Die Bestimmung der Dampfdichte, nach der Methode von Gay-Lussac und im Paraffinbade ausgeführt, gab folgende Resultate :

Angewandte Substanz	Volum in Cubikcentim.	°C.	Druck	Vol. bei 0° u. 0 ^m ,760
Grm. 0,2176	68,567	195,2	0,7080	37,417.
		gefunden	berechnet	
	Dampfdichte	4,4954	4,5606.	

Heidelberg, den 25. Februar 1861.

Verfahren zur Bestimmung der Härte des Wassers; von *Pierce B. Wilson*.

Die Clark'sche*) Methode der Härtebestimmung des Wassers beruht auf dem Verhalten der alkalischen Erden zur Seife; diese bilden bekanntlich mit Seife in Wasser unlösliche Verbindungen, so daß bei Zusatz einer Seifenlösung zu einem kalkhaltigen Wasser erst dann beim Schütteln ein bleibender Schaum entsteht, wenn aller Kalk ausgefällt ist.

Als Härtegrad bezeichnet Clark den Gehalt von 1 Thl. kohlensaurem Kalk in 70,000 Thl. Wasser (1 Gran auf 1 Gallon), oder 1 Thl. Kalk (CaO) in 125,000 Thl. Wasser. Er bereitet sich die nothwendige Normallösung durch Auflösen von 16 Grs. kohlensaurem Kalk in Salzsäure, Ver-

*) Repertory of Patent Inventions for 1841. On the examination of water for towns for its hardness etc. by Th. Clark 1847. A new Process for purifying the waters supplied to the metropolis, by Th. Clark, London 1859; J. Moser, Wiener Acad. Berichte 1850, April, 844; Jahresbericht f. Chemie u. s. w. f. 1850, 608.

dunsten zur Trockne und Wiederauflösen in 70,000 Grs. destillirten Wassers. Diese Lösung bezeichnet er als Normallösung von 16° Härte. Die Seifenlösung bereitet er durch Auflösen von Talgseife in Weingeist von 56° Tr. = 0,921 spec. Gewicht und Verdünnen dieser Lösung, so dafs 32 Vol. genau hinreichen, um in 100 Vol. der Normalkalklösung von 16° Härte beim Schütteln einen fünf Minuten lang stehenden bleibenden Schaum zu bilden.

Da nun der Verbrauch an Seifenlösung nicht in demselben Verhältnifs steigt, wie der Gehalt an gelösten Salzen der alkalischen Erden zunimmt, so verfertigt sich Clark sechzehn verschiedene Lösungen, von 1 bis 16° Härte, titrirt jede mit Seifenlösung und stellt die erhaltenen Resultate in folgender Tabelle zusammen :

Härtegrade :	Anzahl der verbrauchten CC. Seifenlösung	Unterschied eines Härtegrades mit dem folgenden
100 CC. Wasser von 0°	1,4	
1	3,2	1,8
2	5,4	2,2
3	7,6	2,2
4	9,6	2,0
5	11,6	2,0
6	13,6	2,0
7	15,6	2,0
8	17,5	1,9
9	19,4	1,9
10	21,3	1,8
11	23,1	1,8
12	24,9	1,8
13	26,7	1,8
14	28,5	1,8
15	30,3	1,8
16	32,0	1,7.

Um nun Wasser auf seinen Härtegrad zu prüfen, mißt man 100 CC. desselben mit einer Pipette ab, läßt sie in ein 300 bis 400 CC. fassendes Glas mit eingeriebenem Stöpsel fließen und setzt dann so lange von der Seifenlösung tropfen-

weise hinzu, bis sich beim Schütteln ein wenigstens fünf Minuten lang stehenbleibender Schaum bildet; alsdann liest man die Anzahl der verbrauchten CC. Seifenlösung ab und findet aus obiger Tabelle den Härtegrad.

Diese Tabelle reicht nur bis zu 16° Härte. Es giebt aber Wasser, welche eine gröfsere Härte haben. Hat man ein Wasser, für welches 32 CC. Seifenlösung nicht hinreichen, um den Schaum zu bilden, so mufs man einen zweiten Versuch anstellen, zu welchem man nur 50 CC. des fraglichen Wassers und 50 CC. destillirtes Wasser nimmt. In diesem Falle ist das erhaltene Resultat zu verdoppeln.

Auf Fehling's Veranlassung stellten A. Faifst und C. Knaufs*) eine Reihe von Versuchen an, um die Brauchbarkeit dieser Methode zu prüfen.

Als Härtegrad bezeichnen diese Chemiker 1 Thl. Kalk (CaO) auf 100,000 Thle. Wasser.

Die Seifenlösung stellten sie auf folgende Weise her : 30 Grm. ziemlich ausgetrocknete Natronölseife werden in 3 Liter Weingeist von 90° Tralles gelöst, die trübe Lösung wird von etwa ausgeschiedenem kohlensaurem Natron abfiltrirt und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Beim Gebrauch verdünnen sie 200 Grm. dieser Lösung zuerst mit 150 Grm. Wasser, um den Weingeist der Lösung auf 56° Tr. zu bringen, alsdann mit 130 Grm. Weingeist von 56° Tr. Von dieser Lösung sollen 45 CC. hinreichen, um in 100 CC. Wasser, welches 12 Milligramm. Kalk enthält, einen fünf Minuten lang stehenbleibenden Schaum zu bilden.

Sie fanden, dafs, wenn man zur Darstellung der Normalseifenlösung gewöhnliche Natrontalgseife nimmt und diese in

*) Gewerbeblatt aus Württemberg 1852, 193 bis 205; chem. Centralblatt 1852, 513.

Weingeist von 56° Tr. löst, wie es Clark und Moser vorschreiben, diese Lösung sich unter Abscheidung einer unlöslichen Seife zersetzt. In der grossen Verdünnung fanden sie den Grund nicht; stärkere Lösungen gelatinirten. Sie bemerken jedoch, dafs sich vielleicht nicht alle Seifen so verhalten.

Sie fanden ferner, dafs die Seifenlösung einen ganz bestimmten Concentrationsgrad haben mufs, weil nur dann ein Schaum hervorgebracht werden kann, welcher unter gleichen Umständen das gleiche Verhalten zeigt, und berichtigen hiernach die Angabe Bolley's, als sei die Seifenlösung so zu titriren, dafs bei sehr hartem Wasser doch nicht mehr wie 45 bis 50 CC. Seifenlösung erfordert werden. Sie fanden aber auch, dafs der Kalkgehalt in verdünnten Kalklösungen gewisse Grenzen nicht überschreiten darf, da schon bei Wasser, welches auf 100000 Thle. mehr als 12 Thle. Kalk enthält, auf Zusatz von Seifenlösung ein häutiger, stehenbleibender Schaum gebildet wird, bevor aller Kalk gefällt ist.

Zum Titriren der Seifenlösung bedienten sie sich neutraler Chlorcalciumlösungen, welche in 100 Grm. eine 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 bis 12 Milligrm. Kalk entsprechende Menge Chlorcalcium enthielten. Von diesen Lösungen gaben sie 100 Grm. in 300 bis 400 CC. fassende Flaschen und liefsen aus einer Burette so lange Seifenlösung hinzufliessen, bis sich bei heftigem Schütteln ein fünf Minuten lang stehenbleibender Schaum gebildet hatte. Die erhaltenen Resultate stellen sie in folgender Tabelle zusammen :

						Normalseifen-	Diffe-
						lösung	renz
100 Grm. destillirtes Wasser erfordern						1,4 CC.	
100	"	CaCl-Lösung, worin	0,5 Mgrm. CaO, erfordern			3,4	2,0
100	"	"	1,0	"	"	5,4	2,0
100	"	"	1,5	"	"	7,4	2,0
100	"	"	2,0	"	"	9,4	2,0
100	"	"	2,5	"	"	11,3	1,9

						Normalseifen-	Diffe-
						lösung	renz
100 Grm. CaCl-Lösung, worin 3,0 Mgrm. CaO, erfordern						13,2 CC.	1,9
100	"	"	3,5	"	"	15,1	1,9
100	"	"	4,0	"	"	17,0	1,9
100	"	"	4,5	"	"	18,9	1,9
100	"	"	5,0	"	"	20,8	1,9
100	"	"	5,5	"	"	22,6	1,8
100	"	"	6,0	"	"	24,4	1,8
100	"	"	6,5	"	"	26,2	1,8
100	"	"	7,0	"	"	28,0	1,8
100	"	"	7,5	"	"	29,8	1,8
100	"	"	8,0	"	"	31,6	1,8
100	"	"	8,5	"	"	33,3	1,7
100	"	"	9,0	"	"	35,0	1,7
100	"	"	9,5	"	"	36,7	1,7
100	"	"	10,0	"	"	38,4	1,7
100	"	"	10,5	"	"	40,1	1,7
100	"	"	11,0	"	"	41,8	1,7
100	"	"	11,5	"	"	43,4	1,6
100	"	"	12,0	"	"	45,0	1,6.

Mit Hilfe dieser Tabelle bestimmen sie den Kalkgehalt des Wassers, wenn dieser 0,00012 nicht übersteigt; ist dieses der Fall, so wird das Wasser entsprechend verdünnt*).

Da der Gebrauch von Tabellen diese Methode für die Praxis unbequem macht, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Liebig eine Reihe von Versuchen angestellt, um ein Mittel zu finden, welches die oben angeführten Tabellen überflüssig macht.

*) Im Jahre 1855 haben die französischen Chemiker Boutron und F. Boudet der Pariser Academie der Wissenschaften eine Abhandlung eingereicht, in welcher das Clark'sche Verfahren als ein neues, von ihnen ermitteltes beschrieben wird. Die Pariser Academie der Wissenschaften hat Boutron und Boudet für diese Leistung einen Preis (von 2000 Francs) zugesprochen. Dafs dieses Verfahren lange bekannt und sehr verbreitet war, wurde von diesen Herren eben so wenig wie Clark's Name erwähnt. Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1855, 770; Chem. Centralblatt 1855, 343.

Anstatt der von Clark angewandten Chlorcalciumlösung benutzte ich zu meinen Versuchen eine Gypslösung, welche ich durch Auflösen von 1 Thl. CaO , SO_3 , 2 HO in 2543 Thln. Wasser bereitete. Diese Lösung entspricht der Clark'schen von 16 Thln. CaO , CO_2 in 70000 Thln. Wasser.

Die Seifenlösung bereitete ich nach dem von Faifst angegebenen Verfahren, durch Auflösen von 30 Grm. Natronölseife in Weingeist von 56° Tr., und titrirte diese Lösung, daß 32 CC. genau hinreichten, um in 100 CC. meiner Normalgypslösung von 16° Härte beim Schütteln einen fünf Minuten lang stehenbleibenden Schaum zu bilden.

Ich habe zuerst dem zu prüfenden Wasser eine gesättigte Kochsalzlösung hinzugesetzt, um die Seife unlöslicher zu machen, indem ich glaubte, hierdurch würde die Reaction regelmäßiger werden, fand aber, daß das Quantum der hinzuzusetzenden Kochsalzlösung für jeden Härtegrad ein wechselndes ist, so daß hierfür ebenfalls eine Tabelle angefertigt werden müßte.

Alsdann versuchte ich, ob durch Zusatz einer Lösung von kohlensaurem Natron eine Regelmäßigkeit der Reaction bewirkt würde. Diese hat mir das gewünschte Resultat gegeben. Ich fand, daß ein Zusatz von 4 CC. einer kalt gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron genügt, um die Reaction zu einer regelmäßigen zu machen. Durch dieses Mittel werden alle Kalksalze im Wasser in eine und dieselbe Kalkverbindung, nämlich in kohlensauen Kalk verwandelt, welcher bis zu einer gewissen Verdünnung gelöst bleibt.

Die Versuche habe ich auf folgende Weise angestellt : Zuerst machte ich mir aus meiner Normalkalklösung von 16° Härte durch entsprechendes Verdünnen mit destillirtem Wasser 16 Lösungen von 1 bis 16° Härte. Von diesen Lösungen wurden 100 CC. mit einer Pipette abgemessen, in ein 400 CC. fassendes Glas mit eingeriebenem Stöpsel gefüllt, 4 CC. einer

kalt gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron hinzugesetzt und dann aus einer Quetschhahnburette von der Seifenlösung hinzufliessen gelassen, bis sich beim Schütteln ein leichter Schaum bildete, alsdann wurde die Seifenlösung tropfenweise hinzugesetzt, nach jedem hinzugesetzten Tropfen wurde geschüttelt, bis sich nach Zusatz des letzten Tropfens ein fünf Minuten lang stehenbleibender, feinblasiger Schaum gebildet hatte.

In folgender Tabelle stelle ich die erhaltenen Resultate zusammen :

Härtegrade :		kohlensaure Natronlösung	Seifenlösung
100 CC. Wasser von	0°,5	4 CC.	1 CC.
	1	4	2
	2	4	4
	3	4	6
	4	4	8
	5	4	10
	6	4	12
	7	4	14
	8	4	16
	9	4	18
	10	4	20
	11	4	22
	12	4	24
	13	4	26
	14	4	28
	15	4	30
	16	4	32

Um nun ein Wasser auf seinen Härtegrad zu prüfen, misst man 100 CC. desselben ab, setzt 4 CC. einer kalt gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron hinzu und läßt so lange von der Seifenlösung hinzufliessen, bis sich ein fünf Minuten lang stehenbleibender Schaum beim Schütteln gebildet hat, der, wenn er zusammengesunken ist, durch bloßes Schütteln, ohne Zusatz von Seifenlösung, wieder hervortritt.

Die Anzahl der verbrauchten CC. Seifenlösung getheilt durch 2 giebt den entsprechenden Härtegrad.

Bei Wasser von mehr als 16° Härte ist diese Prüfung nicht mehr anwendbar. Bei Wasser von 20° Härte entsteht bei Zusatz von kohlensaurem Natron schon ein sichtbarer Niederschlag von kohlensaurem Kalk. Solche Wasser sind durch entsprechendes Verdünnen mit destillirtem Wasser zu prüfbarem zu machen.

Hier folgen einige Resultate mit Wasser von mehr als 16° Härte :

		kohlensaure Natronlösung	Seifen- lösung	
a :	100 CC. von 100° Härte	4 CC.	140 CC.	statt 200 CC.,
b :	50 "	4	72	" 100
c :	25 "	4	38	" 50

	Wasser		kohlensaure Natronlösung	Seifen- lösung
10 CC. der Lösung	a + 90 CC. = 100 CC. von 10° Härte		4 CC.	20 CC.
10 "	" b + 90 = 100 "	5 "	4	10
10 "	" c + 90 = 100 "	2,5 "	4	5

Um zu versuchen, ob Magnesiasalze ein gleiches Verhalten zeigen, machte ich mir eine Lösung von 1 Thl. schwefelsaurer Magnesia ($\text{MgOSO}_3 + 7 \text{HO}$) in 1778 Thln. Wasser; diese entspricht meiner Gypslösung von 16° Härte. Aus dieser Lösung stellte ich mir durch entsprechendes Verdünnen mit destillirtem Wasser Lösungen von 1, 4, 8, 12° Härte dar und titrirte diese Lösungen, nach Zusatz von kohlensaurer Natronlösung, mit Seifenlösung. Wie die folgende Tabelle zeigt, erhielt ich gleiche Resultate wie bei Kalklösungen :

Magnesialösung	Härtegrad	kohlensaure Natronlösung	Seifenlösung
100 CC.	1°	4 CC.	2 CC.
	4	4	8
	8	4	16
	12	4	24
	16	4	32

Da D. Campbell*) fand, daß Mischungen von Kalk- und Magnesiasalzen etwas weniger Seifenlösung erfordern,

*) Philos. Magazin XXXVII, 171; Jahresbericht f. Chemie u. s. w. für 1850, 610.

als wenn man sie einzeln prüft (welche Angabe übrigens von Faifst und Knaufs wiederlegt wurde), habe ich einige Versuche in dieser Richtung angestellt. Wie untenstehende Tabelle zeigt, habe ich gleiche Resultate wie Faifst und Knaufs erhalten :

Magnesia-Lösung	Kalk-Lösung	Wasser	kohlensaure Natron-Lösung	Seifen-Lösung
50 CC. von 16°	50 CC. von 16°	= 100 von 16°	4 CC.	32 CC.
25 " 16	50 " 16	25 CC. = 100 " 12	4	24
12,5 " 16	50 " 16	37,5 = 100 " 10	4	20
25 " 16	12,5 " 16	62,5 = 100 " 6	4	12
12,5 " 16	12,5 " 16	75 = 100 " 4	4	8

Es folgt noch die Bestimmung der Härtegrade verschiedener Münchener Wasser :

1) <i>Singelspillerbräu</i> ,
Brunnen circa 25' tief,
25 CC. mit 25 CC. Wasser
verdünnt:	kohlensaure
Natronlösung
2 CC.	Seifen-
lösung
Härte
15,4 CC. = 30°,8
2) <i>Leistbräu</i> ,
artesischer Brunnen 300' tief,
etwa 100 Schritt vom Singel-
spillerbräu entfernt, 25 CC.
mit 25 CC. Wasser verdünnt	2 CC.	11,5 CC. = 23°
3) <i>Augustinerbräu</i> ,
Brunnen etwa 28' tief, 25 CC.
mit 25 CC. Wasser verdünnt	2 CC.	11,5 CC. = 23°
4) <i>Isarwasser</i> ,
100 CC.	4 CC.	18 CC. = 9°
5) <i>Brunnen an der Isarbrücke</i> ,
Tiefe : Spiegel der Isar etwa
20' vom Flusse entfernt,
100 CC.	4 CC.	30 CC. = 15°
6) <i>Hofbräu</i> ,
aus der Wasserkunst an der Isar,
etwa 15' vom Flusse entfernt	4 CC.	30 CC. = 15°
7) <i>Chemisches Laboratorium</i> *),
Brunnen 21' tief, 100 CC. .	4 CC.	32 CC. = 16°

*) Nach einer Controlanalyse von meinem Assistenten Hrn. Fink entsprach der Gehalt an alkalischen Erden in dem laufenden Wasser des hiesigen Laboratoriums mit Seifenlösung bestimmt 16 Härtegraden. Durch Bestimmung des Kalk- und Magnesiagehaltes in einem Liter Wasser erhielt er 0,114 Grm Kalk und 0,035 Grm. Magnesia, welche zusammen 16 Härtegraden entsprechen. Herr Fink hält die Seifenbestimmung für noch genauer, als seine eigene Analyse.

		kohlensaure Natronlösung	Seifen- lösung	Härte
8)	<i>Brunnen von Hofrath Thiersch,</i> 21' tief, 100 CC.	4 CC.	32 CC.	= 16°
9)	<i>Brunnen beim Fürst Wallerstein,</i> 21' tief, 100 CC.	4 CC.	32 CC.	= 16°
10)	<i>Residenzbrunnen,</i>	4 CC.	28 CC.	= 14°

Ueber die Krystallform der Chinasäure ;

von Dr. *Adolph Knop.*

Herr Dr. A. Clemm erhielt bei seinen Untersuchungen über die Chinasäure (diese Annalen CX, 345 ff.) Krystalle dieses Körpers, welche sich wegen der Ebenheit und guten Spiegelung mancher ihrer Flächen zur Messung ihrer Dimensionen eigneten. Sie wurden mir zu diesem Zwecke freundlichst überlassen. Auch meine verehrten Collegen, die Herren Proff. Kopp und Will, übergaben mir aus ihren Sammlungen Krystalle von Chinasäure, während Herr Prof. Mettenheimer solche aus der Chininfabrik des Herrn Dr. C. Zimmer in Frankfurt a. M. vermittelte. Herr Prof. Zwenger in Marburg hatte die Güte, mir einige Krystalle von derselben Chinasäure zu überlassen, welche er aus Heidelbeerkraut und aus Kaffeebohnen dargestellt hatte.

Den Messungen zufolge krystallisirt die Chinasäure im monoklinoëdrischen System. Alle Krystalle derselben, die ich gesehen habe, zeigten einen sehr charakteristischen *Hemimorphismus an der rechten Seite der orthodiagonalen Nebenaxe*, wenn bei verticaler Stellung der Hauptaxe die klinodiagonale Nebenaxe von oben-hinten nach unten-vorn gerichtet ist. Ihr Habitus ist entweder ein prismatischer durch