

verstanden werden können, so unter anderm die Erscheinung der „Blindgänger“. Zwar habe ich durch systematische Bleichversuche mit destilliertem und Leitungswasser, sowie mit destilliertem Wasser, dem verschiedene Mengen von Kalksalzen zugesetzt waren, schon früher die Beobachtung gemacht, daß bei weichem oder destilliertem Wasser eine erheblich geringere Bleichwirkung stattfindet, also der aktive Sauerstoff nicht ausgenutzt wird¹⁹⁾, doch sind die ganzen Zusammenhänge, zugleich in quantitativer Beziehung und im weiter gesteckten Rahmen erst durch Grün und Jungmann geklärt, verbreitert und in ihrer Bedeutung verallgemeinert worden, nachdem von ihnen zunächst die Untersuchungsmethodik geschaffen worden war.

(Schluß folgt)

Über die Eisenlösung sauerstofffreier, natürlicher Wässer im Rohrnetz.

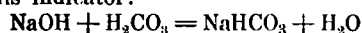
Von J. TILLMANS und B. KLARMANN.

(Fortsetzung v. S. 97.)

Die analytischen Methoden.

Die Bestimmung der Kohlensäure.

Zur Bestimmung der freien Kohlensäure haben wir zwei Verfahren angewendet. Einmal die Titrationmethode mit $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator:



in der von Tillmans und Heublein¹⁹⁾ vorgeschriebenen Ausführung. Dieses Verfahren ließ sich in den Fällen vorzüglich anwenden, wo es sich um die Auffindung der freien Kohlensäure bei Abwesenheit von Eisen handelte.

War Eisen zugegen oder waren sehr große Kohlensäuremengen vorhanden, so wurde die gewichtsanalytische Methode von L. W. Winkler²⁰⁾ vorgezogen. Sie beruht darauf, daß man die Kohlensäure durch Entwicklung von Wasserstoff aus Zink und Salzsäure in der Kälte austreibt und im gewogenen Kaliapparat auffängt.

Die Bestimmung der in Form von Bicarbonat vorliegenden Kohlensäure geschah stets durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure und Methylorange als Indicator: Eisenbicarbonat läßt sich genau wie jedes andere Bicarbonat titrieren.

Die Bestimmung des Eisens.

Aus den bereits angegebenen Gründen war es unmöglich, die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens durch das Volumen des entwickelten Wasserstoffes zu messen, ein Verfahren, das bei Untersuchungen über Metallaufösungen fast durchweg angewendet worden ist. Auch die andere Arbeitsweise, die Gewichtsabnahme des Metalles nach bestimmten Zeiten festzustellen, konnte keinen Erfolg versprechen, weil die angreifende Wirkung der Kohlensäure gegenüber anderen Säuren doch so gelinde ist, daß der Gewichtsverlust, den das Metall erleidet, durch Wägungen nicht genau genug angegeben werden könnte. Deshalb haben wir das in Lösung gehende Eisen als Maßstab für die Reaktionsgeschwindigkeit genommen und den Eisengehalt der Flüssigkeit titrimetrisch oder colorimetrisch bestimmt.

a) Die Titration wurde mit $\frac{1}{100}$ n. Kaliumpermanganat²¹⁾ vorgenommen. Diese bereitet man sich — zu sofortigem Verbrauch — jedesmal aus einer $\frac{1}{10}$ n. gegen reinstes Natriumoxalat eingestellten Chamäleonlösung.

b) Als colorimetrische Bestimmungsmethode bei sehr kleinen Gehalten und zur Kontrolle diente die Bestimmung mit Rhodankalium, ausgeführt in Hefnerzylindern nach der Vorschrift von Tillmans²²⁾.

Ergebnisse.

Der Gesamtverlauf der Auflösung gestaltete sich, wie die Versuche bald lehrten, anders, als theoretisch vorauszusehen war. Um dies zu verstehen, sei zunächst an folgendes erinnert:

Durch ihren zweibasischen Charakter ist die Kohlensäure imstande, mit Eisen ein neutrales und ein saures Carbonat zu bilden. Während das letzte wegen seines großen Zersetzungsdruckes bisher nicht in festem Zustande erhalten werden konnte, ist das erste sowohl in kristallisierter (Eisenspat), als auch in amorpher Form bekannt. Amorphes Ferrocyanat von reinweißer Farbe ist durch seine Empfindlichkeit gegen den Luftsauerstoff und seine Schwerlöslichkeit im Wasser ausgezeichnet.

Es war daher zu erwarten, daß es bei der Eisenauflösung in demselben Augenblick ausfallen würde, wo sein Löslichkeitsprodukt über-

schritten wurde. Der Wert dieser Konstanten war zwar für das kristallisierte Salz, nicht aber für das amorphe bekannt. Wir haben daher seinen Wert bestimmt. Der Weg, ihn experimentell zu ermitteln, ergibt sich, wenn man die Gesetze des chemischen Gleichgewichts auf das System Ferrocyanat, Kohlendioxyd und Wasser anwendet. Man gelangt so, wie H. Smith²³⁾ ausführlich ableitete, schließlich zu nachstehender Formel:

$$\frac{[\text{Fe}^{++}]}{\sqrt[3]{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \sqrt[3]{\frac{K_1 \cdot K_2}{4 \cdot K_3}} = K$$

Hierin ist K_1 die erste, K_2 die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure, K_3 die Löslichkeitsproduktkonstante von Ferrocyanat, K die Gleichgewichtskonstante des Systems. Die Gleichung sagt uns folgendes: Die Konzentration des Eisenions ist der dritten Wurzel aus der Konzentration der vorhandenen freien Kohlensäure proportional oder anders ausgedrückt: Eisenbicarbonat braucht, um in Lösung überhaupt bestehen zu können, eine ganz bestimmte, rechnerisch angebbare Menge freier Kohlensäure. Diese Kohlensäure löst natürlich Eisenbicarbonat nicht mehr auf.

Ist K experimentell bestimmt, so findet man das Löslichkeitsprodukt von Ferrocyanat zu:

$$[\text{Fe}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}] = K_3 = \frac{4 \cdot K_1 \cdot K_2}{K^3}$$

Es mußte also zunächst die Konstante K durch Versuche festgelegt werden. Zu diesem Zwecke stellten wir reines, basisches Ferrocyanat unter Luftabschluß dar.

Das gewonnene Salz wurde unter Ausschluß von Luft (Stickstoffatmosphäre) in 1 l fassende Glasflaschen gebracht, die mit luftfreier Kohlensäurelösung verschiedensten Gehaltes vollständig gefüllt waren. Diese Flaschen blieben alsdann 1–2 Tage in drehender Bewegung. Sie waren dabei in einen Holzkasten eingespannt, der — um eine wagerechte Achse beweglich — von einem Elektromotor angetrieben wurde.

Nach dieser Zeit bestimmten wir die Menge des Eisens oder der Bicarbonatkohlensäure durch Titration. Die beiden Methoden lieferten durchweg übereinstimmende Werte. Die freie Kohlensäure ergab sich als Differenz aus der Gesamt- und der Bicarbonatkohlensäure. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle enthalten. Temperatur 18°:

Tabelle 1.

Fe mg/l	Millimole	CO ₂ mg/l	Millimole	K
15,2	0,2722	2,5	0,0568	0,708
22,3	0,3993	8,0	0,1818	0,705
30,0	0,5372	19,2	0,4363	0,708
44,3	0,7933	63,7	1,4476	0,701
52,6	0,9420	102,5	2,3293	0,711
61,3	1,0977	168,0	3,8178	0,702
66,4	1,1891	211,7	4,8110	0,704
70,6	1,2643	258,5	5,8744	0,701
76,8	1,3753	332,1	7,5470	0,701
78,4	1,4040	351,5	7,9870	0,702
83,5	1,5490	454,6	10,3307	0,710
94,2	1,6870	611,2	13,8900	0,702
103,8	1,8589	796,0	18,0890	0,708
110,4	1,9770	970,7	22,0590	0,705

Mittel: 0,705

Die Spalten geben an: Erstens das gelöste Eisen in mg/l, zweitens die gleichen Werte umgerechnet auf Millimole, drittens die noch vorhandene freie Kohlensäure in mg/l, viertens die gleichen Werte in Millimolen, fünftens die Konstante K bezogen auf Millimole.

Rechnet man in Molen, so erhält die Konstante K den Wert $7,05 \cdot 10^{-3}$. Nun war:

$$[\text{Fe}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}] = K_3 = \frac{4 \cdot K_1 \cdot K_2}{K^3}$$

Wir setzen

$$K_1 = 3 \cdot 10^{-7}$$

$$K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$$

$$K = 7,05 \cdot 10^{-3}$$

Daraus ergibt sich:

$$K_3 = 2,7 \cdot 10^{-10}$$

als Löslichkeitsprodukt des amorphen Ferrocyanates bei 18°. H. Smith (a. a. O.) fand für das kristallisierte Salz den Wert:

$$3,453 \cdot 10^{-11} \text{ bei } 30^\circ.$$

²³⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 40, 879 [1918].

¹⁹⁾ Heermann, Mitt. Staatl. Materialprüfungsamt 1909, Heft 5, 6, Destilliertes und Wasserleitungswasser bei Bleichversuchen.

²⁰⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 24, 429 [1912].

²¹⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 42, 735 [1903]; vgl. auch J. Tillmans, Die chem. Untersuch. v. Wasser u. Abwasser 1915, Wilh. Knapp in Halle a. S.

²²⁾ Vgl. J. Tillmans, a. o. O. S. 240.

²³⁾ a. a. O. S. 117.

Betrachtet man Tabelle 1, so erkennt man, wie außerordentlich rasch die Menge der freien Kohlensäure steigt, wenn man zu höheren Eisengehalten übergeht. Während rund 22 mg Eisen nur etwa 8 mg „zugehörige“ Kohlensäure haben, verlangt eine Eisenkonzentration von 110 mg (also das Fünffache des vorigen Wertes) bereits 970,7 mg freie Kohlensäure. Mit Hilfe der Konstante K läßt sich auf Grund der Formel:

$$[\text{Fe}^{++}] = K \sqrt[3]{\text{freie CO}_2}$$

errechnen, daß, um rund 136 mg Eisen als Bicarbonat gelöst zu erhalten, die gleichzeitige Anwesenheit von 1900 mg CO_2 erforderlich ist. Dies ist aber das Maximum der Löslichkeit der Kohlensäure unter Atmosphärendruck bei gewöhnlicher Temperatur. Um also noch höhere Eisenkonzentrationen zu erreichen, müßte der Druck des Gases entsprechend gesteigert werden, da nach dem Henryschen Gesetz die Gewichtsmenge eines gelösten Gases in geradem Verhältnis zu seinem Drucke zunimmt²⁴⁾.

Bei der Auflösung metallischen Eisens, bei dem sich zunächst ebenfalls Bicarbonat bildet, war also zu erwarten, daß mit der Unterschreitung der zugehörigen Kohlensäure (oder was dasselbe ist, mit der Überschreitung von $[\text{Fe}^{++}] \cdot [\text{CO}_2]$) weißes Ferrocyanat sich ausscheiden würde. Die Analyse der Flüssigkeit hätte mithin nach einem (theoretisch festgelegten) Höhepunkt des Eisengehaltes im weiteren Verlaufe ein deutliches Sinken desselben aufweisen müssen.

So naheliegend diese Vermutungen erscheinen, so stehen sie doch im Widerspruch mit der Wirklichkeit. Die Versuche, die wir unternommen haben, ergaben vielmehr, daß Eisen in weit höheren Gehalten in Lösung bleibt als die Theorie zuläßt, ohne daß ein Ausfallen von Ferrocyanat sich jemals feststellen ließ. Auch stundenlanges Schütteln der Flaschen änderte hieran nichts. Eine etwaige Hydrolyse von Ferrobicarbonat konnte unberücksichtigt bleiben, da stets reichliche Mengen freier Kohlensäure zugegen waren.

In der Tabelle 2 ist zu einigen Eisengehalten die berechnete und die tatsächlich vorhanden gewesene freie Kohlensäure angegeben:

Tabelle 2.

Fe mg/l	CO_2 (Theorie)	CO_2 (tats.)
91,5	552,2	339,1
107,0	883,5	314,7
130,0	1040,7	305,2
150,6	2461,7	554,5
160,9	3007,0	538,4
177,8	4055,3	511,8
207,7	6460,0	464,7

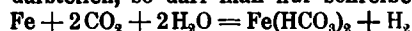
Da die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes bis etwa 4 Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur erwiesen worden ist²⁵⁾ — ein Druck, unter dem bei 15° etwa 8000 mg Kohlensäure im Liter gelöst sein würden —, so ist auch die Formel

$$[\text{Fe}^{++}] = K \sqrt[3]{\text{freie CO}_2}$$

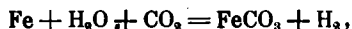
für jenes Gebiet sicherlich anwendbar.

Diese Zahlen beweisen also, daß Ferrobicarbonatlösungen in bezug auf Ferrocyanat sehr stark übersättigt sein können, ohne daß das neutrale Salz ausfällt. Ähnliches ist bei Calciumbicarbonatlösungen beobachtet worden²⁶⁾. So kann man in einem harten Wasser die freie Kohlensäure ganz wegtitrieren, ohne daß Calciumcarbonat sich ausscheidet, wenn die Härte nicht über etwa 20° hinausgeht.

Will man also die Auflösung des Eisens in Kohlensäure durch eine Gleichung darstellen, so darf man nur schreiben:



die Gleichung:



die mit Rücksicht auf das Gleichgewicht des Systems Ferrocyanat, Kohlendioxyd und Wasser theoretisch viel besser begründet erscheint, würde den Tatsachen nicht entsprechen.

Deshalb ist auch die in der Literatur des öfteren anzutreffende Hypothese, bei dem Rosten des Eisens in kohlensäurehaltigem Wasser handele es sich um die Verwandlung zunächst gebildeten Ferrocyanates in Oxyhydrat, als unrichtig anzusehen. In Wahrheit tritt nur Hydrocarbonat auf, das alsdann der Oxydation verfällt.

In diesem Zusammenhange sei kurz erwähnt, daß ältere Angaben

(v. Hauer²⁷⁾, Bischof²⁸⁾, J. Ville²⁹⁾, Ehlert und Hempel³⁰⁾) über die Löslichkeit von Ferrocyanat in wässriger Kohlensäure, d. h. über seine Gleichgewichtskonzentration, unrichtig sind, weil die Übersättigungserscheinungen nicht als solche erkannt und in Betracht gezogen wurden³¹⁾.

Mit Rücksicht darauf, daß fast in jedem natürlichen Wasser das Calciumhydrocarbonat eine große Rolle spielt, erscheint es gerechtfertigt, noch einen Blick auf das System FeCO_3 , CaCO_3 , CO_2 und H_2O zu werfen.

Im Gleichgewichtszustande haben wir hier eine Sättigung sowohl in bezug auf Kalk, als auch Ferrocyanat.

Das heißt, es ist:

$$[\text{Fe}^{++}] \times [\text{CO}_3^{--}] = K_1 = 2,7 \cdot 10^{-10}$$

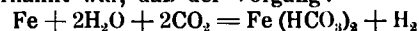
$$[\text{Ca}^{++}] \times [\text{CO}_3^{--}] = K_2 = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

Durch Division erhält man:

$$\frac{[\text{Fe}^{++}]}{[\text{Ca}^{++}]} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{1}{59,3}$$

In Worten: Im Gleichgewicht kann neben 59,3 Molen Ca-Ion nur ein Mol Fe-Ion bestehen. Ist also von Anfang an mehr Eisen in Ionenform vorhanden, so wird dieses solange ausgefällt werden, bis vorstehende Bedingung erfüllt ist. Allerdings lehren Erfahrungen der Praxis, auch hier wieder die Geltung von Übersättigungserscheinungen anzunehmen, so daß das Gleichgewicht zwischen Calcium- und Eisen- ion gestört erscheint.

Nachdem erkannt war, daß der Vorgang:



ohne Bildung einer festen Phase verläuft, konnten die früher entwickelten Formeln für die Reaktionsgeschwindigkeit

1. kohlensäurehaltiges Wasser ohne Kalk:

$$K = \frac{1}{t_1 - t} \left[\alpha \log \frac{\alpha - x}{\alpha - x_1} 2,3026 + x - x_1 \right]$$

2. kohlensäurehaltiges Wasser mit Kalk:

$$K_1 = \frac{1}{t} \left[[a + b] \log \frac{a}{a - x} 2,3026 - x \right]$$

mit Hilfe der beschriebenen Versuchsanordnung geprüft werden.

Die Ergebnisse der Versuche, die sämtlich bei 15° ohne Rühren ausgeführt wurden, sind in den nachstehenden Tabellen zusammengestellt. Die erste Spalte enthält die Zeit in Stunden, die seit Beginn des Vorganges verstrichen ist. In der zweiten Spalte stehen die nach dieser Zeit aufgelösten Eisenmengen in Milligramm. In der dritten dieselben Werte, umgerechnet auf Millimole im Liter. Die vierte Spalte gibt die noch vorhandene Säurekonzentration an. In der fünften ist der 10^{-7} fache Wert der molaren H-Ionenkonzentration = h^+ verzeichnet. Diese Ausdrucksweise ist von Tillmans³²⁾ eingeführt worden. In der letzten Spalte sind die hieraus berechneten Werte für k eingetragen. (Fortsetzung folgt.)

²⁷⁾ Journ. prakt. Chemie 81, 391 [1860].

²⁸⁾ Desgleichen.

²⁹⁾ Comptes rendus 93, 443 [1881].

³⁰⁾ Ztschr. f. Elektrochem. 18, 727 [1912].

³¹⁾ Näheres siehe die Dissertation.

³²⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nähr- u. Genußmittel 38, Heft 1 u. 2 [1919].

Verein deutscher Chemiker.

Gebührenausschuß für chemische Arbeiten

unter Führung des Vereins deutscher Chemiker.

Der vom Verein deutscher Chemiker ausgehenden Anregung folgend, haben sich die nachgenannten Verbände, die alle an chemischen Untersuchungen interessierten Kreise, sowohl Auftraggeber, als auch die Auftrags ausführenden umfassen, vereinigt und einen gemeinsamen Gebührenausschuß gebildet.

Derselbe hat das Allgemeine Deutsche Gebührenverzeichnis für Chemiker anerkannt und dessen Preise als nicht zu unterschreitende Mindestsätze als übliche bezeichnet.

Der Ausschuß ist beauftragt, den Schwankungen des Geldwertes folgend, jeweils entsprechende Zuschläge mit bindender Kraft festzusetzen. Dieselben werden in der Zeitschrift für angewandte Chemie veröffentlicht. In den Ausschuß entsenden Mitglieder:

Der Verein deutscher Chemiker,
Der Ausschuß für Handelsgebräuche beim deutschen Landwirtschaftsrat,
Der Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie,
Der Verein deutscher Nahrungsmittelchemiker,
Der Verband selbständiger öffentlicher Chemiker.

Gebührensätze für Analysen.

Der eben genannte Gebührenausschuß für chemische Arbeiten hat am 8. Februar beschlossen, die Zuschläge zu dem gedruckten Gebührenverzeichnis (vom Dezember 1921) von 13400% (vgl. S. 92) auf 15000% mit Wirkung ab 15. Februar zu erhöhen.

Dr. H. Alexander. Prof. Dr. E. Baier. Prof. Dr. A. Binz.
Dr. Böhmer. Prof. Dr. W. Fresenius. Dr. A. Lange. Prof. Dr. A. Rau.

²⁴⁾ In der Dissertation ist die Eisenkurve gezeichnet (ganz entsprechend der Kalkkurve von Tillmans u. Heublein), aus welcher die zugehörigen Mengen an freier Kohlensäure entnommen werden können.

²⁵⁾ Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. 1, 620 [1910].

²⁶⁾ Tillmans, a. a. O. S. 107.