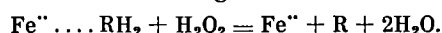


Ferriform, so daß sie den katalytischen Effekt nur für eine sehr kurze Verweilzeit ausüben kann. Sie muß also ein hochwirksamer Katalysator sein.

Dies wurde mit Hilfe von Schwefeleisen, in welchem ja eine Ferroform vorliegt, an Peroxydflotten näher untersucht. Wie es auch erzeugt war, stets zeigte das Schwefeleisen hochgradige Wirksamkeit, die aber nur von kurzer Dauer sein konnte, denn die Substanz ging momentan in Ferrihydroxyd über und büßte damit ihre Sonderart ein. Die Arbeitsweise wurde daher nunmehr dahin abgeändert, daß man die Baumwolle nach 2 min wieder aus dem Bad herausnahm, in ihr mit Schwefelammonium das Schwefeleisen zurückbildete, sie gründlich auswusch und sie aufs neue für die Dauer von 2 min ins Bad verbrachte. Die wiederholte Zwischenbehandlung bedeutete jedesmal einen Reaktionsstoß und wirkte sich, wie aus Vergleichsversuchen hervorging, tatsächlich als Erhöhung des Faserangriffes aus.

Durch die beschriebenen Untersuchungen scheint mir die Vorstellung, daß bei den Bleischäden durch Eisenverbindungen die Ferroform der wirksame Katalysator ist, so weit gesichert, daß man sie als grundlegende Arbeitshypothese betrachten kann. Sie stempelt die Ferroform zu einer Peroxydase und schafft damit den Anschluß an die Wieland'sche Theorie der Dehydrierung. Das Ferroeisen betätigt sich als eine Dehydrase<sup>3)</sup>, indem es in Kontakt mit der Cellulose diese zu einem Donator von Wasserstoff macht. Drückt man das Cellulosemolekül schematisch durch das Symbol  $RH_2$  aus, so kommt man zur folgenden Formulierung:



Hiernach verläuft der Faserangriff in dem Sinne, daß als erster Vorgang aus dem Ferroeisen und der Cellulose irgendein Komplex mit aufgelockerten Wasserstoffbindungen entsteht. Als zweiter Vorgang findet der Übertritt von Wasserstoffatomen auf das Wasserstoffperoxyd statt, das somit als Akzeptor funktioniert und infolgedessen zu Wasser zerfällt. Die auftretende Oxy-cellulose erscheint einfach als dehydrierte Cellulose.

<sup>3)</sup> H. Wieland u. W. Franke, *LIEBIGS ANN.* 475, 1 [1929]. A. Simon u. Th. Reetz, ebenda 485, 73 [1931].

Wie das Wasserstoffperoxyd, so vermag auch die unterchlorige Säure Akzeptorfunktionen auszuüben; sie zerspaltet sich dabei in Wasser und Salzsäure.

Vielfach hat man angenommen, daß die katalytischen Faserangriffe über ein hohes Oxyd des betreffenden Metalls verlaufen. Nach der dargelegten Theorie scheint dies mindestens für das Eisen nicht der Fall zu sein, nach unseren weiteren Untersuchungen auch nicht für das Mangan, das sich sowohl in Peroxydbädern als auch in Bleichlaugen dem Eisen sehr ähnlich verhält. Abweichend benehmen sich Kobalt und Kupfer, doch sind möglicherweise die Unterschiede nicht so schwerwiegend, daß man an eine grundsätzlich andere Deutung zu denken hätte.

Von anderen Metallen sei *Platin* erwähnt, dessen katalytische Wirkung unverkennbar von ganz anderer Art ist. Schlägt man auf Baumwolle, etwa mit Hilfe von Hydrazin, Platin in metallischem Zustand nieder, so tritt beim Eingehen in Peroxydflotten stürmische Zersetzung des Bades ein, ohne daß es zu einer Faserschädigung kommt. Der aktive Sauerstoff verpufft ein-druckslos ohne jede Bleichwirkung. Auch wenn durch nur teilweise Platinierung der Baumwolle die Bad-zersetzung verlangsamt wird, findet an den platinieren Stellen, obwohl sich an ihnen dauernd Sauerstoff entwickelt, kein katalytischer Faserangriff statt. Die Baumwolle, soweit sie nicht platiniert ist, wird nun wie sonst gebleicht. Erhöht man den Alkaligehalt, so bleibt das Bild im wesentlichen dasselbe.

Von den beiden zu Anfang genannten Haupttypen von Katalysatoren repräsentiert demnach das *Platin* den ersten. Es betätigt sich nur als *Katalase* und beschränkt seine Wirkung auf die Zerstörung des Bleichmittels. Der technisch wichtigste Vertreter des zweiten Haupttypus ist das *Eisen*, das in seiner *Ferrostufe* wie eine *Peroxydase* vor allem das Substrat, also das Bleichgut, anpackt. In seiner *Ferriform* wirkt das Eisen wahrscheinlich nur als *Katalase*.

Ebenso wie das Studium der Selbstzersetzung der Bleichflotten ist auch die Erforschung der katalytischen Faserangriffe berufen, uns wichtige und nützliche Beiträge zur Aufklärung der Bleichvorgänge zu verschaffen.

[A. 76.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Die colorimetrische Bestimmung von Kieselsäure insbesondere in Wasser.

VON OTTO LIEBKNECHT, LOTHAR GERB UND ERICH BAUER,  
Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium, Berlin N.

(Eingeg. 17. September 1931.)

Zur Bestimmung kleiner  $SiO_2$ -Mengen wird an Stelle der umständlichen und ungenauen gravimetrischen Methode die von Winkler<sup>1)</sup> angegebene colorimetrische Methode angewendet, die auf der Gelbfärbung angesäuerter  $SiO_2$ -Lösungen auf Zusatz von Ammoniummolybdat durch Bildung von Silicomolybdänsäure beruht. Als Vergleichslösung hat Winkler eine Kaliumchromatlösung bestimmten Gehaltes empfohlen, die aber von späteren Bearbeitern der Methode (Dienert und Wandenbulcke<sup>2)</sup>) durch eine Pikrinsäurelösung ersetzt worden ist. Das grünstichige Gelb von Pikrinsäurelösungen trifft die Färbung des Silicomolybdates bei

weitem besser als das rötliche Gelb von Chromatlösungen (s. a. den Bericht von Steffens<sup>3)</sup>). Jedoch hängt die Verwendung der einen oder anderen Lösung von der Farbenempfindlichkeit des Beschauers ab.

Eine Modifikation der Winklerschen Methode wird von Isaacs<sup>4)</sup> beschrieben, der die bei der Reduktion von sauren Silicomolybdatlösungen mit Natriumsulfid entstehende Blaufärbung mit der in gleicher Weise in titrierten Silicatlösungen erzeugten vergleicht. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung besonders kleiner Kieselsäuremengen, wie in tierischen und pflanzlichen Geweben und in wässrigen Bodenausgüssen.

<sup>1)</sup> L. W. Winkler, Über die Bestimmung der Kieselsäure in natürlichen Wässern, *Ztschr. angew. Chem.* 27, 511 [1914].

<sup>2)</sup> Dienert u. Wandenbulcke, Sur le dosage de la silicate dans les eaux, *Compt. rend. Acad. Sciences* 176, 1478 [1923].

<sup>3)</sup> W. Steffens, Über die Bestimmung der Kieselsäure in Wasser, *Chem.-Ztg.* 1930, 996.

<sup>4)</sup> M. L. Isaacs, Sur la présence du silicium dans les tissus. Une micro-méthode de dosage du silicium, *Bull. Soc. Chim. biol.* 6, 157 [1924].

Für die Zwecke der technischen Wasseranalyse, für die in erster Linie das hier ausgearbeitete Verfahren bestimmt ist, hat sich die Methode von Winkler bzw. Dienert und Wandenbulcke praktischer erwiesen. Mit ihr gelingt eine hinreichend genaue Bestimmung kleiner Kieselsäuremengen mit einem geringen Aufwand von Sorgfalt und Zeit.

Gestört werden die auf einer dieser Methoden beruhenden Bestimmungen der Kieselsäure durch die Anwesenheit von Eisen(III)-salz und Phosphorsäure. Die Phosphorsäure ruft eine der Farbe der Silicomolybdänsäure sehr ähnliche starke Färbung hervor, und Eisen(III)-salz stört dadurch, daß es mit der Silicomolybdänsäure intensiv bräunlich gefärbte Verbindungen eingeht (Thayer<sup>5)</sup>).

Der Aufgabe, Kieselsäure in Gegenwart von Phosphorsäure oder Eisen(III)-salzen oder beider einwandfrei zu bestimmen, ist eine große Anzahl von Arbeiten gewidmet worden. Auch fehlt es nicht an Versuchen zur Lösung des umgekehrten Problems, der colorimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure in Gegenwart von Kieselsäure. Erwähnt sei hier nur die Arbeit von Scarritt<sup>6)</sup>, der durch Einhaltung eines bestimmten pH die Bildung der Silicomolybdänsäure unterdrückt.

Zur Beseitigung der Fehlerquellen lassen sich zwei grundsätzlich verschiedene Methoden angeben. Nach der einen bestimmt man die Kieselsäure in Gegenwart der störenden Ionen, indem man entweder den Vergleichslösungen entsprechende Mengen an Phosphorsäure und Eisen(III)-salz zusetzt (Isaacs), oder indem man durch genaue Einhaltung bestimmter Bedingungen das Abklingen der Phosphatfärbung abwartet (Vanadat-Verfahren von Nemec, Lanik und Koppova<sup>7)</sup>). Diese Methoden erfordern immerhin mehrere Stunden zu ihrer Ausführung und eine genaue Einhaltung schwieriger Bedingungen.

Die Schnellbestimmung der Kieselsäuremengen, die in Wässern vorkommen können, erfordert möglichst einfache Methoden, bei denen man die störenden Stoffe vor der Colorimetrierung ausfällt.

Die Beseitigung der Phosphorsäure gelingt leicht durch Fällung als Magnesiumphosphat (King<sup>8)</sup>) oder als Calciumphosphat (Thayer). Schwieriger ist es, das Eisen zu beseitigen. Fällt man es in schwach alkalischer Lösung als Hydroxyd, so treten Kieselsäureverluste auf, weil das Eisen(III)-hydroxyd Kieselsäure adsorbiert. Fällt man es dagegen als Phosphat, so hat man den Überschuß an Phosphat als Calcium- oder Magnesiumphosphat in einer zweiten Fällung zu beseitigen. Dieser Weg wird von Thayer angegeben, der das Eisen in schwach essigsaurer Lösung als Phosphat, das überschüssige Phosphat mit Calciumchlorid in schwach ammoniakalischer Lösung als Calciumphosphat fällt.

Wie später gezeigt wird, sind auch bei diesen Methoden Verluste an Kieselsäure möglich, und ferner gab die Umständlichkeit der doppelten Fällung und der doppelten Filtration zweier an sich langsam filtrierender Niederschläge Veranlassung dazu, die Bedingungen eines wesentlich einfacheren Verfahrens genauer festzulegen,

das schon seit einiger Zeit im hiesigen Laboratorium Anwendung gefunden hatte.

Lösungen, deren Kieselsäuregehalt untersucht werden sollte, wurden zur Beseitigung von  $\text{Fe}^{+++}$  und  $\text{PO}_4^{+++}$  mit etwa 1 g Calciumcarbonat versetzt und ungefähr 5 min lang gekocht. Im Filtrat wurde dann die Kieselsäure colorimetrisch bestimmt. Diese Methode, die auch in dem ausführlichen Bericht von Thayer unter Diskussion ihrer Mängel erwähnt wird, gibt nicht immer einwandfreie Resultate. Phosphorsäure und Eisen werden zwar beseitigt, der Wert der Kieselsäurebestimmung ist aber unsicher. Die eine störende Wirkung ist die, daß Kieselsäureverluste durch Adsorption der Kieselsäure am Eisen(III)-hydroxyd entstehen, die andere beruht darauf, daß Kieselsäure aus den Gefäßen mitbestimmt wird. Den Fehler, den die  $\text{SiO}_2$ -Abgabe des Gefäßes verursacht, könnte man durch Kochen in Kupfergefäßen vermeiden. Versuche, die in dieser Richtung unternommen wurden, zeigten jedoch, daß das Kochen in Kupfergefäßen Nachteile mit sich bringt, die auf der hohen Wärmeleitfähigkeit des Kupfers beruhen. Beide Fehler lassen sich jedoch ausschalten.

Die Menge Kieselsäure, die das Gefäß an die Lösung abgibt, ist, abgesehen von den hier immer gleichbleibenden Bedingungen, wie Reaktion und Temperatur der Lösung und Größe der benetzten Oberfläche, wesentlich abhängig von der Glasart und der Dauer des Erhitzens. Durch Festlegung dieser beiden letzten Faktoren gelingt es nun, den durch die Kieselsäureabgabe des Glases bedingten Fehler konstant zu halten. Das geht aus den Zahlen der Tabelle 1<sup>9)</sup> deutlich hervor. Sie ent-

Tabelle 1.

Glasart	Kochdauer in min	$\text{SiO}_2$ -Abgabe in mg
Quarzglas . . . . .	45	2,40
	5	0,83; 0,38; 0,22; 0,21
Jena (Duran) . . . . .	45	1,56
	10	1,43
	5	0,25; 0,22
Jena (Geräteglas) . . . . .	15	0,45; 0,40
	5	0,14; 0,17; 0,17
Fischer-Glas . . . . .	45	1,20
	10	0,19
	5	0,16; 0,17

hält die Resultate von Versuchen, in denen verschiedene Gläser auf ihre Widerstandsfähigkeit hin geprüft wurden. Es wurden Erlenmeyerkolben von 200 bis 300 cm<sup>3</sup> Inhalt mit 100 cm<sup>3</sup> dest. Wasser und 1 g Calciumcarbonat beschickt, der Inhalt schnell zum Kochen erhitzt und nach der Stoppuhr bestimmte Zeiten lang am Sieden gehalten. Darauf wurde schnell filtriert, der Kolben einmal heiß nachgespült und der Filtrerrückstand einmal heiß ausgewaschen, das Filtrat sofort abgekühlt und colorimetriert. Zur Prüfung kamen Jenaer Geräteglas, Duranglas, Fischerglas und nicht klar geschmolzenes Quarzglas. Die untersuchten Gläser sind sämtlich in ihrer Angreifbarkeit ziemlich gleich. Alle geben sie aber, gemessen an der Genauigkeit der colorimetrischen Methode, beträchtliche Mengen Kieselsäure ab. Merkwürdigerweise ist Quarzglas den Gläsern nicht überlegen. Am besten verhalten sich Fischerglas und Jenaer Geräteglas. Es wurden demnach bei allen folgenden Versuchen Geräte aus Jenaer Glas verwandt.

Wie besondere Versuche mit Jenaer Glas ergaben, beträgt die während 5 min Kochens durchschnittlich abgegebene Kieselsäuremenge  $0,16 \pm 0,04$  mg. Bei späteren Versuchen stellte sich heraus, daß die Abweichungen

<sup>5)</sup> L. A. Thayer, Colorimetric determination of Silica in the presence of Phosphates and Iron, Ind. Engin. Chem. 2, 277 [1930].

<sup>6)</sup> E. W. Scarritt, Determination of Phosphates in presence of Silica in boiler water, ebenda 3, 23 [1931].

<sup>7)</sup> A. Nemec, I. Lanik u. A. Koppova, Quantitative mikroanalytische Bestimmung der Kieselsäure in wässrigen Bodenausgüssen, Ztschr. analyt. Chem. 83, 428 [1931].

<sup>8)</sup> I. King, The Estimation of Silica in Tissues, Journ. biol. Chemistry 80, 25 [1928].

<sup>9)</sup> Diese wie sämtliche folgenden Tabellen sind mit Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum stark gekürzt.

wesentlich geringer sind, wenn man Kolben benutzt, die längere Zeit mit Lösungen von schwach alkalischer Reaktion behandelt sind. Sie betragen dann etwa  $\pm 0,01$  mg.

Eine Berücksichtigung dieser konstanten Kieselsäureabgabe des Glases im Resultat eliminiert also diesen Fehler.

Ferner läßt sich die Carbonatmethode für besonders große Phosphatmengen dadurch verwendbar machen, daß man gleichzeitig eine ausreichende Menge Calcium-Ionen in Lösung hält, etwa durch Zugabe von Säure oder Calciumchloridlösung, so daß man mit ihrer Hilfe kleine Mengen Kieselsäure neben fast beliebigen Phosphatmengen einwandfrei bestimmen kann. Wie aus der

Tabelle 2.

Zugesetzte Menge $P_2O_5$ in mg/l	Gef. Menge $SiO_2$ in mg	Zunahme des $SiO_2$ -Gehaltes gegen 0,55 mg
15	0,54	-0,01
30	0,56	0,01
60	0,56	0,01
148	0,56	0,01
500	0,58	0,03

50 cm<sup>3</sup>  $SiO_2$ -Lösung — 0,39 mg  $SiO_2$ .

$SiO_2$ -Abgabe des Glases — 0,16 mg.

Tabelle 2 hervorgeht, wird der Kieselsäuregehalt der Versuchslösung konstant wiedergefunden, während der  $P_2O_5$ -Gehalt der Lösung von 15 mg/l bis auf 500 mg/l ansteigt.

Diese  $CaCO_3$ -Behandlung in Gegenwart genügender Menge  $Ca^{++}$ -Ionen beseitigt das Phosphat vollständig. Sie versagt dagegen häufig in den Fällen, in denen die Kieselsäurelösung neben Phosphat auch Eisen, immer aber dann, wenn sie nur Eisen enthält. In diesem Falle wird das Eisen als Hydroxyd gefällt, das in dieser Form große Mengen Kieselsäure zu adsorbieren vermag. Die Kieselsäureverluste eisenhaltiger Kieselsäurelösungen, die man der Carbonatbehandlung unterworfen hat, steigen mit der Menge des vorhandenen Eisens. Die in

Tabelle 3.

Zugesetzte Menge Eisen in mg/l	Gef. Menge $SiO_2$ in mg	Abnahme des $SiO_2$ -Gehaltes gegen 0,55 mg
8	0,40	0,15
16	0,35	0,20
32	0,32	0,23
64	0,33	0,22
100	0,22	0,33
200	0,17	0,38

50 cm<sup>3</sup>  $SiO_2$ -Lösung — 0,39 mg  $SiO_2$ .

$SiO_2$ -Abgabe des Glases — 0,16 mg.

der Tabelle 3 aufgezeichneten Versuche geben dieses Verhalten deutlich wieder. Schon geringe Mengen Eisen (8–32 mg/l) bedingen Kieselsäureverluste von 3 bis 4,6 mg/l = 27 bis 42% der Kieselsäure. Enthält die Kieselsäurelösung dagegen neben Eisen auch Phosphat, so treten Kieselsäureverluste nur dann auf, wenn die Fällung neben Eisenphosphat auch Eisenhydroxyd enthält. Es war zu erwarten, daß die Zusammensetzung des Niederschlages vor allem von dem Äquivalentverhältnis  $\frac{P_2O_5}{2} : Fe$  abhängen würde.

Die in dieser Richtung unternommenen Versuche sind in der Tabelle 4 wiedergegeben und zeigen, daß die Kieselsäureverluste vom Äquivalentverhältnis  $\frac{P_2O_5}{2} : Fe$  abhängig sind. Am geringsten sind die Kieselsäureverluste, wenn dieses Verhältnis  $> 1$  ist, sie steigen dagegen stark an, wenn es  $< 1$  wird.

Tabelle 4.

$P_2O_5$ mg/l	$Fe(3)$ mg/l	$\frac{P_2O_5}{2} : Fe$	Gef. $SiO_2$ mg	Abnahme gegen 0,55 mg
29,6	9,6	2,4 : 1	0,58	— 0,02
22,2	9,6	1,8 : 1	0,60	— 0,05
14,8	9,6	1,2 : 1	0,57	— 0,02
7,4	9,6	0,6 : 1	0,53	0,02
118,4	38,4	2,4 : 1	0,50	0,05
88,8	38,4	1,8 : 1	0,49	0,06
59,2	38,4	1,2 : 1	0,54	0,01
37,0	38,4	0,76 : 1	0,53	0,02
29,6	38,4	0,6 : 1	0,53	0,02
22,2	38,4	0,45 : 1	0,53	0,02
14,8	38,4	0,3 : 1	0,45	0,10
7,4	38,4	0,15 : 1	0,41	0,14

50 cm<sup>3</sup>  $SiO_2$ -Lösung — 0,39 mg  $SiO_2$ .

$SiO_2$ -Abgabe des Glases — 0,16 mg.

Die Carbonatmethode erfährt auf Grund dieser Versuche folgende Änderung: Ist  $Fe^{+++}$  allein vorhanden, oder ist die außerdem anwesende  $PO_4^{---}$ -Menge so gering, daß das Äquivalentverhältnis  $\frac{P_2O_5}{2} : Fe = 1$  nicht erreicht wird, so muß der Lösung überschüssiges Phosphat zugesetzt werden, um sämtliches Eisen als Phosphat zu fällen und somit die Kieselsäure adsorbierende Wirkung des Eisenhydroxyds auszuschalten. Der Überschuß an Phosphat wird dann in derselben Lösung — ohne Filtration — durch Zusatz von  $Ca^{++}$ -Ionen als Fällungsmittel, wie oben schon erwähnt, beseitigt. Beide Fällungen werden gemeinsam in der Siedehitze bei schwach alkalischer Reaktion der Lösung (Calciumcarbonat) vorgenommen.

Tabelle 5.

	Eisen(3) mg/l	Koch- dauer in min	Gef. $SiO_2$ mg	korrr. mg	Abweichung gegen 0,38 mg
1.	9,7	1	0,46	0,39	+ 0,01
2.	38,8	1	0,46	0,39	+ 0,01
3.	38,8	2	0,41	0,32	— 0,06
4.	38,8	3	0,39	0,26	— 0,12
5.	77,6	1	0,44	0,37	— 0,01
6.	116,3	1	0,44	0,37	— 0,01
7.	155,0	1	0,47	0,40	+ 0,02
8.	155,0	2	0,44	0,35	— 0,03
9.	194,0	1	0,50	0,43	+ 0,05
10.	194,0	2	0,45	0,36	— 0,02

50 cm<sup>3</sup>  $SiO_2$ -Lösung — 0,38 mg  $SiO_2$ .

3 cm<sup>3</sup>  $Na_2HPO_4$ -Lösung (60 mg  $P_2O_5$ ).

4 cm<sup>3</sup>  $CaCl_2$ -Lösung (0,8 g  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ).

Bei den Kontrollversuchen, deren Resultate in der Tabelle 5 dargestellt sind, stellte sich heraus, daß Kieselsäureverluste auch dann auftreten können, wenn Phosphat gegen Eisen im Überschuß vorhanden ist. Kocht man den Eisen-Phosphat-Niederschlag in Gegenwart von Calciumcarbonat länger, als zu einer vollständigen Ausflockung nötig ist, so tritt Hydrolyse zu Eisenhydroxyd ein, das sofort Kieselsäure adsorbiert. Daß dieser Vorgang um so schneller eintritt, je weniger Eisen vorhanden ist, erkennt man an den Zahlen der Tabelle 5, wo die Versuche 2 bis 4 zeigen, wie bei relativ kleinem Eisengehalt (40 mg/l) ein Überschreiten der Kochdauer starke Kieselsäureverluste verursacht. Aus den weiteren Resultaten dieser Tabelle geht hervor, daß bei größeren Eisenmengen die Kochdauer verlängert werden muß.

Die Abhängigkeit der Kochdauer vom absoluten Eisengehalt der Lösung war die Ursache für die Kieselsäureverluste bei früheren Versuchen, obgleich das Verhältnis  $\frac{P_2O_5}{2} : Fe \geq 1$  war. Die Kochdauer betrug in allen Fällen 5 min, wobei, besonders bei kleinen Eisenmengen,

die Hydrolyse des Eisenphosphates bereits begonnen hatte. Dieser Vorgang läßt sich ziemlich gut an der Färbung des abfiltrierten Niederschlages erkennen. Die Färbung des Eisenphosphates ist bei kleinen Mengen schwach gelblich und wird bei größeren tiefer gelb. Sowie die Färbung aber einen Stich ins Rötliche bekommt, ist die Probe zu verwerfen, da dann der Niederschlag mit Sicherheit Eisenhydroxyd und somit Kieselsäure adsorbiert enthält.

Auf Grund der Versuche ergibt sich nun folgende Arbeitsweise:

1. Lösungen, die neben Kieselsäure allein Phosphat enthalten.

50–100 cm<sup>3</sup> der Lösung werden in einem 200–300 cm<sup>3</sup> fassenden Erlenmeyerkolben (Jena) mit 3 cm<sup>3</sup> einer Calciumchloridlösung (20 g CaCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O in 100 cm<sup>3</sup> Wasser) und 1 g Calciumcarbonat<sup>10)</sup> (pro analysi) versetzt. Die Lösung wird schnell zum Sieden erhitzt und nach der Stoppuhr 5 min am Sieden gehalten. Nach kurzem Absetzenlassen wird die siedend-heiße Lösung filtriert, was sehr schnell vor sich geht (1½ min), der Niederschlag einmal mit heißem dest. Wasser nachgewaschen, das Filtrat sofort gekühlt und dann colorimetriert. Die Kieselsäureabgabe des Glases wird unter denselben Bedingungen bestimmt und vom Resultat in Abzug gebracht.

2. Lösungen, die neben Kieselsäure Eisen allein oder Eisen und Phosphat enthalten.

50–100 cm<sup>3</sup> der Lösung werden mit 3 cm<sup>3</sup> einer Natriumphosphatlösung (18,6 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O in 200 cm<sup>3</sup> Wasser) und

<sup>10)</sup> Es wurde festgestellt, daß Calciumcarbonat sich durch Magnesiumcarbonat ersetzen läßt. Es wurde jedoch bei den folgenden Versuchen lediglich Calciumcarbonat benutzt, weil es sich besser filtrieren läßt.

3 cm<sup>3</sup> der Calciumchloridlösung versetzt. Nach Zusatz von 1 g Calciumcarbonat wird schnell zum Sieden erhitzt und nach der Stoppuhr, entsprechend den Kochzeiten der Tabelle 5, am Sieden gehalten. Die weitere Verarbeitung geschieht wie unter 1 angegeben.

Das Verfahren läßt sich dadurch vereinfachen, daß man die Fällung der Phosphate nicht unter Kochen, sondern auf dem Wasserbade vornimmt. Die vollständige Fällung der Phosphate dauert dann etwas länger — man muß 10 min lang auf dem siedenden Wasserbade erhitzen —, man hat aber den Vorteil einer einheitlichen Kochdauer. Die Anpassung der Dauer des Erhitzens an den Eisengehalt des untersuchten Wassers ist dann aus dem Grunde nicht mehr notwendig, weil die Hydrolyse des Eisenphosphates sich unter diesen Bedingungen wesentlich langsamer vollzieht als beim Kochen der Lösung. Erst bei einem Mehrfachen der angegebenen Zeit (30 min) macht sich die Hydrolyse des Eisenphosphates durch Kieselsäureverluste bemerkbar.

Es läßt sich somit die folgende vereinfachte Arbeitsweise empfehlen:

Zu 50 bis 100 cm<sup>3</sup> des zu untersuchenden Wassers werden 3 cm<sup>3</sup> Natriumphosphatlösung, 3 cm<sup>3</sup> Calciumchloridlösung und 1 g Calciumcarbonat zugegeben und der Kolben 10 min lang auf einem kochenden Wasserbad unter häufigem Umschütteln erhitzt. Man filtriert heiß, wäscht einmal heiß nach, kühlt und colorimetriert.

Die Bestimmung der Kieselsäureabgabe des Glases erfolgt hier wegen der sehr geringen Mengen (etwa 50 bis 60 γ) vorteilhaft so, daß man die Zunahme des Kieselsäuregehaltes nicht in dest. Wasser, sondern in einer SiO<sub>2</sub>-Lösung bekannten Gehaltes feststellt und die Differenz beider Werte in Rechnung setzt. [A. 167.]

## Praktische Neuerungen auf dem Gebiete der Indikatorenkunde.

Von Prof. Dr. A. THIEL, Marburg (Lahn).

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Marburg.

(Eingeg. 7. September 1931.)

Auf Grund systematischer Untersuchungen auf dem Gebiete der Indikatorenkunde gelangt man vielfach zu der Erkenntnis, daß bei der Anwendung der Indikatoren noch mancher unzweckmäßige oder gar fehlerhafte Brauch befolgt wird. Im folgenden sollen zwei Verbesserungsvorschläge bekanntgegeben werden.

1. Methylrot ist bisher stets in Form der freien Carbonsäure in den Handel gekommen, bildet dunkelrote Kristalle und ist in Wasser ungemein schwer löslich. Genaue Angaben darüber zu machen, ist zwecklos, weil die Löslichkeit stark von dem Gehalte des Wassers an geringen Verunreinigungen saurer oder basischer Natur abhängt, wie sie bekanntlich auch das destillierte Wasser der Praxis aufweist. Man kann bei 20° mit einer praktischen Löslichkeit von rund 10<sup>-4</sup> Mol/Liter rechnen<sup>1)</sup>.

Infolgedessen ist es von jeher üblich, zur Bereitung der Indikatorlösung Alkohol (von etwa 50%) zu verwenden. Dieser Brauch steht in einem merkwürdigen Widerspruche zu dem entsprechenden Verfahren bei dem Methylrot chemisch nahestehenden anderen Azo-Indikatoren Methylorange und Tropäolin 00, die ja ebenfalls als freie Säuren schwer löslich sind. Hier fällt es niemandem ein, die Indikatorlösung aus der freien Säure zu bereiten; es werden vielmehr dazu die viel leichter löslichen Natriumsalze benutzt.

Es liegt nahe, auch im Falle des Methylrot das Natrium Salz zu verwenden, zumal da dieses besonders leichtlöslich ist; man kann bei 20° eine 0,87 n-Lösung,

enthaltend 253 g im Liter, herstellen. Der Gebrauch des Natriumsalzes macht die Verwendung von Alkohol gänzlich überflüssig und ist daher schon aus Ersparnisgründen anzuraten. Das Salz wird von E. Merck unter der Bezeichnung „Methylrot wasserlöslich“ in den Handel gebracht.

Wenn das zum Lösen dienende destillierte Wasser etwas kohlen säurehaltig ist, fällt leicht etwas Indikator in gelbroten Flocken aus. Das läßt sich sehr einfach in der Weise vermeiden, daß man frisch ausgekochtes Wasser benutzt oder durch eine Spur Sodalösung die freie Kohlensäure bindet. In letzterem Falle geht die zunächst vorhandene gelbrote Farbe der Lösung in ein reines Gelb über.

Noch nicht genügend bekannt scheint zu sein, daß Methylrot wegen seines doppelten Umschlages (beim Ansäuern zunächst von Gelb nach einem etwas bläustichigen Rot und weiterhin nach einem reineren, aber farbschwächeren Rot) besondere Vorsichtsmaßregeln verlangt, wenn man feinere colorimetrische Messungen, etwa für Zwecke der Bathmometrie (pH-Messung), damit ausführen will<sup>2)</sup>. Die Außerachtlassung dieser Besonderheiten des Indikators kann recht grobe Meßfehler verursachen.

2. Thymolphthalein. Zu Titrationen, die bis in stärker alkalische Gebiete hineinführen, wird an Stelle von Phenolphthalein als Indikator mit geeigneterer Halbwertstufe vornehmlich das Thymolphthalein gebraucht, dessen alkalische Lösungen tiefblau sind. Auch

<sup>1)</sup> Näheres bei A. Thiel, A. Dassler und F. Wülken, Fortschr. der Chem., Phys. und phys. Chem. 18, 181 [1924].

<sup>2)</sup> Siehe A. Thiel, Marburger Sitzungsber. 66, 37 [1931].