

9. Unter Wirkungsantagonismus verstehen wir dabei dessen Beobachtung, indem . . .
10. Es entstanden flüssige, z. T. sogar gasförmige Schmelzen; die Schmelzpunkte der wässrigen Lösungen waren . . .
11. Der Apparat ist sehr kurzichtig (= für geringe Entfernungen brauchbar).
12. Die Rückkalkalisierung wirkte. . . wir beobachteten in vitro die Stoffwechselbilanz im Blut.
13. Auf anderem Gebiet, d. h. auf diesem Gebiet, packt Bohr die Quantentheorie in der Elektronenbewegung.
14. Wir verstehen unter diesen Strahlen, wenn man β -Strahlen in Rotation bringt und so verwendet.
15. Die Energie der harten Röntgenstrahlenquanten (sic!), dringt tief ein und in 1 mm nur 2% absorbieren.
16. Diese Strahlen verkörpern die kleinste Materie, . . . sie binden N durch elektrische Verbrennung der Luft.
17. Dem Metall wird so überhitzte Struktur einverleibt, . . . bis zum Zustand maximalen Sorbits.
18. Wir verfahren unter Fortsetzung, bis alles Ferro zu Ferri oxydiert war.
19. Das rasche Oxydieren der Oxydulsalze vermögen auch die Oxydsalze, nur daß sie viel langsamer verlaufen.
20. Unsere Kugel war eine gestreckte Birne, . . . wir schütteln in ihr die Lösung, bis sie sich völlig löst.
21. Die Association dieser Gruppe erklärt den Orthoeinfluß, der durch den Raum übertragen wird.
22. Das Produkt hat genug Cr und Ni und gewöhnlich ebensoviel Cr wie Ni oder umgekehrt.
23. Die aus seiner Wärmebehandlung entstehenden physikalischen Eigenschaften hängen von der Analyse ab.
24. Diese Größen standen laut Fund in hyperbolischer Beziehung (= die Kurve war eine Hyperbel).
25. Es ist nicht das Wesentliche, daß ein Jahrtausende alter Mythos auf einem Deckglase mit 2 Serumptropfen endete.

[A. 1.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Eine titrimetrische Schnellbestimmung des Sulfatgehaltes in Trink- und Gebrauchswässern mit Hilfe der visuellen Leitfähigkeitstitation.

Von H. FEHN, G. JANDER und O. PFUNDT.

Allgemeines Chemisches Universitätslaboratorium zu Göttingen; Anorganische Abteilung.

(Eingeg. 20. Dezember 1928.)

Allgemeines.

Bei der Untersuchung von Wasserproben auf ihre Brauchbarkeit zu Genuß- und Bauzwecken spielt der Sulfatgehalt eine große Rolle. Da die gravimetrischen Bestimmungen verhältnismäßig viel Zeit beanspruchen, ist schon des öfteren versucht worden, diese durch einfachere und zeitersparende Verfahren zu ersetzen. Unter anderem verwies Kolthoff¹⁾ auf die fällungsanalytische Bestimmung des Sulfatrestes durch gelöste Bariumsalze mit den Methoden der Leitfähigkeitstitation. Diese arbeitete aber bisher mit einem Telephon und hat wegen der damit verbundenen Unbequemlichkeiten wenig Anwendung in der Praxis gefunden. Die Telephonmethode erfordert viele Einzelmessungen, für deren Auswertung außerdem Berechnungen erforderlich sind. Diese Nachteile werden durch eine Apparatur für visuelle Leitfähigkeitstitation vermieden, die im Laufe der letzten Jahre ausgearbeitet worden ist²⁾. Dabei wird in der gewöhnlichen Brückenschaltung für Leitfähigkeitsmessungen statt des Telephons ein kleiner Transformator eingeschaltet, an dessen Sekundärwicklung ein Thermokreuz liegt. Die von dem Wechselstrom in diesem erzeugte Gleichspannung wird durch ein Millivoltmeter gemessen. Am besten eignet sich für diesen Zweck ein Spiegelgalvanometer, doch ist keine hochempfindliche Type erforderlich. Bei einer Titration mit dieser Apparatur bleibt der im Anfang auf einen passenden Skalenteil eingestellte Brückenkontakt während der ganzen Titration unverändert stehen. Dann sind — konstante Meßspannung vorausgesetzt — die Quadratwurzeln aus den Ausschlägen des Spiegelgalvanometers direkt proportional der Leitfähigkeit und werden ohne Umrechnung zum Zeichnen des Analysendiagrammes verwandt. Auf der Skala des Galvanometers sind nun gleich die Wurzeln aus den Ausschlägen aufgetragen; diese müssen deshalb genommen werden, weil die im

Thermokreuz auftretende Gleichspannung proportional dem Quadrat der Wechselstromstärke ist. Aus der beigefügten Skizze ist das Schema der Schaltung ersichtlich.

Da die visuelle Methode in der Praxis wachsendes Interesse findet, haben wir die Sulfatbestimmungen mit der neuen Apparatur versucht und gute Resultate erhalten.

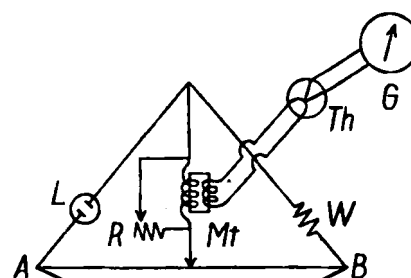


Abb. 1.

Q Wechselstromquelle,
AB Meßdraht,
L Leitfähigkeitsgefäß,
W Vergleichswiderstand,
Mt Meßtransformator,
R Empfindlichkeitsregler,
Th Thermokreuz,
G Galvanometer.

Reine Sulfatlösungen lassen sich konduktometrisch mit genügender Genauigkeit titrieren. Als Fällungsreagens kann Bariumchlorid oder Bariumacetat Verwendung finden. Das letzte ist vorzuziehen, da die geringere Leitfähigkeit des Acetatrestes einen spitzeren Winkel im Titrationsdiagramm zur Folge hat. Bei Zusatz des

gleichen Volumens Alkohol zur vorgelegten Sulfatlösung wird die Leitfähigkeit nach dem Reagenszusatz jedesmal schnell konstant. Um das gefällte Bariumsulfat gut aufzuwirbeln, verwandten wir einen von einem kleinen Motor getriebenen Rührer. Wie immer, ist auch hier Konstanz der Temperatur im Leitfähigkeitsgefäß Bedingung für genaue Resultate. Bei der kurzen Dauer einer Titration (2–3 Minuten) ist ein Thermostat jedoch vollkommen entbehrlich.

Bei der Titration einer Kaliumsulfatlösung mit $\frac{1}{10}$ -Bariumacetat fällt die Leitfähigkeitskurve zunächst ab, um nach dem Äquivalenzpunkt wieder anzusteigen. Der Schnittpunkt der beiden Geraden ist sehr scharf festzulegen, da der eingeschlossene Winkel nur wenig mehr als 90° beträgt. Wachsender Säuregehalt der Sulfatlösung gibt zu niedrige Werte: der Schnittpunkt wird zu früh gefunden. Zusätze geringer Mengen

¹⁾ I. M. Kolthoff, Konduktometrische Titrations (Steinkopff 1923).

²⁾ G. Jander u. O. Pfundt, Chem. Fabrik 1, 435 u. 446 [1928]. Vgl. auch Ztschr. anorgan. allg. Chem. 153, 219 [1926]. Die Apparaturen liefert vollständig oder auch in einzelnen Teilen die Firma Gebr. Ruhstrat in Göttingen.

Essigsäure jedoch veranlassen keine erheblichen Änderungen im Reagensverbrauch.

Experimenteller Teil.

Eine abgemessene Menge Kaliumsulfatlösung wurde mit destilliertem Wasser auf 50 ccm aufgefüllt, mit 50 ccm Alkohol (95%) versetzt und mit einer eingestellten Bariumchlorid- und einer ebenfalls eingestellten Bariumacetatlösung titriert. (Vgl. Abb. 2, Kurve 1 bzw. 2.) Beide ergaben den gleichen Sulfatgehalt der Lösung. Die Widerstandskapazität des Leitfähigkeitsgefäßes betrug etwa 0,1. Der Vergleichswiderstand war 200 Ohm und die Meßspannung 9 Volt. Der Wechselstrom wurde mittels eines Klingeltransformators aus dem Netz entnommen. 1 ccm Bariumchlorid entsprach 4,8 mg SO_4 .

Lösung	10 ccm K_2SO_4 40 ccm H_2O 50 ccm Alkohol	15 ccm K_2SO_4 35 ccm H_2O 50 ccm Alkohol	20 ccm K_2SO_4 30 ccm H_2O 50 ccm Alkohol
Reagens- verbrauch ccm BaCl_2	2,00	3,00	4,00

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß der Reagensverbrauch proportional der eingemessenen Menge Sulfatlösung ist.

Bei der Bestimmung des Sulfatgehaltes von Trink- und Gebrauchswässern ist ein Gehalt an Bicarbonat zu berücksichtigen. Um einen Anhaltspunkt für seinen

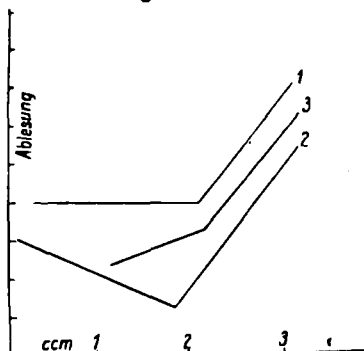


Abb. 2.

Einfluß auf die Sulfatbestimmung zu gewinnen, wurden der zu titrierenden Kaliumsulfatlösung abgemessene Mengen einer Natriumcarbonatlösung bekannten Gehaltes (entsprechend 15 mg HCO_3 pro 10 ccm) zugesetzt. Die Untersuchungen zeigten, daß in bicarbonathaltiger Lösung entweder der Reagensverbrauch zu groß war, oder daß eine mehrfach geschwungene Kurve resultierte. Nach Neutralisation des Bicarbonats mit Essigsäure jedoch wurde der Schnittpunkt wieder an der richtigen Stelle gefunden.

Bei der Titration von Wasserproben liegen die Verhältnisse jedoch noch etwas komplizierter. Die Neutralisation mit Essigsäure führte hier zu keinem Resultat.

Man erhält viel zu stumpfwinklige Kurven, die einen genauen Schnittpunkt nicht mehr erkennen lassen. Neben dem Sulfation sind noch reichlich Calcium-, Magnesium- und Chlorionen vorhanden, die sich ebenfalls an der Leitfähigkeit beteiligen.

Verwandelt man jedoch durch Kochen des Wassers das Bicarbonat in kohlensauen Kalk, der ausfällt und durch Filtration leicht zu entfernen ist, so erhält man bei der konduktometrischen Sulfatbestimmung des erkalteten Filtrates Kurven mit genügend scharfem Schnittpunkt. Die Sulfatwerte stimmen dann weitgehend mit denen der gravimetrischen Methode überein.

Eine weitere Schwierigkeit kann bei sulfatreichen Wässern durch den Zusatz von Alkohol entstehen. Aus der alkoholischen Lösung kann nach einiger Zeit ein weißer, kristalliner Niederschlag ausfallen, der zum größten Teil aus Calciumsulfat besteht. Es würde so also ein Teil des Sulfats der Fällung durch Barium entgehen. Man vermeidet aber diesen Fehler, wenn man die einpipettierte Wassermenge sofort und ohne Wartezeit hintereinander titriert.

Ausführung der Bestimmung.

Wir verwandten zu den Titrationen Göttinger Leitungswasser, das verhältnismäßig reich an Sulfaten und Calciumsalzen ist. 50 ccm wurden in einen kleinen Erlenmeyerkolben pipettiert und zur Abscheidung des kohlensauen Kalkes aufgekocht. Danach wurde die Probe in einer Kältemischung auf Zimmertemperatur abgekühlt und in das Leitfähigkeitsgefäß filtriert. Nach Zusatz des gleichen Volumens Alkohol wurde sofort und schnell mit einer eingestellten Bariumacetatlösung titriert. Dauer der Vorbereitungen und Titration: insgesamt 10 Minuten (Kurve 3, Abb. 2).

Vorgelegt wurden:	Verbrauch an Reagenslg. ccm	entsprechend mg SO_4	Es wurden gravimetrisch mg SO_4 gefunden
50 ccm vorber- eitetes Wasser 50 ccm Alkohol	2,06	11,3	11,3

1 ccm Bariumacetatlösung entsprach 5,5 mg SO_4 .

Da eine gravimetrische Sulfatbestimmung etwa eine Stunde in Anspruch nimmt, sind die Vorteile dieser Titrationmethode für die Praxis offenkundig.

Vielleicht sind auch die anderen Bestandteile des Wassers, vor allem Calcium und Magnesium, durch Leitfähigkeitstiteration zu bestimmen. Wir behalten uns deshalb vor, dieses Gebiet weiter zu bearbeiten.

[A. 230.]

Zur „Bestimmung von Sauerstoff in Stahl und Eisen“⁽¹⁾.

Obwohl ich mich schon seit Jahren nicht mehr mit eisenhüttenmännischen Fragen beschäftige, sei es mir doch erlaubt, im Anschluß an obige Abhandlung auf einen von mir abgeänderten Apparat nach Oberhoffer hinzuweisen²⁾. O. Meyer hatte sicherlich die Veröffentlichung übersehen, obwohl, wie mir bekannt ist, der Apparat in sieben bis neun Hüttenlaboratorien seinerzeit eingeführt wurde. Die von Oberhoffer konstruierte Apparatur (Reduktionsverfahren) hatte eine konstante Fehlerquelle; ich möchte sagen: eine versteckte Fehlerquelle. Bei der systematischen Durchführung von Sauerstoffbestimmungen mit dem ursprünglichen Apparat (Ober-

hoffer) stellte sich die Unmöglichkeit heraus, trotz mühseligster Arbeit bei ein und derselben Probe übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen. Der Grund dieser Übel dürfte in der Undichtigkeit der Quarzglasschliffe zu suchen sein. Es wurde beobachtet, daß sich der Wasserdampf in dem vorderen Teile des Quarzschliffes kondensierte. Beim Übertreiben des Wassers in das Absorptionsrohr durch Erhitzen des Quarzschliffes dehnt sich naturgemäß der äußere Schliff aus, und ein Teil des Wasserdampfes entweicht, wodurch ein Verlust an Wasser eintritt. Zur Beseitigung dieser Fehlerquelle wurde an Stelle des sonst auch teuren Schliffapparates ein einfaches, an einer Seite zu einem dünnen Rohre angezogenes Quarzglasrohr verwendet. Gleichzeitig wurde der elektrische Ofen aufklappbar gemacht, um dadurch den gleichen Vorteil wie „Oberhoffer“ zu erzielen, den Ofen dauernd auf der erforderlichen Temperatur zu halten und während der Bestimmung das Rohr in den Ofen hineinzubringen bzw. herauszunehmen. Der Ofen wird auf

¹⁾ O. Meyer, Ztschr. angew. Chem., Heft 48 u. 49 [1928].

²⁾ Achema-Jahrbuch 1925, S. 176 ff.