisse auf diese verschiedene Versuchsanordnung zurückführen zu können. Wir können jedoch nicht einsehen, daß dies einen wesentlichen Einfluß haben kann. Jedenfalls nehmen wir für uns in Anspruch, das exaktere Mittel bei der Erhitzung angewandt zu haben.

Aber selbst gesetzt den Fall, es entspräche bei der Art des Erhitzens, die Pfeiffer vorschreibt, in der Tat 1 Teil Chlorverlust 1,344 Teilen Chlormagnesium im Abdampfrückstande eines Wassers. Auch dann wäre seine Methode zur Bestimmung des Chlormagnesiumgehaltes in Wasser völlig unbrauchbar, und damit kommen wir zu dem schwerstwiegenden Einwande gegen Pfeiffers Methode: Es ist nicht richtig, aus dem Nachweis von Chlormagnesium im Abdampfrückstande eines Tagewassers, z. B. Flüßwasser, auf die Präexistenz von Chlormagnesium im Wasser selbst zu schließen; auch der exakteste Nachweis von Chlormagnesium im Abdampfrückstande eines Wassers ist an und für sich noch kein Beweis dafür, daß dieses Wasser im Laufe seiner Wanderung Chlormagnesium aufgenommen hat. Denn das Chlormagnesium, das sich im Abdampfrückstande findet, kann sich ja erst beim Abdampfen gebildet haben. Wir können nichts besseres tun, als uns in dieser Hinsicht auf die berühmten Untersuchungen van't Hoff's<sup>6)</sup> zu berufen.

O. Pfeiffer hat uns in diesem Punkte durchaus mißverstanden. Er könnte uns sonst in seiner Entgegnung nicht die Annahme zuschreiben, daß sich Magnesiumbicarbonat mit Alkalichlorid zu Magnesiumchlorid und Alkalicarbonat umsetze. Wo haben wir diese Annahme gemacht? Wir sprechen zwar S. 2039 von einem harten Wasser, das viel Calcium- und Magnesiumbicarbonat neben Alkalichloriden, vielleicht auch Calciumchlorid enthält, fahren aber, was Pfeiffer übersehen haben muß, fort: „Neutralisiert man ein solches Wasser nach den Angaben Pfeiffers mit Schwefelsäure und dampft es zur Trockne, so wird sich im Trockenrückstande Chlormagnesium finden, trotzdem es gar nicht als solches ins Wasser hineingelangt ist.“ Man hat es also beim Eindampfen des Wassers nicht mehr mit einer Lösung von Magnesium bicarbonat + Alkalichlorid, sondern von Magnesiumsulfat + Alkalichlorid zu tun. Demgemäß haben wir, um die Richtigkeit unserer An-

sicht von der nachträglichen Bildung des Chlormagnesiums beim Abdampfen darzutun, folgende Versuche geinacht (S. 2039):

g) Magnesiumsulfat + Chlornatrium.  
5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. MgSO<sub>4</sub> und verbraucht  
+ 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaCl danach ccm Pfeiffer ver-  
wurden erhitzt auf  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub> brauchen müssen  
I II ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>  
420—450° 3,14 3,0 5,0

h) Magnesiumsulfat + Chlornatrium  
+ Chlorcalcium.

5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. MgSO<sub>4</sub> und verbraucht  
+ 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaCl danach ccm Pfeiffer ver-  
+ 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. CaCl<sub>2</sub>  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub> brauchen müssen  
wurden erhitzt auf I II ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>  
420—450° 4,6 4,7 10,0  
470—480° (1/2 Std.) 4,75 4,78 10,0  
500—520° (1/2 Std.) 4,7 4,6 10,0

Pfeiffer glaubt nun in seiner Entgegnung, daß diese Versuche auf einer Täuschung beruhen; das erhitzte Magnesiumsulfat soll schwer löslich sein und hartnäckig Chlornatrium einschließen; durch wiederholtes Behandeln mit heißem Wasser soll sich das Chlor restlos ausziehen lassen.

Wir haben daraufhin die Versuche in der früheren Weise wiederholt, jedoch diesmal den Erhitzungsrückstand mit etwa 150 ccm Wasser in ein Becherglas gespült, das Gemisch einige Minuten lang gekocht, wobei stets etwas Magnesiumhydroxyd — um so mehr, je mehr Chlor durch das Erhitzen verloren gegangen war — gelöst blieb, und nach dem Erkalten wie früher das Chlor mit Silbernitrat und Kaliumchromat titriert. Die Ergebnisse sind folgende:

g) Magnesiumsulfat + Chlornatrium.

a) Der Abdampf- und verbrauchte hätte aber  
rückstand von 5 ccm danach ccm nach Pfeiffer  
 $\frac{1}{10}$ -n. MgSO<sub>4</sub> + 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub> verbrauchen  
 $\frac{1}{10}$ -n. NaCl wurde I II müssen ccm  
erhitzt auf  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>

420—450° (1 Std.) 4,4 4,35 5,0

β) 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. MgSO<sub>4</sub>  
+ 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaCl

420—450° (1 Std.) 9,1 9,12 10,0

γ) 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. MgSO<sub>4</sub>  
5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaCl

420—450° (1 Std.) 3,55 3,6 5,0

h) Magnesiumsulfat + Chlornatrium  
+ Chlorcalcium.

Der Abdampfrück- und verbrauchte hätte aber  
stand von 5 ccm danach ccm nach Pfeiffer  
MgSO<sub>4</sub> + 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub> verbrauchen  
 $\frac{1}{10}$ -n. NaCl + 5 ccm I II müssen ccm  
 $\frac{1}{10}$ -n. CaCl<sub>2</sub> wurde  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>  
erhitzt auf

420—450° (1 Std.) 5,3 5,35 10,0

Bei sämtlichen Versuchen wurde also dem Erhitzungsrückstand durch Kochen etwas mehr Chlor entzogen, als bei den früheren Versuchen nach dem Ausziehen mit kaltem Wasser, die oben aufgeführt sind. Die Erklärung dafür ist aber nicht die, daß das Magnesiumsulfat, wie Pfeiffer annimmt, durch das Erhitzen schwer löslich geworden ist und nun hartnäckig Chlornatrium einschließt. Magnesiumsulfat wird nämlich durch einständiges Erhitzen auf etwa 450° nicht schwer lös-

<sup>6)</sup> J. H. van't Hoff, Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen, Braunschweig 1905.

lich<sup>7)</sup>), wie wir uns durch Versuche überzeugt haben: Erhitzt man den Abdampfrückstand von 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. MgSO<sub>4</sub>-Lösung eine Stunde lang auf etwa 450° und übergießt ihn nach dem Erkalten mit 5 ccm kaltem Wasser, so löst er sich beim Umrühren mit einem Glasstäbe zwar etwas langsam, aber völlig klar auf, ist also nicht in der Lage, Chlornatrium zurückhalten zu können. Die richtige Erklärung dafür, daß sich dem Erhitzungsrückstande mit kaltem Wasser etwas weniger Chlor entziehen läßt als mit kochen dem, dürfte vielmehr folgende sein: Bei sämtlichen Versuchen der Reihen g) und h) hat sich beim Abdampfen, wie sofort näher erörtert werden soll, Chlormagnesium gebildet, und dieses ist beim Erhitzen des Abdampfrückstandes auf etwa 450°, unter Abspaltung von Salzsäure, in Magnesiumoxychlorid übergegangen. An kaltes Wasser geben aber Magnesiumoxychloride, wie bereits oben erwähnt, nicht alles Chlormagnesium ab, sondern verlieren es erst beim Kochen mit Wasser völlig; Magnesiumhydroxyd bleibt schließlich ungelöst zurück, wie wir das bei sämtlichen Versuchen der Reihe g) und h) beobachtet haben (s. oben).

Bei keinem der Versuche g) und h) ließ sich nun aber nach dem Auskochen des Erhitzungsrückstandes die gesamte Chlormenge wiederfinden, entgegen der Behauptung Pfeiffers: wir haben oben, um einen besseren Überblick zu geben, den Verbrauch an ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>, den man nach Pfeiffer erwarten sollte, neben den wirklichen gesetzt. Das Zurückbleiben von Magnesiumhydroxyd beim Kochen des Erhitzungsrückstandes beweist, daß sich vielmehr jedesmal beim Abdampfen Chlormagnesium gebildet hat, dessen Zersetzung beim Erhitzen des Abdampfrückstandes den Chlor-

verlust durch Salzsäureabspaltung im wesentlichen verursachte.

Besonders ist weiter der Versuch h) mit Magnesiumsulfat + Chlornatrium + Chlortcalcium lehrreich: In dem Abdampfrückstande dieses Versuches sieht man zahlreiche Nadelchen von Calciumsulfat, und dieses Salz kann sich beim Abdampfen von je 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. MgSO<sub>4</sub>,  $\frac{1}{10}$ -n. NaCl und  $\frac{1}{10}$ -n. CaCl<sub>2</sub>-Lösung nicht bilden, ohne daß eine entsprechende Menge Chlormagnesium entsteht, und zwar beweist der hohe Chlorverlust beim Erhitzen, daß sich hierbei nahezu die ganze Menge Magnesiumsulfat zu Chlormagnesium umgesetzt hat.

Vielleicht noch überzeugender ist folgendes:

Nach den Untersuchungen van Hoff's muß es gleichgültig sein, ob man bei dem Versuche g) a)  $\frac{1}{10}$ -n. NaCl +  $\frac{1}{10}$ -n. MgSO<sub>4</sub> oder aber  $\frac{1}{10}$ -n. MgCl<sub>2</sub> +  $\frac{1}{10}$ -n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwendet. Nach Pfeiffer aber müßte man bei Verwendung von NaCl keinen Chlorverlust, bei Verwendung von MgCl<sub>2</sub> dagegen Verlust des gesamten Chlors beobachten. Das Experiment gibt Pfeiffer unrecht; man findet in beiden Fällen gleich viel Chlor, wie aus dem Vergleiche des folgenden Versuchs i) mit dem Versuche g) a) erhellt:

i) Chlormagnesium + Natriumsulfat.  
Der Abdampfrück- und verbrauchte hatte aber stand von 5 ccm nach dem Kochen nach Pfeiffer  $\frac{1}{10}$ -n. MgCl<sub>2</sub> + 5 ccm mit Wasser ccm verbrauchen  $\frac{1}{10}$ -n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub> müssen ccm erhitzt auf 1 II  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>  
420—450° (1 Std.) 4,4 4,35 0

Wir sind somit nach wie vor der Überzeugung, daß Pfeiffers Methode zur Bestimmung von Chlormagnesium im Wasser im Prinzip falsch ist, ganz abgesehen davon, daß sie experimentell mangelhaft begründet ist.

## Referate.

### I. 2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren.

K. Nikodemus. Ein neuer Abfüllapparat für Flüssigkeiten. (Seifensiederzg. 36, 1176. 29./9. 1909.) Das Wesentliche des Apparates ist ein Zylinder, in dem sich ein zwecks eigener Führung besonders lang konstruierter eingeschliffener Kolben befindet, und der zwei angegossene Dreieghähne besitzt, deren Küken im rechten Winkel gebohrt sind. Die entsprechenden ersten Öffnungen beider Hähne führen in das Innere des Zylinders, die zweiten Öffnungen sind an das gemeinsame Zulaufrohr angeschlossen, und die dritten Öffnungen münden

7) Nach Aegg's Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. II, Abt. 2, S. 58, gehen die Hydrate des Magnesiumsulfats beim Erhitzen auf 200° in wasserfreies MgSO<sub>4</sub> über. Dieses ist bei mäßiger Glühhitze beständig und verliert erst bei Weißglut die Säure, um in das Oxyd überzugehen. Im Wasser löst es sich langsam unter Wärmeentwicklung; die geringe Geschwindigkeit, mit der die Auflösung stattfindet, ebenso die Wärmetönung, sind jedenfalls auf Hydratisierung zurückzuführen.

in das ebenfalls gemeinsame Ablaufrohr. Abbildung und Anwendung ersehe man aus dem Original. —ö. [R. 3320.]

K. Schröder. Über die maßanalytische Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure mit Kaliumpermanganat und die Ursachen ihrer zu niedrigen Ergebnisse. (Z. öff. Chem. 15, 321—336. 15./9. 1909. Wiesbaden.)

Angeregt durch die Mitteilung von H. Großmann und L. Höller in der Chem.-Ztg. über die maßanalytische Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure mit Kaliumpermanganat hat Verf. zu seinen früheren, nicht veröffentlichten Versuchen neue hinzugefügt, die für die Unvollständigkeit des Reaktionsverlaufes andere Erklärungen zulassen als die von Großmann und Höller. Verf. arbeitete bei seinen früheren Versuchen mit Rhodankalium; die Permanaganatlösung war mit Tetraoxalat eingestellt. Zu seinen neuerdings angestellten Versuchen benutzte er eine Rhodankaliumlösung, die durch Oxydation mit Brom und Bestimmung der erhaltenen Schwefelsäure als BaSO<sub>4</sub> eingestellt war. Die Permanaganatlösung war gegen Natriumoxalat eingestellt. Die sehr ausführliche Arbeit will im einzelnen nach-