

wird dieser Gegensatz überbrückt. — Die zur Anwendung gelangten Untersuchungsverfahren waren die folgenden:

Nachweis des Jodgehaltes. Von dem zu untersuchenden Salze wurden 10,00 g in 200 ccm destilliertem Wasser gelöst; nötigenfalls wurde die Flüssigkeit filtriert. Die klare Lösung wurde in einen etwa 300 ccm fassenden Scheidetrichter mit dünn ausgezogener Ausflußröhre²⁾ geschüttet, in dem sich 10 ccm reiner Tetrachlorkohlenstoff befand. Zur Flüssigkeit wurden nun 10 Tropfen Natriumnitritlösung (1%) und 10 Tropfen rauchende Salzsäure gegeben und einige Minuten lang kräftig durchgeschüttelt. Enthalten die 10 g Salz 0,1 mg Jod, so ist der sich abscheidende Tetrachlorkohlenstoff gut sichtbar rosenschwarz gefärbt. Es wurde in entsprechenden Fällen unter gelegentlichem Durchschütteln $\frac{1}{4}$ Stunde gewartet und die Farbe des Tetrachlorkohlenstoffs nochmals beobachtet. Wie die Versuche zeigten, läßt sich auf diese Weise 0,05 mg Jod eben noch nachweisen.

Ist die Menge des Jods in 10 g Salz geringer als 0,05 mg, so bleibt der Tetrachlorkohlenstoff scheinbar farblos. Um einen allenfalls vorhandenen, noch geringeren Jodgehalt nachzuweisen, kann ein ähnliches Anreicherungsverfahren Anwendung finden, wie bei der Untersuchung des Meerwassers³⁾: man wartet von Anfang des Versuches an gerechnet $\frac{1}{2}$ Stunde und läßt nach öfterem Durchschütteln den auf Jod zu prüfenden Tetrachlorkohlenstoff ab. Das Durchschütteln mit 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff wird noch 2 mal wiederholt. Die Anteile des jodhaltigen Tetrachlorkohlenstoffs werden einzeln in einem etwa 20 ccm fassenden Scheidetrichter gesammelt, an dessen unterem verjüngten Teile die Raummenge von 0,5 ccm mit einer Marke bezeichnet ist; in dieses Gefäß wird 1 ccm Wasser und $\frac{1}{2}$ Tropfen verdünnte schweflige Säure (0,1%) gegeben. Der dritte Anteil des vom Jod befreiten Tetrachlorwasserstoffs wird bis auf einen Rest von 0,5 ccm abgelassen. Endlich werden in das kleine Schüttelgefäß 5 Tropfen Schwefelsäure (10%) und 2 Tropfen Nitritlösung gegeben, und nach öfterem Durchschütteln wird der Tetrachlorkohlenstoff samt der wässrigen Flüssigkeit in ein kleines Fläschchen mit Glasstöpsel einfließen gelassen.

In Gegenwart von 0,01 mg Jod ist der letzte Anteil des Tetrachlorkohlenstoffs ziemlich kräftig rosenschwarz gefärbt; es lassen sich aber auch noch 0,005 mg Jod sicher nachweisen.

Bestimmung des Jodgehaltes. Je nachdem beim Prüfen auf Jod die 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff sich rosenschwarz färbten, oder die Färbung nur an der 0,5 ccm betragenden Menge sichtbar war, wurde das im Salze vorhandene Jod auf jodometrischem Wege bzw. durch Farbenvergleich bestimmt.

Bei der jodometrischen Bestimmung wurde in etwas abgeänderter Form das schon früher angegebene Verfahren⁴⁾ benutzt: Vom jodhaltigen Salze wurden 5,00 g in 50 ccm destillierten Wasser gelöst, filtriert und mit 50 ccm nachgewaschen. Zu der in einem Kochkolben von 200 ccm befindlichen Lösung wurde eine Messerspitze grobes Bimssteinpulver⁵⁾, 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure und etwa 2 ccm frisches Chlorwasser gegeben, dann die Flüssigkeit vom Aufkochen an gerechnet 10 Minuten lang in heftigem Sieden gehalten. Als Gegenprobe wurden 5 g reines Kaliumchlorid und 0,015 g Kaliumbromid in 100 ccm Wasser gelöst, Salzsäure und Chlorwasser hinzugefügt und auch im übrigen genau so verfahren, wie beim ersten Versuch. Zu den vollständig erkalteten Proben wurden je 5 ccm 25%ige Phosphorsäure und 0,2 g reinstes Kaliumjodid hinzugefügt und die Kolben ins Dunkle gestellt. Nach 10 Minuten wurde endlich das freie Jod in den ersten Kolben mit $\frac{1}{200}$ -n. Thiosulfatlösung gemessen. In den zweiten Kolben erfolgte keine oder nur eine sehr geringe Jodabscheidung; die allenfalls bei dem Gegenversuch verbrauchte geringe Menge (etwa

0,05 ccm) Thiosulfatlösung wird als Verbesserungswert benutzt⁶⁾.

Bei der Bestimmung durch Farbenvergleich wurden ganz unter denselben Verhältnissen, wie bei den Untersuchungen der Sylvins- und Carnallitproben, mit einer 5%igen, 20 mg Br enthaltenden Kaliumchloridlösung Gegenversuche vorgenommen; diese Kaliumchloridlösung war mit abgestuften Mengen Kaliumjodidlösung versetzt. Im übrigen wurde in ähnlicher Weise, wie bei den Versuchen mit Meerwasser (a. a. O.) verfahren.

Untersuchungsergebnis. Die Versuche mit „Staßfurter Sylvins“ ergaben folgendes; in 1000 g sind enthalten:

Sylvin, kristall., farblos (Samml. d. Inst.) . . .	0,0 mg Jod
Sylvin, wasserklare Kristalle (Samml. d. Inst.) . . .	0,0 mg „
Sylvin, farblose Kristalle (v. Merck)	23,7 mg „
Sylvin, krist., blaßbräunlichgelb (v. Merck)	13,1 mg „
Sylvin, kristall., gelbrot (v. Merck)	73,1 mg „
Sylvin, farblose Kristalle (v. Krantz, Bonn) . . .	0,0 mg „

Die Versuche mit „Staßfurter Carnallit“ führten zu folgendem Ergebnis; in 1000 g sind enthalten:

Carnallit, kristall., gelblich (Samml. d. Inst.) . . .	5,0 mg Jod
Carnallit, kristall., grau (v. Merck)	4,5 mg „
Carnallit, kristall., farblos (v. Merck)	1,5 mg „
Carnallit, kristall., rot (Nat. Museum)	0,0 mg „
Carnallit, kristall., rosenschwarz (v. Krantz, Bonn) . . .	0,0 mg „
Carnallit, farblose Kristalle (v. Krantz, Bonn) . . .	0,0 mg „

In den aufgezählten Kalisalproben konnte kein Kaliumjodid nachgewiesen werden; im jodhaltigen Sylvin befindet sich also Kaliumjodid, und der jodhaltige Carnallit enthält wahrscheinlich Jodcarnallit: $\text{KJ} \cdot \text{MgJ}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Es wurde auch eine Probe Rohbrom untersucht. Vom Rohbrom wurden 10,0 g in 1000 ccm destilliertem Wasser gelöst, 10 ccm n. Salzsäure hinzugefügt und die Flüssigkeit vom Aufkochen an gerechnet 10 Minuten lang in heftigem Sieden gehalten. Die erkaltete Flüssigkeit wurde zu 1000 ccm ergänzt, dann auf Jodsäure mit jenem Verfahren geprüft, welches bei der Untersuchung des Meerwassers auf Jodat-Ion in Anwendung kam (vgl. das a. a. O. an zweiter Stelle beschriebene Verfahren mit Arsenitoxylösung). Der endgültige Anteil (0,5 ccm) des Tetrachlorkohlenstoffs war völlig farblos. Bei einer Gegenprobe mit 10,0 g Rohbrom wurde zur wässrigen Lösung 0,05 mg Jod (als sehr verdünnte Kaliumjodidlösung) hinzugefügt; der 0,5 ccm-Tetrachlorkohlenstoff war kräftig rosenschwarz gefärbt. Das untersuchte Rohbrom ist also jodfrei.

Für gewöhnlich wird die Sache so hingestellt, daß im Rohbrom das in der Carnallitendlauge allenfalls vorhandene Jod sich anhäufen sollte; wenn also das Rohbrom (bzw. Bromsalzen) kein Jod enthält, so ist auch in den Staßfurter Kalisalzen kein Jod enthalten. Dieser Gedankengang ist aber m. E. ganz unrichtig, denn wenn auch eine verhältnismäßig jodreiche Endlauge zur Bromdarstellung benutzt wird, kann im Rohbrom für gewöhnlich kein Jod enthalten sein. Durch das freie Chlor oder Brom wird nämlich das Jod oxydiert und bleibt in der vom Brom befreiten Endlauge als Jodsäure zurück. Auch bei der oben erwähnten Gegenprobe verflüchtigte sich das Jod nicht, sondern konnte in der ausgekochten Flüssigkeit wiedergefunden werden.

Zusammenfassung: Manche Proben Staßfurter Sylvins und Carnallits sind jodfrei, andere sind jodhaltig; das Rohbrom enthält kein Jod. [A. 88.]

Über Büretten und die Verwendung des Noniusses an denselben.

VON FRITZ FRIEDRICHS.

(Eingeg. 2./8. 1916.)

Die Herstellung von Büretten erfolgt bekanntermaßen in der Weise, daß ein möglichst zylindrisches Glasrohr durch Eingießen gravimetrisch bestimmter Volumina senkrecht zur Achse in Abschnitte bekannten Inhaltes geteilt wird,

⁶⁾ Macht man auch einen Gegenversuch, so ist das früher angegebene Prüfen mit Methyloangelösung (vgl. a. a. O.) überflüssig.

²⁾ Angew. Chem. 28, I, 495 [1915].

³⁾ Angew. Chem. 29, I, 205 [1916].

⁴⁾ Angew. Chem. 28, I, 496 [1915].

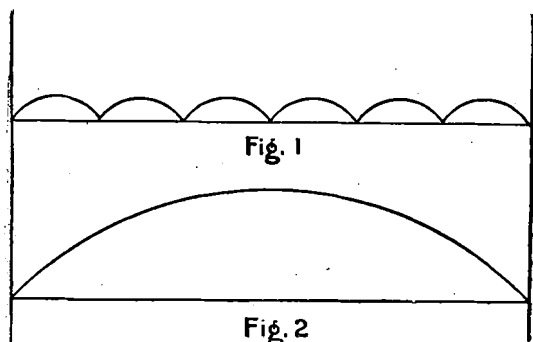
⁵⁾ Früher wurde, um einen Siedeverzug zu vermeiden die Verwendung einiger kleiner Bruchstücke reinen Calcits empfohlen; wie neuere Versuche zeigten, wirkt das Bimssteinpulver besser: das überschüssige freie Chlor und Brom wird vollständig vertrieben.

und diese Abschnitte auf der Teilmaschine mit einer entsprechenden Unterteilung versehen werden. Diese letztere Teilung ist rein linear und trägt dem Volumen keine Rechnung. Da ferner Glasröhren auf Grund ihrer Herstellung stets mehr oder weniger konisch sind, andere Fehler aber bei sorgfältig ausgewähltem Material kaum in Betracht kommen, so erhält die Korrektionskurve untenstehende Gestalt (Fig. 1). Die Kurve ist eine diskontinuierliche mit einer der Zahl der oben erwähnten Abschnitte gleichen Inhalts entsprechenden Knotenzahl.

Nimmt man eine Bürette, wie sie im Handel erhältlich ist, für exaktere Arbeiten in Gebrauch, so wird man dieselbe stets erst kalibrieren, z. B. mit der von Ostwald angegebenen Pipette. Mittels der so gefundenen Korrektionswerte werden dann die abgelesenen Volumina durch graphische Interpolation auf die wirklichen reduziert. Ein Blick auf die ideale Korrektionskurve (Fig. 1) macht es nun ohne weiteres verständlich, daß eine Interpolation nur zulässig sein kann, wenn die Lage der Knotenpunkte genau bekannt ist. Da dies nicht der Fall ist, ist man auf eine nachträgliche Bestimmung derselben angewiesen, was sehr mühsam und zeitraubend ist, besonders wenn zu diesen Abweichungen noch subjektive Fehler des Arbeiters beim Auswägen der Bürette kommen.

Diese Nachteile lassen sich auf verschiedenen Wegen vermeiden:

1. Ersetzen der linearen Unterteilung durch eine der Konizität des Rohres entsprechenden progressiven Teilung.
2. Veranlassen der Fabrikanten, auf jeder Bürette die Knotenpunkte durch ein vereinbartes Zeichen zu markieren.
3. Rein lineare Teilung der ganzen Bürette mit einziger Berücksichtigung des Gesamtvolumens.



Der erste Weg ist entschieden der idealste, doch ist die technische Durchführbarkeit wegen Mangels einer zuverlässigen Progressivteilmaschine zur Zeit noch unmöglich. Auch der zweite Weg, das Festlegen der Knotenpunkte auf der Bürette durch den Fabrikanten, erscheint wenig geeignet, da er eine Kontrolle dieser Angaben nicht erübrigt. Es bliebe nun noch der dritte und nach Ansicht des Verfassers praktischste Weg, nur das Gesamtvolumen der Bürette gravimetrisch zu bestimmen, die ganze Zwischenteilung jedoch linear auszuführen. Auf diese Weise erhält man eine kontinuierliche Korrektionskurve (Fig. 2), welche die Kalibrierung erleichtert und die Interpolation ermöglicht. Die Korrektionswerte werden dann allerdings etwas größer werden, wie bisher, doch ist es für die Präzision der Arbeit nicht von Belang, ob man von der abgelesenen Zahl einen etwas kleineren oder größeren Wert addiert oder von ihr subtrahiert. Ein weiterer Vorteil ist der, daß die auf diese Art geteilten Büretten wesentlich billiger sein werden, wie die bisherigen. Man wird also, so absurd es auch klingen mag, bei exakteren Arbeiten, bei denen, wie schon erwähnt, eine vorherige Kalibrierung unumgänglich ist, mit einer billigeren Bürette arbeiten, als bei Arbeiten, die auf größere Genauigkeit keinen Anspruch machen.

Das hier eben Auseinandergesetzte gilt natürlich nicht nur für Büretten, sondern für jedes aus Glasröhren hergestellte, graduierte, zylindrische Gefäß für Messungen, die auf einer Volumbestimmung beruhen, also z. B. auch für Thermometer.

Trägt nun, wie eben geschildert, die Bürette über ihren ganzen Meßbereich eine gleichmäßige Teilung, so ist kein Grund mehr vorhanden, bei diesen Meßinstrumenten auf Verwendung des Noniusses zu verzichten. Ein derartiger Nonius ist in Fig. 3 dargestellt. Er besteht in der Hauptsache aus einem rechteckigen Glasfenster von zylindrischer Biegung und ist aus einem Glasrohr herausgeschnitten, dessen innerer Durchmesser dem äußeren der Bürette möglichst nahe kommt. Auf der inneren Fläche des Fensters ist die Noniusteilung angebracht, so daß Nonius und Bürettenteilung direkt aufeinander zu liegen kommen, also parallaxische Fehler vermieden werden. Zur leichteren Unterscheidung der Teilstriche beider Teilungen ist es praktisch, dieselben mit verschiedener Färbung zu versehen, z. B. Nonius rot, Bürettenteilung weiß. Der Gebrauch des Noniusses erfolgt in der Weise, daß durch Verschieben desselben der oberste Teilstrich auf den Meniscus der Lösung in der Bürette eingestellt wird, wobei man die Parallaxe mit Hilfe des Spiegels an der Rückseite der Bürette vermeidet. Die Ablesung der ganzen und zehntel Kubikzentimeter erfolgt wie gewöhnlich, während die Hundertstel mittels Nonius aus der Deckung der betreffenden Teilstriche bestimmt werden; die Tausendstel werden geschätzt, wie man früher die Hundertstel schätzte. Das Fenster mit dem Nonius sitzt in einer

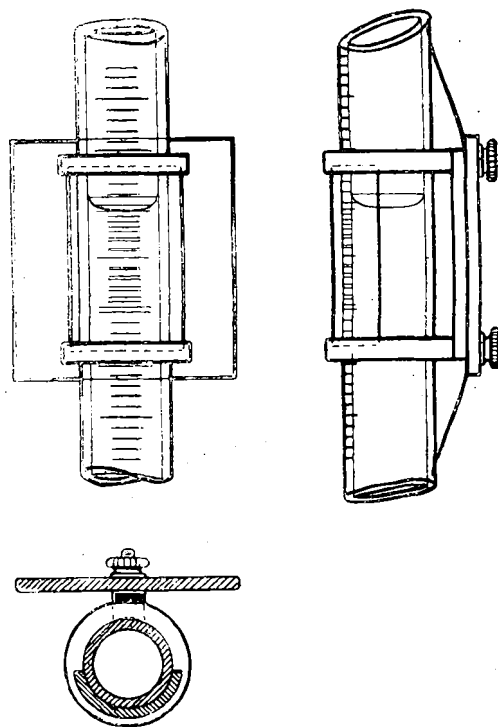


Fig. 3.

einfachen Metallfassung, welche auch den Spiegel trägt, und wird durch zwei Metallfedern, die an der Rückwand der Bürette schleifen, gegen die Vorderseite angedrückt und in Stellung gehalten.

Bei der oben vorgeschlagenen Bürettenteilung muß natürlich für jede Bürette ein besonderer Nonius angefertigt werden. Verzichtet man jedoch auf das direkte Ablesen des angenäherten Volumens auf der Bürette und versieht dieselbe mit einer Millimeterteilung, so erhält man auch einen einheitlichen Nonius.

Der Vorteil des Noniusses besteht in der um eine Dezimale größeren Genauigkeit der Ablesung, ohne den Durchmesser der Bürette verringern zu müssen, oder bei Beibehaltung der bis jetzt gebräuchlichen Genauigkeit, in einer Vergrößerung des Durchmessers und damit Verringerung der Capillarwirkung sowie Erhöhung des Fassungsvermögens der Bürette.

Der Nonius wird von der Firma Greiner & Friedrichs, G. m. b. H., Stützerbach i. Thür., angefertigt und mit der dazu gehörigen Bürette (auf Wunsch auch Millimeterteilung) in den Handel gebracht.

[A 124.]