

Tabelle VII.

1919	Magdeburger Pegel m	Hamburger Leitungswasser		Hamburger Rohwasser bei Zollenspieker, rechtes Ufer		Magdeburger Leitungswasser rechtes Ufer	
		Kalium mg im Liter	Natrium mg im Liter	Kalium mg im Liter	Natrium mg im Liter	Kalium mg im Liter	Natrium mg im Liter
Jan.-März .	+ 1,55	6	60	8	68	8	50
April-Juni .	+ 1,41	6	68	9	118	7	57
Juli-Septbr..	+ 0,63	9	104	13	118	11	123
Okt.-Dezbr..	+ 1,58	10	82	11	96	10	61
Jahresdurch- schnitt 1919	+ 1,29	7,7	78,5	10,2	100,0	9,0	72,8
Jahresdurch- schnitt 1918	+ 0,83	9,0	102,8	10,3	130,5	9,8	114,5
Jahresdurch- schnitt 1917	+ 1,33	8,8	95,3	9,8	121,8	11,3	111,3
Jahresdurch- schnitt 1916	+ 1,73	7,0	69,8	8,3	77,0	8,1	57,8

Behufs schließlicher Feststellung des Kalium- und Natriumgehaltes in vierteljährlichen Durchschnittsanalysen wurden die Reste der wöchentlichen Probenahmen vom Hamburger Leitungswasser, vom Hamburger Rohelbewasser, rechtes Ufer bei Zollenspieker, sowie vom Magdeburger Leitungswasser gesammelt. Es mußte naturgemäß, wie Tabelle VII bestätigt, gewissermaßen als Schluf folge das Rohelebewasser bei Zollenspieker die höchsten Zahlen aufweisen — das Magdeburger Leitungswasser die geringsten, während das durch Grundwasserzusatz verbesserte Hamburger Leitungswasser in der Mitte steht. [A. 31.]

## Vereinfachte Wertmessung von Hydrosulfit (Blankit, Redo).

Von Dr. G. BRUHNS, Charlottenburg.

(Eingeg. 26./2. 1920.)

Nach E k k e r („Rec. trav. chim. Pays-Bas“ 13, 36 [1894]) bestimmt man den Gehalt von Hydrosulfiten an hydroschwefliger Säure, indem man diese Säure mit einer Ferricyankaliumlösung von bekanntem Gehalt (80 g/l) oxydiert nach der Gleichung:



Man läßt in eine schwach alkalisch gemachte Auflösung von etwa 0,3 g des Hydrosulfites in ausgekochtem Wasser, der man etwas Ferrosulfat als Endanzeiger zusetzt, so lange von der Ferricyankaliumlösung tropfen, bis Blaufärbung (durch Bildung von T u r n b u l l s Blau aus Ferrosalz und überschüssigem Ferricyankalium) eintritt. Sauerstoff ist hierbei vollständig fernzuhalten, mithin mit ausgekochten Lösungen zu arbeiten und die Luft durch reinen Stickstoff oder (nach B i n z und B e r t r a m , Angew. Chem. 18, 168 [1905]) durch Kohlendioxyd zu verdrängen.

Das Verfahren ist zwar insofern allen anderweitig vorgeschlagenen vorzuziehen, als es allein die Bestimmung der hydroschwefligen Säure neben den anderen, stets vorhandenen Säuren (schweflige Säure, Thioschwefelsäure) ermöglicht, jedoch ist es wegen Ausschluß des Sauerstoffes sehr umständlich, und die Genauigkeit leidet auch dadurch, daß es kaum unter den gewöhnlichen Vorsichtsmaßregeln gelingt, jede Spur von Sauerstoff fernzuhalten. Namentlich ist das Auskochen aus den Lösungen eine Aufgabe, die wohl allgemein für leichter gehalten wird, als sie es ist, und gerade der aufgelöste Sauerstoff wird augenblicklich von der hydroschwefligen Säure gebunden.

Unter diesen Verhältnissen ist eine bedeutende Vereinfachung des Verfahrens sicherlich auch dann zu begrüßen, wenn sie mit einem kleinen grundsätzlichen Fehler behaftet ist, aber schnell zu gleichmäßigen Ergebnissen führt. Eine solche fand ich, als es sich um die Vergleichung verschiedener alter Muster von Blankit handelte.

Zunächst ist die Herstellung einer Auflösung des Blankites zu vermeiden. Man wägt von dem trockenen Pulver, das nötigenfalls durch Zerreiben von allen Knoten zu befreien ist, auf einer kleinen Blechschale eine passende Menge ab, und zwar so viel, daß bei Beendigung der Messung nur ein kleiner Rest auf der Schale bleibt, den man dann zurückwägt. Von der Schale schüttet man das Pulver ganz allmählich in eine abgemessene Menge von Ferricyankaliumlösung, z. B. 20 ccm, die man in eine kleine Porzellschale fließen läßt. Als Endanzeiger dient Ferrosulfatlösung. Setzt man diese der Ferricyankaliumlösung zu, so entsteht T u r n b u l l s Blau. Man muß zweckmäßig so wenig von der Eisensalzlösung benutzen, daß der Farbstoff sich noch nicht in Flocken ausscheidet, sondern kolloidal verteilt bleibt. Auf Zusatz kleiner Mengen des Hydrosulfitpulvers unter gutem Umrühren bis zu jedesmaliger Auflösung wird

die blaue Färbung zwar blasser, aber sie verschwindet nicht, solange noch Ferricyankalium in der Mischung vorhanden ist. Erst bei dessen vollständiger Umwandlung in Ferrocyanalium tritt an die Stelle der blaugrünen Färbung plötzlich eine lebhaft rotgelbe. Dieser Farbwechsel wird schon durch einen sehr geringen Mehrzusatz von Hydrosulfit hervorgerufen, die Ergebnisse sind daher bei geschickter Handhabung der Wägeschale (die übrigens durch die große Streufähigkeit des Pulvers erleichtert wird) recht gleichmäßige. Folgende Beispiele mögen als Belege genügen:

Für 20 ccm Ferricyankaliumlösung (80 g/l) wurden verbraucht:

I		II		III		IV	
Hydrosulfit abgewogen		0,804 g		0,810 g			
" zurückgewogen		0,037 g		0,042 g			
		0,767 g		0,768 g			
		0,597 g		0,602 g		0,605 g	
		0,056 g		0,063 g		0,067 g	
		0,541 g		0,539 g		0,538 g	
		0,753 g		0,755 g		0,755 g	
		0,156 g		0,158 g		0,157 g	
		0,597 g		0,597 g		0,598 g	

Da 174 Teile reines Natriumhydrosulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) 658,5 Teilen Ferricyankalium entsprechen, so sind zur Reduktion von 20 ccm der Lösung 0,4228 g Hydrosulfit erforderlich. Mithin enthielten jene Muster:

$$\text{I } \frac{100 \cdot 0,4228}{0,7675} = 55,1\% \quad \text{II } \frac{100 \cdot 0,4228}{0,5393} = 78,4\%$$

$$\text{III } \frac{100 \cdot 0,4228}{0,6135} = 68,9\% \quad \text{IV } \frac{100 \cdot 0,4228}{0,5973} = 70,9\%$$

### Hydrosulfit.

Diese Zahlen zeigen, wie groß die Wertminderung des Blankites während der Lagerung werden kann. Allerdings vermag ich nicht anzugeben, welcher höchste Gehalt an Natriumhydrosulfit bei fabrikmäßiger Herstellung überhaupt erreichbar ist. Die oben angeführten Muster hatten schon längere Zeit gelagert. In der Literatur fand ich bisher nur eine Angabe von N e j e m i r o v s k y („Öst.-Ung. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw.“ 1908, 186), die jedoch nur den Anteil des Hydrosulfitschwefels an dem Gesamtgeschwefel (in Hydrosulfit, Pyrosulfit, Thiosulfat und Sulfat) angibt und diesen zu 88,9—91,6% feststellt. Hierbei bleibt natürlich auch noch fraglich, ob der verwendete Blankit ganz frisch war.

Mein vereinfachtes Verfahren schließt insofern einen unvermeidlichen Fehler ein, als der in der Ferricyankaliumlösung aufgelöst enthaltene Sauerstoff sich zweifellos an der Oxydation des Hydrosulfites beteiligt, somit ein zu niedriger Gehalt des Blankites gefunden wird. Jedoch zeigen die vorstehenden Ergebnisse, daß dieser Fehler bei gleichmäßiger Arbeit und möglichst schwachem Umrühren (um Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft zu vermeiden) ein g l e i c h b l e i b e n d e r ist und somit durch eine (noch festzustellende) Bemerkung unschädlich gemacht werden kann. Übrigens handelt es sich auch nur um einen recht kleinen Fehler. Nimmt man an, daß die Ferricyankaliumlösung ebensoviel Sauerstoff gelöst enthält, wie reines Wasser — wahrscheinlich enthält sie weniger —, so entspricht

dessen Menge in 20 ccm bei  $20^\circ$   $\frac{1,2}{5} = 0,24$  ccm 0,1 n. Lösung, da

100 ccm lufthaltiges Wasser = 1,2 ccm 0,1 n. Sauerstofflösung sind. Die Salzlösung ist dagegen bei 80 g in 1000 ccm und einem Wirkungsgewicht von 329,2 etwa 0,25 n. stark; mithin macht der Fehler nur

etwa  $\frac{0,24}{2,5} = 0,1$  ccm der Ferricyankaliumlösung oder  $\frac{0,1 \cdot 100}{20} = 0,5\%$

der Ergebnisse aus. Zum mindesten für Betriebsuntersuchungen bei der Herstellung des Blankites ist ein solcher Fehler ohne Bedeutung. Ich möchte aber auch bezweifeln, ob die unter umständlicher Fernhaltung des Sauerstoffes bei der Untersuchung erreichbare Genauigkeit eine größere als bis auf ein halbes Prozent der Ergebnisse ist.

Falls es sich nur um die Vergleichung verschiedener Blankitsorten (also auch z. B. um den Rückgang bei der Lagerung) handelt, so spielt der Fehler überhaupt keine Rolle mehr, weil er sich aufhebt. Ich möchte daher anregen, daß von zuständiger Seite eine Wertbestimmung frisch hergestellten Blankites nach seinem Verfahren ausgeführt und diese als Grundlage für die Untersuchungen angenommen wird, indem man die Reduktionskraft des höchstwertigen Erzeugnisses der Einfachheit halber = 100 setzt. Würde also z. B. gefunden, daß 20 ccm Ferricyankaliumlösung nur 0,45 g frischen Blankit erfordern (die Berechnung für chemisch reines Natriumhydrosulfit ergibt 0,4228 g), so würde ein Muster, von dem 0,50 g verbraucht werden, einen Wert von  $\frac{0,45}{0,50} = 90\%$  besitzen.

[Art. 30.]