

Zur Vorbereitung einer Analyse gehört noch das Ausheizen des Silica-Gel-Rohres (19) mit trockenem CO_2 -freiem Stickstoff bei etwa 100°, das Einfüllen von je 10 cm^3 $n/10$ -Barytwasser unter Stickstoff-Atmosphäre in den 100-cm³-Erlenmeyerkolben mit Zehnkugelrohr (21) und den Blasenzähler (22).

Die **Messung** muß im Betriebsraum ausgeführt werden, weil ein so sauberes Gas, wie das $\text{H}_2\text{-N}_2$ -Gemisch, durch Abfüllen über Sperrwasser oder in Stahlflaschen nur verunreinigt werden kann.

Durch eine saubere Kupfer-Rohrleitung führt man das zu untersuchende Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch vom Gaszuleitungsapparat zum Analysengerät. Überschüssiges Gas entweicht an der Tauchung (12). Ein Trockenrohr (11) schützt das Gas vor dem Eindiffundieren von Wasserdampf aus der Tauchung (12). Ein Gasstrom von etwa 100 l/h geht zwecks Verdrängung der Luft über die Dreieghähne (13), (15) und (16) durch die Öfen (2) und (3) und das Wasserkondensationsgefäß (17) zunächst bei Hahn (18), sodann bei Hahn (20) ins Freie. Nachdem die Gefäße (17) und (19) mit flüssigem Sauerstoff abgekühlt würden, wird der Gasstrom über das Zehnkugelrohr (21) und den Blasenzähler (22) durch die Gasuhr (23) geschickt. Den Erlenmeyerkolben (21) kippt man so weit, daß der Gasstrom in nur 2–4 Kugeln des Zehnkugelrohres mit Barytwasser arbeitet. Nachdem eine 0,5–1,0 cm³ entsprechende Gasmenge durch die Apparatur gegangen ist, schließt man Hahn (13), nimmt die Kühlbäder von (17) und (19) ab, senkt den Erlenmeyerkolben so, daß das Auftangas das Barytwasser in alle Kugeln des Rohres (21) treibt, erhitzt das Gel-Rohr mit siedendem Wasser auf 100° und verdrängt mit etwa 500 cm³ $\text{H}_2\text{-N}_2$ -Gemisch über den Quetschhahn (14) die desorbierte Kohlensäure aus (19) in das Barytwasser.

Das Barytwasser im Blasenzähler (22) muß klar bleiben. Man trennt nun (22) von (23) und den Erlenmeyer vom Gel-Rohr und titriert mit Phenolphthalein (besser Thymolphthalein) als Indicator und $n/10$ HCl das unverbrauchte Barytwasser. Zweckmäßig für die Kontrolle der Barytwasser-Menge ist Weitertitration mit Methylorange als Indicator unter Schütteln, bis alles BaCO_3 gelöst ist. 1 cm^3 $n/10$ -Barytwasser entspricht $1,12 \text{ cm}^3$ (0°, 760 mm Hg) CO_2 . Nach Umrechnen des von der Gasuhr abgelesenen Gasvolumens auf Normalbedingungen ergibt sich der CO -Gehalt des Gemisches.

Für eine orientierende Betriebsüberwachung kann das Gerät auch in folgender Weise benutzt werden:

Man läßt etwa 5 l $\text{H}_2\text{-N}_2$ -Gemisch in 20 min über die beiden Öfen durch eine Glasfritte in Barytwasser und von da in eine Absatzflasche von etwa 5 l Inhalt strömen und beurteilt die absorbierte CO_2 -Menge nach der Trübung des Barytwassers. Die Ausfrierspirale (17) wird nicht benutzt. $0,1 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ in 10 cm^3 $n/10$ -Barytwasser geben eine deutliche Trübung, so daß man also eine Konzentration von $0,1 \text{ cm}^3 \text{ CO}$ in 5 l Gemisch, entsprechend $20 \text{ cm}^3 \text{ CO}/\text{m}^3$ Gemisch (20 p. Mio. CO), gut schätzen kann.

Eingeg. 17. Juli 1943. [A. 31.]

ZUSCHRIFTEN

Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtsverhältnisse in natürlichen Wässern und ihre Auswertung bei der Bestimmung der aggressiven Kohlensäure¹⁾

Kegel gibt mit seinen Ausführungen einen beachtenswerten Aufschluß über die Ursachen der Fehler, die bei der Berechnung der zugehörigen Kohlensäure auftreten. Korrekterweise müßte aber m. E. bei der Ermittlung der zugehörigen Kohlensäure

1. das Korrektionsglied als Faktor auftreten und nicht als Differenz, wie sich das durch die Verschiebung des Abscissenmaßstabes ergibt.

2. Durch Verwendung der Tillmans-Kurve wird sozusagen von der Gleichung

$$\text{zugeh. } \text{CO}_2 = (\text{geb. } \text{CO}_2)^3 \cdot k_1 \quad (1)$$

ausgegangen, während es theoretisch richtiger wäre, die von Tillmans vorgeschlagene Formel

$$\text{zugeh. } \text{CO}_2 = (\text{geb. } \text{CO}_2)^2 \cdot \text{CaO} \cdot 2 \cdot 10^{-5} \quad (2)$$

zu benutzen.

3. Die titrimetrische Bestimmung der freien Kohlensäure kann vorteilhaft durch eine p_{H} -Wert-Bestimmung und Berechnung der freien Kohlensäure nach der bekannten Formel ersetzt werden.

Unter Berücksichtigung von 1. und 2. würde dann die Formel für die Errechnung der zugehörigen Kohlensäure lauten

$$\text{zugeh. } \text{CO}_2 = \left(\text{geb. } \text{CO}_2 \cdot \frac{a}{b} \right)^2 \cdot \text{CaO} \cdot 2 \cdot 10^{-5} \quad (3)$$

¹⁾ J. Kegel, diese Ztschr. 55, 216 [1942].

wobei a und b an dem mit Marmor behandelten Wasser gewonnen werden und

$$a = \sqrt{\frac{\text{zugeh. } \text{CO}_2}{\text{CaO} \cdot 2 \cdot 10^{-5}}} \text{ und } b = \text{geb. } \text{CO}_2 \quad (4 \text{ a u. b})$$

bedeutet. Gl. (4a) ergibt sich aus Gl. (2), indem nach $\text{geb. } \text{CO}_2 = a$ aufgelöst wird. Zahlenmäßig würde sich das an dem mitgeteilten Beispiel wie folgt auswirken:

$$a = \sqrt{\frac{51}{(152 + 13) \cdot 2 \cdot 10^{-5}}} = 124,3 \quad b = \frac{11,9 \cdot 22}{2,8} = 93,5 \\ \text{zugeh. } \text{CO}_2 = \left(\frac{10,6 \cdot 22}{2,8} \cdot \frac{124,3}{93,5} \right) \cdot 152 \cdot 2 \cdot 10^{-5} = 37 \text{ mg/l.}$$

In vorliegendem Falle ist zwar gegenüber dem von Kegel gefundenen Wert kein Unterschied vorhanden; er kann aber fühlbar werden, wenn die mval-Werte an geb. Kohlensäure und Kalkhärte stark voneinander abweichen.

Dr. H. Wette, Blankenburg a. H.

Entgegnung.

Zu 1. Es ist richtig, daß exakt das Korrektionsglied nicht als Differenz, sondern als Faktor Eingang in die Rechnung finden muß. Bei den natürlichen Wässern bleibt aber die Abscissenmaßstab-Verschiebung so gering, daß das gezeigte graphische Verfahren anwendbar ist. Die dabei noch auftretenden Fehler sind, wie das Beispiel zeigt, ganz unerheblich.

Zu 2. Die Art und Weise, wie man bei der rechnerischen Ermittlung meines Verfahrens vorzugehen hat, habe ich inzwischen niedergelegt²⁾. Es ist danach nicht richtig, Gl. (2) zu benutzen, weil dabei u. a. auch der Einfluß der Calcium-Ionen der Nichtcarbonathärte und der Bicarbonat-Ionen der Alkalien und des Magnesiums doppelte Berücksichtigung finden würde. In der genannten Arbeit habe ich auch nachgewiesen, daß es sich in Gl. (1) und (2) bei k_1 und $2 \cdot 10^{-5}$ gar nicht um Konstanten, sondern um den Quotienten aus der Gleichgewichtskonstanten und dem variablen Löslichkeitsprodukt des Calciumcarbonats $[\text{CaCO}_3]$ handelt. Obwohl es mathematisch gleichgültig ist, ob man den Korrektionsfaktor dem ersten oder letzten Faktor der rechten Gleichungsseite als $\left(\frac{a}{b}\right)^2$ beigibt, ist physikalisch-chemisch nur die letzte Auffassung haltbar. Gl. (1) nimmt dann, wenn man, um kleinere Rechnungswerte zu erhalten, an Stelle von geb. CO_2 die Calciumcarbonat-Härte (KH) einführt, die Form an:

$$\text{zugeh. } \text{CO}_2 = (\text{KH})^3 \cdot \frac{k}{[\text{CaCO}_3]} \quad (5)$$

Der Quotient $\frac{k}{[\text{CaCO}_3]}$ läßt sich am mit Marmor behandelten Wasser leicht bestimmen und hat im Beispiel den Wert $k = \frac{\text{zugeh. } \text{CO}_2}{[\text{CaCO}_3]} = \frac{51}{(KH)^3} = \frac{51}{1685} = 0,0303$. Er kann für ein kleines Kurvenstück als konstant angenommen werden. Die zugeh. CO_2 im zu prüfenden Wasser hat dann den Wert zugeh. $\text{CO}_2 = (\text{KH})^3 \cdot 0,0303 = 1191 \cdot 0,0303 = 36 \text{ mg/l}$. Gl. (5) ist zudem ausreichend geprüft und als richtig befunden worden.

Wette faßt das Problem nur mathematisch an und hatte sich nur die Aufgabe gestellt, unter Verwendung des Gleichgewichtsversuchs und der Gl. (2) eine Beziehung zu finden, die — graphisch gesehen — den Koordinaten-Nullpunkt schneidet. Deshalb kann er sich nicht von der Gl. (2) und der Tillmans-Konstanten trennen, und aus diesem Grunde findet er sich auch nicht zur Konsequenz der Gl. (5).

Zu 3. Hiergegen ist nichts einzuwenden.

Dr. J. Kegel, Bamag-Meguin A.-G., Berlin.

²⁾ Z. Unters. Lebensmittel 84, 432 [1942].

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Deutsche Chemische Gesellschaft.

Besondere Sitzung in Wien
am Sonntag, dem 10. Oktober 1943, pünktlich 8.30 Uhr
im großen Hörsaal des II. Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Währinger Straße 40.

Prof. Dr. E. Wiberg, München: Über die Wasserstoff-Verbindungen
der 3. Elementgruppe des Periodensystems.

Prof. Dr. A. Skrabal, Graz: Von den Simultanreaktionen.

Prof. Dr.-Ing. W. Siedel, München: Chemie und Physiologie des
Blutfarbstoff-Abbaues.

Die Teilnahme an der Veranstaltung muß im Hinblick auf die angespannte Verkehrslage auf die im Ortsbereich ansässigen Mitglieder beschränkt bleiben.