

Gesamtgerbstoff
seine Gerbsäure

ist für jede Gerbstoffgattung eine konstante Größe. Wir können daher bei einem und demselben Material jederzeit den Gerbstoff an seiner Gerbsäure, die Gerbsäure wiederum an der zu ihrer Neutralisation erforderlichen Laugenmenge messen.

2. Ist nun die Gerbstoffmenge so, daß zur Neutralisation ihrer Gerbsäure gerade ein ccm zehntelnormaler Natronlauge erforderlich ist, so nennen wir diese Gerbstoffmenge den Titer dieses Gerbstoffes. Wir schreiben dann:

1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH = 0, . . . g des Gerbstoffes der Fichtenrinde a,
1 ccm $\frac{1}{10}$ -n NaOH = 0, . . . g des Gerbstoffes der Fichtenrinde b,
1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH = 0, . . . g des Gerbstoffes der Eichenrinde a,
1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH = 0, . . . g des Gerbstoffes des Quebrachoextraktes usw.

3. Um den Titer eines Gerbstoffes festzustellen, bestimmen wir in gleichen Volumina der mit diesem Gerbstoffmaterial hergestellten Brühe:

einerseits gewichtsanalytisch die darin enthaltene Menge des Gesamtgerbstoffes;

andererseits titrimetrisch die Zahl Kubikzentimeter einer $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, die zur Neutralisation seiner im gleichen Volumen enthaltenen Gerbsäure erforderlich sind.

Die beiden Resultate werden sich gleichgestellt: das gewichtsanalytische durch das titrimetrische Resultat dividiert, ergibt den gesuchten Gerbstofftitler.

4. Mit diesem Titer ausgerüstet, führen wir nun alle weiteren Analysen der Gerbebrühen nur titrimetrisch aus. Wir stellen die Zahl Kubikzentimeter der Natronlauge fest, die in einem bestimmten Volumen der zu untersuchenden Gerbebrühe zur Neutralisation der darin enthaltenen Gerbsäure erforderlich sind. Indem wir nun den vorhergefundenen Titer mit dieser Zahl multiplizieren, erfahren wir den Gehalt dieser Brühe an Gerbstoff.

Ich schlage vor, die hier eingeführten Gerbstofftitler für die verschiedenen Gerbstoffe möglichst oft festzustellen und zu veröffentlichen. Die resultierenden Tabellen dürften bald zu einer unentbehrlichen Stütze eines rationellen Gerbereibetriebes werden. Der Tag, wo die Wissenschaft auch in dieser Industrie die Zügel in die Hand bekommt, läßt sich nicht mehr gefahrlos verschieben. Präzedenzfälle sind nicht weit zu suchen: ist z. B. die Gesundung der stammverwandten Färberei, ihre heilsame Umwandlung aus einer empirischen zu einer wissenschaftlichen Industrie nicht lehrreich genug? Der Gerber ist bis jetzt blind: vor dem ewigen Einerlei der langwierigen und umständlichen Gewichtsanalyse ergriff seinen Chemiker bald Panik, und er fand im Aräometer einen anscheinend bequemen Ersatz. Schon in meiner vorläufigen Mitteilung habe ich die Benutzung des Aräometers als absolut irreführend verurteilt. Ist übrigens der Wert einer Analyse, deren Resultat der Gerber erst nach 24 Stunden erfahren kann, für eine ergebnisvolle Kontrolle der Schnellgerbung nicht problematisch? Die umständliche, sonst natürlich vorzügliche Gewichtsmethode konnte also der Gerbstoffverschwendug, d. i. einer unnötigen Betriebsverteuerung, auch keinen Einhalt tun. In den trüben Wässern der Brühen gehen an unausgenütztem Gerbstoffmaterial nach wie vor Kapitalien zu grunde. Wenn aber die Industrie je Ökonomien bedurfte, so ist es heute: Ersparnisse sind nicht mehr allein empfehlenswert, sie sind geboten. Der Gerbprozeß als der wichtigste Arbeitsgang, muß endlich verwissenschaftlicht werden. Nur dann wird es möglich werden, die Gerbstoffmaterialien der heute dringenden Forderung nach dem größten Nutzeffekt aller Arbeitskomponenten wirksam unterzuordnen. Dies zu ermöglichen, mit anderen Worten, den Gerbereibetrieb gewinnbringender zu gestalten, — das ist das Ziel dieser Methode.

[A. 235.]

Zur Bestimmung des Magnesiumchlorids im Wasser.

Von E. BOSSHARD und W. BURAWZOW.

Aus dem Technisch-chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich.

(Eingeg. 9.11. 1912.)

Das von Pfeiffer angegebene Verfahren zur direkten Bestimmung des Chlormagnesiums im Wasser¹⁾ ist bereits durch H. Emde und R. Sennst als unrichtig bezeichnet worden²⁾. Pfeiffer wollte deren abweichende Ergebnisse aber auf die wesentlich verschiedene Versuchsanordnung zurückführen³⁾. Infolge der praktischen Bedeutung, die diese Bestimmung nach verschiedenen Richtungen hätte, haben wir die Pfeiffersche Methode eingehend nachgeprüft, um womöglich ein brauchbares Verfahren ausfindig zu machen. Dieser Zweck ist denn auch wenigstens teilweise erreicht worden.

Zunächst stellten wir fest, daß bei genauer Einhaltung der Pfeifferschen Versuchsbedingungen auch größere Mengen von Magnesiumchlorid bei genügender Dauer des Erhitzen völlig zersetzt werden können, so daß der Chlorgehalt vollständig in Form von Salzsäure entweicht. Die Lösungen wurden in einer Platinschale auf dem Wasserbade verdampft, dann auf dem Sandbade erhitzt. Die Temperatur wurde bei jedem Versuche durch einen Boden der Platinschale berührendes, in den Sand eingestecktes Quecksilberthermometer gemessen. Die Ergebnisse sind in den Versuchen 1—5 der Tabelle I zusammengestellt. Nr. 3 und 4 zeigen, daß bei erheblich größeren Mengen von Magnesiumchlorid eine längere Erhitzungsdauer, bis 3 Stunden, nötig ist.

Die Versuche 6 bis 9 zeigen, daß auch Calciumchlorid in nicht zu vernachlässigendem Maße Salzsäure abgibt. Natriumchlorid dagegen (Nr. 10 bis 12) verliert, wie zu erwarten war, erst bei längerem Erhitzen, nach 2—3 Std., einen erheblichen Teil seines Chlorgehaltes. Viel größer werden aber diese Verluste, wenn dem Kochsalz Magnesiumsulfat beigemengt ist (Nr. 13 bis 15). Auch Calciumsulfat treibt aus dem Kochsalz etwas Salzsäure aus (Nr. 16 und 17). Andererseits verhindert eine Beimischung von Calciumsulfat die völlige Zersetzung des Magnesiumchlorids (Versuche 18 bis 21) infolge teilweiser Umsetzung zu Calciumchlorid.

Ist aber Calciumsulfat neben Natriumchlorid und Magnesiumchlorid vorhanden (Nr. 22 und 23), so entweicht etwas mehr Salzsäure als dem Magnesiumchloridgehalt allein entspräche.

Bei der Mischung von Natriumchlorid, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat und Calciumsulfat (Nr. 24 und 25) ist die entweichende Salzsäuremenge noch größer, der Magnesiumchloridgehalt würde erheblich zu hoch gefunden.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit theoretischen Erwägungen, wie sie teilweise von H. Emde und R. Sennst⁴⁾ unter Berufung auf van't Hoff's Untersuchungen angestellt wurden.

Wenn also auch unsere Versuche dartun, daß das Pfeiffersche Verfahren zu einer auch nur annähernden Bestimmung des Magnesiumchloridgehaltes in Gemengen verschiedener Salze nicht tauglich ist, so scheint uns doch die nach dieser Methode zu ermittelnde, beim Erhitzen des Trockenrückstandes entweichende Salzsäuremenge einen Maßstab zu liefern für das Korrosionsvermögen eines Wassers. Je mehr „abspaltbare“ Salzsäure ein Wasser dabei liefert, desto stärker wird es, z. B. im Dampfkessel, auf Eisen angreifend wirken können.

Die genaue Bestimmung des in dem Abdampfrückstand eines Wassers enthaltenen Magnesiumchlorids kann dagegen auf anderem Wege vorgenommen werden.

¹⁾ Diese Z. 22, 435 (1909).

²⁾ Diese Z. 22, 2038 (1909) und 22, 2236 (1909).

³⁾ Diese Z. 22, 2040 (1909).

⁴⁾ Diese Z. 22, 2236 (1909).

Calcium- und Magnesiumchlorid lösen sich in einem Gemisch von gleichen Volumteilen Alkohol und Äther leicht auf, während Natriumchlorid darin unlöslich ist.

Wird die alkohol-ätherische Lösung mit Wasser verdünnt, so kann man in einem Teil dieser Lösung leicht den Gesamtchloridgehalt mittels Silbernitratlösung titrieren. In einem zweiten Teil kann man dann den Calciumgehalt als Oxalat fällen und durch Glühen und Wägen als CaO, oder aber durch Titrieren mittels Permanganat bestimmen.

oder aber durch Titration mittels Permanganat bestimmen.
Die folgende Versuchsreihe zeigt, daß auf diese Weise in der Tat eine bequeme Trennung des Kochsalzes vom Calcium- und Magnesiumchlorid möglich ist. Die Trennung der letzteren bedarf keiner Belege.

Man arbeitet also wie folgt. Das Wasser wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit einem Gemenge von Alkohol (99–100%) und Äther (1 : 1 Volumen) ausgezogen, die Lösungen jeweilen durch ein Filter abgegossen. Der in Alkoholäther unlösliche Rückstand enthält alles Natriumchlorid, das durch Titrieren mit Silbernitrat bestimmt werden kann.

Die alkoholätherische Lösung wird mit Wasser stark verdünnt und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. In aliquoten Teilen dieser Flüssigkeit bestimmt man in oben

angedeuteter Weise den als Calcium- und Magnesiumchlorid vorhandenen Chlorgehalt einerseits und den Calciumgehalt andererseits.

Die Versuche 1 bis 6 (Tabelle II) zeigen, daß durch das Alkohol-Äthergemisch in der Tat nur Magnesium- und Calciumchlorid gelöst werden, während Natriumchlorid als Rückstand bleibt.

Daß aber auch in einem Wasser, das neben Magnesium- und Natriumchlorid noch Gips und die Bicarbonate von Calcium und Magnesium enthält (wie dies in natürlichen Wässern der Fall ist), nach unserer Methode der Magnesiumchloridgehalt richtig gefunden wird, zeigen die Versuche 7 bis 9.

Bei diesen wurden die Chloridlösungen mit annähernd gesättigter Lösung von Calcium- und Magnesiumbicarbonat und Calciumsulfat vermischt, die durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine Aufschwemmung von Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat in Gipslösung erhalten war.

Die Frage nach der Menge des in einem Wasser ursprünglich gelöst gewesenen Magnesiumchlorids lässt sich sonach wenigstens bei Brunnenwässern nach diesem Verfahren auch beantworten.

Tabelle I.

Versuche zur Bestimmung des Magnesiumchlorids nach Pfeiffer.

Tabelle II.
Bestimmung des Magnesiumchlorids.

Ver- such Nr.	Angewandt		Chlormenge in der Alkohol- Ätherlösung		Chlormenge im Rückstand	
	Lösung	Ent- haltend g Chlor	g	Prozente	g	Prozente
1	10 ccm $\frac{n}{20}$ NaCl		0,0175	49,5	0,0178	50,25
2	+10 ccm $\frac{n}{20}$ MgCl ₂	0,0354	0,0177	50,0	0,0176	49,75
3			0,0176	49,75	0,0177	50,0
4			0,0176	49,75	0,0178	50,25
5	10 ccm $\frac{n}{20}$ MgCl ₂	0,0354	66,6	0,0177	33,3	
	+10 ccm $\frac{n}{20}$ CaCl ₂	0,0531				
6	+10 ccm $\frac{n}{20}$ NaCl		0,0353	66,5	0,0177	33,3
7	10 ccm $\frac{n}{20}$ MgCl ₂		0,0178	50,25	0,0175	49,5
8	+10 ccm $\frac{n}{20}$ NaCl		0,0177	50,0	0,0176	49,75
9	+25 ccm Ca(HCO ₃) ₂ , Mg(HCO ₃) ₂ , CO ₂ und CaSO ₄ , gesättigt.		0,0177	50,0	0,0177	50,0

[A. 220.]

Zur Geschichte der Heuslerschen ferromagnetischen Manganlegierungen.

Schlußwort an Fr. Heusler.

Von E. WEDEKIND.

(Eingeg. 7./1. 1912.)

Da Heusler in seiner Antwort¹⁾ auf meine Abwehr²⁾, die unter diesem Titel an dieser Stelle erschien, auf die hauptsächlichen Punkte meiner Darlegungen nicht eingegangen ist, so darf ich wohl annehmen, daß er nicht in der Lage ist, dagegen etwas einzuwenden. Die Diskussion wäre also damit für mich erledigt, wenn Heusler nicht mit einer neuen schwerwiegenden Insinuation gegen mich aufgetreten wäre: er schreibt, daß ich „in meinem ersten Vortrage bereits die „Legendenbildung“ begonnen habe, welche ich seitdem beharrlich weiter zu verarbeiten nicht müde werde.“ Hier erreicht die eigenartige Kampfesweise des Entdeckers der ferromagnetischen Manganlegierungen ihren Höhepunkt und nötigt mich zu einem energischen Protest. Ich konstatiere zunächst, daß ich in meiner kürzlich an dieser Stelle veröffentlichten Antwort zum ersten Male gegen die wiederholten öffentlichen und privaten Angriffe Heuslers Stellung genommen habe, ferner, daß der mehrfach zitierte Vortrag vor der Bunsengesellschaft im Jahre 1905, wie er in der Zeitschrift für Elektrochemie in Form eines kurzen Referates abgedruckt ist, nicht einen einzigen Passus enthält, der einen Tatbestand in unzutreffender Weise darstellt und so zu dem Vorwurf einer Legendenbildung Anlaß geben könnte. In diesem — eine Seite langem — Referat berichtete ich kurz über den äußeren Anlaß der Untersuchung, der eben darin bestand, daß ich zwei Verbindungen des Mangans mit dem Bor beschrieben hatte, worauf mich Heusler brieflich auf die Magnetisierbarkeit des borhaltigen Mangans aufmerksam machte; ich untersuchte daraufhin selbstverständlich meine Präparate, die mit den Heuslerschen nicht identisch waren, ebenso die übrigen bereits vorher nach meinem Verfahren³⁾ dargestellten Manganverbindungen, in erster Linie das Antimonid.

¹⁾ Diese Z. 25, 2651 (1912).

²⁾ Diese Z. 25, 2253 (1912).

³⁾ Vgl. Ber. 38, 1228 (1905).

Damit erledigt sich auch die von Heusler hervorgehobene zeitliche Angabe; er glaubt, einen besonderen Trumpe damit ausspielen zu können, daß meine Anfrage und seine Zustimmung erst erfolgt sind, nachdem ich schon in der erwähnten Sitzung der Bunsengesellschaft über die ersten Beobachtungen mit meinen eigenen Präparaten kurz berichtet hatte. Es ist wohl selbstverständlich, daß ich keinen Anlaß hatte, wegen dieser ersten Versuche, die auf Heuslers eigene Anregung zurückgingen, eine besondere Erlaubnis einzuholen, zumal ich ihn davon unterrichtet hatte. Meine Anfrage vom 13./6. 1905 hatte, wie aus meinen von Heusler zitierten Worten hervorgeht, lediglich den Zweck, Kollisionen mit Untersuchungen von Heusler bzw. mit Schülern von Richard zu verhindern, nachdem meine ersten Versuche den Wunsch in mir rege gemacht hatten, den Gegenstand in der Richtung weiter zu verfolgen, die bis dahin vernachlässigt war, nämlich in bezug auf die Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit von der stöchiometrischen Zusammensetzung. Aus dem „historischen Dokument“ — wie Heusler seine Antwort vom 13./6. 1905 nennt — entnahm ich lediglich zu meiner Befriedigung, daß er meinen weiteren Versuchen keine Schranken auferlegen wollte; diese Erklärung kann Heusler durch keine sophistische Auslegung aus der Welt schaffen oder nachträglich unwirksam machen. Ich glaube also, daß der Tatbestand nach wie vor für Heusler „vernichtet“ ist.

Nicht viel besser steht es mit dem Versuche, mir bezüglich Manganaluminiumkupfer bzw. der darin enthaltenen hypothetischen Manganaluminiumverbindung eine Legendenbildung unterzuschieben, nachdem Heusler mit mir selbst die ev. Existenz einer Verbindung MnAl diskutiert hat (vgl. das von mir in meinem früheren Aufsatze, Fußnote 11 zitierte Schreiben). Der Vorwurf fällt also auf Heusler selbst zurück, der lediglich bestrebt ist, seine früheren Ansichten dem durch die Arbeiten von Hindrichs⁴⁾, sowie von Heusler und Richard⁵⁾ geschaffenen neuen Tatbestand anzupassen. Auf der anderen Seite läßt Heusler durch seine letzte Erklärung die einzige Andeutung fallen, die ihn vielleicht berechtigt hätte, die Erkenntnis, daß der Ferromagnetismus eine molekulare Eigenschaft bestimmter Verbindungen ist, als sein geistiges Eigentum in Anspruch zu nehmen. Dieses Zugeständnis ist wertvoll genug, um hiermit meinerseits diese unerquickliche Polemik⁶⁾ zu schließen.

Straßburg, Ende Dezember 1912.

[A. 4.]

Flammenlose Verbrennung.

(Eingeg. 22./11. 1912.)

Die sogenannte flammenlose Verbrennung, angeblich erfunden von Schenabell und Bone, wird von v. Jüptner⁷⁾ und Künzbrunner⁸⁾ als sehr wichtig beschrieben; letzterer meint sogar, diese „Erfindung“ werde für die Feuerungstechnik so wichtig werden, wie es die Erfindung des Glühstrumpfes für die Beleuchtungstechnik gewesen ist.

Mir scheint diese „Erfindung“ nicht mehr neu zu sein, da schon Fletcher⁹⁾ die flammenlose Verbrennung empfohlen hat, die dann von mir¹⁰⁾ untersucht wurde. Ob sie technisch wichtig wird, bleibt abzuwarten.

F. Fischer. [A. 226.]

⁴⁾ Z. anorg. Chem. 59, 448 (1908).

⁵⁾ A. a. O. 61, 275 (1909).

⁶⁾ Auf die rein persönlichen Bemerkungen, wie „junger (!) Kollege“, und die naive Bevormundung hinsichtlich der Fassung meines Vortrages vermag ich im Rahmen dieser Zeitschrift nicht einzugehen.

⁷⁾ Feuerungstechnik 1912, 39

⁸⁾ Feuerungstechnik 1912, 62

⁹⁾ Dingl. Journ. 246, 293 (1882).

¹⁰⁾ Dingl. Journ., 247, 32 (1883); Angew. Chem. 2, 69 (1889).