

Der Grund dieser der Technik wohlbekannten Erscheinung ist wahrscheinlich folgender. Aluminiumsulfat kann nach meinen bisherigen Untersuchungen, die noch fortgesetzt werden, mit Ferrisulfat Mischkristalle bilden, die auch in der Natur beobachtet wurden. Nach Fehling finden sich in Idria isomorphe Mischungen beider Sulfate  $\text{Fe}_2(\text{Al}_2)(\text{SO}_4)_3 + 15 \text{H}_2\text{O}$  in gelblichweißen, krystallinischen Massen. Auch am Graul bei Schwarzenberg kommt ein Keramohalit,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ , vor mit ca. 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  statt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Er führt den Namen Tekticit.

Bei dieser Sachlage ist es selbstverständlich ausgeschlossen, durch Krystallisation einer Ferrisulfat-Aluminiumsulfatlösung ein eisenfreies Produkt zu erhalten, da immer ein Aluminiumsulfat als Bodenkörper resultieren wird, welches eine dem Eisengehalt der Lösung annähernd entsprechende Menge Ferrisulfat enthält. Ich habe die diesbezügliche Arbeit noch nicht abgeschlossen; das Folgende soll daher nur als vorläufige Mitteilung gelten.

1. Aluminium-Ferrisulfatlösungen sind je nach dem Eisengehalt gelb bis dunkelrot gefärbt. Die Löslichkeit des Aluminiumsulfates wird durch Ferrisulfat ebenfalls herabgesetzt, bei höheren Eisensulfatkonzentrationen tritt ein Doppelsalz auf. Die Bodenkörper enthielten durchweg Ferrisulfat, war der Eisengehalt stärker, so hatte der Bodenkörper eine gelblichweiße Farbe, z. B.:

In 100 g einer gelbroten Flüssigkeit waren gelöst 8,06 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 1,925 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Der schwach gelb gefärbte Bodenkörper enthielt 0,6%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 16,00%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Das Aluminiumoxyd enthielt demnach 3,62% Eisenoxyd, obwohl die überstehende Flüssigkeit durchaus nicht an Eisen gesättigt war.

Dreiwertiges Eisen steht dem Aluminium natürlich viel näher als das stärker basische Ferrooxyd, Ferrisulfat ist deshalb leichter imstande, Mischkristalle mit Aluminiumsulfat zu bilden, als das stark basische Eisenoxydul sulfat. Retgers hat bereits eine Reihe solcher Salze beschrieben, welche in Mischkristallen krystallisieren können, so z. B.  $\text{KNO}_3$  und  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $\text{AgNO}_3$ <sup>11)</sup>, ferner  $\text{KClO}_3$  und  $\text{AgClO}_3$ <sup>12)</sup>,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ <sup>13)</sup>. Rozeboom<sup>14)</sup> hat beim Eisenchlorid und Ammoniumchlorid, die neben einem Doppelsalz Mischkristalle mit einem Gehalt bis zu 7,3%  $\text{FeCl}_3$  bilden können, die hierbei in Betracht kommenden Fälle genau beschrieben.

2. Aluminiumsulfat hat die Fähigkeit, gefälltes Ferrihydroxyd aufzunehmen. Schüttelt man eine gesättigte Aluminiumsulfatlösung, die noch festes Salz enthält, mit Ferrihydroxyd, so verschwindet es als solches, ohne dauernd in Lösung zu gehen. Ob es durch Absorption festgehalten wird, oder ob auch hier Mischkristalle auftreten, wird noch näher untersucht. Aluminiumsulfatlösungen enthalten durch Hydrolyse immer etwas freie Schwefelsäure. Diese kann auf das Hydroxyd lösend wirken, worauf das sich bildende Ferrisulfat mit dem Aluminiumsulfat reagieren kann. Bekannt ist, daß auch Ferrisulfatlösungen Eisenhydroxyd aufnehmen können. Nach R. Schatz<sup>15)</sup> entsteht in diesem Falle das basische Salz  $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9$ .

Aus dem Vorstehenden ergibt sich für die präparative Darstellung des Aluminiumsulfates aus sauren Bauxitlauge die wichtige Tatsache, daß man durch eine Krystallisation niemals das Eisen von dem Aluminium vollständig trennen kann, wenn es als Oxydsalz vorliegt. Immer wird eine bestimmte Menge Eisen beim Aluminium bleiben, so umfangreich man auch die Mutterlauge wählt. Da es sich in diesem Falle um Mischkristalle oder um Absorptionsverbindungen handelt, kann man aus den Löslichkeiten der beiden Sulfate nicht ohne weiteres den Krystallisationsgang und die Darstellung reiner Salze berechnen, wie wir es bei einer Ferrisulfat-Aluminiumsulfatlösung könnten.

Es ist daher zweckmäßig, die Krystallisation des Aluminiumsulfates aus einer Lösung vorzunehmen, welche

das Eisen nur in der Ferroform enthält. Man reduziert das Eisen mit  $\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  usw. und nimmt die Krystallisation am besten in einer reduzierenden Atmosphäre vor<sup>16)</sup>. Die Verwendung eisenfreien Aluminiumsulfates macht von Jahr zu Jahr mehr Fortschritte. Als Beizmittel verdrängt es allmählich den Alaun, und als Leimmaterial ist es für die Papierfabrikation geradezu unentbehrlich. Werden doch für 100 kg Papier 4 kg Aluminiumsulfat verbraucht<sup>17)</sup>. Da eisenhaltiger Bauxit wesentlich billiger ist als der französische eisenfreie, wird diese Methode auch wirtschaftlich ein Fortschritt sein.

Berlin, Anorganisch-Chemisches Institut der Kgl. Technischen Hochschule zu Charlottenburg. [A. 250.]

## Bestimmung der Tantalsäure und Niobsäure in Tantaliten, Columbiten, Yttrotantaliten, Fergusoniten, und colorimetrische Niobbestimmung.

Von E. MEIMBERG.

(Eingeg. 7.12. 1912.)

Zur Auswertung der Tantalsäure und Niobsäure in tantal- und niobhaltigen Mineralien kann von den bis jetzt vorgeschlagenen Methoden nur die Trennung über das bei Gelegenheit von viel Flußsäure leicht lösliche Kaliumniobfluorid  $\text{K}_2\text{NbF}_7$  und schwerlösliche Kaliumtantalfluorid  $\text{K}_2\text{TaF}_7$ , einen Anspruch auf hinlängliche Zuverlässigkeit machen.

Bei sorgfältigem Arbeiten ist immerhin eine Genauigkeit von ca. 0,5% zu erzielen, und zwar ist die Summe der einzeln bestimmten Säuren im Gegensatz zur Bestimmung der Gesamtsäuren um diesen Betrag zu gering. Bei technischen Analysen kommt diese Differenz wohl weniger in Frage, jedoch empfiehlt es sich, speziell bei exakter Auswertung, diese Differenz durch eine gesonderte Bestimmung der ungetrennten Säuren zum Ausgleich zu bringen. Die gesondert gefundenen Mengen an Tantal- und Niobsäure sind dann im Verhältnis zum stattgefundenen Verlust zu erhöhen.

Die zu analysierende Menge des Minerals richtet man zweckmäßig nach dem vorher in der qualitativen Analyse ungefähr festgestellten Gehalt an Tantalsäure ein. Im Durchschnitt liegt die Summe beider Säuren in Tantaliten und Columbiten zwischen 75 und 80%. Mit sinkendem Tantalgehalt steigt der Niobgehalt; hierin ist bis jetzt der Hauptunterschied zwischen Tantaliten und Columbiten zu erblicken. Bei Tantaliten ist es zur Erzielung hinlänglicher Genauigkeit immerhin erforderlich, 15–25 g bei Columbiten 30–35 g zur Analyse anzuwenden.

Die Mischprobe wird in der üblichen Weise entnommen, gepulvert und durch feine Müllergaze gesiebt. Je feiner das Pulver, desto leichter der Aufschluß. Von den gebräuchlichen Aufschlußmitteln ist bei der Analyse Kaliumbisulfat vorzuziehen. Kaliumbisulfat wird im Verhältnis von 10 : 1 Mineral in einer Platinschale auf schwacher Gebläseflamme geschmolzen und vollständig entwässert. Der Zusatz des Mineralpulvers erfolgt nach und nach, die Platinschale ist zur Vermeidung von Zerstäubungen nach jeder Zugabe mit einem Metalldeckel zu überdecken und auf Rotglut zu bringen.

Der Aufschluß nimmt allmählich eine rotbraune Färbung an und muß völlig klar und durchsichtig werden, in diesem Zustande dürfen mit dem Spatel keine Mineralpartikelchen mehr wahrzunehmen sein. Schließlich wird der Aufschluß breiig und ist als beendet zu betrachten. Für diese Operation sind ca.  $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$  Stunden erforderlich.

Nach Abschreckung der Schale in einem Gefäß mit kaltem Wasser ist die erkaltete Schmelze leicht aus der Schale zu entfernen. Die grobzerkleinerte Schmelze wird bis zur völligen Lösung der Kalisalze wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Nach der ersten Auskochung zerdrückt man die in kleineren Klumpen zusammengebackene Säure zu feinem Pulver. Die der Platin-

<sup>11)</sup> Das Verfahren ist zum Patent angemeldet.

<sup>12)</sup> Brønns, Angew. Chem. 14, 844 u. 868 (1901).

<sup>13)</sup> Z. physikal. Chem. 4, 611.

<sup>14)</sup> Z. physikal. Chem. 5, 446.

<sup>15)</sup> Z. physikal. Chem. 6, 226.

<sup>16)</sup> Z. physikal. Chem. 10, 145; vgl. a. Z. f. Krystallographie 8, 438.

<sup>17)</sup> Z. f. Kryst. u. Mineralogie 32, 338 (1900).

schale noch anhaftenden Reste sind in gleicher Weise zu behandeln und mit dem Hauptteil zu vereinen. Die rückständigen Metallsäuren werden mit Ammoniak neutralisiert und ca. einen Tag unter häufigem Umrühren mit Schwefelammonium bei gelinder Wärme digeriert. Man filtriert und wäscht mit heißem Wasser bis zur Entfernung des Schwefelammoniums, dann mit kochender verd. Salzsäure. Die abgezogenen Säuren sind vorsichtig in eine Platinenschale zu spülen und unter allmählicher Zugabe von reiner Flußsäure auf kleiner Gasflamme zur Lösung zu bringen.

Nach Zugabe eines Überschusses von HF wird die Lösung auf ein Verhältnis von 1 : 10 gebracht und filtriert. Außer abgeschiedenem Schwefel resultiert stets ein geringer sandiger Rückstand, der meistens noch etwas Tantalsäure enthält, und nach dem Glühen nochmals mit Kaliumbisulfat aufzuschließen ist. Der Rückstand dieser ausgekochten Schmelze wird nochmals mit Flußsäure behandelt, die filtrierte Lösung wird mit dem Hauptteil vereinigt. Der jetzt etwa verbleibende Rückstand besteht nur mehr aus etwas Eisen und Mangan enthaltendem Sand, der bei einer völligen Auswertung des Minerals zur Wägung zu bringen ist. Die Filtrate werden zum Sieden erhitzt und, ohne weiter zu erhitzen, mit einer konz. Lösung von Kaliumbifluorid nach und nach, bis keine Ausscheidung mehr erfolgt, versetzt. Nach kurzem Stehen filtriert man, bevor Niobkaliumfluorid auszukristallisiert beginnt, das ausgefallte Kaliumtantalfluorid ab und wäscht mit flußsäurehaltigem kaltem Wasser vorsichtig aus. Die Lauge wird zur Hälfte eingedampft, die noch in der Wärme sich ausscheidenden Krystalle werden abfiltriert und wie oben gewaschen. Vor der ersten, wie zweiten Filtration prüft man mit einigen Tropfen einer gesättigten Lösung von  $\text{KHF}_2$ , ob die Fällung des Kaliumtantalfluorids eine vollständige war. Um die noch in der Lösung befindlichen letzten Reste der Tantalsäure zu gewinnen, werden die Laugen zur Trockne verdampft und vorsichtig mit konz. Schwefelsäure abgeraucht. Die nach dem Abkochen mit Wasser restierende Säure wird zur Trennung nochmals in Flußsäure gelöst, und die Lösung nach entsprechender Verdünnung mit  $\text{KHF}_2$ -Lösung gefällt. Diese Operationen sind so oft zu wiederholen, bis alle Tantalsäure abgetrennt ist. Der Endpunkt ist erreicht, wenn nach Zusatz von  $\text{KHF}_2$  keine Fällung mehr erfolgt, und sich erst allmählich eine schuplige, durchsichtige Krystallisation bildet. Die erste größere Krystallisation verarbeitet man zweckmäßig getrennt von den vereinten nachfolgenden. Niobfrei ist selbst bei Tantaliten die erste heißabgezogene Krystallisation selten. Niob, Eisen und Mangan begleiten die Tantalsäure hartnäckig. Eisen und Mangan erschweren die Trennung der  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  von der  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sie bilden bei der Fällung der flußsäuren Lösung mit dem Niobfluorid schwerlösliche, anscheinend dem  $\text{K}_2\text{TaF}_7$  isomorphe Doppelsalze, die mit letzterem krystallisieren. Beide getrennt gehaltenen Krystallisationen werden daher für sich nochmals mit Schwefelsäure abgeraucht, die Säuren ausgekocht, mit Ammoniak neutralisiert, mit Schwefelammonium digeriert und mit heißer verd. Salzsäure ausgewaschen. Nach dem Lösen in überschüssiger Flußsäure verdünnt man im Verhältnis von ca. 1 : 5 und fällt genau in der oben beschriebenen Weise mit  $\text{KHF}_2$ , ebenso arbeitet man die Laugen weiter auf. Sämtliche Krystallisationen werden getrennt gehalten, bei ca. 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nach der weiter unten angegebenen Methode in einem aliquoten Teil auf Niob untersucht. Die niobfreien werden vereinigt. Bei einigermaßen geschicktem Arbeiten sind die ersten Krystallisationen völlig niobfrei, nur die letzten Krystallisationen enthalten etwas Niob. Um sie niobfrei zu erhalten, genügt eine Umkrystallisation aus flußsäurehaltigem Wasser, sind sie niobfrei, werden sie dem Hauptteil zugegeben.

Bei der Beständigkeit und gleichmäßigen Zusammensetzung des Kaliumtantalfluorids kann die Tantalsäure direkt aus diesem berechnet werden, nur ist es erforderlich, den Titan gehalt vorher colorimetrisch zu ermitteln und in Abzug zu bringen. Titanfrei ist auf diesem Wege das Kaliumtantalfluorid meistens nicht, spezielle Titantrennungen einzuschalten, bedingt Verluste und erübrigts sich.

Zur direkten Wägung bringt man die Tantalsäure durch

Abrauchen eines aliquoten Teiles des erhaltenen Kaliumtantalfluorids mit konz. Schwefelsäure, Auskochen des erhaltenen Rückstandes bis zur Befreiung vom Kali und Glühen der rückständigen Säure an der Luft. Zur Entfernung der addierten Schwefelsäure vermengt man die geglühte  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  mit gepulvertem Ammoniumcarbonat, erhitzt auf schwacher Bunsenflamme, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln, und glüht zum Schluß bis zur Gewichtskonstanz. Vorteilhafter glüht man die getrocknete Säure zunächst vorsichtig im Schiffchen in einem Glasrohre und leitet unter langsamer Steigerung der Temperatur bis zur Rotglut Ammoniakgas hindurch. (Tantalsäure bleibt hierbei völlig weiß und unverändert, bei einem Niobgehalt würde sie durch Niobnitrid grauschwarz angefärbt sein.) Zum Schluß wird im Sauerstoffstrom, dann Luftstrom zur Gewichtskonstanz geglüht, auch hier ist die colorimetrisch ermittelte Titansäure in Abzug zu bringen.

Zur Bestimmung des Niobs werden sämtliche flußsäuren Laugen vereint, zur Trockne verdampft und mit Schwefelsäure abgeraucht. Der nach dem Auskochen mit Wasser erhaltenen Rückstand wird mit Ammoniak, Schwefelammonium, dann stark verdünnter Salzsäure behandelt und die erhaltene Niobsäure analog der Tantalsäure verglüht.

Die Niobsäure ist nie frei von Titansäure, letztere wird colorimetrisch ermittelt und in Abzug gebracht.

Bei einer völligen Auswertung des Erzes sind Eisen, Mangan, Wolfram, Erden usw. in einem aliquoten Teil der betreffenden vereinten Lösungen resp. Rückstände zu bestimmen.

Die Kieselsäure wird in einer besonderen Erzmenge bestimmt.

3–5 g Erz werden mit Ätzkali aufgeschlossen, (man achte darauf, daß der beim Bisulfataufschluß erwähnte sandige Rückstand völlig zum Aufschluß gelangt) die Schmelze läßt man mit wenig Wasser zerfließen, setzt einen Überschuß Flußsäure hinzu und dampft bis zur völligen Entwässerung zur Trockne. Aus dem Rückstand wird die Kieselsäure als Siliciumfluorid durch konz. Schwefelsäure ausgetrieben, aufgefangen und bestimmt.

Die Titansäure wird in den ungetrennten Metallsäuren colorimetrisch bestimmt.

N i o b p r ü f u n g u n d c o l o r i m e t r i s c h e B e s t i m m u n g .

Zur Prüfung auf Niobsäure war bisher die Gallusgerbsäurereaktion gebräuchlich, die jedoch völlig unzulängliche Resultate gibt. Die im Handel angegebenen hohen Prozentsätze von 70–80% Tantalsäure in Tantalmineralien, die bis in die neuere Zeit durchaus nicht selten waren, finden hierdurch ihre Erklärung.

Die Tantalite enthalten im Durchschnitt 60–65% Tantalsäure. Von den vielen Tantaliten, die mir im Tantal-laboratorium der Fa. Siemens & Halske im Laufe der Jahre zur Untersuchung vorgelegt wurden, enthielt nur drei Tantalite, angeblich schwedischer Herkunft, über 70% Tantalsäure.

Ein tantalfreies Niobkaliumfluorid ist zwar sehr empfindlich gegen Gallusgerbsäure und wird selbst bei einigen Milligrammprozenten durch eine rote Färbung in der Lösung angezeigt, bei Anwesenheit von Tantal wird diese Färbung jedoch stark verdeckt. Auch eine vorherige Ausfällung des Kaliumtantalfluorids mit Gallusgerbsäure durch schnelle starke Abkühlung verbessert die Resultate nur wenig. Zur quantitativen Bestimmung kann die Gallusgerbsäurereaktion überhaupt nicht herangezogen werden, da sich das Niob sowohl im Niederschlag, wie in der Lösung befindet. Die ferner vorliegenden Reaktionen auf Niob im Tantal ergeben ebenfalls keine sicheren Resultate.

Als seinerzeit der Handel in Tantalmineralien akut wurde, war eine sichere quantitative Reaktion auf Niob im Tantal eine Notwendigkeit. Bei meinen diesbezüglichen Versuchen griff ich seinerzeit auf die von Rose bereits angegebene Eigenschaft der Niobate, beim Behandeln mit Zinn- und Salzsäure zu niedrigen gefärbten Oxydationsstufen reduziert zu werden, zurück. Sämtliche Verbindungen der Tantalsäure bleiben hierbei völlig unverändert. Speziell in den Fluoridverbindungen des Niobs, die zunächst zu blau, dann braun bis schwarz gefärbten Oxydationsstufen

reduziert werden, ist diese Färbung selbst in einem Tantalsalz, das nur 0,1% Niob enthält, noch deutlich zu erkennen. Läßt man das Tantalsalz vorher auskristallisieren, und hält mit Hilfe von Salzsäure das Niob in Lösung, so ist das Niob mit großer Sicherheit durch nachfolgendes Verfahren, das ich mit Herrn Chemiker W in z e r ausarbeitete, bis zu einem Prozentsatz von 0,01—0,005 colorimetrisch schnell zu ermitteln.

Man löst je nach Menge des qualitativen Befundes 1 bis 10 g Kaliumtantalfluorid unter Zusatz von etwas Flußsäure, um Zersetzung zu vermeiden, in verd. Salzsäure. Die klare Lösung wird so weit abgedampft, bis sich reichliche Mengen Krystalle von  $K_2TaF_7$  abscheiden. Nach dem Erkalten filtriert man die Lösung ab und wäscht den Krystallrückstand vorsichtig mit etwas kaltem, flußsäurehaltigem Wasser aus. Das Niobkaliumfluorid befindet sich neben geringen Mengen Tantalsalz in der Lösung. Man verdampft letztere auf dem Sandbad vorsichtig zur Trockne und löst den Rückstand in konz. HCl.

Mit Hilfe von etwas Wasser wird die Lösung in ein Colorimeter gespült, mit konz. HCl bis zur Marke aufgefüllt und mit Zink reduziert. In ca. einer Viertelstunde ist die Reduktion durchgeführt, einen Zinkrückstand vermeide man. Aus der Farbentonung ist mit Hilfe von Vergleichslösungen mit bekannten Prozentgehalt an Niob dieses quantitativ im vorliegenden Tantalkaliumfluorid leicht zu ermitteln. Die Vergleichslösungen sind nicht aus Niobkaliumfluorid herzustellen, sondern aus einem reinen Kaliumtantalfluorid, das prozentualiter mit Niobkaliumfluorid versetzt ist. Angewandt werden dieselben Mengen, die Lösungen in der oben beschriebenen Art bereitet. Die Vergleichslösungen sind nicht haltbar und müssen stets frisch bereitet werden. Man achtet darauf, daß in der zu untersuchenden wie in den Vergleichslösungen nicht mehr wie 0,1% Niob enthalten ist; bei höherem Gehalt scheidet sich etwas Niob aus der Lösung ab, und die Empfindlichkeit leidet. Nach einigen Versuchen kann man bald aus der Reduktion einer kleinen Probe eines niobhaltigen Tantalkaliumfluorids mit Zink und Salszsäure auf den ungefähren Gehalt schließen und die anzuwendende Menge danach einrichten.

Bei einem Präparat bis zu 0,1% Niob empfehlen sich folgende Mengenverhältnisse: 10 g Substanz, 60 g Wasser, 25 g Salzsäure, 15 g Flußsäure, eindampfen bis auf ca. 40 ccm, Aufnahme des zur Trockne verdampften Filtrates mit ca. 10 ccm Salzsäure.

Bei häufigen Analysen wird man nach Erlangung einiger Geschicklichkeit bald in der Lage sein, eine Farbenskala von 0,1—0,01% auf dem Papier zu fixieren, die für technische Analysen ausreicht. Bei exakteren Analysen empfiehlt es sich, die zu untersuchende reduzierte Lösung nicht bis zum Farbenton der Vergleichslösungen zu verdünnen, sondern durch Wechseln der anzuwendenden Substanzmenge gleichen Farbenton zu erreichen.

Die Colorimeter werden durch die fluorhaltigen Lösungen stark verästzt, ungefähr gleiche Reagensrohre, die man gradiert, erfüllen völlig ihren Zweck.

Nach der in dieser Arbeit gegebenen Trennungsmethode wurden nachfolgende Mineralien auf Tantalsäure untersucht und im allgemeinen recht gut übereinstimmende Resultate erzielt.

#### A m e r i k a n i s c h e r C o l u m b i t.

Gefunden:

Agw. 30 g 12,7000  $K_2Ta_2O_5$  = 23,87%  $Ta_2O_5$ ,  
Agw. 30 g 12,8400  $K_2Ta_2O_5$  = 24,16%  $Ta_2O_5$ ,  
7,1183  $Ta_2O_5$  = 23,72%  $Ta_2O_5$ .

#### A m e r i k a n i s c h e r C o l u m b i t.

Gefunden:

Agw. 50 g I. 15,5470 g  $Ta_2O_5$  = 31,09%  $Ta_2O_5$ ;  
20,4365 g  $Nb_2O_5$  = 40,87%  $Nb_2O_5$ ;  
Agw. 50 g II. 14,7170 g  $Ta_2O_5$  = 29,43%  $Ta_2O_5$ ;  
20,1880 g  $Nb_2O_5$  = 40,38%  $Nb_2O_5$ .

#### A u s t r a l i s c h e r T a n t a l i t.

Agw. 30 g I. 32,9200  $K_2Ta_2O_5$  = 61,89%  $Ta_2O_5$ ;  
4,5000 g  $Nb_2O_5$  = 15,00%  $Nb_2O_5$ ;  
Agw. 30 g II. 33,0500  $K_2Ta_2O_5$  = 62,12%  $Ta_2O_5$ ;

T a n t a l i t (wahrscheinlich schwedischer Herkunft).

Agw. 25 g I. 30,450 g  $K_2Ta_2O_5$  = 68,68%  $Ta_2O_5$ ,  
Agw. 25 g II. 30,55 g  $K_2Ta_2O_5$  = 68,91%  $Ta_2O_5$ ,  
17,1500 g  $Ta_2O_5$  = 68,60%  $Ta_2O_5$ .

[A. 241.]

## Verwendung des Phenolphthaleins und der Rosolsäure zur Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser.

Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg. Direktor: Professor Dr. D un bar; Abteilungsvorsteher: Professor Dr. Kister.

Von Dr. H. NOLL.

(Eingeg. 2./12. 1912.)

Vor kurzem brachte ich in dieser Zeitschrift 25, 998 (1912) eine Mitteilung: „Beitrag zur Bestimmung der freien Kohlensäure nach Trilllich“, in der ich nachwies, daß man mit der Trillichschen Methode nur dann zu richtigen Ergebnissen kommen könne, wenn eine Phenolphthaleinlösung in der Stärke von 1 : 1500 bis 1 : 2000 zur Verwendung komme. Ich hatte dabei auf eine Arbeit von Tillmanns und O. Heublein: „Über die Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser“<sup>1)</sup> Bezug genommen und die Vermutung ausgesprochen, daß Tillmanns und Heublein sich einer starken Phenolphthaleinlösung bedient und infolgedessen bei geregelten Bicarbonatlösungen durch einen Tropfen Kalkwasser keine Rotfärbung, also die Abwesenheit von freier Kohlensäure konstatiert hätten. Hierzu nehmen die Autoren in einer später gebrachten Veröffentlichung<sup>2)</sup> Stellung und suchen nachzuweisen, daß das nicht der Fall gewesen sei. Sie sagen: „Wäre nun starkes Phenolphthalein verwendet worden, wie Noll annimmt, so müßte schon, ohne daß Alkali zugegen gewesen wäre, nach Nolls Befunden eine Rotfärbung aufgetreten sein. Diese Erscheinung hätte dann nur so gedeutet werden können, daß schon ein Teil der Bicarbonatkohlensäure durch das Regnen entfernt worden wäre. Dabei hätte aber auch eine Trübung durch Ausfällen von neutralem kohlensaurer Kalk eintreten müssen.“ Diese Entgegnung deckt sich aber nicht mit meinen Ergebnissen, die gezeigt haben, daß für eine eintretende Rotfärbung nicht die Entfernung eines Teiles der Bicarbonatkohlensäure erforderlich ist, sondern daß diese selbst beim Vorhandensein von freier Kohlensäure durch reichliche Mengen von Bicarbonaten hervorgerufen werden kann, wenn eine zu starke Phenolphthaleinlösung zur Verwendung kommt. Ich zweifle auch nicht daran, daß von den Autoren eine schwache Phenolphthaleinlösung verwendet worden ist. Meine Vermutung, daß dies nicht der Fall gewesen sei, begründete sich darauf, daß ich bei geregelten Wässern stets einen wesentlichen Rückgang der freien Kohlensäure, aber kein Verschwinden derselben beobachtet hatte. Auch der Umstand, daß die Autoren in ihrer Vorschrift für die Titration der freien Kohlensäure sagen: „Ein 200 ccm-Kölbchen, wie es in Fig. 2 abgebildet ist, wird durch Abheben vorsichtig mit dem Wasser bis zur Marke gefüllt. Man gibt alsdann einige Tropfen des Indicators hinzu“ usw., mußte mich vermuten lassen, daß Tillmanns und Heublein der Menge des Phenolphthaleinzusatzes keinen besonderen Wert beigelegt hatten, anderenfalls würden sie diesen Hauptfaktor bei der Titration doch wohl mit einem Worte erwähnt haben. Sonst haben Tillmanns und Heublein meine Ergebnisse über die Bestimmung der freien Kohlensäure im großen und ganzen bestätigt. Ihre Ergebnisse stehen nur mit den meinigen insofern noch in Widerspruch, als sie der Meinung sind, daß bei Verwendung einer Phenolphthaleinlösung von 0,35 : 1000, von der 1 ccm auf 200 ccm Flüssigkeit kommt, absolut genaue Werte erhalten werden können, wohingegen ich die Ansicht vertreten habe, daß die erhaltenen Werte als approximative bezeichnet werden müssen. Bei Wässern mit einer temporären Härte von 0 bis zu 14° deutsch werden

<sup>1)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 20, 617—631 (1910).

<sup>2)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 24, 429—449 (1912).