

Mischungen mit Zinkweiß als Aquarellfarben schneller als anorganische Farbstoffe, die jedoch auch manchmal dadurch ungünstig beeinflußt werden.

Ein Sammelreferat über die Anwendung der Photochemie im Gebiete der Färberei und Druckerei siehe bei F. Erbahn<sup>122)</sup>.

K. Gebhard<sup>123)</sup> bringt einige Notizen über das Verhalten von einigen Farbstoffen im Licht. Methylenblau wird im Licht besonders stark bei Abwesenheit von Luft in Gegenwart von Glycerin gebleicht, und zwar reduziert. Die Steigerung der Lichtempfindlichkeit der Triphenylmethanfarbstoffe bei Gegenwart von Anethol (das ja zur Sensibilisation beim obenerwähnten Utocolorpapier gebraucht wird) beruht dagegen auf einer gleichzeitigen Kondensation und Oxydation, obwohl diese Kondensation durch Anwesenheit von Sauerstoff verzögert wird. Es bildet sich also eine besondere lichtempfindliche Kombination aus Farbstoff und Katalysator, was mit Rücksicht auf die bereits oben erwähnten Arbeiten von Wintherr sehr interessant ist.

[A. 97.]

## Zur Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser nach Trillich.

Von FR. AUERBACH.

(Eingeg. 15. 6. 1912.)

Durch einen Aufsatz an dieser Stelle<sup>1)</sup> hat Dr. Noll aus dem staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg in dankenswerter Weise auf Grund vergleichender Versuche den praktischen Beweis erbracht, daß nach der Methode von Trillich für die Menge der freien Kohlensäure in Wässern nur dann annähernd richtige Werte erhalten werden, wenn man genau umschriebene Bedingungen, insbesondere hinsichtlich der Menge des Phenolphthaleins einhält.

Dr. Noll bezieht sich dabei auch auf eine im Kaiserlichen Gesundheitsamt ausgeführte Arbeit von Paul, Ohlmüller, Heise und Auerbach<sup>2)</sup>, in der bereits auf Fehlerquellen der Trillich'schen Methode hingewiesen worden ist. Nur meint er, wir, die Autoren, „scheinen damals diesen Vorgang nicht richtig erkannt zu haben usw.“ Demgegenüber möchte ich hervorheben, daß wir an der angeführten Stelle ausdrücklich eine (annähernd) bestimmte Menge Phenolphthalein — 5 Tropfen alkoholische Lösung 1 : 500 auf 300 ccm des Wassers, das entspricht, wenn man es mit den Versuchen von Noll vergleichen will, etwa 0,5 ccm einer Lösung 1 : 2000 auf 200 ccm — vorgeschrieben haben. Die von uns angegebenen Korrekturen bezogen sich natürlich nur auf diese Arbeitsweise und nur auf die von uns untersuchten Wässer und Lösungen, die in 1 l rund 0,5 Millimol NaHCO<sub>3</sub> und weniger als 1 Millimol freie Kohlensäure enthielten.

Die theoretischen Ursachen für die Fehlerquellen des Bestimmungsverfahrens sind durch eine

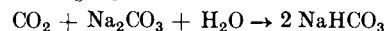
<sup>122)</sup> Chem.-Ztg. 35, 1253.

<sup>123)</sup> Photogr. Korresp. 1911, 634.

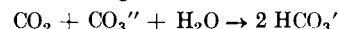
<sup>1)</sup> Diese Z. 25, 998 (1912).

<sup>2)</sup> Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 23, 333 (1906).

Reihe physikochemischer Untersuchungen, unter denen hier nur diejenigen von McCoy<sup>3)</sup>, sowie Auerbach und Pick<sup>4)</sup> genannt seien, klar gestellt worden. Das Verfahren der Titration der freien Kohlensäure mit Natriumcarbonat beruht auf dem Vorgang:

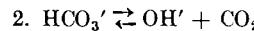
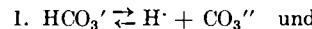


oder in Ionenform geschrieben:

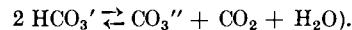


und setzt voraus, daß nur die freie Kohlensäure, nicht aber das HCO<sub>3</sub>-Ion genügend H-Ionen in die Lösung entsendet, um gerötes Phenolphthalein zu entfärben.

In Wahrheit ist indessen das entstehende Natriumhydrocarbonat nicht ein völlig neutrales Salz, das keinen weiteren Veränderungen unterliegt; vielmehr ist noch mit den Umsetzungen:



zu rechnen, die allerdings beide nur in sehr geringem Grade bis zu bestimmten Gleichgewichten verlaufen und naturgemäß voneinander abhängig sind (zusammen ergeben sie:



In der letztgenannten Arbeit<sup>4)</sup> haben wir gezeigt, daß der Vorgang 1, die weitere Ionisierung des Hydrocarbonats, zum Stillstand kommt, wenn die — als Mol in 1 l ausgedrückten — Konzentrationen der einzelnen Bestandteile in dem Verhältnis stehen:

$$\frac{[\text{H}^+] \times [\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} = 6 \cdot 10^{-11}.$$

Daraus läßt sich berechnen, daß in einer verdünnten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung — und zwar in einem gewissen Konzentrationsbereich nahezu unabhängig von der Gesamtkonzentration — die Konzentration der Wasserstoffionen  $[\text{H}^+] = 4,5 \cdot 10^{-9}$  Mol/l, diejenige der Hydroxylionen  $[\text{OH}^-]$  bei  $18^\circ = 1,5 \cdot 10^{-6}$ , bei  $25^\circ = 2,5 \cdot 10^{-6}$  Mol/l beträgt. Dies ist aber gerade der Punkt, an dem eine verd. Phenolphthaleinlösung sich eben kaum merklich zu röten beginnt. Verschiebungen dieses Umschlages treten nun nicht nur durch minimale Mengen freier Kohlensäure oder alkalischer Salze ein, sondern auch schon durch eine Veränderung der Menge des Indicators. Denn da das Phenolphthalein als schwache Säure mit der Kohlensäure und ihren Ionen konkurriert, so wird bei der Vermehrung der Indicator-Konzentration seine Massenwirkung ins Spiel treten und eine größere Menge gefärbter Ionen bilden<sup>5)</sup>. Umgekehrt wirkt eine Vermehrung der Konzentration des Hydrocarbonats im Sinne einer Zurückdrängung der Dissoziation des Indicators, verringert also die rote Färbung. Dies ist aber genau das, was die Versuche von Noll zeigen: annähernd richtige Werte bei der Titration der freien Kohlensäure werden nur in sehr verd. Phenolphthalein-

<sup>3)</sup> Am. Chem. J. 29, 437 (1903).

<sup>4)</sup> Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 38, 243 (1911).

<sup>5)</sup> Diese Betrachtung wird in keiner Weise dadurch berührt, ob man sich der alten Ostwaldschen oder der neueren Umlagerungstheorie der Indikatoren anschließt.

lösungen erhalten, jedoch so, daß mit der Vermehrung des Hydrocarbonates (des ursprünglich vorhandenen und des aus der freien Kohlensäure bei der Titration gebildeten) die richtigste Indicatorkonzentration etwas ansteigt.

Man wird daraus den praktischen Schluß ziehen müssen, daß die Titration der freien Kohlensäure mit Natriumcarbonat nur mit sehr verd. Phenolphthaleinlösungen und nur bei verhältnismäßig geringen Konzentrationen an  $\text{CO}_2$  und an  $\text{NaHCO}_3$  ausgeführt werden darf. Bei größeren Versuchsreihen mit untereinander ähnlichen Wässern wird man zweckmäßig so verfahren, wie wir es in der eingangs zitierten Arbeit getan haben, daß man nämlich durch Vorversuche mit Lösungen von bekannten, den zu erwartenden annähernd gleichen Konzentrationen empirisch den Titrationsfehler ermittelt und bei den eigentlichen Bestimmungen entsprechende Korrekturen anbringt. [A. 139.]

## Aspirator mit gleichbleibender Ausflußgeschwindigkeit.

Von J. F. HOFFMANN, Berlin.

(Eingeg. 20./6. 1912.)

In der vorliegenden Zeitschrift, Heft 17, S. 819, wurde von F. Müller ein Luftsauger beschrieben, welcher mich veranlaßt, auf eine Vorrichtung hinzuweisen, die mir bei meinen Atmungsversuchen mit Feldfrüchten gute Dienste geleistet hat.

Die Mariotte'sche Vorrichtung, welche bekanntlich einen von der Höhe des Wasserspiegels unabhängigen Aufendruck erzeugt, versagt bei langsamer Auslaufgeschwindigkeit des Wassers, weil sich an den Verengungen der Auslaufvorrichtung, besonders an den feinen Öffnungen der Quetsch- und Glashähne, Luft, Kohlensäure oder je nach den Versuchsbedingungen ein anderes Gas ansammelt, welches den Auslauf des Wassers verhindert. Dieser Fehler wird beseitigt durch die in Abbildung 1 dargestellte Vorrichtung. Eine Bürette mit beliebiger Einteilung erhält einen wage-rechten Rohransatz, welcher durch einen Propfen in das Auslaßgefäß gesteckt wird. In die Bürette wird von unten eine Capillare eingesetzt, und beide Teile werden durch einen kurzen Gummischlauch miteinander verbunden. Die

Capillare läßt sich in dem Gummistück leicht nach oben oder unten verschieben, so daß hierdurch innerhalb gewisser Grenzen die gewünschte Auslaufgeschwindigkeit eingestellt werden kann. Im übrigen richtet sich die Weite der Capillare nach der Luftmenge, die hindurchgezogen werden soll.

Fig. 1. Die durch Luftblasen verursachte Störung wird beseitigt durch einen Kugelaufsatz, in welchem sich die frei werdende Luft ansammelt. Vor der Durchführung des Versuches wird die Kugel teilweise oder ganz voll Wasser ge-

saugt und durch Schlauch und Gummistöpsel abgeschlossen (Fig. 4). Die Fig. 2 stellt die gesamte Versuchsanordnung schematisch dar, wobei zu bemerken ist, daß die Untersuchung während mehrerer

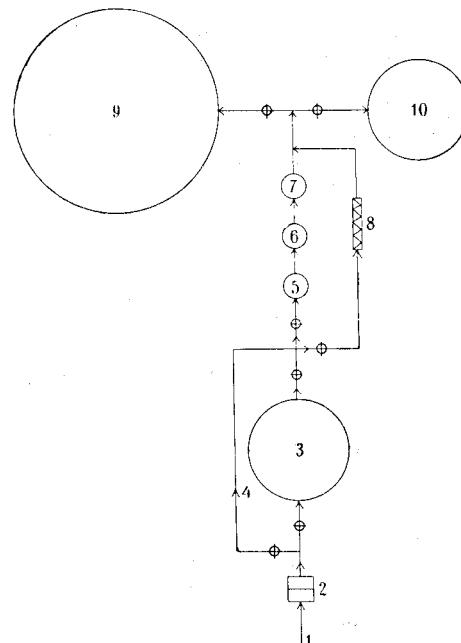


Fig. 2.

Monate in zwölffacher Anordnung durchgeführt wurde. Die 24 Glasgefäß 3 und 10 hatten etwa je 20 Liter, die 12 Eisengefäße 9 je 120 Liter Inhalt. Die Beseitigung der weiteren Fehlerquellen wird nur verständlich, wenn die Bedeutung der einzelnen Zahlen kenntlich gemacht ist. 1 ist der Luftzutritt, die Gefäß 2 absorbieren Kohlensäure und Wasser aus der Luft, 3 ist das Versuchsgefäß, Getreide, Kartoffeln, Hopfen oder dgl. enthaltend, 5, 6 und 7 sind die Absorptionsgefäß für Wasserdämpfe, Kohlensäure und Sauerstoff; 4 ist ein freier Luftweg, 8 ein Widerstand für die Nacht, weil dann die Luft nicht durch die Absorptionsgefäß geht! denn die Absorptionsmittel verursachen Reibung auch im festen Zustande. Das Gefäß 9 dient als dauernder Aspirator, während 10 nur dann Verwendung findet, wenn 9 aufgefüllt werden muß. Die durch kleine Kreise angedeuteten Hähne dienen zur Umstellung des Luftweges. Gefäß 9 muß dickwandig sein, damit es nicht federt, weil dadurch die Auslaufgeschwindigkeit verändert wird.

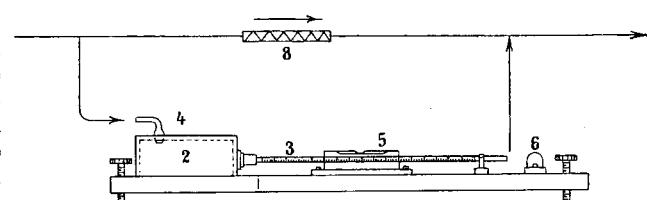


Fig. 3.

Der Versuch wird in folgender Weise durchgeführt:

Die Luft tritt durch 1, 2, 3, 5, 6, 7 und 9; Ein-