

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. Rhodankalium 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 B₁ 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 Trillich¹⁾ 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. Na₂CO₃ 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 Mitteilungen²⁾ gebracht aus Anlaß einer Veröffentlichung von Wehner³⁾, in welcher dieser die nach der Trillich'schen Methode erhaltenen Werte bei Wässern, die Calcium- und Magnesiumbicarbonat enthalten, in Zweifel zieht. Nach Wehners 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. Heublein⁴⁾ 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

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

²⁾ Noll, Gesundheitsingenieur 1908, Nr. 31. Guth, Gesundheitsingenieur 1908, Nr. 47.

³⁾ Gesundheitsingenieur 1908, Nr. 19.

⁴⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **20**, 15. 11. 1910.

über die Reaktion der Bicarbonate der Erdalkalien haben Tillmanns und Heublein Versuche angestellt und sind dabei zu dem Ergebnis gekommen, daß auch diese auf Phenolphthalein neutral reagieren. Sie verbanden den Hals einer Porzellanschale durch Gummischlauch mit einem großen Trichter, so daß der Nutschenboden mit seinen Löchern nach unten gerichtet war. Mittels dieses Apparates befreiten sie das Wasser von seiner freien Kohlensäure, indem sie es aus 1 m Höhe in ein am Boden stehendes Aufnahmegefäß tropfen ließen. Ein viermaliges Regnen genügte, ein Wasser mit ungefähr 300 mg freier Kohlensäure von dieser zu befreien. Die Bicarbonatkohlensäure blieb bei diesem Regengang ganz unbeeinflusst. Die so erhaltenen Abflüsse reagierten gegen Phenolphthalein neutral. 200 ccm mit einem Tropfen Kalkwasser ergaben eine bleibende Rötung. Die Schlußfolgerungen, die die genannten Autoren aus ihren Untersuchungsergebnissen zugunsten der Trillichschen Methode gezogen haben, stehen in Widerspruch mit Beobachtungen, die kürzlich hier im Institut gemacht wurden, und die mich veranlaßten, eine Reihe von Versuchen über die Brauchbarkeit der Trillichschen Methode anzustellen. Es wurde von Dr. Nachtigall auf der Außenstation unseres Institutes bei der Kontrolle des städtischen Filterwerkes auf Kaltehofe festgestellt, daß beim Titrieren von freier Kohlensäure mit Natronlauge oder Soda-lösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator die Rotfärbung eher auftrat, wenn anstatt einer schwachen Phenolphthaleinlösung 1:2000, eine stärkere Lösung 1:100 benutzt wurde. So zeigte das Elbwasser zeitweilig mit der letzteren Lösung sofort eine Rotfärbung, wohingegen es beim Zusatz der schwächeren Lösung ganz ungefärbt blieb; die Rotfärbung trat erst dann ein, wenn so viel Soda-lösung zugesetzt wurde, daß der daraus berechnete Kohlensäuregehalt im Liter ca. 6—8 mg betrug. Daraufhin wurden nun Titrationsen in städtischem Leitungswasser mit den beiden verschiedenen starken Phenolphthaleinlösungen ausgeführt, die das Ergebnis hatten, daß bei Verwendung der stärkeren Phenolphthaleinlösung nur annähernd halb soviel Kohlensäure gefunden wurde als bei Verwendung der schwächeren Lösung. Aus diesen verschiedenen Befunden ergab sich die logische Schlußfolgerung, daß nach der Trillichschen Methode zur Erzielung richtiger Werte eine Phenolphthaleinlösung von bestimmter Stärke zur Verwendung kommen muß. Die nachstehenden Literaturangaben mögen zeigen, daß diesem Faktor im allgemeinen wenig Gewicht beigelegt worden ist:

1. Emmerich und Trillich: Anleitung zu hygienischen Untersuchungen. 3. Aufl. 1902. 10 Tropfen Phenolphthalein einer Lösung 1:30 auf 100 ccm Wasser.

2. A. R. Leeds: (J. Am. Chem. Soc. 13, 98.) Auf je 100 ccm Wasser 10 Tropfen einer starken Phenolphthaleinlösung.

3. Dr. Hartwig Klut: Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. 10 Tropfen einer Lösung 1:30 auf 200 ccm Wasser.

4. Arbeiten aus dem Kaiserl. Ges.-Amt 23, 353 (1906). 5 Tropfen einer Lösung 1:500 auf 300 ccm Wasser.

5. Vereinbarungen zur Unter-

suchung der Nahrungs- und Genuß-mittel 1899, Heft 2, 160. 10 Tropfen einer Lösung 1:30 auf 100 ccm Wasser.

6. Fresenius, Quantitative Analyse, II. Teil, S. 266. Ein bis höchstens zwei Tropfen einer Lösung 1:30 zu 80—100 Teilen Flüssigkeit.

7. Alexander Classen: Theorie und Praxis der Maßanalyse 1912. Ein bis zwei Tropfen einer Lösung 1:100 auf 100—125 ccm der zu titrierenden Lösung. Ein Überschuß schadet indes nicht.

8. Dr. Fritz Glaser: Indicatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie. 1901. Phenolphthaleinlösung 1:100. Glaser bemerkt dabei:

„Die für gewöhnlich angegebene Konzentration, wonach man ein Gramm in 30 ccm Alkohol löst, ist etwas stark genommen; sie entspricht jedenfalls den Verhältnissen, unter welchen Phenolphthalein noch im Zustande ungenügender Reinheit in den Handel kam.“ Eine bestimmte Menge beim Titrieren wird nicht angegeben.

9. Dr. W. Ohlmüller und Dr. O. Spitta: Wasser und Abwasser 1910. 10 Tropfen einer Lösung 1:100.

10. G. Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 1, 84 (1904). 2 Tropfen einer Lösung 1:100 für jede Titrierung. Ein Überschuß ist hier nicht wie beim Methylorange von Schaden.

11. Dr. A. Gutbier und Dr. L. Birkenbach: Anleitung zur Maßanalyse 1905. 1—2 Tropfen einer Lösung 1:100 auf 100 ccm Flüssigkeit.

12. Tillmanns und Heublein haben für ihre Titrationsen keine bestimmten Mengen des Phenolphthaleins angegeben. Wahrscheinlich ist von ihnen auch eine Lösung 1:30 nach den Angaben von Trillich benutzt worden. Ich werde auf diese meine Annahme noch einmal wieder zurückkommen.

Das Phenolphthalein wurde von Luck⁵⁾ als Indicator vorgeschlagen. Es ist als Molekül farblos, in dissoziiertem Zustande dagegen intensiv rot. Der Indicator ist verwendbar zur Titration aller, auch der schwachen anorganischen und organischen Säuren, eignet sich aber andererseits nur zur Bestimmung starker, weitgehend dissoziierter Basen. Bei schwachen Basen, z. B. beim Ammoniak, tritt beim Titrieren mit Säure die Entfärbung ein, d. h., es wird die Dissoziation des Phenolphthaleins aufgehoben, trotzdem sich noch freies Ammoniak in Lösung befindet. Da nun auch Kohlensäure auf die durch Alkali gerötete Lösung von Phenolphthalein einwirkt, so können Carbonate nur dann mit Phenolphthalein titriert werden, wenn man die Kohlensäure austreibt oder die durch Phenolphthalein geröteten Carbonate auf Farblos titriert. In dem letzteren Falle muß die verbrauchte Säure mit 2 multipliziert werden, da eine Umsetzung der Carbonate in Bicarbonate stattfindet. Diese letztere Methode ist von Warden⁶⁾ zur Bestimmung des Alkaligehaltes in normalen Carbonatlösungen vorgeschlagen worden. Auch wird dieser Vorgang dazu benutzt, Natriumcarbonat neben Ätznatron zu bestimmen, indem man zunächst mit Phenolphthalein

⁵⁾ Z. anal. Chem. 16, 322.

⁶⁾ Am. Chem. J. 3, Nr. 1.

auf Farblos titriert und dann die Titration kochend fortgesetzt oder Methylorange zusetzt und kalt die Titration zu Ende führt. Diese Bestimmungen sind von Küster⁷⁾ nachgeprüft worden, wobei sich gezeigt hat, daß sie infolge der elektrolytischen Dissoziation nicht ganz genau sind und etwas zu hohe Werte ergeben. Später haben Lunge und Lohöfer⁸⁾ festgestellt, daß durch Zusatz von Chlornatrium, was auch von Küster schon beobachtet worden war, die Titrationen genauer sind, und daß sogar durch einen sehr großen Zusatz von Chlornatrium die Ionenspaltung der Carbonate so weit zurückgedrängt wird, daß die Befunde, anstatt zu hoch etwas zu niedrig ausfallen. Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß Bicarbonatlösungen dem Phenolphthalein gegenüber einen alkalischen Charakter zeigen. Ist das aber der Fall, dann müssen sie auch bei der Bestimmung der freien Kohlensäure nach der Trillichschen Methode von Einfluß sein, und die damit gefundenen Werte müssen, je höher der Gehalt an Bicarbonaten ist, um so niedriger ausfallen.

Experimenteller Teil.

Die Versuche, die über den Einfluß der Bicarbonate auf die Bestimmung der freien Kohlensäure nach Trillich Aufschluß geben sollten, wurden in folgender Weise ausgeführt. Ich verwendete eine Reihe von Phenolphthaleinlösungen in 96%ig. Alkohol; deren Stärken von 1:2000 bis 1:30 differierten. Es wurde nicht für jede einzelne Lösung das Phenolphthalein abgewogen, sondern es wurden die einzelnen Lösungen zwecks Erzielung einer größeren Genauigkeit durch Verdünnen einer starken filtrierten Lösung hergestellt. Von diesen Lösungen wurde nicht eine Anzahl von Tropfen, sondern immer genau 0,5 ccm für die einzelne Titration verwendet. Die Titration wurde als beendet angesehen, wenn eine ganz schwache, aber noch deutlich wahrnehmbare Rötung vorhanden war, die ca. 3 Minuten bestehen blieb. Zur besseren Erkennung der Farbe wurde die Flasche vor ein Stück weißes Papier gehalten.

Versuch I: Je 50 ccm einer mit allen Kautelen hergestellten $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, von der 50 ccm mit Methylorange genau 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure verbrauchten, wurden mit den verschieden starken Phenolphthaleinlösungen titriert. Da bei der größten Vorsicht bei der Herstellung von Lauge doch immer sehr kleine Mengen von Kohlensäure in diese hinein gelangen, so fallen die Titrationen mit Phenolphthalein infolge der gebildeten kleinen Mengen von Monocarbonat der Titration mit Methylorange gegenüber meistens um einige Zehntelkubikzentimeter zu niedrig aus. Diese kleinen Mengen sind aber ohne Bedeutung. Es mußten also die Befunde infolge der starken Dissoziation der Lauge mit den verschieden starken Phenolphthaleinlösungen ganz gleiche Werte ergeben. Diese Annahme fand in den auf Tabelle I eingetragenen Ergebnissen ihre Bestätigung, der Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure betrug bei allen Bestimmungen genau 49,7 ccm.

⁷⁾ Z. anorg. Chem. 13, 141.

⁸⁾ Diese Z. 14, 1125 (1901); siehe auch G. Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 1, 87 (1904).

Tabelle I.

Titrationen von $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge⁹⁾ mittels $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure.

Lfd. Nr.	Angewandte Menge der Lauge ccm	Stärke der Phenolphthaleinlösung	Verbrauch an Schwefelsäure ccm
1.	50,0	1 : 2000	49,7
2.	50,0	1 : 1500	49,7
3.	50,0	1 : 1000	49,7
4.	50,0	1 : 800	49,7
5.	50,0	1 : 600	49,7
6.	50,0	1 : 400	49,7
7.	50,0	1 : 200	49,7
8.	50,0	1 : 100	49,7
9.	50,0	1 : 50	49,7
10.	50,0	1 : 30	49,7

Versuch II: Aus einer mit frischem dest. Wasser beschickten Flasche wurden je 200 ccm in mit eingeschliffenen Glasstöpseln versehene Erlenmeyerkölbchen gefüllt. Dann wurde unter Hinzufügung der verschieden starken Phenolphthaleinlösungen die freie Kohlensäure mit $\frac{1}{20}$ -n. Soda-lösung ermittelt. In gleicher Zeit wurden zur Kontrolle nach dem Pettenkofer'schen Verfahren zwei 200 ccm-Flaschen mit je 160 ccm desselben Wassers, 45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Barytlauge und 5 ccm Chlorbariumlösung beschickt und am anderen Tage der Verbrauch an Barytlauge festgestellt. Aus den Befunden, die sehr gut übereinstimmten, berechnete sich ein Gehalt von 12,95 mg freier Kohlensäure im Liter. Die Befunde, die nach der Trillichschen Methode erzielt wurden, sind auf Tabelle II wiedergegeben. Diese zeigen noch eine sehr gute Übereinstimmung untereinander und würden praktisch noch als befriedigend gelten können. Es macht sich ein ganz kleiner Abfall in den Befunden geltend, der auf das bei der Titration gebildete Bicarbonat zurückzuführen sein dürfte. Die durch die Titration gebildeten Bicarbonate entsprechen in diesem Falle $\frac{12,95}{4,4} = 2,95$ also rund 3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Bicarbonat.

Tabelle II.

Bestimmung der freien Kohlensäure im dest. Wasser mittels Sodalösung.

Lfd. Nr.	Angewandte Wassermenge ccm	Stärke der Phenolphthaleinlösung	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -n. Na_2CO_3 ccm	CO_2 im Liter mg	CO_2 im Liter nach Pettenkofer mg
1.	200,0	1 : 2000	2,3	12,65	12,95
2.	200,0	1 : 1000	2,25	12,4	12,95
3.	200,0	1 : 800	2,15	11,8	12,95
4.	200,0	1 : 600	2,15	11,8	12,95
5.	200,0	1 : 400	2,1	11,55	12,95
6.	200,0	1 : 200	2,0	11,0	12,95
7.	200,0	1 : 100	2,0	11,0	12,95
8.	200,0	1 : 50	2,0	11,0	12,95
9.	200,0	1 : 30	2,0	11,0	12,95

⁹⁾ 50 ccm Natronlauge verbrauchten 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 unter Verwendung von Methylorange als Indicator.

Versuch III: Bei diesem Versuche wurde die freie Kohlensäure in einer Reihe von Natriumbicarbonatlösungen bestimmt, deren Stärken von 15—940 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Bicarbonat im Liter gesteigert wurden. Gleichzeitig wurde in den verschiedenen Lösungen die freie Kohlensäure nach Pettenkofer bestimmt. Die erhaltenen Befunde befinden sich auf Tabelle III. Sie zeigen, daß bei 15 ccm

$\frac{1}{10}$ -n. Bicarbonat im Liter die gefundenen Kohlensäuremengen nach Trillich bei Verwendung der starken Phenolphthaleinlösungen schon um 50% zu niedrig ausfielen und bei einem Gehalt von 35,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Bicarbonat mit einer Phenolphthaleinlösung von 1 : 30 überhaupt keine Kohlensäure mehr gefunden wurde. Bei 56,5 ccm im Liter wurden mit der stärksten Lösung 1 : 30 1,1 mg Kohlensäure

Tabelle III.
Bestimmung der freien Kohlensäure in Natriumbicarbonatlösungen mittels
Sodalösung.

Lfd. Nr.	Stärke der Bicarbonatlösung ccm $\frac{1}{10}$ -n. i. Lit.	Angewandte Menge ccm	Stärke der Phenolphthaleinlösung	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -n. Na_2CO_3 ccm	CO_2 i. Liter mg	CO_2 i. Liter n. Pettenkofer mg
1	15 ccm	200	1 : 2000	2,35	12,9	13,9
2	15 „	200	1 : 1000	1,9	10,45	13,9
3	15 „	200	1 : 800	1,75	9,6	13,9
4	15 „	200	1 : 600	1,7	9,35	13,9
5	15 „	200	1 : 400	1,6	8,8	13,9
6	15 „	200	1 : 200	1,4	7,7	13,9
7	15 „	200	1 : 100	1,35	7,4	13,9
8	15 „	200	1 : 50	1,25	6,9	13,9
9	15 „	200	1 : 30	1,15	6,3	13,9
10	35,5 „	200	1 : 2000	2,3	12,65	9,9
11	35,5 „	200	1 : 1000	1,55	8,5	9,9
12	35,5 „	200	1 : 800	1,35	7,4	9,9
13	35,5 „	200	1 : 600	1,05	5,8	9,9
14	35,5 „	200	1 : 400	0,9	4,95	9,9
15	35,5 „	200	1 : 200	0,6	3,3	9,9
16	35,5 „	200	1 : 100	0,45	2,5	9,9
17	35,5 „	200	1 : 50	0,1	0,55	9,9
18	35,5 „	200	1 : 30	schwache Rötung		9,9
19	56,5 „	200	1 : 2000	3,6	19,8	19,4
20	56,5 „	200	1 : 1000	2,6	14,3	19,4
21	56,5 „	200	1 : 800	2,2	12,1	19,4
22	56,5 „	200	1 : 600	2,0	11,0	19,4
23	56,5 „	200	1 : 400	1,85	10,2	19,4
24	56,5 „	200	1 : 200	1,3	7,15	19,4
25	56,5 „	200	1 : 100	1,1	6,05	19,4
26	56,5 „	200	1 : 50	0,6	3,3	19,4
27	56,5 „	200	1 : 30	0,2	1,1	19,4
28	112 „	200	1 : 2000	4,8	26,4	11,7
29	112 „	200	1 : 1000	2,8	15,4	11,7
30	112 „	200	1 : 800	2,4	13,2	11,7
31	112 „	200	1 : 600	2,1	11,55	11,7
32	112 „	200	1 : 400	1,5	8,25	11,7
33	112 „	200	1 : 200	0,7	3,85	11,7
34	112 „	200	1 : 100	sehr schwache Rötung		11,7
35	112 „	200	1 : 50	schwache Rötung		11,7
36	112 „	200	1 : 30	starke Rötung		11,7
37	940 „	200	1 : 2000	34	187	14,7
38	940 „	200	1 : 1000	15	82,5	14,7
39	940 „	200	1 : 800	11	60,5	14,7
40	940 „	200	1 : 600	7	38,5	14,7
41	940 „	200	1 : 400	4	22	14,7
42	940 „	200	1 : 200	sehr schwache Rötung		14,7
43	940 „	200	1 : 100	schwache Rötung		14,7
44	940 „	200	1 : 50	starke Rötung		14,7
45	940 „	200	1 : 30	sehr starke Rötung		14,7

gefunden. Daß bei der vorhergehenden Bestimmung mit weniger Bicarbonat mit derselben Phenolphthaleinlösung keine Kohlensäure gefunden wurde, lag daran, daß der Gehalt an freier Kohlensäure nur 9,9 mg im Liter, bei der nachfolgenden dagegen 19,4 mg im Liter betrug; dadurch war trotz des höheren Bicarbonatgehaltes die Dissoziation des Phenolphthaleins zurückgedrängt worden. Dem wirklich vorhandenen Kohlensäurewerte am nächsten lagen die Befunde, die bei Verwendung von Phenolphthaleinlösungen von 1 : 1000 und 1 : 2000 erhalten wurden. Als nun 112 cem Bicarbonat im Liter vorhanden waren, lagen die richtigen Werte zwischen den beiden Phenolphthaleinlösungen 1 : 600 und 1 : 800, von 1 : 100 abwärts war schon durch Dissoziation die Flüssigkeit gerötet worden. Hier wurden mit den schwachen Lösungen wesentlich höhere Befunde erhalten, als in Wirklichkeit vorhanden waren. Die letzten Bestimmungen von 37 bis 45 auf Tabelle III, bei denen eine ca $\frac{1}{10}$ -n. Bicarbonatlösung zur Verwendung kam, zeigen schon eine Dissoziation bei einer Phenolphthaleinlösung von 1 : 200, wohingegen mit der Phenolphthaleinlösung von 1 : 2000 187 mg freie Kohlensäure im Liter gefunden wurden. Der richtige Wert lag zwischen den Lösungen 1 : 200 und 1 : 400. Aus diesen Daten geht hervor, daß die in der Literatur vielfach vertretene Ansicht, daß die Bicarbonate gegen Phenolphthalein alkalisch reagieren, sich bei Verwendung starker Phenolphthaleinlösungen bestätigt, daß die Bicarbonate dagegen bei schwachen Phenolphthaleinlösungen diesen gegenüber einen sauren Charakter zeigen. Im ersteren Falle ist ein Zusatz von Säure erforderlich, um die trotz der vorhandenen freien Kohlensäure zu früh eingetretene Ionisierung aufzuheben; im letzteren Falle ist, nachdem die vorhandene freie Kohlensäure in Bicarbonat übergeführt ist, noch eine beträchtliche Menge Sodalösung nötig, um die Ionisierung des Phenolphthaleins herbeizuführen, so daß bei der Titration Nr. 37 sich 187 mg freie Kohlensäure daraus berechneten, trotzdem in der Lösung nur 14,7 mg vorhanden waren. Diese Beobachtung, daß bei Kohlensäurebestimmungen in Gegenwart von Bicarbonat ein großer Überschuß an Sodalösung erforderlich werden kann, habe ich beim Durchsehen der Literatur in einer Arbeit bestätigt gefunden¹⁰⁾. Die Autoren äußern sich darüber folgendermaßen:

„Bei Vorversuchen mit natriumhydrocarbonathaltigen Kohlensäurelösungen von bekanntem Gehalt hatte sich herausgestellt, daß bei der Titration der freien Kohlensäure ein merklicher Überschuß an Natriumcarbonat zur Rötung (Ionisierung) zugesetzt werden muß, der mit der Konzentration der Kohlensäure geringer wird. Es wurde empirisch festgestellt, daß zur Ausgleichung des Fehlers bei Kohlensäuremengen bis zu 25 mg im Liter rund 2 mg, bei größeren Mengen bis zu 60 mg rund 1 mg in Abzug zu bringen ist. Der mittlere Fehler des Resultates berechnet sich nach Anbringen dieser

Korrektur zu +0,5 in 1 l.“ Die Autoren scheinen damals diesen Vorgang nicht richtig erkannt zu haben, da der Fehler bei Verwendung starker Phenolphthaleinlösungen ebensogut nach der entgegengesetzten Seite umschlagen kann, und die Kohlensäurebefunde anstatt zu hoch, zu niedrig gefunden werden resp. negative Werte ergeben. Nach diesen Befunden muß man annehmen, daß Tillmanns und Heublein in ihren oben beschriebenen gereinigten Bicarbonatlösungen die freie Kohlensäure, die aller Wahrscheinlichkeit nach noch darin vorhanden war, verborgen bleiben konnte; die Rotfärbung durch 1 Tropfen Kalkwasser dürfte ohne Frage durch die Verwendung einer starken Phenolphthaleinlösung hervorgerufen worden sein.

In der Literatur decken sich die Ansichten über das Verhalten der Indicatoren nicht immer miteinander. Nach Ostwald haben die Indicatoren die gemeinsame Eigenschaft, daß ihre Ionen eine andere Farbe haben, als ihre undissoziierten Molekeln. Hierauf beruht die Verwendbarkeit eines Farbstoffes als Indicator. Der Farbenwechsel soll im Zusammenhang mit der Acidität oder Basizität dieser Stoffe stehen. Dieser Annahme steht eine neue Anschauung gegenüber, nach der die Indicatoren als Körper angesehen werden, die im freien Zustande nur eine bestimmte Konstitutionsformel haben, die jedoch zwei Reihen von Derivaten bilden können, für welche zwei verschiedene Konstitutionsformeln anzunehmen sind. Der Farbenwechsel steht danach im Zusammenhang mit der verschiedenen Konstitution, welche die Indicatoren in ihren Verbindungen mit Basen oder Säuren annehmen. Mögen die Verhältnisse nun beim Titrieren der freien Kohlensäure neben Bicarbonaten liegen, wie sie wollen, für die Praxis wird es immer maßgebend sein, ob der Umschlag nach Überführung der Kohlensäure in Bicarbonat richtig erfolgt, oder ob die Werte unter Umständen zu klein oder zu hoch gefunden werden können. Daß alle drei Möglichkeiten in diesem Falle eintreten können, dürfte aus dem Zahlenmaterial der Tabelle III zur Genüge hervorgehen.

Versuche IV und V: Diese beiden Versuche betreffen die Bestimmung der freien Kohlensäure in Calcium- und Magnesiumbicarbonatlösungen und in natürlichen Wässern. Als letztere wurden das Hamburger Leitungswasser und das Hamburger Grundwasser gewählt, von denen das erste zur Zeit der Untersuchung eine temporäre Härte von 6,2° und das letztere eine solche von 9,1° aufwies. Man sieht aus den Ergebnissen, daß die Carbonate der alkalischen Erden die Kohlensäurebefunde ebenso ungünstig beeinflussen können, wie das Natriumbicarbonat, auch bei den natürlichen Wässern markieren sich die Unterschiede in den Kohlensäurebefunden, je nach der Stärke der verwendeten Phenolphthaleinlösung, in ausgeprägter Weise.

Versuch VI: Es wurden Titrationen von Natriumcarbonatlösungen mit Schwefelsäure und Phenolphthalein ausgeführt. Die großen Unterschiede, die sich bei der Titration der freien Kohlensäure in Bicarbonatlösungen bei ungleichen Phenolphthaleinmengen in den Befunden gezeigt hatten, berechtigten zu der Annahme, daß solche Differenzen sich auch bei der Titration von Alkalicarbonatlösungen bemerkbar machen würden. Es war

¹⁰⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 23. Hft. 2 (1906). Untersuchung über die Beschaffenheit des zur Versorgung der Haupt- und Residenzstadt Dessau benutzten Wassers, insbesondere über dessen Beilösungsfähigkeit von Dr. Th. Paul, Dr. W. Ohlmüller, Dr. R. Heise und Dr. Fr. Auerbach.

Tabelle IV.

Bestimmung der freien Kohlensäure in Calcium- und Magnesiumbicarbonatlösungen mittels Sodalösung.

Lfd. Nr.	Stärke der Bicarbonatlösung	Angewandte Menge ccm	Stärke der Phenolphthaleinlösung	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -n. Na_2CO_3 ccm	CO_2 im Liter mg	CO_2 im Lit. nach Pettenkofer mg
1	30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ im Liter	200	1 : 2000	18,4	101,2	96,8
2	"	200	1 : 1500	17,8	97,9	96,8
3	"	200	1 : 1000	16,9	92,95	96,8
4	"	200	1 : 800	16,2	89,1	96,8
5	"	200	1 : 600	15,9	87,45	96,8
6	"	200	1 : 400	15,5	85,25	96,8
7	"	200	1 : 200	14,5	79,75	96,8
8	"	200	1 : 100	14,0	77,0	96,8
9	"	200	1 : 50	12,8	70,4	96,8
10	"	200	1 : 30	11,8	64,9	96,8
11	30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ im Liter	200	1 : 2000	5,2	28,6	28,6
12	"	200	1 : 1500	4,5	24,7	28,6
13	"	200	1 : 1000	4,0	22,0	28,6
14	"	200	1 : 800	3,6	19,8	28,6
15	"	200	1 : 600	3,2	17,6	28,6
16	"	200	1 : 400	3,0	16,5	28,6
17	"	200	1 : 200	2,8	15,4	28,6
18	"	200	1 : 100	2,6	14,3	28,6
19	"	200	1 : 50	2,2	12,1	28,6
20	"	200	1 : 30	1,9	10,4	28,6

Tabelle V.

Bestimmung der freien Kohlensäure in natürlichen Wässern mittels Sodalösung.

Lfd. Nr.	Bezeichnung d. Wasserprobe	Angewandte Menge ccm	Stärke der Phenolphthaleinlösung	Verbrauch an $\frac{1}{20}$ -n. Na_2CO_3 ccm	CO_2 im Liter mg	CO_2 im Lit. nach Pettenkofer mg
1	Hamburger Leitungswass.	200	1 : 2000	3,0	16,5	13,6
2	"	200	1 : 1500	2,7	14,85	13,6
3	"	200	1 : 1000	2,4	13,2	13,6
4	"	200	1 : 800	2,2	12,1	13,6
5	"	200	1 : 600	2,0	11,0	13,6
6	"	200	1 : 400	1,7	9,35	13,6
7	"	200	1 : 200	1,4	7,7	13,6
8	"	200	1 : 100	1,2	6,6	13,6
9	"	200	1 : 50	1,0	5,5	13,6
10	"	200	1 : 30	0,7	3,85	13,6
11	Hamburger Grundwasser	200	1 : 2000	3,8	20,9	12,8
12	"	200	1 : 1500	3,25	17,9	12,8
13	"	200	1 : 1000	2,75	15,1	12,8
14	"	200	1 : 800	2,5	13,75	12,8
15	"	200	1 : 600	2,1	11,55	12,8
16	"	200	1 : 400	1,6	8,8	12,8
17	"	200	1 : 200	1,3	7,15	12,8
18	"	200	1 : 100	0,9	4,95	12,8
19	"	200	1 : 50	0,6	3,3	12,8
20	"	200	1 : 30	0,3	1,65	12,8

kaum anzunehmen, daß nach den Angaben in der Literatur die Befunde infolge der alkalischen Reaktion der Bicarbonate gegen Phenolphthalein durchweg zu hoch ausfallen würden, sondern nach den gemachten Beobachtungen bei der Titration der freien Kohlensäure konnte man voraussetzen, daß ebensogut zu niedrige Werte erhalten werden konnten. Die Ergebnisse auf Tabelle VI bestätigen diese Annahme vollkommen. Bei der $\frac{1}{100}$ -n. Carbonatlösung fielen die Werte sämtlich zu niedrig und bei den stärkeren Lösungen teils zu niedrig, teils zu hoch aus. Bei der Titration der freien Kohlensäure zeigte es sich einerseits, daß nach dem Überführen der Kohlensäure in Bicarbonat mit Sodalösung noch beträchtliche Mengen von dieser nötig waren, um eine Dissoziation des Phenolphthaleins herbeizuführen, andererseits aber auch die Dissoziation schon eintrat, trotzdem reichliche Mengen freier Kohlensäure vorhanden waren. Die freie Kohlensäure konnte also nach den jeweiligen Verhältnissen viel zu hoch oder viel zu niedrig gefunden werden. Bei der Titration von Monocarbonaten wird entweder die Dissoziation des Phenolphthaleins aufgehoben, bevor eine völlige Umsetzung des Monocarbonats in Bicarbonat stattgefunden hat, oder die Dissoziation bleibt nach Umsetzung des Monocarbonats in Bicarbonat noch bestehen, und es ist ein weiterer Zusatz von Säure nötig, um sie völlig zum Verschwinden zu bringen. Also auch diese Befunde

weisen darauf hin, daß die Bicarbonate dem Phenolphthalein gegenüber gleichsam sowohl einen sauren als auch einen alkalischen Charakter annehmen können. Man wird also nicht nur bei der Bestimmung der freien Kohlensäure mittels Natronlauge oder Sodalösung, sondern auch bei der Bestimmung der Monocarbonate durch Schwefelsäure nur dann zu richtigen Werten kommen, wenn die Phenolphthaleinlösung in der richtigen Stärke zur Verwendung gekommen ist. Lunge und Lohöfer haben, wie oben schon erwähnt wurde, die Ansicht vertreten, daß bei der Titration von Monocarbonaten mit Schwefelsäure die Dissoziation des Phenolphthaleins zu spät verschwindet, und dadurch die Werte zu hoch ausfallen. Dieser Fehler soll durch Zusatz von Chlornatrium beseitigt werden können, wobei die Autoren bemerken, daß bei 10 Mol. NaCl auf 0,5 Mol. Na_2CO_3 die Dissoziation des Phenolphthaleins so weit zurückgedrängt werden könne, daß sogar zu wenig Säure verbraucht würde. Daraufhin wurden von mir noch einige Bestimmungen ausgeführt. Je 200 ccm einer ca. $\frac{1}{10}$ -n. Natriumcarbonatlösung, die 10% NaCl enthielt, wurden unter Zusatz von verschiedenen starken Phenolphthaleinlösungen mit Schwefelsäure titriert. Die Befunde befinden sich unter Nr. 18—21 auf Tabelle VI. Diese zeigen im Vergleich mit denen unter Nr. 10—13 eingetragenen, daß die Dissoziation des Phenolphthaleins durch den Zusatz von Kochsalz wesentlich

Tabelle VI.
Titrationen von Natriumcarbonatlösungen mittels Schwefelsäure.

Lfd. Nr.	Stärke der Sodalösung	Angew. Menge ccm	Stärke der Phenolphthaleinlösung	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 ccm	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 ccm	Berechn. Menge Na_2CO_3 i. Liter mg	Differenz der gefund. im Vergleich zu der vorhandenen Menge Na_2CO_3 mg +
1	$\frac{1}{100}$ -n. Na_2CO_3 i. Lit. = 530 mg im Liter	200	1 : 2000	9,2	—	487,6	— 42,5
2	"	200	1 : 1000	9,5	—	503,5	— 26,5
3	"	200	1 : 800	9,6	—	508,8	— 21,2
4	"	200	1 : 600	9,7	—	514,1	— 15,9
5	"	200	1 : 400	9,7	—	514,1	— 15,9
6	"	200	1 : 200	9,7	—	514,1	— 15,9
7	"	200	1 : 100	9,7	—	514,1	— 15,9
8	"	200	1 : 50	9,9	—	524,7	— 6,3
9	"	200	1 : 30	9,9	—	524,7	— 6,3
10	$\frac{1}{10}$ -n. Na_2CO_3 = 5300 mg im Liter	200	1 : 2000	95,3	—	5 050,9	— 249,1
11	"	200	1 : 400	98,1	—	5 199,3	— 100,7
12	"	200	1 : 100	101,0	—	5 353,0	+ 53,0
13	"	200	1 : 30	102,3	—	5 421,9	+ 121,9
14	$\frac{1}{1}$ -n. Na_2CO_3 = 53 000 mg im Liter	100	1 : 2000	—	46,8	49 608,0	— 3392,0
15	"	100	1 : 400	—	50,0	53 000,0	+ — 0
16	"	100	1 : 100	—	51,5	54 590,0	+ 1590,0
17	"	100	1 : 30	—	53,0	56 180,0	+ 3180,0
18	10% NaCl-Lsg. m. 980 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Na_2CO_3 i. L. = 5194 mg im Liter	200	1 : 2000	88,9	—	4 711,7	— 482,3
19	"	200	1 : 400	93,8	—	4 971,1	— 222,9
20	"	200	1 : 100	96,8	—	5 130,4	— 63,6
21	"	200	1 : 30	98,5	—	5 220,5	— 26,5

zurückgedrängt worden ist, daß aber bei den verschiedenen starken Phenolphthaleinlösungen die Differenzen in den Befunden sich hier ebenso bemerkbar machen, wie bei der Sodalösung, der kein Kochsalz zugesetzt worden war.

Meine Versuche haben also zu folgenden Ergebnissen geführt: Die Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser nach der Trillich'schen Methode ergibt brauchbare Werte, wenn die Wässer keine Bicarbonate enthalten, und der Gehalt an freier Kohlensäure nicht so hoch ist, daß bei der Titration nennenswerte Mengen von Bicarbonaten gebildet werden. Enthalten dagegen die Wässer reichliche Mengen von Bicarbonaten, so werden die Kohlensäurewerte falsch gefunden, wenn nicht eine Phenolphthaleinlösung in der richtigen Stärke und Menge zur Verwendung kommt. Die Kohlensäurewerte können sonst ebensogut zu hoch, als auch zu niedrig gefunden werden, da die Bicarbonate schwachen Phenolphthaleinlösungen gegenüber einen sauren, und starken Phenolphthaleinlösungen gegenüber einen alkalischen Charakter zeigen können infolge der zu früh oder zu spät eintretenden Dissoziation des Phenolphthaleinmoleküls.

Bei der Bestimmung der Monocarbonate durch Titration mittels Schwefelsäure und Phenolphthalein auf Farblos, machen sich dieselben Fehler bemerkbar, wie bei der Bestimmung der freien Kohlensäure. Bei schwachen Lösungen und geringen Phenolphthaleinmengen fallen die Befunde zu niedrig, bei starken Lösungen und großen Phenolphthaleinmengen zu hoch aus. Die Titration kann nur dann zu richtigen Ergebnissen führen, wenn bei der jeweiligen Stärke der Carbonatlösungen die richtige Menge Phenolphthalein zugefügt wird. Durch Zusatz von Chlornatrium wird die Dissoziation zurückgedrängt, aber die einzelnen Befunde unter sich zeigen dieselben Differenzen wie bei den Carbonatlösungen ohne Kochsalz. Der richtige Wert kann auch in diesem Falle nur bei Verwendung der richtigen Phenolphthaleinlösung gefunden werden. Die fehlerhaften Ergebnisse, die bei der Titration der freien Kohlensäure im Wasser erhalten werden können, finden durch die bei der Titration der Carbonatlösungen erhaltenen Befunde ihre Bestätigung.

Für Gebrauchswässer mit einer temporären Härte bis zu ca. 14° deutsch können mit Phenolphthaleinlösungen von 1 : 1000 bis 1 : 2000, von denen 0,5 ccm für 200 ccm Wasser zur Verwendung kommen müssen, approximative und für die Praxis brauchbare Werte erhalten werden. Bei Wässern mit sehr großer temporärer Härte muß die Stärke der für diese Wässer brauchbaren Phenolphthaleinlösung erst durch einen Versuch festgelegt werden.

Auf Grund der obigen Ergebnisse beabsichtige ich, über die Verwendbarkeit der Rosolsäure als Indicator für Kohlensäurebestimmungen noch weitere Versuche anzustellen. [A. 18.]

Zu Ferd. M. Meyers Drehrohrföfen für Wasserkalk.

Von Dr. ALBERT MOYE, Berlin.

(Eingeg. 19. 4. 1912.)

In dem Aufsatz: „Theorien der Erhärtung der hydraulischen Bindemittel“ von Ferd. M. Meyer,

im Heft 15 dieser Z. ist eine erst kürzlich patentierte Erfindung des genannten Vf. beschrieben worden, welche ein mäßiges Brennen von Wasserkalk im Drehrohrföfen unter Verwendung des Gleichstromverfahrens zum Gegenstand hat. Der Erfinder regelt die Temperatur des Feuergasstromes, welcher den Wasserkalk brennt, durch den Wärmeverbrauch des reagierenden Kalksteines selbst.

Dieser Gedanke Ferd. M. Meyers ist durchaus gut, doch ist er auf dem Gebiete der Mörtelstoffherstellung nicht neu; er ist nur von dem Gips auf den Kalk übertragen worden. Vor etwa 10 Jahren wurde er bei dem zum Stuckgipsbrennen dienenden Drehrohrföfen von Petry und Hocking benutzt, der nach mehrjähriger Verwendung freilich ganz außer Gebrauch gekommen ist. Eine ausführliche Beschreibung dieses Drehrohrföfens habe ich in dem Handbuche „Der Gips“, Leipzig 1906, gegeben, wo auf der Seite 167 ganz deutlich gesagt worden ist, daß sowohl durch die Vorwärmtrömmel als auch durch die Brenntrommel das Brenngut und die Feuergase im Gleichstrom hindurchgehen. Es heißt da in der Beschreibung des Brennens: „Die frischen Feuergase haben trotz der Beimischung eines Überschusses von frischer Luft . . . doch noch eine Temperatur von 700° oder mehr. Dennoch geht die Entwässerung nicht über die Bildung von Halhydrat hinaus, weil der Gips sich durch das Verdampfen seines Hydratwassers kühlt, und weil er die heißeste Stelle des Brennröfres bei seiner schnellen Vorwärtsbewegung sehr bald wieder verläßt.“ Auch auf der Seite 213 des genannten Buches ist der Gedanke der Schützung des Brenngutes durch den Wärmeverbrauch seiner eigenen Reaktion bei der Besprechung des Backofens für Gips berührt worden.

Die Bedingungen der beim Stuckgipsbrennen und beim Kalkbrennen vor sich gehenden Reaktionen haben miteinander so viel Ähnlichkeit, daß die Übertragung des schon früher ausgesprochenen Grundgedankens beim Vorliegen eines Bedürfnisses hierfür nicht lange auf sich warten lassen konnte.

[A. 86.]

Schnellmethode für Zinkbestimmung.

Von V. HASSREIDTER, Trooz.

(Eingeg. 7. 3. 1912.)

Die in dieser Z. 25, 205 (1912) von Dr. K. Voigt unter obigem Titel erschienene Erwiderung auf meine kritische Bemerkung veranlaßte mich zu einer erneuten Prüfung des bestrittenen Punktes, ob ein Mitfällen von Zink bedingt wird, wenn man eine saure zinkische Lösung, in welcher Kieselsäure suspendiert ist, mittels Ammoniak übersättigt.

Die im Jahre 1892 von Prof. Prost und dem Schreiber dieses (s. diese Z. 5, 168 [1892]) mitgeteilten Versuche haben diese Frage bejaht und auf die Notwendigkeit hingewiesen, den Abdampfungsrückstand kieselsäurehaltiger Erze (geröstete Bleiden, Kieselgalmei usw.) zu filtrieren, ehe die Fällung mittels Ammoniak vorgenommen wird.

Um aber auch dem Einwande Dr. Voigts zu begegnen, daß das damals angewendete Verhältnis von Ammoniak: Wasser (etwa 1 Vol. Ammonflüssigkeit von 0,91 spez. Gew. und 4 Vol. Wasser)