

Lehm Mörtel verbunden, gebrannte Ziegel auf, später auch glasierte und emaillierte, weiße, gelbe, grünlichblaue, zweifarbig, sowie mit geometrischen Mustern nach Art von Mosaik verzierte, zuweilen auch dekorative Einsätze, Ziernägel und dgl. aus gebranntem Ton<sup>30</sup>). Die Häuser der sog. Altstadt weisen nicht selten gut verputzte und getünchte Wände auf, auch zweifarbig

<sup>30)</sup> 116, 117, 190, 219; 117, 120, 186.

(gelb, rot)<sup>31)</sup>; die fast nie fehlenden Badestuben enthalten tönerne Wannen und Wasserkrüge, besitzen treffliche Fußböden aus gebrannten Ziegeln oder Gipsbeton, der mit Asphalt überzogen ist, und werden durch Tonrohre entwässert, und zwar in die Ableitungen der oft kaum über 1 m breiten, aber wohlgepflegten und kanalisierten Straßen<sup>32)</sup>. [A. 102.]

<sup>31)</sup> 249.

<sup>32)</sup> 247 ff.

## Analytische Untersuchungen

### Kolorimetrische Magnesiumbestimmung.

Von Dr. F. ALTEN, Dr. H. WEILAND und B. KURMIES.

Arbeiten der landwirtschaftlichen Versuchsstation Licherfelde.

(Eingeg. 27. September 1933.)

Wir veröffentlichten in dieser Zeitschrift eine Methode zur kolorimetrischen Al-Bestimmung (1) über das Aluminiumoxychinolat. Genau wie das Al-Oxychinolat lassen sich natürlich alle Oxychinolinniederschläge mit Diazobenzolsulfosäure zu einem leicht löslichen und gut kolorimetrierbaren Farbstoff kuppeln.

Die gravimetrische und titrimetrische Mg-Bestimmung über das Oxychinolin (2, 3, 4) erlaubt die Bestimmung bis etwa 0,1 mg. Durch Anwendung der kolorimetrischen Methode gelingt es, 10—500 γ Mg in kleinem Volumen kolorimetrisch mit einer Genauigkeit von ± 6% zu bestimmen. Bei der Trennung des Mg von andern mit Oxychinolin in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung Niederschläge bildenden Ionen mußte ein Verfahren angewandt werden, das unter Vermeidung zu großen Reagenzienzusatzes, der Mg mitbringen konnte, die Isolierung des Mg möglichst schnell vorzunehmen erlaubte.

Die Mg-haltige Lösung wurde auf etwa 1 cm<sup>3</sup> eingedampft, schwach essigsaurer gemacht, mit Natriumacetat versetzt und darin Fe, Al, Mn, Cu, Zn und Ti mit Oxychinolin gefällt. Die alkalischen Erden wurden anschließend ohne Filtration durch Zugabe von Ammonoxalat gefällt. Im Filtrat wurde dann nach Zugabe von NaOH und Na-tartrat, um etwa noch nicht gefälltes Al in Lösung zu halten, das Magnesium als Oxychinolat gefällt. Die gewaschenen Mg-Oxychinolat-Niederschläge wurden angefärbt und mit Farblösungen, die mit reinem Oxychinolin erhalten wurden, verglichen. Dabei wurden, wie Tabelle 1 zeigt, immer zu hohe Werte erhalten, im Gegensatz zu Fällungen aus reinen Mg-Lösungen, die sehr gute Werte ergaben.

Tabelle 1.

An- gew. Mg <sup>γ</sup>	Mit Zusatz von Fe, Al, Ca, PO <sub>4</sub>			Ohne Zusatz von Fe, Al, Ca, PO <sub>4</sub>		
	Zusatz: Al <sup>+++</sup> , Fe <sup>+++</sup> , Ca <sup>++</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ge- fundene Mg <sup>γ</sup>	Differenz Mg <sup>γ</sup>   %	Ge- fundene Mg <sup>γ</sup>	Differenz Mg <sup>γ</sup>   %	
2,5	—	—	—   —	1,52	-0,98   -39,2	
5	—	—	—   —	4,68	-0,37   -7,4	
10	100	12,1	+ 2,1   + 21,0	10,35	+ 0,35   + 3,5	
25	250	29,6	+ 4,6   + 18,4	26,45	+ 1,45   + 5,8	
50	250	62,3	+ 12,3   + 24,6	51,0	+ 1,0   + 2,0	
100	500	111,3	+ 11,3   + 11,3	101,3	+ 1,3   + 1,3	
200	500	266	+ 16   + 6,4	250	0   0	
500	—	—	—   —	495	-5   -1,0	

Da auch reine Mg-Lösungen ohne Zusatz von Al, Fe, Ca und PO<sub>4</sub> beim Vergleich gegen Farblösungen aus reinem Oxychinolin zu hohe Werte ergaben, wenn sie wie bei der Trennung behandelt wurden (s. Tabelle 2),

war zu vermuten, daß bei der angewandten Behandlungsweise das Oxychinolin etwas zersetzt bzw. in der Art verändert wurde, daß es bei der Kupplung eine etwas tiefere Farbe ergab.

Tabelle 2.

Angewandt γ Mg	Gefunden γ Mg	Differenz	
		γ	%
10	12,1	+ 2,1	+ 21,0
25	30,8	+ 5,8	+ 23,2
50	58,3	+ 8,3	+ 16,6
100	111	+ 11	+ 11
250	271	+ 21	+ 8,4

Durch Vergleich der angefärbten Versuchsfällungen mit Fällungen aus reinen Mg-Lösungen bekannten Gehaltes ohne Zusätze nach gleicher Behandlung wie beim Trennungsgang konnten dann gute Resultate erhalten werden, wie aus Tabelle 3 hervorgeht.

Tabelle 3.

Angewandt γ Mg	Gefunden γ Mg	Differenz	
		γ	%
10	9,4	-0,6	-6
25	25,9	+ 0,9	+ 3,6
50	53,4	+ 3,4	+ 6,8
100	100,5	+ 0,5	+ 0,5
250	250	0	0

Die Arbeitsweise nach dieser Methode gestaltet sich wie folgt:

#### Reagenzien.

1. Essigsäure Oxychinolinlösung (Fällungsreagens): 4 g Oxychinolin pro Analysen werden mit 8 cm<sup>3</sup> Eisessig verrührt, in 200 cm<sup>3</sup> kochendes Wasser gebracht und unter dauerndem Rühren bei Siedehitze gelöst. — 2. Natriumacetatlösung, gesättigt. — 3. Natriumtartratlösung, gesättigt. — 4. n-Salzsäure. — 5. 2 n-Natronlauge. — 6. Sulfanilsäurelösung: 8,6 g Sulfanilsäure werden in 1000 cm<sup>3</sup> 30%iger Essigsäure unter Erwärmen gelöst. — 7. Natriumnitritlösung: 2,85 g NaNO<sub>2</sub>/1000 H<sub>2</sub>O.

#### Ausführung der Bestimmung.

Zu 1 cm<sup>3</sup> der ganz schwach essigsauren, NH<sub>4</sub>-freien Mg-Lösung gibt man 0,5 cm<sup>3</sup> gesättigte Natriumacetatlösung und fällt das Fe<sup>+++</sup> und Al<sup>+++</sup> mit einer 2%igen essigsauren Oxychinolinlösung im Überschuß. Die Fällung läßt man etwa 3 h bei Zimmertemperatur stehen. Dann gibt man zur Fällung des Ca<sup>++</sup> einige Tropfen gesättigte Ammonoxalatlösung hinzu und erwärmt etwa 30 min auf dem Wasserbade. Der Niederschlag wird mittels Filterstäbchen von der Lösung getrennt, und zwar so, daß man das Filtrat gleich in ein zweites Probiergläschen saugt. Der Niederschlag wird zweimal mit je 0,5 cm<sup>3</sup> kaltem Wasser gewaschen. Zum

Filtrat gibt man  $1 \text{ cm}^3$  gesättigte Natriumtartratlösung, (um etwa nichtausgefallenes Al<sup>3+</sup> in Lösung zu halten), noch etwas Oxychinolinlösung (etwa 0,2–0,3 cm<sup>3</sup> eissigsäure Lösung) und macht mit  $1 \text{ cm}^3$  2 n-NaOH alkalisch. Die Fällung bleibt bei Zimmertemperatur über Nacht stehen und wird dann 30 min auf dem Wasserbade erwärmt. Der Mg-Niederschlag wird mittels Filterstäbchen isoliert, dreimal mit je 1,5–2 cm<sup>3</sup> ammoniakalischem, heißem Wasser gewaschen und in 1–2 cm<sup>3</sup> heißer n-HCl gelöst. Die Lösung wird in einen 50-cm<sup>3</sup>-Kolben gesaugt. Bei größeren Mengen wird nur ein aliquoter Teil (etwa 25–50  $\mu$ ) der Lösung des Mg-Niederschlages angefärbt. Dann gibt man je  $1 \text{ cm}^3$  Sulfanilsäure und Natriumnitritlösung zu, läßt 5–10 min stehen und macht mit  $10 \text{ cm}^3$  2 n-NaOH alkalisch.

Da infolge von Nebenreaktionen (beginnende Zersetzung des Oxychinolins?) bei diesem Analysengange

### Kurze Erwiderung\*) auf Edmund O. von Lippmann: „Einige Bemerkungen zu R. Bathurst, ein unbekannter Vorläufer Lavoisiers“.

Von Dr. Charlotte Saechting, Prag.

Herr Prof. von Lippmann zieht in seinen „Bemerkungen“<sup>1)</sup> die Schlußfolgerung, daß Bathurst nicht zu den Trägern der zur Sauerstofftheorie Lavoisiers führenden Ideen gezählt werden könne, da er an ältere Überlieferungen anknüpfe und die Anschauung seiner Zeitgenossen über den „spiritus nitro-aëreus“ nicht weiter entwickelt habe.

Daß Bathurst an ältere Überlieferungen angeknüpft hat, kann und soll nicht im mindesten bestritten werden. Es war in meinem Artikel nicht hervorgehoben, einerseits, weil es selbstverständlich ist, andererseits, weil das Aufzeigen dieser Wurzeln zu weit geführt hätte.

Bathurst vertrat Ideen, wie sie damals in einem ganzen Kreise von Forschern, der sich um Boyle grupperte, vorherrschten, und wenn er sie auch nur in Einzelheiten weiter entwickelte (z. B. bleichende Wirkung des spiritus nitro-aëreus), so ist ihm aus diesem Grunde allein die Vorläuferschaft zu den Ideen Lavoisiers nicht abzustreiten. Hooke, der unwider-

\*) E. O. von Lippmann hat auf eine nochmalige Erwiderung verzichtet.

<sup>1)</sup> Siehe diese Ztschr. 46, 351 [1933].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### I. Internationaler Glas- und Keramik-Kongress in Mailand.

16. bis 25. September 1933.

Vorsitzender für die Fachgruppe Glas und die gemeinschaftlichen Gruppensitzungen: On. B. Donzelli, Generalpräsident der Federazione Nazionale Fascista dell'Industria del Vetro. Vorsitzender für die Fachgruppe Keramik: On. Ing. L. Scotti, Generalpräsident der Federazione Nazionale Fascista dell'Industria della Ceramica.

#### I. Gemeinsame Gruppensitzungen.

Prof. G. Ballardini, Faenza: „Das ‘Corpus’ der italienischen Majolika.“

Vortr. gibt einen Überblick über die Entstehung und Entwicklung des groß angelegten italienischen Sammelwerkes, das jetzt vom Ministerium der nationalen Erziehung herausgegeben wird. —

G. Ugolini, Pesaro: „Kommerzielle Möglichkeiten in der Kunskeramik.“ — E. Barovier, Murano: „Ohne Dekor. Muranoer Kunstgläser.“ — Prof. W. v. Eiff, Stuttgart: „Die Kunst im Dienst der Vervollkommenung des Glases.“ —

Lechevalier - Chevignard, Sèvres: „Die Unterrichtsorganisation in der französischen Keramik.“

Die erste keramische Bildungsstätte in Frankreich ging aus der Nationalmanufaktur in Sèvres hervor. Während der Unter-

nicht gegen reine Oxychinolinlösungen bekannten Gehaltes kolorimetriert werden kann, fällt man je  $1 \text{ cm}^3$  von reinen Mg-Lösungen bekannten Gehaltes nach obiger Vorschrift, indem man sie genau wie die Versuchslösungen behandelt, und benutzt die angefärbten Lösungen zum Vergleich. Es können so 10–500  $\mu$  Mg in  $1 \text{ cm}^3$  mit einer Genauigkeit von  $\pm 6\%$  bestimmt werden.

Von jeder Bestimmung sind, wie überhaupt bei Mikrobestimmungen empfehlenswert, wenigstens 3 Parallelen anzusetzen.

[A. 103.]

#### Literatur.

1. Alten, Weiland u. Loofmann, Colorimetrische Al-Bestimmung, Angew. Chem. 46, 668 [1933].
2. Berg, Ztschr. analyt. Chem. 71, 23 [1927].
3. Hahn u. Vieweg, ebenda 71, 122 [1927].
4. Strebinger u. Reif, Pregl-Festschrift, Mikrochemie 1929.

sprochen zu den Vorläufern Lavoisiers gerechnet wird, hatte keine tiefere Einsicht in die Verbrennungsprozesse, ebenso auch Rey, von dem Kircan, in bezug auf seine Erklärung der Verkalkung, sagt, „... daß er ebensowenig die Ehre eines Erfinders verdient als ein glücklicher Träumer die eines Propheten“<sup>2)</sup>.

Wenn trotz dieser Unklarheit über die Grundlage ihrer Ansichten Hooke wie auch Rey und Bathurst zu den Vorläufern Lavoisiers m. E. nach gezählt werden können, so deshalb, weil das Wesentliche bei Lavoisier gerade dies war, was auch seine Vorläufer betonten: daß bei der Verbrennung und beim Atmen die Luft kein einfacher Rezipient des entweichenden Phlogistons (oder „Schwefels“) sei, sondern, daß ein Luftbestandteil aktiv in diese Prozesse eingreife.

Klar tritt dies im Falle Priestleys und Scheeles hervor. Trotzdem sie den Sauerstoff entdeckt hatten, also sozusagen den spiritus nitro-aëreus in der Hand hatten, waren sie — ganz in der Phlogistontheorie gefangen — nicht auf den Gedanken gekommen, in ihm ein wesentliches Agens der Verbrennung zu sehen; ja sie lehnten die Theorie Lavoisiers ab, und Priestley bekämpfte sie bis an sein Lebensende. Es war also durchaus notwendig und wesentlich, die Blickrichtung der Phlogistik umzukehren, im Sinne wie es Lavoisier und seine Vorläufer taten.

<sup>2)</sup> R. Kircan, Physisch-chemische Schriften, aus dem Englischen übersetzt von L. Crell. Berlin 1799/1801. Band 3, Seite 238.

richt hier zunächst nur an einigen Stunden der Woche stattfand, wurde 1879 eine eigentliche keramische Schule gegründet zwecks Heranbildung eines geeigneten Nachwuchses für die einzelnen Abteilungen der Manufaktur. 1893 entstand dann als Erweiterung der bisherigen Lehrlingsschule die Ecole de la Céramique, welche Mitarbeiter für die Privatindustrie heranbilden sollte und eine künstlerische und eine technische Abteilung umfaßte. 1920 wurde das Institut de Céramique française gegründet zur Vorbereitung von leitenden technischen Beamten und qualifizierten Facharbeitern. Endlich wurde die Schule der Keramik von Sèvres 1927 zur Ecole Nationale Supérieure zur Ausbildung von Fachingenieuren erweitert. Für den mittleren keramischen Unterricht ist die Ecole Nationale Professionnelle in Vierzon bestimmt. Eine andere ähnliche Einrichtung besteht seit einigen Jahren an der Ecole Practique d'Industrie in Beauvais. Für andere Zwecke wurden eine Lehranstalt für Porzellanindustrie in Limoges und für keramische Werkstoffe in Châlon-sur-Saône geschaffen. Die Organisation des Unterrichts an allen Lehranstalten geht heute von der Association d'Enseignement Technique Céramique aus. Zur Fortbildung des in der keramischen Industrie beschäftigten Personals werden überdies praktische und theoretische Kurse in den einzelnen Industriezentren und an den verschiedenen Handwerks- und Gewerbeschulen abgehalten. —