

reduziert werden, ist diese Färbung selbst in einem Tantal-salz, das nur 0,1% Niob enthält, noch deutlich zu erkennen. Läßt man das Tantal-salz vorher auskrystallisieren, 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 Winzer 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 Zersetzungen 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 Tantal-salz 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 Farbentönung ist mit Hilfe von Vergleichslösungen mit bekannten Prozentgehalt an Niob dieses quantitativ im vorliegenden Tantal-kaliumfluorid leicht zu ermitteln. Die Vergleichslösungen sind nicht aus Niobkaliumfluorid herzustellen, sondern aus einem reinen Kaliumtantalfluorid, das prozentualer 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 achte 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 Tantal-kaliumfluorids mit Zink und Salzsäure 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 verätzt, ungefähr gleiche Reagensrohre, die man graduirt, erfüllen völlig ihren Zweck.

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

Amerikanischer Columbit.

Gefunden:

Agw. 30 g 12,7000 K_2TaF_7 = 23,87% Ta_2O_5 ,
Agw. 30 g 12,8400 K_2TaF_7 = 24,16% Ta_2O_5 ,
7,1183 Ta_2O_5 = 23,72% Ta_2O_5 .

Amerikanischer Columbit.

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 .

Australischer Tantalit.

Agw. 30 g I. 32,9200 K_2TaF_7 = 61,89% Ta_2O_5 ;
4,5000 g Nb_2O_5 = 15,00% Nb_2O_5 .
Agw. 30 g II. 33,0500 K_2TaF_7 = 62,12% Ta_2O_5 ;

Tantalit (wahrscheinlich schwedischer Herkunft).

Agw. 25 g I. 30,450 g K_2TaF_7 = 68,68% Ta_2O_5 ,
Agw. 25 g II. 30,55 g K_2TaF_7 = 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. Dunbar; 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 Trillich“, in der ich nachwies, daß man mit der Trillich'schen 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 Wasser¹⁾“ Bezug genommen und die Vermutung ausgesprochen, daß Tillmanns und Heublein sich einer starken Phenolphthaleinlösung bedient und infolgedessen bei gerechneten Bicarbonatlösungen durch einen Tropfen Kalkwasser keine Rotfärbung, also die Abwesenheit von freier Kohlensäure konstatiert hätten. Hierzu nehmen die Autoren in einer später gebrachten Veröffentlichung²⁾ 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 Noll's 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 kohlensauren 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 gerechneten 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 Abhebern 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

¹⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 20, 617–631 (1910).

²⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 24, 429–449 (1912).

sich immer kleine Differenzen in den Kohlensäurebefunden bemerkbar machen, die aber so gering sind, daß die Befunde praktisch als befriedigend bezeichnet werden müssen.

Tillmanns und Heublein weisen dann in ihrer Arbeit noch darauf hin, daß die von mir zur Kontrolle des Kohlensäuregehaltes meiner Lösungen benutzte Methode von Pettenkofer-Trillich nach ihren Erfahrungen und auch nach denen anderer Autoren nicht einwandfrei sei. Ich möchte dazu bemerken, daß mir die Fehler, die die genannte Methode ergeben kann, sehr wohl bekannt sind, diese begründen sich aber meistens auf die nötigen Korrekturen für Eisen und Magnesia. Bei meinen Versuchen handelte es sich aber, abgesehen von einzelnen natürlichen Wässern, nur um Natriumcarbonatlösungen, so daß also nur die Bestimmung der gebundenen Kohlensäure und die Einstellung der Barytlauge in Frage kam. Die von mir damals stets doppelt angesetzten Proben zeigten bei der Vereinfachung der Methode eine außerordentlich gute Übereinstimmung, so daß Fehler nach dieser Richtung hin als ausgeschlossen gelten können. Die Bemerkung Grünhuts, die von Tillmanns und Heublein am Schlusse ihrer Arbeit zitiert wird, nämlich daß die quantitativen Ergebnisse meiner Arbeit, wie eine kritische Durchsicht lehrte, nicht alle miteinander in Einklang zu bringen wären, habe ich unerwidert gelassen, weil von Grünhut keine bestimmten Angaben gemacht werden, auf die ich hätte eingehen können. In meiner oben erwähnten Arbeit: „Über die Bestimmung der freien Kohlensäure nach Trillich“, hatte ich am Schlusse bemerkt, daß ich über die Verwendung der Rosolsäure als Indicator für Kohlensäurebestimmungen noch weitere Versuche anstellen würde. Da diese nun von mir zum Abschluß gebracht worden sind, und sie gleichsam eine Nachprüfung der Ergebnisse von Tillmanns und Heublein in ihrer Arbeit: „Über die Bestimmung der

freien Kohlensäure im Wasser“⁷⁾ darstellen, so hielt ich es für angezeigt, diese anschließend an meine obigen Ausführungen zur Veröffentlichung zu bringen. Letztgenannte Autoren haben sich sehr verdient gemacht, daß sie die Zweifel, die über die Verwendung der Rosolsäure für Kohlensäurebestimmungen vorhanden waren, geklärt haben. Ihre Ergebnisse zeigen, daß man nicht ohne weiteres aus der beim Zusetzen von Rosolsäurelösungen zu Wässern entstehenden Gelb- oder Rotfärbung auf einen bestimmten Kohlensäuregehalt schließen kann, sondern daß die Färbungen von der Menge der vorhandenen Bicarbonate abhängig sind. Durch ihre Befunde sind die Verhältnisse über die Angreifbarkeit der Kohlensäure wesentlich geklärt worden. Eine Ergänzung dazu stellt eine von Tillmanns und Heublein inzwischen gebrachte wertvolle Arbeit: „Über die kohlensauen Kalk angreifende Kohlensäure,“⁸⁾ dar. Tillmanns und Heublein fanden, daß bei Verwendung von Rosolsäure (5 Tropfen einer Lösung 1 : 500 für 200 ccm Flüssigkeit) 0,25 mg freie Kohlensäure durch 1 mg Bicarbonatkohlensäure verdeckt wird. Sie titrierten dabei auf eine Mischfarbe von Rot in Gelb. Als Vergleichsflüssigkeit wurde von ihnen ein Gemisch aus Fuchsin- und Bichromatlösung benutzt.

Meine Versuche sollten darüber Aufschluß geben, ob die von mir bei der Verwendung von Phenolphthalein für Kohlensäurebestimmungen beobachteten Erscheinungen, die die Bicarbonate bei der Titration hervorrufen können, sich auch bei der Verwendung von Rosolsäure bemerkbar machen würden. Zunächst wurden Kohlensäurebestimmungen mit Rosolsäurelösungen in verschiedener Stärke, 1 : 500, 1 : 1000 und 1 : 1500 in 80% Alkohol ausgeführt, wobei für jede Titration auf 200 ccm Wasser 0,5 ccm der genannten Lösungen verwendet wurden. Es stellte sich dabei heraus, daß die beiden letzten Lösungen am geeignet-

Lfd. Nr.	Art des Wassers	Angewandte Menge ccm	Verbrauch an 1/20 -n. Sodalösung unter Verwendung von:			Berechnete Mengen an freier CO ₂ unter Verwendung von			Freie CO ₂ nach Pettenkofer mg i/L	Differenz an freier CO ₂ zwischen den Rosolsäurebefunden und den Befunden nach Trillich und nach Pettenkofer		Vorhandene Bicarbonatkohlensäure bei den Rosolsäuretitrationen		Verhältnis der freien CO ₂ zur Bicarbonatkohlensäure bei den Rosolsäuretitrationen in Prozenten	
			Phenolphthalein ⁴⁾ ccm	Rosolsäure I ⁵⁾ ccm	Rosolsäure II ⁶⁾ ccm	Phenolphthalein mg i/L	Rosolsäure I mg i/L	Rosolsäure II mg i/L		Rosolsäure I mg i/L	Rosolsäure II mg i/L	Rosolsäure I mg i/L	Rosolsäure II mg i/L	Rosolsäure I	Rosolsäure II
1	Destilliertes Wasser	200	4,7	3,1	3,7	25,85	17,05	20,35	27,9	Tr. 8,8 P. 10,85	5,5 7,55	34,1	40,7	Tr. 25,8 P. 31,8	13,5 18,5
2	„	200	7,4	5,3	5,9	40,7	29,15	32,45	42,5	Tr. 11,55 P. 13,35	8,25 10,05	58,3	64,9	Tr. 20,0 P. 22,9	14,1 15,5
3	„	200	15,5	10,7	12,1	85,25	58,85	66,55	89,5	Tr. 26,4 P. 30,65	18,7 22,95	117,7	133,1	Tr. 22,4 P. 25,7	14,05 17,2
4	„	200	30,6	21,5	23,6	168,3	118,25	129,8	171,6	Tr. 50,05 P. 53,35	38,5 41,8	236,5	259,6	Tr. 21,6 P. 22,5	14,8 16,1
5	„	200	50,0	35,0	42,0	275,0	192,5	231,0	300,7	Tr. 82,5 P. 108,2	44,0 69,7	385,0	462,0	Tr. 21,3 P. 27,8	9,5 15,1
6	Leitungswasser ³⁾	200	29,0	16,0	19,0	159,5	88,0	104,5	149,1	Tr. 71,5 P. 61,1	55,0 44,6	250,8	283,8	Tr. 28,5 P. 24,4	19,4 15,7
7	„	200	12,5	7,1	8,7	68,75	39,05	47,85	69,9	Tr. 29,7 P. 30,85	20,9 22,05	152,9	170,5	Tr. 19,4 P. 20,2	12,3 12,9
8	„	200	26,5	16,0	19,0	145,75	88,0	104,5	131,5	Tr. 57,75 P. 43,5	41,25 27,0	250,8	283,8	Tr. 23,0 P. 17,3	14,5 9,5
9	Grundwasser ³⁾	200	22,0	10,0	13,2	121,0	55,0	72,6	118,4	Tr. 66,0 P. 63,4	48,4 45,8	281,6	316,8	Tr. 23,4 P. 22,5	15,3 14,4
10	„	200	43,0	26,0	31,0	236,5	143,0	170,5	241,6	Tr. 93,5 P. 98,6	66,0 71,1	457,6	512,6	Tr. 20,7 P. 21,5	12,7 13,9

³⁾ Die Bicarbonate im Leitungswasser entsprechen 17 ccm, die im Grundwasser 39 ccm 1/10-n. Bicarbonat in Lösung.

⁴⁾ Phenolphthalein: Lösung 1 : 2000.

⁵⁾ Rosolsäure I: 1 : 1000.

⁶⁾ Rosolsäure II: 1 : 1500.

⁷⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 20, 617—631 (1910).

⁸⁾ Gesundheits-Ingenieur 34, 669—677 (1912).

sten waren. Bei der Lösung 1 : 500 waren die Umschläge infolge der eintretenden Mischfarbe nicht gut zu sehen, wohingegen die beiden schwächeren Lösungen Färbungen aufwiesen, die sich von einer Phenolphthaleinfärbung kaum unterschieden. Die Titrations wurden als beendet angesehen, sobald eine deutliche, 3–4 Minuten bleibende Rotfärbung zu konstatieren war. Untersucht wurden dest. Wasser und natürliche Wässer mit wechselndem Kohlensäuregehalt. Zum Vergleich wurde auch der Gehalt der freien Kohlensäure nach P e t t e n k o f e r bestimmt. Aus den Befunden, die tabellarisch zusammengestellt sind, ist zu ersehen, daß die mit Phenolphthalein erzielten Ergebnisse sich annähernd mit den Ergebnissen decken, die mit der P e t t e n k o f e r'schen Methode erhalten werden, wohingegen mit Rosolsäure die Werte wesentlich niedriger ausfielen. Die auf der Tabelle bezeichneten Bicarbonatmengen, die teils bei der Titration entstanden, teils als natürliche Bicarbonate in den Wässern vorhanden waren, zeigen, daß bei Verwendung der stärkeren Rosolsäurelösung 1 mg Bicarbonatkohlensäure die saure Reaktion von 0,25 mg freier Kohlensäure annähernd verdeckt, daß dagegen bei Verwendung der schwächeren Rosolsäurelösung nur annähernd 0,15 mg freie Kohlensäure verdeckt werden. Manche Befunde weichen von den angenommenen Durchschnittswerten ziemlich ab, was daher kommt, daß es außerordentlich schwer ist, die Farbennuance immer genau auf denselben Ton einzustellen.

Meine Versuche also haben ergeben, daß beim Titrieren der freien Kohlensäure im Wasser sich die Bicarbonate dem Phenolphthalein gegenüber ganz anders verhalten als der Rosolsäure gegenüber. Bei Verwendung der letzteren wird ein bestimmter Anteil der freien Kohlensäure verdeckt, dieser ist aber immer proportional den vorhandenen Bicarbonaten. So verdeckt bei Verwendung einer Rosolsäurelösung von 1 : 1000 1 mg Bicarbonatkohlensäure annähernd 0,25 mg freie Kohlensäure, bei Verwendung einer Rosolsäurelösung von 1 : 1500 1 mg Bicarbonatkohlensäure annähernd 0,15 mg freie Kohlensäure, ganz gleichgültig, wie hoch der Bicarbonatgehalt in dem Wasser ist. Die Ergebnisse von J. T i l l m a n n s und O. H e u b l e i n, daß die Rosolsäure als Indicator für die quantitative Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser nicht geeignet ist, und daß man aus der Rosolsäurereaktion bei Wässern nicht ohne weiteres auf die Menge der freien Kohlensäure schließen kann, haben also durch meine Versuche eine weitere Bestätigung gefunden. [A. 236.]

Eine einfache Vorrichtung für konstante Wasserbäder.

Von E. A. WÜLFING, Heidelberg.

Mit drei Textfiguren.

(Eingeg. 28./11. 1912.)

An der Rückwand des Abzuges ist ein Verteilungsrohr aa (Fig. 1) annähernd horizontal befestigt. Es steigt von der Füllstelle aus, also in Fig. 1 von links nach rechts, um 1% oder um 1 cm auf 1 m an, um die Wasserfüllung möglichst vollständig ausführen zu können. Die Verbindung der einzelnen Wasserbäder mit dem Verteilungsrohr ist entweder eine dauernde, in Metallrohren ausgeführte, oder wird zur leichteren Trennung durch Hähne und Schläuche bewerkstelligt, wie dies in Fig. 1 bei b und c zu sehen ist. Alle mit demselben Verteilungsrohr verbundenen Wasserbäder sind bis zur gleichen Höhe gefüllt, ihr Wasserstand ist also vom horizontalen Tisch aus gemessen überall so hoch wie e. Die Niveauregulierung geschieht durch eine außerhalb des Abzuges angebrachte Röhre f mit Fülltrichter g und Überfallrohr h. Diese Röhre ist in Fig. 2 im Maßstab 1 : 5 abgebildet und besteht entweder ganz aus Glas oder, wie Fig. 3 zeigt, teilweise aus Metall. Durch Verschiebung der Röhre f im Kork des senkrechten Ansatzes k des Verteilungsrohrs läßt sich der Wasserstand in den Bädern pas-

sand einstellen; e und h liegen immer im gleichen Niveau.

Die Füllung geschieht direkt von der Wasserleitung aus durch ein Röhrchen l, dessen ausgezogene Spitze nur den Zweck hat, den Wasserzufluß besser regulieren zu können, und ferner durch einen Hahn m, der genau der nachfolgenden Beschreibung entsprechen muß. Es darf vor allem kein Wasserhahn der üblichen Konstruktion, also kein sog. Ventilhahn sein, der eine Gummi- oder Leder-einlage zur Dichtung enthält; denn durch das unvermeid-

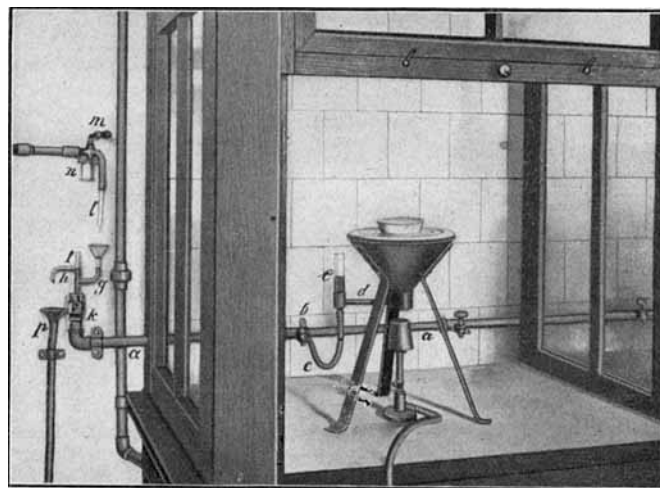


Fig. 1.

liche Aufquellen dieser Dichtungsmassen wird bei einem solchen Wasserleitungshahn ein anfangs ziemlich stark laufender Wasserstrahl nach kurzer Zeit zum Versiegen gebracht. Für die geforderte Konstanz der Füllung sind vielmehr die sog. Küken- oder Reiber- oder Faßhähne vorzuziehen, wie sie z. B. bei allen Gasleitungen benutzt werden. Nur ist der Griff zum feineren Einstellen etwas zu verlängern und auch abnehmbar einzurichten, damit von unbe-

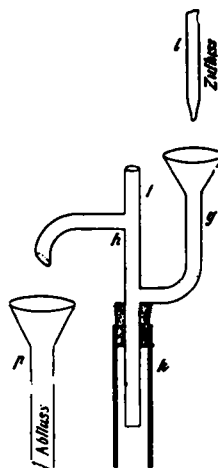


Fig. 2.



Fig. 3.

fugter Hand keine Änderung im Wasserlauf vorgenommen werden kann. Ferner sind im Innern die Enden der Bohrungen glatt auszuschleifen, damit eine Störung der Zirkulation durch sonst etwa hängen gebliebene Feil- oder Bohrspäne vermieden wird; auch ist die Fettung des Hahnes ganz spärlich vorzunehmen. Der Hahn darf klein sein, da es sich um einen sehr geringen Wasserdurchlauf handelt, der in der Sekunde für jedes Wasserbad nur etwa 0,20 ccm (in der Woche 120 l) zu betragen braucht. Denn ein in vollem Betrieb befindliches Viktor Meyersches Wasserbad üblicher Größe, wie es in Fig. 1 abgebildet ist, läßt nach wiederholt hier angestellten Versuchen in 24 Stunden 7–10 l Wasser verdampfen, je nachdem es bedeckt oder