zu seinen Sitzungen einzuladen. Die Berührung mit Vertretern der Technik und Wissenschaft, die Interessierung für die Fragen des Schulunterrichtes wird beiden Teilen fruchtbare Anregungen bringen. Gerade die Art der in den Vereinssitzungen gehaltenen, meist nicht abstrakt wissenschaftlichen Vorträge dürfte den Lehrern willkommen sein. Beachtung verdient auch der kürzlich aus Lehrerkreisen geäußerte Wunsch, daß der Verein deutscher Chemiker eine Fachgruppe für den Chemieunterricht bilden möchte.

Seitens der Schul- und Unterrichtsverwaltungen ist der Erhaltung des wissenschaftlichen Geistes in der Lehrerschaft durch Beschaffen von Büchern, durch Gewähren von Zeit und Mitteln für das Selbststudium, für die Teilnahme an Fortbildungskursen usw., für die Ausführung kleinerer wissenschaftlicher Untersuchungen u. dgl. Rechnung zu tragen.

Was nötig ist, um unseren Schul-Chemieunterricht auf möglichste Höhe zu bringen, sind keine umwälzenden Neuerungen, sondern Dinge, die fast ausnahmslos in den Rahmen des Vorhandenen hineinpassen. Alle, die es angeht, müssen sich darüber klar sein, daß der Schul-Chemieunterricht und seine zweckmäßigste Gestaltung für unsere deutsche Chemie und somit für unser ganzes Volk von hoher Bedeutung sind. Notwendige Maßnahmen ohne vieles „Wenn und Aber“ entschlossen auszuführen, lehren uns die Kriegsjahre. Unterstützen sich die Unterrichts- und Schulverwaltungen, die Hochschulen, die Lehrerschaft und unsere Chemiker gegenseitig, so wird der Erfolg nicht ausbleiben. Und sollte es den Behörden an Mitteln fehlen, die z. B. für die Ausrüstung aller Schulen mit Laboratorien reichlich gebraucht werden, so rufe man die private Opferwilligkeit zu Hilfe. Die ehemaligen Schüler höherer Lehranstalten finden dabei gute Gelegenheit, sich in ihrer alten Schule ein schönes Denkmal zu setzen, aere perennius, wie der Dichter sagte, als noch keine Denkmäler eingeschmolzen wurden. [A. 110.]

Beiträge zur Gewichtsanalyse VII¹⁾.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 22./7. 1918.)

IX. Bestimmung des Magnesiums.

1. Bestimmung als Magnesiumammoniumphosphat. Man gelangt zu einem Niederschlag, der genau der Formel $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entspricht, wenn man das Fällen des Magnesiums aus fast siedend heißer Lösung in Gegenwart von bemessenen Mengen Ammoniumchlorid und Ammoniak durch nachträgliches Hinzufügen von Natriumphosphatlösung vornimmt, dann das Krystallisieren des Niederschlages abwartet. Der Niederschlag gelangt nach dem Trocknen bei Zimmerwärme zur Abwägung:

In der 100 ccm betragenden, höchstens 0,05 g Magnesium enthaltenden Flüssigkeit wird 3,0 g Ammoniumchlorid gelöst und die Lösung in einem nicht bedeckten Becherglase bis zu dem eben beginnenden Sieden erhitzt; ist nämlich das Becherglas nicht mit einem Uhrglase bedeckt, so wird dessen Rand nicht so heiß, daß er mit der Hand nicht gefaßt werden könnte. Das Becherglas wird dann von der Kochplatte genommen und mit 10 ccm 10% igem Ammoniak versetzt. Es wird nun in die 80–90° heiße Flüssigkeit unter fortwährendem Umschwenken aus einer Hahnmeßröhre in dünnem Strahle 10 ccm „10%ige“ Dinatriumphosphatlösung (10,0 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in Wasser zu 100 ccm gelöst) einfließen gelassen. Der anfänglich amorphe Niederschlag beginnt bereits nach 10 Minuten krystallinisch zu werden und besteht nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit aus mehrere Millimeter langen Krystallnadeln. Das Abkühlen durch Einstellen des Becherglases in kaltes Wasser zu beschleunigen, ist unvorteilhaft.

Wie eigene Versuche zeigten, ist der gebräuchliche übertriebene Ammoniakzusatz sowohl zur Untersuchungslösung, wie auch zum Waschwasser nicht zweckmäßig; die Genauigkeit der Bestimmung wird hierdurch keinesfalls erhöht. Man wird nur beim Seihen und Auswaschen des Niederschlages unnötigerweise durch den starken Ammoniakgeruch belästigt. Nützlich ist es dagegen, das Becherglas an einem kühlen Orte (16–18°) 24 Stunden stehen zu lassen.

Der „Kelchtrichter“ mit dem Wattebausch wird in üblicher Weise hergerichtet, jedoch wird die Watte, anstatt mit Wasser, mit durch Überdampfen gereinigtem starkem Methylalkohol be-

netzt, dann dieser mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Man läßt hierauf noch etwa 5 Minuten lang einen kräftigen Luftstrom durch den Wattebausch streichen, um den aufgesaugt gebliebenen Methylalkohol zu verdampfen. Das weitere Trocknen erfolgt in einem Trockengefäß (Exsiccator), welches mit krystallischem Calciumchlorid ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) beschickt ist. Nach 24 stündigem Trocknen bei 20–25° hat der „Kelchtrichter“ ein bei weiterem Trocknen unveränderliches Gewicht erreicht. Das Wägen selbst erfolgt im geschlossenen Wägegläschen; natürlich braucht man nicht wie bei dem Arbeiten mit einem heißen „Kelchtrichter“ $\frac{1}{2}$ Stunde zu warten: es wird sofort gewogen. Ferner möge bemerkt werden, daß der Wattebausch in diesem Falle nicht durch Erhitzen getrocknet werden darf; ein bei 100° getrockneter Wattebausch von 0,3 g ist einige Milligramme leichter, als wenn man das Trocknen, wie beschrieben, vornimmt.

Am besten ist es immer, auch bei größeren Niederschlagsmengen, das Seihen erst am folgenden Tage vorzunehmen; bei sehr kleinen Niederschlagsmengen muß man über Nacht stehen lassen. Wurde z. B. schon nach 2 Stunden geseiht, so war die Niederschlagsmenge durchschnittlich um rund 6 mg zu klein. Das Sammeln des Niederschlages auf dem Wattebausch erfolgt in üblicher Weise. Als Waschflüssigkeit nimmt man 50 ccm 1% igen Ammoniak. Die letzten Anteile des Waschwassers werden mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt, dann in den „Kelchtrichter“ in zwei Anteilen etwa 10 ccm Methylalkohol gegeben. Man läßt den Alkohol an den Seitenwänden des Trichters herabfließen, wodurch das Glas von den anhaftenden Niederschlagsteilchen rein gespült wird. Bei größeren Niederschlagsmengen rührt man mit einem Glasstäbchen den Niederschlag mit dem ersten Anteil des Alkohols zusammen; der Glasstab wird dann mit dem zweiten Anteil des Alkohols abgespült. Nachdem mit der Wasserstrahlpumpe auch der zweite Anteil des Alkohols abgesaugt wurde²⁾, wird noch weiterhin 5–10 Minuten lang Luft durch den Trichter gesaugt, bis der anfänglich eiskalt gewordene Trichter sich wieder erwärmt hat, also der aufgesaugt gebliebene Alkohol verdampft ist. Der Trichter wird dann bis zum anderen Tage in das Trockengefäß gegeben, endlich gewogen³⁾.

Zu den Versuchen wurde eine aus reinsten, einzeln ausgewählten, weder feuchten, noch verwitterten Bittersalzkry stallen bereitete Lösung benutzt, die in 1000 ccm 10,1073 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ enthielt. Es wurden von der Lösung Anteile von 50, 10 und 1 ccm abgemessen und auf 100 ccm verdünnt. Das Fällen erfolgte in beschriebener Weise, jedoch wurde bei der ersten Versuchsreihe (a) nur 1,0 g, bei der zweiten (b) dagegen die vorgeschriebene Menge, nämlich 3,0 g Ammoniumchlorid genommen. Das Seihen usw. erfolgte am anderen Tage. Das Trocknen über $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ währte 24 Stunden lang. Die berechneten Mengen $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sind: 503,35, 100,67 und 10,07 mg; die Versuche führten zu diesen Zahlen:

a	b	a	b	a	b
501,8 mg	503,4 mg	99,4 mg	101,4 mg	10,2 mg	10,1 mg
500,9 „	503,1 „	100,5 „	100,5 „	10,6 „	10,0 „
501,0 „	503,3 „	99,9 „	101,2 „	10,4 „	10,5 „
502,2 „	503,3 „	100,2 „	100,3 „	10,0 „	10,6 „
501,5 „	503,6 „	100,1 „	100,5 „	10,4 „	10,5 „
502,3 „	503,2 „	100,7 „	100,8 „	10,0 „	10,2 „
501,62 mg	503,32 mg	100,13 mg	100,78 mg	10,27 mg	10,32 mg

[²⁾ Es lohnt sich, den abfallenden Methylalkohol zu sammeln und nach dem Entwässern mit Kalk durch Überdampfen zu reinigen. Der so erhaltene Methylalkohol enthält natürlich Ammoniak, was aber bei seiner neuerlichen Anwendung nicht nachteilig ist.

³⁾ Das beschriebene Verfahren ist besonders für fortlaufende Untersuchungen geeignet; es kann z. B. folgender Arbeitsplan befolgt werden:

Man gebraucht 1 Wägegläschen und 12 mit Zahlen bezeichnete „Kelchtrichter“, ferner ein größeres Trockengefäß, in welchem alle 12 „Kelchtrichter“ auf einmal untergebracht werden können. Man beginnt damit, daß man 6 „Kelchtrichter“ in beschriebener Weise beschickt und in das Trockengefäß gibt; gleichzeitig werden auch 6 Magnesiumfällungen ausgeführt. Am zweiten Tage werden die 6 Watte enthaltenden „Kelchtrichter“ gewogen, das Abseihen und das Auswaschen des Niederschlages vorgenommen und die niederschlaghaltigen „Kelchtrichter“ in das Trockengefäß gegeben; außerdem werden, wie am ersten Tage, wieder 6 „Kelchtrichter“ vorbereitet und in das Trockengefäß gegeben, ebenso werden 6 Magnesiumfällungen vorgenommen. Am dritten Tage werden die 6 „Kelchtrichter“ mit dem trockenen Niederschlag gewogen und weiterhin so verfahren, wie am zweiten Tage.

¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 30, I, 251 u. 301 [1917]; 31, I, 46, 80, 101 u. 203 [1918].

Die Mittelwerte der mit *b* bezeichneten Versuchsreihen stimmen mit den berechneten Zahlen auf das Beste überein; die Verbesserungswerte liegen an der Grenze der Versuchsfehler:

Gewicht d. Niederschlages	Verbesserungswert
0,50 g	±0,0 mg
0,10 „	—0,1 „
0,05 „	—0,2 „
0,01 „	—0,3 „

Es wurde auch der Glührückstand des bei der mit *b* bezeichneten ersten Versuchsreihe erhaltenen trockenen Niederschlages bestimmt und zu 45,30, 45,33 und 45,29, im Mittel zu 45,31% gefunden (bzw. 45,36%⁴).

Nimmt man auf 100 cem zu fällende Lösung mehr Ammoniumchlorid als vorgeschrieben (3,0 g), so scheidet sich der Niederschlag sehr gut ab und wird rasch krystallinisch; auch das Ergebnis wird kaum beeinflusst. In Gegenwart von 5,0 und 10,0 g Ammoniumchlorid betrug das Gewicht des getrockneten Niederschlages in beiden Fällen 503,8 mg.

Kalium- und Natriumchlorid verzögern stark das Krystallischwerden des Niederschlages. Bei den Versuchen enthielt die 100 cem betragende Lösung außer den weiter unten angegebenen Mengen Kalium- und Natriumchlorid gleichzeitig 3,0 g Ammoniumchlorid; das Fällen usw. erfolgte wie bei den grundlegenden Versuchen. Die berechneten Niederschlagsmengen sind 503,35, 100,67 und 10,07 mg; die Versuche führten zu diesen Zahlen:

3,0 g KCl	505,0 mg	101,5 mg	9,9 mg
5,0 „ „	505,2 „	101,8 „	9,3 „
10,0 „ „	507,6 „	102,3 „	8,7 „
3,0 „ NaCl	504,4 „	101,8 „	9,6 „
5,0 „ „	504,4 „	102,1 „	9,6 „
10,0 „ „	508,6 „	103,2 „	8,0 „

Enthält also die Lösung nicht mehr als 5% Kalium- oder Natriumchlorid, so ist das Ergebnis zufriedenstellend.

Es wurde auch der Glührückstand der in der ersten Versuchsreihe aufgezählten Niederschlagsproben mit folgendem Ergebnis bestimmt:

bzgl. 3,0 g KCl	45,85%	bzgl. 3,0 g NaCl	45,38%
„ 5,0 „ „	46,18%	„ 5,0 „ „	45,36%
„ 10,0 „ „	46,85%	„ 10,0 „ „	45,21%

In Gegenwart kleinerer oder größerer Mengen Kaliumchlorid führt das angegebene Verfahren zu besseren Werten, während in Gegenwart von viel (10%) Natriumchlorid die Bestimmung als Pyrophosphat genauer ausfällt; ist nicht mehr als 5% Natriumchlorid in der Lösung enthalten, so ist die Bestimmung als $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ genauer. Das Ergebnis ist z. B. in Gegenwart von 3,0, 5,0 und 10,0 g Kaliumchlorid nur um 0,31, 0,35 und 0,82% zu groß, wenn man das angegebene Verfahren befolgt, während bei der Bestimmung als Pyrophosphat der Fehler sich auf 1,13, 1,96 und 3,67% erhöht. In Gegenwart von 3,0, 5,0 und 10,0 g Natriumchlorid sind die entsprechenden Zahlen +0,20, 0,20 und 1,02%, oder +0,27, 0,26 und 0,69%.

2. Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat. Zu den Versuchen wurde dieselbe Magnesiumsulfatlösung benutzt, wie bei der Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumammoniumphosphat. Es wurden von der Lösung Anteile von 50, 25 und 10 cem abgemessen und auf 100 cem verdünnt. Das Fällen wurde genau so, wie bei den bereits beschriebenen Versuchen ausgeführt. Es gelangte wieder bei der einen Versuchsreihe (a) 1,0 g, bei der anderen (b) 3,0 g Ammoniumchlorid zur Anwendung. Das Sieden erfolgte am anderen Tage. Zum Sammeln

⁴ Wurde das $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei 100° getrocknet, so blieb das Doppelsalz $\text{MgHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ zurück. Das Trocknen nahm aber etwa 6 Stunden in Anspruch, ferner ist der getrocknete Rückstand stark hygroskopisch, so daß dieses allenfalls mögliche Bestimmungsverfahren des Magnesiums weiter nicht verfolgt wurde.

des Niederschlages wurde ein Platin-Goochtiiegel mit Platinfilter nach Neubauer benutzt; das Auswaschen erfolgte mit 50 cem 1% igem Ammoniak. Der Niederschlag wurde erst getrocknet, dann der Tiegel in einem elektrischen Widerstandsofen von W. C. Heraeus 10 Minuten lang geglüht. Es möge bemerkt werden, daß der leere Tiegel zur Rotglut erhitzt wurde, und das Wägen des erkalteten Tiegels, von dem Entfernen aus dem Widerstandsofen gerechnet, genau nach 10 Minuten erfolgte; ebenso wurde mit dem den Glührückstand enthaltenden Tiegel verfahren. Der Tiegel war bei den Wägungen mit einem Deckel verschlossen. Die berechneten Mengen $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sind: 228,32, 114,16 und 45,66 mg; die Versuchsergebnisse sind in folgenden Zahlenreihen enthalten:

a	b	a	b	a	b
226,9 mg	227,8 mg	114,3 mg	113,7 mg	46,3 mg	45,8 mg
227,5 „	227,5 „	113,6 „	114,8 „	44,9 „	46,1 „
227,5 „	227,8 „	113,0 „	114,1 „	45,1 „	45,9 „
227,2 „	228,0 „	114,2 „	113,8 „	45,8 „	46,3 „
228,0 „	227,6 „	112,8 „	114,5 „	45,4 „	45,9 „
227,9 „	227,6 „	114,8 „	114,4 „	44,9 „	46,3 „
227,50 mg	227,72 mg	113,78 mg	114,22 mg	45,40 mg	46,05 mg

Die Versuche zeigen also wieder, daß eine reichlichere Menge von Ammoniumchlorid auf das Ergebnis einen günstigen Einfluß hat. Wenn man das Fällen aus 100 cem Lösung, die 3,0 g Ammoniumchlorid enthält, in beschriebener Weise vornimmt und auch im übrigen nach Vorschrift verfährt, so sind die Verbesserungswerte die folgenden:

Gewicht d. Niederschlages	Verbesserungswert
0,25 g	+0,7 mg
0,20 „	+0,4 „
0,15 „	+0,2 „
0,10 „	—0,2 „
0,05 „	—0,4 „

Bezüglich des Einflusses von Kalium- und Natriumchlorid auf das Ergebnis sei auf das weiter oben Erwähnte verwiesen.

Zusammenfassung.

Es wurde ein Bestimmungsverfahren des Magnesiums angegeben, bei welchem das Magnesium als $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zur Abwägung gelangt; bei diesem Verfahren wird die Anwendung von Platingeräten ganz umgangen. Ferner wurde untersucht, mit welcher Genauigkeit das Magnesium als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmt werden kann. Auch konnte der Einfluß gegenwärtigen Kalium- und Natriumchlorids auf das Ergebnis untersucht werden. [A. 98.]

Zur Bestimmung der Schwefelsäure und des Bariums als Bariumsulfat.

(Eingeg. 10./9. 1918.)

Unter dieser Aufschrift erschien von Prof. Z. Karaoglanow, Sofia, in dieser Zeitschrift unlängst eine Abhandlung¹⁾, in welcher meine Untersuchungsergebnisse bezüglich der Bestimmung der Schwefelsäure und des Bariums als Bariumsulfat²⁾ als unzutreffend bezeichnet werden. Unsere Auffassung ist im gegebenen Falle ausgesprochen entgegengesetzt, so daß zur Zeit dieser Gegensatz nicht überbrückt werden kann. Es muß eben abgewartet werden, bis durch Untersuchungen anderer Fachgenossen die Sachlage sich klärt. Ich sehe dieser Nachprüfung der Richtigkeit meiner Versuche mit voller Zuversicht entgegen.

Budapest, den 5./9. 1918.

Prof. Dr. L. W. Winkler.

¹⁾ Angew. Chem. 31, I. 160 [1918].

²⁾ Angew. Chem. 30, I, 251, 259 und 301 [1917].