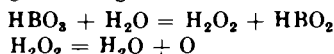


nach 5 Tagen . . . . .	22,25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{KMnO}_4$
" 60 " . . . . .	15,60 " $\frac{1}{10}$ -n. "
20 ccm $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung + Platinsol entfärben	
ursprünglich . . . . .	21,20 " $\frac{1}{10}$ -n. "
nach 5 Tagen . . . . .	5,40 " $\frac{1}{10}$ -n. "
" 60 " . . . . .	0,00 " $\frac{1}{10}$ -n. "

Da sich die Perboratlösung als haltbarer erweist, so darf man vielleicht annehmen, daß die Zersetzung nach folgendem Schema verläuft:

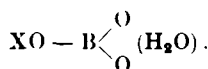


Während bei Perboratlösungen sich die zweite Gleichung erst abspielen kann, wenn die Zersetzung der Perborsäure durch Wasser stattfindet, was offensichtlich relativ lange dauert, so setzt beim Wasserstoffsäuperoxyd die Katalyse sofort ein.

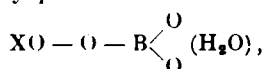
Das Bor bildet also eine Persäure, die analog der Perschwefel-, Perkohlen- und Perphosphorsäure die Gruppe



an das Anion gebunden haben muß. Da nun aber Constantin zeigt hat, daß die Perborsäure eine einbasische Säure ist, und daß sie durch Elektrolyse nicht gebildet werden kann (Perschwefel- und Perkohlensäure entstehen durch Vereinigung der infolge stufenweiser Dissoziation bei der Elektrolyse gebildeten Molckülereste  $\text{SO}_4\text{X}$  und  $\text{CO}_3\text{X}$ ), so ergibt sich für die Perborate folgende Konstitutionsformel:



Die sauerstoffreichen Verbindungen müssen Metallsäuperoxydperborate sein von der Formel



da weder eine höhere Oxydationsstufe der Perborsäure, noch eine Kette von drei Sauerstoffatomen wohl angenommen werden kann. [A. 37.]

## Über die Zusammensetzung der ferrocyanikalischen Goldbäder.

Von Dr. ERNST BEUTEL.

Aus dem Laboratorium der Chem. Techn. Abteilung des K. K. Lehrmittelbureaus für gewerbliche Unterrichtsanstalten in Wien.

Eingeg. 29. 2. 1912.

Die erste Angabe eines Rezeptes für ein ferrocyanikalisches Goldbad fällt in das zweite Drittel des vorigen Jahrhunderts. Schon zu Anfang desselben hatte die französische Akademie der Wissenschaften ein lebhaftes Interesse an dem Problem des Ersatzes der gefährlichen Feuervergoldung an den Tag gelegt und zu seinem Studium eine Kommission eingesetzt, die gegen Ende der dreißiger Jahre aus Thenard, d'Arcet, Pelouze, Pelletier und Du-

mas bestand. Der letztere unterbreitete der Akademie im November 1841 einen Bericht<sup>1)</sup>, in dem er die Erfindungen zweier voneinander unabhängig arbeitender Chemiker Elkington und von Ruolz beschreibt. Hiernach nahm Elkington am 25./3. 1840 ein Patent zur Vergoldung durch den galvanischen Strom, indem er ein Bad aus „31,25 g d'or converti en oxyde, 5 hectogr. de prussiate de potasse et 4 l d'eau" verwendet. „Il fait bouillir le tout pendant une demi-heure; dès lors le liquide est prêt à servir.“ Statt Goldoxyd kann auch Chlorgold und Cyangold angewendet werden. Das Verfahren de Ruolz' deckt sich mit dem Elkingtonschen fast vollkommen.

Der Ausdruck „Prussiate de potasse“ des Patentes ist ein vieldeutiger und kann Cyankalium, Ferrocyanalkium und Ferricyanalkium bedeuten, über welchen Punkt später viel verhandelt wurde, obzwar Elkington darüber befragt, die Angabe machte, daß er hierunter „Prussiate simple“ (Cyankalium) gemeint habe.

Der damals außerordentlich hohe Preis des Cyankaliums brachte es mit sich, daß trotz dieser Angabe immer wieder Ferrocyanalkium zur Herstellung der Goldbäder verwendet wurde, was aber ihre Brauchbarkeit aus dem Grunde stark beeinträchtigte, weil verd. Lösungen von gelbem Blutlaugensalz bei der Elektrolyse anodisch Ferriferrocyanid ausscheiden, das sich im Bade verteilt und eine tadellose Vergoldung unmöglich macht.

Zur Behebung dieses Übelstandes wurde daher bald der Versuch gemacht, dem Bade ein Alkali beizumengen und dadurch das Auftreten des blauen Niederschlages zu verhindern. Den derartig zusammengesetzten Goldbädern wurde bald nachgerühmt, daß die mit ihnen zu erzielenden Vergoldungen feuriger im Ton seien, als jene, die man in cyanikalischen Bädern erzielt. Aus diesen und anderen Gründen werden die ferrocyanikalischen Goldbäder auch noch heute häufig verwendet, ohne daß die Betriebe einen klaren Einblick in die sich bei der Herstellung der Bäder abspielenden Prozesse erlangen konnten. Dies bedeutet aber einen entschiedenen Nachteil, da es, ohne die eigentliche Zusammensetzung des Bades zu kennen, unmöglich ist, Fehler und Krankheiten desselben rationell zu behandeln.

Um nun zunächst ein Bild über die empirische Zusammensetzung dieser Bäder zu gewinnen, hat der Vf. eine Reihe von Rezepten aus der ältesten und aus der jüngsten Zeit in folgender Tabelle zusammengestellt; wobei er, um einen Vergleich zu ermöglichen, die alten Quarte, Lote und Unzen in das moderne Maß und Gewicht umgerechnet und alle Gewichtsmengen auf einen Liter Lösungswasser bezog.

Aus der Tabelle Seite 990 ist folgendes zu sehen:

1. Fast alle Autoren nach Elkington empfehlen den Zusatz eines Alkalis.

<sup>1)</sup> „Rapport sur les nouveaux procédés introduits dans l'art du doreur par MM. Elkington et de Ruolz.“ Compte rendu de séances n l'académie des sciences 13, 998. de

Autor	Gold	Ferrocyan- kalium	Alkalien	Chloride
Elkington <sup>2)</sup> . . . . .	7,81 g als Chlorid od. Cyanür	125 g <sup>12)</sup>	—	—
Kaiser u. Alexander <sup>3)</sup>	10 g Chlorgold	100 g	—	—
Elsner <sup>4)</sup> . . . . .	3 g Chlorgold	116 g	15 g Soda kryst.	—
Briand <sup>5)</sup> . . . . .	12,5 g als Oxyd	100 g	24 g Ätzkali	—
v. Frankenstein <sup>6)</sup> . .	20 g Chlorgold	200 g	—	200 g Kochsalz
v. Frankenstein <sup>7)</sup> . .	20 g Chlorgold	120 g	80 g Pottasche	120 g Kochsalz
Stockmeyer <sup>8)</sup> . . . .	1,5—2 g als Chlorid od. Knallg.	15—20 g	10—12 g Pottasche	—
Pfanhauser <sup>9)</sup> . . . .	2,65 g Chlorgold	15 g	15 g Pottasche	—
Taucher <sup>10)</sup> . . . . .	1,5 g Chlorgold	20 g	15 g Pottasche	30 g Ammonchlorid
Langbein <sup>11)</sup> . . . . .	2 g als Chlorid od. Knallg.	15 g	15 g Soda kryst.	—

2. In drei Fällen wird dem Bade eine Chlorverbindung zugesetzt, während es andere Rezepte gänzlich vermeiden, Chlor in das Bad zu bringen, indem sie statt Chlorgold Goldoxyd, Cyanür oder Knallgold verwenden.

3. Die Menge des einem Liter Bad zugesetzten Goldes ist heute bedeutend geringer, als sie früher war.

4. Auch die Konzentration des Ferrocyankaliums ist bei den alten Bädern eine weit größere (ungefähr die zehnfache), während die Menge des Alkalis fast unverändert beibehalten wurde.

5. Die sich bei der Herstellung der ferrocyankalischen Goldbäder abspielenden Prozesse sind die folgenden:

a) Einwirkung von Goldchlorwasserstoffsäure auf Lösungen von Ferrocyankalium.

b) Einwirkung wässriger Lösungen von Ferrocyankalium auf Goldcyanür, Goldoxyd und Knallgold.

c) Beeinflussung dieser Reaktionen durch die Gegenwart eines Alkalis.

Die Reaktionen a und b wurden vom Vf. in zwei vorhergegangenen Artikeln untersucht<sup>13)</sup>, so daß für die Aufklä-

<sup>2)</sup> Compt. rend. **13**, 998 ff.

<sup>3)</sup> Bayerisches Kunst- und Gewerbeblatt 1842, 4. Heft.

<sup>4)</sup> „Die galvanische Vergoldung und Versilberung.“ 2. Aufl. 1851. Leipzig, F. Amelang.

<sup>5)</sup> Dingl. polyt. Journ. **136**, 58.

<sup>6)</sup> „Frankensteins einfache hydroelectrische Contactvergoldung.“ Grätz 1842, Kienreich.

<sup>7)</sup> Polytechn. Archiv 1842, 291—293.

<sup>8)</sup> „Handbuch der Galvanostegie und Galvanoplastik.“ Halle a. S. 1899, Knapp.

<sup>9)</sup> „Elektroplattierung.“ Wien 1900, Spielhagen und Schurich.

<sup>10)</sup> „Handbuch der Galvanoplastik.“ Frankfurt 1900, Keller.

<sup>11)</sup> „Handbuch der elektrolytischen Metallniederschläge.“ Leipzig 1903, Klinckhardt.

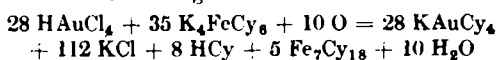
<sup>12)</sup> Prussiate de Potasse.

<sup>13)</sup> „Über die Einwirkung der Goldchlorwasserstoffsäure auf wässrige Lösungen von Ferrocyankalium.“ Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem. naturw.

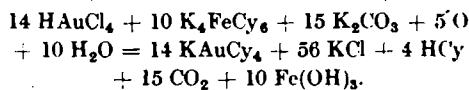
runge des Prozesses vor allem das Studium der Beeinflussung dieser Reaktionen durch die Gegenwart eines Alkalis notwendig erscheint. Der vorliegende Artikel soll sich zunächst mit der Beeinflussung der Reaktion a befassen.

Durch die erste der beiden eben erwähnten Untersuchungen wurde gezeigt, daß die Reaktion a, wenn für dieselbe vier Mole Goldchlorwasserstoffsäure und drei Mole Ferrocyankalium zur Verfügung stehen, keine vollständige ist, und daß sie bei Anwendung größerer Mengen Ferrocyankalium unter ausschließlicher Bildung von Kaliumauricyanid (als ihr wesentlichstes Produkt) weiterzugehen scheint.

Für den vollständigen Verlauf der Reaktion in diesem Sinne wären für vier Mole Goldchlorwasserstoffsäure fünf Mole Ferrocyankalium notwendig, was durch die Gleichung:



ausgedrückt werden kann. Wird nun dem Reaktionsgemisch ein Alkali hinzugefügt, so setzt sich dieses mit dem Ferriferrocyanid im Augenblicke des Entstehens unter Rückbildung von Ferrocyankalium zu Eisenhydroxyd um. Sämtliches Cyan wird also für den eigentlichen Zweck des Prozesses gewonnen, und die Reaktion müßte schon bei Anwendung einer geringeren Menge Ferrocyankalium eine vollständige werden, nach der Gleichung:



Zur Prüfung dieser Gleichung wurden nun 50 ccm einer Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure (Gehalt 0,2360 g

Klasse **119**, Abt. IIb. Juni 1910. Wiener Monatshefte **31**, 871—881.

„Über die Einwirkung wässriger Lösungen von Ferrocyankalium auf Goldcyanür und Goldhydroxyd.“ Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem. naturw. Klasse **119**, Abt. IIb. Juni 1910. Monatshefte **31**, 883—886.

Gold) mit den der Gleichung entsprechenden Mengen Ferrocyankalium (0,3611 g) und Kaliumcarbonat (0,1772 g) zusammengebracht. Die Mischung erfolgte in der Weise, daß zunächst das Kaliumcarbonat samt dem Ferrocyankalium in 100 ccm Wasser gelöst, und die Goldlösung nach und nach hinzugefügt wurde. Jeder Tropfen erzeugt sofort eine dunkelolivgrüne Trübung, die bald braun wird und sich in der Flüssigkeit verteilt. Diese erscheint schließlich grünstichig braun, ist durchscheinend und geht klar durch ein Filter. Beim Erhitzen auf ca. 45° beginnt sich jedoch die Farbe aufzuhellen, der grünstichige Ton verschwindet, und ein dunkelbrauner Niederschlag fängt sich zu bilden an. Bei steigender Temperatur erscheinen zunächst dunkelfarbene, derbe Flocken, nach längerem Sieden wird der Niederschlag von Eisenoxydhydrat aber rotstichig und ist nach dem Waschen hell rostrot gefärbt.

Wird in die Flüssigkeit, in jenem Stadium, in welchem sich der dunkelbraune Niederschlag gebildet hat, Sauerstoff eingeblasen, so geht seine Farbe sehr rasch in ein helles Braun über und wird in schneller Folge hellrostrot.

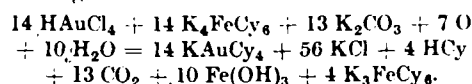
Versetzt man das Lösungsgemisch von Ferrocyankalium und Kaliumcarbonat plötzlich mit einer sehr konz. Auflösung von Goldchlorwasserstoffsäure, so findet das Entweichen des freiwerdenden Kohlendioxyds unter Umständen in großen Gasblasen statt, geschieht die Mischung aber partienweise, so bleibt das Kohlendioxyd zunächst fast vollständig gelöst und entweicht erst beim Erhitzen in Form kleiner Gasbläschen.

Im vorliegenden Falle wurde das Reaktionsgemisch schließlich in einem Erlenmeyerkolben am Rückflußkühler unter dem Einfluß des Sonnenlichts ca. 10 Stunden lang gekocht, indem von Zeit zu Zeit ein lebhafter Sauerstoffstrom durch die Flüssigkeit ging. Gleichzeitig wurde ein Parallelversuch unter genau denselben Bedingungen angestellt, indem die gleichen Mengen Ferrocyankalium und Kaliumcarbonat ohne Hinzugabe von Goldchlorwasserstoffsäure in gleicher Konzentration im Sonnenlichte am Rückflußkühler gekocht wurden. Da bei diesem Parallelversuche keine Ausscheidung von Eisenhydroxyd stattfand, muß man annehmen, daß die Gesamtmenge des beim Hauptversuche gebildeten Eisenhydroxydes durch die in Rede stehende Reaktion bewirkt wird. Das dort entstandene Eisenhydroxyd wurde filtriert, gewaschen, in verd. Schwefelsäure gelöst und nach der Reduktion mit Kaliumpermanganatlösung (1 ccm = 0,005581 Eisen) titriert. Aus der verbrauchten Anzahl von 8,55 ccm ergibt sich seine Menge zu 0,0682 g. Die der oben aufgestellten Gleichung entsprechende Menge beträgt nun 0,0682 Gramm, die Übereinstimmung ist also eine vollständige, und somit erscheint auch die Annahme berechtigt, daß der Prozeß in der Tat in der angenommenen Weise verläuft, und daß sich bei Anwesenheit genügender Mengen Ferrocyankalium und bei lang andauerndem Sieden

als Hauptprodukt ausschließlich Kaliumauricyanid bildet.

Die vom Eisenhydroxyd abfiltrierte Lösung ( $L_2$ ) ist der Gleichung entsprechend vollkommen farblos, sie reagiert vollständig neutral (Abwesenheit von Kaliumcarbonat) und gibt weder mit Eisenchlorid, noch mit Ferrosulfat einen blauen Niederschlag (Abwesenheit von Ferrocyan-, sowie von Ferricyanionen und von Goldchlorwasserstoffsäure). Bei sehr langer Einwirkung von Ferrosulfat erhält man durch Zersetzung des Kaliumauricyanids eine gelbe Fällung von Goldcyanür, die durch Kochen von  $L_2$  mit verd. Schwefelsäure in kürzester Zeit bewirkt werden kann. Beim Ansäuern entweicht kein Kohlendioxyd. Weder Ferrocyankalium, noch Ferricyankalium erzeugen einen Niederschlag, also sind weder Ferro- noch Ferriionen, noch Kaliumaurichlorocyanid anwesend. Rhodankalium veranlaßt keine Rotfärbung, Ammoniak und Kaliumhydroxyd keinen Niederschlag (Gegensatz zum Verhalten der durch den Prozeß  $4 \text{HAuCl}_4 + 3 \text{K}_4\text{FeCy}_6$  gewonnenen Lösung  $L_1^{14}$ ). Mit Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium erhält man nach langem Stehen durch Zersetzung des Kaliumauricyanids eine Spiegelbildung und einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelgold.

Bei Zusatz überschüssigen Ferrocyankaliums steht zu erwarten, daß sich analog der einfachen Reaktion zwischen Goldchlorwasserstoffsäure und Ferrocyankalium eine bestimmte Menge Ferricyankalium bildet nach der Gleichung:



Wie aus der oben angeführten Tabelle hervorgeht, empfiehlt die galvanostegische Literatur Bäder, die pro Liter 15—125 g Ferrocyankalium und 10—80 g Alkali enthalten. Unter besonderer Berücksichtigung der modernen Rezepte kann man jedoch ein Normalbad herstellen, das 13,8 g Kaliumcarbonat ( $1/10$ -n.) und 21,2 g Ferrocyankalium ( $1/20$ -n.) in einem Liter Lösungswasser enthält. Die Farbe dieses Gemisches  $B_1$  ist ein sehr schwaches, unausgesprochenes Gelbgrün.

Fügt man zu  $B_1$  eine Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure hinzu, so spielen sich die oben geschilderten Vorgänge ab; nach dem Kochen zeigt die Flüssigkeit die charakteristische, feurig gelbgrüne Färbung der ferrocyankalischen Goldbäder. Die Färbung rührt jedoch nicht, wie man bisher angenommen hat, vom Goldgehalte des Bades, sondern, wie leicht nachgewiesen werden kann, von dem nach der eben aufgestellten Gleichung gebildeten Ferricyankalium her. Behufs näherer Untersuchung wurden 1000 ccm  $B_1$  mit 100 ccm einer Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure (1 ccm 0,00472 g Au) versetzt und in einer Porzellanschale ca. 1 Stunde lang gekocht. Das hierbei herausgefallene Eisen wog 0,05875 g (gerechnet aus der gefundenen Menge

<sup>14</sup>) Vgl. „Über die Einwirkung der Goldchlorwasserstoffsäure auf wässrige Lösungen von Ferrocyankalium.“ Wiener Monatshefte 31, 871—881.

Eisenoxyd = 0,0840 g). Die der Gleichung entsprechende Menge beträgt aber 0,0954 g, infolgedessen ist anzunehmen, daß die Reaktion bei einstündigem Kochen noch keine vollständige ist, und sich also in der Lösung auch das cyanärmere Kaliumaurocyanid vorfindet. Für die Bildung desselben sind für je drei Mole Goldchlorwasserstoffsäure nur je ein Mol Ferrocyankalium notwendig. Der im vorliegenden Bade enthaltenen Goldmenge von 0,4720 g würden also 0,0445 g als Hydroxyd herausgefallenes Eisen entsprechen.

Daß die Reaktion jedoch nicht still steht, geht daraus hervor, daß das auf die oben beschriebene Weise hergestellte Goldbad nach einiger Zeit neue Mengen Eisenhydroxyd absetzt. Dieses wurde nach ca. zwei Monaten abfiltriert, in Schwefelsäure gelöst und nach der Reduktion mit Kaliumpermanganatlösung (1 ccm = 0,005581 g Eisen) titriert. Dem Verbrauche von 4,80 ccm entsprechen 0,0268 g Eisen. Das Gesamtgewicht des durch die Reaktion herausgefällten Eisens beträgt demnach 0,0855 g, ist also noch immer um 10% geringer, als das Gewicht der der Gleichung entsprechenden Menge.

Aus den eben angeführten und mehrmals mit analogen Resultaten wiederholten Versuchen geht hervor, daß die Bildung des Kaliumauricyanides selbst beim Kochen nur sehr langsam erfolgt, und daß anfänglich das cyanärmere Kaliumaurocyanid entsteht. Hierdurch läßt sich vielleicht die alte empirische Regel erklären, die vorschreibt, daß die Goldbäder vor ihrer Verwendung gründlich „abzukochen“ sind. Ferner kann hierdurch die seit Jahrzehnten beobachtete Tatsache, daß Goldbäder, die lange Zeit gestanden haben, besser wirken als frisch bereitete, möglicherweise begründet werden.

Ein ferrocyanalkalisches Goldbad hat eine feurig grüngelbe Farbe und enthält neben einem bedeutenden Überschuß von Ferrocyankalium bestimmte Mengen Ferricyanalkalium. Wird es mit Schwefelsäure versetzt, so entweicht das Kohlendioxyd der im großen Überschuß zugesetzten Pottasche unter Aufbrausen, und es kommt zur Bildung von Ferrocyanwasserstoffsäure und Goldcyanür. Rhodanalkalium bewirkt keine Rotfärbung, Kaliumhydroxyd und Ammoniak keinen Niederschlag. Ein Zusatz weiterer Mengen Goldchlorwasserstoffsäure bewirkt eine Braunfärbung des Bades, die sich beim Kochen rasch, bei gewöhnlicher Temperatur langsam aufhellt, indem sich gleichzeitig Eisenhydroxyd ausscheidet.

Ein Bad, das aus 1000 ccm Normalflüssigkeit B<sub>1</sub> und 1,97 g Gold (1/100-n.) als Goldchlorwasserstoffsäure zusammengesetzt ist, enthält nach vollendeter Reaktion, nach der obigen Gleichung: 3,4 g Kaliumauricyanid, 2,6 g Kaliumchlorid, 1,2 g Ferricyanalkalium, 17,0 g Ferrocyanalkalium kryst., 12,5 g Kaliumcarbonat. [A. 42.]

## Beitrag zur Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser nach Trillich.

(Mittellung aus dem staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg. Direktor: Professor Dr. Dunbar; Abteilungs-vorsteher: Professor Dr. Kister.)

Von Dr. H. NOLL.

(Eingegangen 30.1.1912.)

Die Bestimmung der freien Kohlensäure nach Trillich<sup>1)</sup> wird in der Weise ausgeführt, daß 100 ccm Wasser mit 10 Tropfen einer Phenolphthaleinlösung 1 : 30 versetzt und mit einer eingestellten Natronlauge oder Sodälösung bis zur Rotfärbung titriert werden. Die Rotfärbung soll bestehen bleiben, sobald die freie Kohlensäure zu Natriumbicarbonat gebunden ist. 1 ccm 1/10-n. Natronlauge entspricht dann 4,4 mg und 1 ccm 1/10-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2,2 mg freier Kohlensäure. Über die Trillich'sche Bestimmung liegt bereits eine umfangreiche Literatur vor. Auch aus dem hiesigen Institut wurden im Jahre 1908 zwei Mitteilungen<sup>2)</sup> gebracht aus Anlaß einer Veröffentlichung von Wehner<sup>3)</sup>, in welcher dieser die nach der Trillich'schen Methode erhaltenen Werte bei Wässern, die Calcium- und Magnesiumbicarbonat enthalten, in Zweifel zieht. Nach Wehner's Ansicht soll der Umschlag des Phenolphthaleins in Rot erst dann eintreten, nachdem Calcium- und Magnesiumbicarbonat in die Monocarbonate übergeführt sind. Es konnte damals Wehner nachgewiesen werden, daß seine Annahme unzutreffend war. Den verschiedenen Angaben in der Literatur, daß die Bicarbonate gegen Phenolphthalein in geringem Maße alkalisch reagieren, legte ich damals keinen großen Wert bei. Immerhin hatte ich mir vorgenommen, über die Frage, inwieweit die Bicarbonate imstande seien, die nach der Trillich'schen Methode gefundenen Kohlensäurewerte zu beeinflussen, noch einmal Versuche anzustellen. Es erschien dann wieder eine eingehende Arbeit von J. Tillmanns und O. Heublein<sup>4)</sup> über die Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser, in der die Autoren anführen, daß Natriumbicarbonat auch in ganz konz. Lösungen gegen Phenolphthalein neutral reagiert, und daß sie nach ihren Ergebnissen die Behauptungen in der Literatur, nach der Trillich'schen Methode würden keine ganz genauen, sondern nur approximative Werte erhalten, verneinen müßten. Das Verfahren ermittle im Gegenteil sehr genau die wirklich vorhandene freie Kohlensäure. Die Autoren führen die Fehler auf Kohlensäureverluste beim Titrieren und, wo die Gewichtsanalyse als Kontrolle diene, wahrscheinlich auch auf ungenaue Bestimmungen der Gesamtkohlensäure zurück, aus der durch Abzug der Bicarbonatkohlensäure die freie Kohlensäure ermittelt werden kann. Auch

<sup>1)</sup> Emmerich und Trillich, Anleitung zu hygienischen Untersuchungen. 3. Aufl. (1902), siehe auch Leeds, J. Am. Chem. Soc. **13**, 98 (1901).

<sup>2)</sup> Noll, Gesundheitsingenieur 1908, Nr. 31. Guth, Gesundheitsingenieur 1908, Nr. 47.

<sup>3)</sup> Gesundheitsingenieur 1908, Nr. 19.

<sup>4)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **20**, 15. 11. 1910.