

## IV. Spezielle analytische Methoden.

## 1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

**Bestimmung der Härte im Wasser.** Die maßanalytischen Verfahren zur Härtebestimmung im Wasser zerfallen in drei Gruppen: 1. Titrierung mit Seifenlösung unter Erkennung des Versuchsendes an der Bildung von bleibendem Schaum (nach Clark), 2. alkalimetrische Verfahren [nach Wartha und Pfeifer<sup>1)</sup>], 3. Titrierung mit Seifenlösung unter Benutzung von Phenolphthalein als Endanzeiger (nach Blacher).

Kolloidchemische Betrachtungen zum Clark'schen Verfahren der Seifentitrierung hat L. Berczeller<sup>2)</sup> angestellt. Als Endanzeiger dient bekanntlich das Auftreten eines bleibenden Schaumes; im allgemeinen schäumen nur Flüssigkeiten, die eine kleine Oberflächenspannung besitzen. Verf. konnte durch Messungen mittels des Stalagmometers von Traube zeigen, dass die Oberflächenspannung einer Seifenlösung durch Zusatz von Lauge vermindert, durch Zusatz von Kohlendioxyd erhöht wird. Eine alkalische Seifenlösung wird das Schäumen schon früher (d. h. bei einem geringeren Überschuss) hervorbringen, als eine neutrale; darauf beruht vermutlich der Vorzug des von Wilson<sup>3)</sup> empfohlenen Zusatzes von Natriumkarbonat. Auch der Arbeitsweise von L. W. Winkler<sup>4)</sup> mag dieser Einfluss des freien Alkalis zugute kommen. Dass wässrige Seifenlösungen besser schäumen als alkoholische, erklärt sich gleichfalls aus des Verf. Versuchen, denn schon sehr geringe Alkoholmengen wirken stark vergrößernd auf die Oberflächenspannung von Seifenlösungen. Endlich erhöhen auch Kalzium- und Magnesiumion die Oberflächenspannung; bei letzterem zeigt sich weiter, dass sein Einfluss während der Reaktionszeit langsam anwächst. Verf. bringt das mit der bekannten Tatsache in Verbindung, dass bei der Härtebestimmung nach Clark bei Gegenwart von Magnesiumion der zuerst sich bildende Schaum nicht beständig ist.

Einem kritischen Studium haben neuerdings H. Masters und H. L. Smith<sup>5)</sup> die Clark'sche Methode unterzogen, indem sie das Verhalten von Kalzium- und Magnesiumsalzlösungen gegen alkoholische Lösungen von Natriumoleat, Kaliumpalmitat, spanischer Seife und Kaliummyristat und den Einfluss der Temperatur auf den Endpunkt der Titrierung prüften. Sobald Ölsäureseifen an der Zusammensetzung der Maßflüssigkeit teilnehmen, lassen sich an magnesiumionhaltigem Wasser keine genauen Bestimmungen vornehmen, wenn die Titerstellung gegen ein Kalziumsalz erfolgt war. Die Analysefehler scheinen dadurch bedingt zu sein, dass Magnesiumoleat bei 15° minder löslich ist als Kalziumoleat, und dass ausfallende Teilchen von Magnesiumoleat aus der Maßflüssigkeit Natrium-

1) Vergl. diese Ztschrft. **44**, 574 (1905). — 2) Biochem. Ztschrft. **84**, 149 (1917). — 3) Vergl. diese Ztschrft. **1**, 106 (1862). — 4) Diese Ztschrft. **40**, 82 (1901); **53**, 409 (1914). — 5) Journ. of Chem. Soc. London **103**, 992 (1913).

oleat niederreißen oder adsorbieren. Ausführung der Titrierung bei höheren Temperaturen (bis 60°) brachte keine Abhilfe. Dagegen liefern Seifenlösungen, die aus Salzen gesättigter Fettsäuren hergestellt sind, befriedigendere Ergebnisse, insbesondere erwies sich Kaliummyristat als geeignet, während sich bei der Anwendung von Kaliumpalmitat daraus Schwierigkeiten ergaben, dass seine alkoholische Lösung nicht haltbar ist.

Nach J. D. Ruys<sup>1)</sup> bedingen in verschmutzten Wässern die darin enthaltenen Kolloide Fehler bei der Härtebestimmung nach Clark. Eine Vorbehandlung des Wassers mit Aluminiumsulfat verkleinert den Fehler, doch ist auch so noch keine Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Pfeifer-Warthaschen Methode zu erzielen. S. Pina de Rubies<sup>2)</sup> bestätigt die schon länger bekannte Tatsache, dass bei sehr harten Wässern das Clarksche Verfahren zu ungenauen Resultaten führt, und G. Nothnagel<sup>3)</sup> fand, dass die Ausführungsform von Boutron und Boudet unter Umständen gänzlich unzutreffende Werte liefert.

Der zuletzt genannte Verfasser hat auch das Seifenschaum-Titrierverfahren von L. W. Winkler<sup>4)</sup> nachgeprüft und dabei nur zuweilen günstige, in der Mehrzahl der Fälle aber recht unerfreuliche Ergebnisse erhalten. Weit besser waren die Resultate, wenn man nach der neueren Vorschrift von Winkler<sup>5)</sup> arbeitet und dabei das zu prüfende Wasser auf etwa 5 deutsche Härtegrade verdünnt. Immerhin muss man auch da grosse Vorsicht walten lassen, denn es tritt — anscheinend dann, wenn die Reaktion zwischen Kalziumion und Kaliumoleat vollendet, das Magnesiumion aber noch nicht in Reaktion getreten ist — ein die Endreaktion vortäuschender Schaum ein, der bald verschwindet und nicht mit dem nach völliger Umsetzung zu erhaltenden verwechselt werden darf. Der zuerst gebildete Schaum fällt nach dem Schütteln beim einfachen Neigen der Schüttelflasche fast sofort zusammen, während der Endschaum hierbei bestehen bleibt. Über ähnliche Beobachtungen hatten übrigens schon früher V. H. Gottschalk und H. A. Roesler<sup>6)</sup>, sowie M. Mayer und E. G. Kleiner<sup>7)</sup> berichtet; bei dem ersten Maximum kann der Schaum bis zu 5 Minuten beständig bleiben. Im übrigen kommen die zuletzt genannten beiden Autoren zu dem Ergebnis, dass sich nach der Clarkschen Methode die Gesamthärte mit ungefährender gleichen Genauigkeit ermitteln lässt wie nach Pfeifer-Wartha. H. Klut<sup>8)</sup> gibt sogar der Arbeit nach Clark den Vorzug vor den

1) Chem. Weekbl. **11**, 599 (1914); Ref. in Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **37**, 91 (1919). — 2) Ann. Chim. anal. appl. **18**, 266 (1913). —

3) Veröffentlicht a. d. Geb. d. Militär-Sanitätswesens. Heft 45, S. 76 (1911). —

4) Diese Ztschrft. **40**, 82 (1901). — 5) Vergl. diese Ztschrft. **44**, 577 (1905). —

Ich bemerke hier, dass L. W. Winkler, Ztschr. f. angew. Chem. **29**, I, 218 (1915), neuerdings empfohlen hat, zur Urprüfung der Kaliumoleatlösung eine Kalziumchloridlösung von 100 deutschen Härtegraden zu benutzen. Sie wird bereitet, indem man 1,784 g reinsten Kalkspat in Salzsäure löst, die Lösung zur Trockne dampft und den Rückstand zu 1 l löst. — 6) Journ. Americ. Chem. Soc. **26**, 851 (1904). — 7) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. **50**, 321, 353 (1907). —

8) Mitteil. a. d. kgl. Prüfungsanstalt f. Wasservers. **10**, 75 (1908).

anderen maßanalytischen Verfahren. E. von Cochenhausen<sup>1)</sup> fasst sein Urteil über das Verfahren von Clark dahin zusammen, dass es Resultate liefert, die zwar zur Beaufsichtigung einer Kesselspeisewasser-Reinigungsanlage genügen, jedoch für Analysen, aus deren Ergebnissen die zur Wasserreinigung erforderlichen Zusätze abgeleitet werden sollen, nicht ausreichen. Für diese hält er das Verfahren von Pfeifer-Wartha für sehr geeignet. Im übrigen hat er Versuche über die Eignung einer aus Kokosöl-Fettsäuren bereiteten Seifenlösung für die Titrierung nach Clark angestellt. Eine solche Lösung erwies sich als unbrauchbar.

Das zweite der hier zu besprechenden Verfahren, dasjenige von Pfeifer-Wartha, ist bereits in dieser Zeitschrift beschrieben worden<sup>2)</sup>. Zahlreiche seitdem vorgenommene Nachprüfungen, z. B. durch E. von Cochenhausen<sup>3)</sup>, von P. W. Nawiasky und S. W. Korschun<sup>4)</sup>, von H. Beckurts<sup>5)</sup>, von J. M. Silber<sup>6)</sup>, von S. Pina de Rubies<sup>7)</sup>, von J. Zink und Fr. Hollandt<sup>8)</sup>, von B. Wagner<sup>9)</sup> und endlich von H. Singer<sup>10)</sup> haben sämtlich zu Urteilen geführt, die zugunsten der Methode ausfielen, und als einziger ist nur H. Klut<sup>11)</sup> zu unbefriedigenden Ergebnissen gelangt. Die genannten Autoren haben teilweise Änderungen an der speziellen Arbeitsvorschrift angebracht, die aber nichts wesentliches betreffen, abgesehen davon, dass man meistens dazu übergegangen ist, an Stelle des von Pfeifer für die Bestimmung der Alkalität (Karbonathärte) benutzten Alizarins Methylorange zu benutzen<sup>12)</sup>, das sich auch durchaus bewährt hat.

C. Blacher, U. Koerber und J. Jacoby<sup>13)</sup>, die bei einer etwas abgeänderten Arbeitsweise beim Pfeifer-Warthaschen Verfahren gleichfalls »ziemlich richtige Werte« fanden, beobachteten im übrigen, dass in manchen Fällen der Farbumschlag gegen Methylorange unscharf war. Den Anlass dazu sahen die Verfasser in der Gegenwart von Humussäuren oder anderen sehr schwachen Säuren, einschliesslich Kieselsäure, im Wasser. Bei der Analyse von stark konzentrierten Kesselspeisewässern war die Erkennung des Methylorange-Neutralpunktes manchmal geradezu unmöglich; bei ihnen muss man zur Bestimmung der Alkalität so verfahren, dass man das Wasser mit einem Überschuss an titrierter Salzsäure versetzt und, nach dem Wegkochen des Kohlendioxyds, mit  $\frac{1}{10}$  alkoholischer (also karbonatfreier) Kalilauge gegen Phenolphthalein zurücktitriert.

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. **19**, 2023 (1906). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **44**, 574 (1905). — <sup>3)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. **19**, 1987, 2023 (1906). — <sup>4)</sup> Arch. f. Hygiene **61**, 348 (1907). — <sup>5)</sup> Arb. Kais. Gesundh. Amt **30**, 475 (1909); **38**, 109 (1911). — <sup>6)</sup> Arch. f. Hygiene **73**, 171 (1911). — <sup>7)</sup> Ann. chim. anal. appl. **18**, 266 (1913). — <sup>8)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. **27**, 235 (1914). — <sup>9)</sup> Ztschr. f. öffentl. Chem. **23**, 375 (1917). — <sup>10)</sup> Chem. Ztg. **42**, 294 (1918). — <sup>11)</sup> Mitt. a. d. kgl. Prüfungsanst. f. Wasservers. **10**, 86 (1908). — <sup>12)</sup> Vergl. auch L. W. Winkler, Ztschr. f. angew. Chem. **29**, I, 218 (1916). — <sup>13)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. **22**, 968 (1909).

Als ein Hauptergebnis wird bei fast allen Nachprüfungen hervorgehoben, dass der Wert für Gesamthärte etwas zu niedrig gerät, weil ja beim Ausfällen des neutralisierten Wassers mit der Natriumkarbonat-Natriumhydroxydlösung weder Kalziumkarbonat noch Magnesiumhydroxyd praktisch vollständig ausfallen. Nach E. von Cochenhausens Versuchen ergäbe sich der Analysenfehler auf Grund der Löslichkeit der genannten Verbindungen in Wasser zu 2,4 deutschen Härtegraden. In Wahrheit ist er aber viel kleiner, weil — wie von Cochenhausen und noch andere der genannten Autoren, sowie Cl. Bahlmann<sup>1)</sup> hervorheben — durch den Überschuss des Fällungsmittels die Löslichkeit erheblich zurückgedrängt wird. Der Minderbefund der maßanalytischen Gesamthärtebestimmung gegenüber der gewichtanalytischen Ermittlung des Kalzium- und Magnesiumions beträgt deshalb, nach übereinstimmendem Urteil der vorhin genannten Autoren, nur sehr selten mehr als 0,6 deutsche Grade. Um den erforderlichen Überschuss sicher zu gewährleisten, hatte B. Wagner vorgeschlagen, die Konzentration der Fällungsflüssigkeit gegenüber der ursprünglich von Pfeifer vorgeschlagenen zu verdreifachen. L. Grünhut<sup>2)</sup> erreicht dasselbe durch einen vermehrten Zusatz des Fällungsmittels; ausserdem bringt er an dem Analysenergebnis eine Korrektur für die Löslichkeit an, die er auf Grund der Versuche von Cochenhausens berechnet und bei zahlreichen Analysen nachgeprüft hat. Zugleich ist hierbei einer anderen Feststellung von Cochenhausens Rechnung getragen, der zufolge beim Filtrieren alkalischer Flüssigkeiten das Filtrierpapier anfangs beachtenswerte Mengen Alkali durch Adsorption zurückhalten kann. Die ersten Anteile des alkalischen Filtrates dürfen demnach nicht zum Zurücktitrieren benutzt, sie müssen vielmehr verworfen werden. Ich gebe Grünhuts Arbeitsvorschrift an dieser Stelle wieder.

250 *ccm* Wasser — bzw. für den Fall, dass die Gesamthärte mehr als 50 deutsche Grade beträgt, eine entsprechend kleinere Menge — werden in einen 500 *ccm*-Messkolben aus widerstandsfähigem Glase eingemessen und darin, unter Benutzung von Methylorange als Endanzeiger, in der Kälte mit  $\frac{1}{10}$  HCl ausitiert<sup>3)</sup>. Werden hierbei a *ccm* gebraucht und wurden 250 *ccm* Wasser zur Analyse benutzt, so enthält das Wasser 0,4 a Millival (Milligrammäquivalent) Karbonation ( $\text{CO}''_3$ ) = 12 a Milligramm in 1 *l*. Man bringt nunmehr den Inhalt des Kolbens — unter Aufsetzen eines Glastrichters zur Verhütung von Verlusten — zum Kochen, hält einige Minuten behufs Austreibung des freien Kohlendioxyds dabei, setzt hierauf mittels Pipette 100 *ccm* einer Mischung gleicher Raumteile  $\frac{1}{10}$  NaOH und  $\frac{1}{10}$  Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu und kocht noch etwa

1) Journ. of industr. and eng. chem. 6, 210 (1914). — 2) Nahrungsmittelchemie in Vorträgen. Herausgeg. von W. Kerp, S. 479 (1914). — Das Lebensmittelgewerbe. Herausgeg. von K. von Buchka, 3, 530 (1918). — 3) Für den — sehr seltenen — Fall, dass das Wasser gegen Methylorange sauer reagiert, ist mit  $\frac{1}{10}$  NaOH zu titrieren. Man findet so zugleich den Gehalt an freien Säuren.

10 Minuten lang weiter. Dann lässt man erkalten, füllt mit destilliertem Wasser zur Marke auf, schüttelt kräftig um und filtriert durch ein dichtes Papierfilter von 70 mm Halbmesser. Die ersten 200 ccm Filtrat lässt man — aus dem eben angegebenen Grunde — fortlaufen, dann fängt man 250 ccm auf und titriert sie, nach Zugabe von noch etwas Methylorange, in der Kälte mit  $\frac{N}{10}$  HCl zurück. Hat man hierbei b ccm verbraucht und wurden 250 ccm Wasser zur Analyse benutzt, so besitzt das Wasser  $[2,243(50-b) + k]$  deutsche Grade Gesamthärte. Hierin bedeutet k einen Verbesserungswert, der aus folgender Tafel zu entnehmen ist.

Verbesserungstafel für die Härtebestimmung.

Gefundener Wert für (50 - b)	Verbesserungswert k.
2,0 ccm und weniger	0,64
2,5 <	0,62
3,0 <	0,59
3,5 <	0,57
4,0 <	0,54
4,5 <	0,50
5,0 <	0,45
5,5 <	0,40
6,0 <	0,35
6,5 < und mehr	0,32

Eisenhaltige Wässer dürfen erst nach erfolgter Ausscheidung von Ferrihydroxyd (durch Lüftung und Filtration) untersucht werden. Bei manganhaltigen Wässern wird das Manganion nach diesem Verfahren mitbestimmt; man muss also gegebenenfalls die dem Mn<sup>++</sup> äquivalente Menge CaO von dem oben errechneten Werte abziehen.

H. Singer<sup>1)</sup> weist übrigens darauf hin, dass der Umstand, dass Ferroion (bei Analyse des ungelüfteten Wassers), Aluminiumion und Manganion nach Pfeifer-Wartha als Härte mitbestimmt werden, bei technischen Analysen einen Vorzug bedeuten kann, da ja diese Bestandteile auch bei der Reinigung des Kesselspeisewassers mit zu berücksichtigen sind.

Von einer Reihe der vorhin aufgezählten Kritiker ist der Pfeifer-Warthaschen Methode der Vorwurf gemacht worden, dass nach ihr die vorübergehende Härte nicht richtig gefunden werde. Das beruht jedoch auf Missverständnissen. Pfeifer und Wartha setzten die Begriffe »Karbonatalkalität« und »vorübergehende Härte« gleich. Wenn man allerdings mit vorübergehender Härte nur den Anteil der Härte bezeichnet, der bei längerem Kochen der Wasserprobe unlöslich ausfällt<sup>2)</sup>, so ist das freilich etwas anderes als der der Karbonatalkalität

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 42, 294 (1918). — <sup>2)</sup> O. Mayer, diese Ztschrift. 54, 289 (1915), unterscheidet in diesem Sinne eine „Temporärhärte“ von der „Karbonat-härte“. Ähnliche Unterscheidungen befürwortet auch L. W. Winkler, Ztschrift. f. angew. Chem. 30, I, 113 (1917.)

äquivalente Betrag. Aber die Menge jener beim Kochen ausfallenden Stoffe ist gar kein fest umgrenzter chemischer Begriff, sie schwankt je nach den Versuchsbedingungen (Kochdauer, Form des Gefäßes usw.) und sie entspricht fast niemals dem vollen Betrage der Bestandteile, die man im wahren Sinne zur vorübergehenden Härte rechnen muss, nämlich jenen, die im Eindampfungsrückstand des Wassers als Erdalkalikkarbonate sich finden müssen. Deren Menge entspricht freilich nur dann unmittelbar der Menge des Karbonations, wenn seine Millival-Konzentration von derjenigen der Erdalkalitionen übertroffen wird; in diesem Falle ist Pfeifers Vorschrift, aus der alkalimetrischen Titrierung die vorübergehende Härte zu berechnen, wörtlich richtig, und 1 Millival/l  $\text{CO}_3$  ist gleich 2,804 deutschen Graden vorübergehender Härte. Ist hingegen das Umgekehrte der Fall — früher hätte man gesagt, ein solches Wasser »enthalte« Alkalikarbonat —, so ist Pfeifers Vorschrift dahin zu ergänzen, dass dann die vorübergehende Härte gleich der Gesamthärte ist. Die Kritik trifft also nur die Unvollständigkeit der Berechnungsvorschrift, die übrigens schon A. Grittner<sup>1)</sup> berichtigte, und nicht das analytische Verfahren.

Neben dem hiermit erledigten Einwand findet sich bei M. Mayer und E. G. Kleiner<sup>2)</sup> noch ein anderer, geradezu irrtümlicher. Die Verf. analysierten z. B. eine künstliche Lösung, welche zusammengesetzt war aus

5,5 <sup>0</sup>	Härte als Kalziumhydrokarbonat
1,8 <sup>0</sup>	« « Magnesiumhydrokarbonat
1,8 <sup>0</sup>	« « Kalziumsulfat
1,8 <sup>0</sup>	« « Magnesiumsulfat
76 mg/l	(äquiv. 2,5 <sup>0</sup> Härte) Natriumhydrokarbonat.

Hierbei fanden sie nach Pfeifer-Wartha 9,8<sup>0</sup> vorübergehende Härte gegenüber dem von ihnen »berechneten« Werte 7,3<sup>0</sup>. Zu letzterem gelangen sie, indem sie die Summe der eingewogenen Erdalkalihydrokarbonate bilden; dass die Stoffe in der Lösung nicht mehr dieselben sind wie vor der Auflösung, haben die Verf. übersehen. Selbstverständlich erfolgte hier durch die Zugabe des  $\text{NaHCO}_3$  eine wesentliche Verschiebung, und die vorübergehende Härte musste um die ihm äquivalente Menge, d. h. um 2,5<sup>0</sup>, grösser werden. Sie hatte also wirklich jenen Betrag von 9,8<sup>0</sup>, den Mayer und Kleiner nach Pfeifer-Wartha fanden, und ihr Urteil, dass die Methode bei »alkalikarbonathaltigen« Wässern für die Differenzierung zwischen vorübergehender und bleibender Härte versage, beruht auf einem Irrtum; es ist auf unzutreffende Voraussetzungen aufgebaut und damit hinfällig.

Das Verfahren zur Bestimmung des Magnesiumions, welches J. Pfeifer<sup>3)</sup> an seine Methode der Härtebestimmung angliederte, hat E. von Cochenhausen<sup>4)</sup> nachgeprüft. Die Ergebnisse sind nach ihm

<sup>1)</sup> Ztschr. f. angew. Chemie 15, 850 (1902). — <sup>2)</sup> Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 50, 321, 353 (1907). — <sup>3)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 44, 574 (1905). — <sup>4)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. 19, 1990 (1906).

genügend genau, wenn man keinen grossen Überschuss an Kalkwasser anwendet; auch darf keine Korrektur für die Löslichkeit von  $Mg(OH)_2$  angebracht werden, weil der durch diese Löslichkeit bedingte Fehler dadurch ausgeglichen wird, dass immer etwas  $CaO$  mechanisch abgeschieden wird. Man stelle immer einen Vorversuch mit 200 *ccm* Wasser und 50 *ccm* Kalkwasser an und mache dann einen zweiten maßgebenden Versuch, bei dem man es, gemäß dem Ergebnis des Vorversuches, so einrichtet, dass nicht mehr als 8 bis 10 *mg*  $CaO$  im Überschuss zugegen sind. Hierzu beachte man, dass 50 *ccm* gesättigtes Kalkwasser mindestens 0,056 *g*  $CaO$  enthalten. — H. Singer<sup>1)</sup> gibt an, dass wenigstens 10 *ccm* Kalkwasserüberschuss vorhanden sein sollen. Cl. Bahlmann<sup>2)</sup> stellte, gleich von Cochenhausen, einen schädlichen Einfluss eines zu grossen Kalkwasserüberschusses auf das Ergebnis fest. Er ist nach ihm so gross, dass er die ganze Arbeitsweise verwirft.

Eine neue Grundlage für die Härtebestimmung schufen C. Blacher, U. Koerber und J. Jacoby<sup>3)</sup>, indem sie zwar, wie bei der Clarkschen Methode, Seifenlösungen als Maßflüssigkeit benutzen, zur Feststellung des Endpunktes aber nicht das Auftreten eines bleibenden Schaumes, sondern den Farbumschlag des Phenolphthaleins heranzogen. Sie verwendeten anfänglich  $\frac{1}{10}$  Kaliumstearatlösung, deren Bereitung und Anwendung bereits in dieser Zeitschrift<sup>4)</sup> beschrieben wurde. W. Herbig<sup>5)</sup> erhielt zwar bei der Nachprüfung des Verfahrens befriedigende Ergebnisse; andererseits hat man jedoch bei der Benutzung vielfach beobachtet, dass der Umschlag des Phenolphthaleins bei der Titrierung mit Kaliumstearat nicht scharf war, und ausserdem ergaben sich — und zwar gerade dann, wenn chemisch reine Stearinsäure zur Bereitung der Maßflüssigkeit benutzt wurde — bei Herstellung der letzteren Schwierigkeiten, indem sich die vorgeschriebene Menge Stearinsäure, auch trotz erhöhten Glycerinzusatzes, nicht in Lösung bringen liess. Erneute Untersuchungen von C. Blacher, P. Grünberg und M. Kissa<sup>6)</sup> haben dann gelehrt, dass alles dies vermieden wird, wenn man die Stearinsäure durch Palmitinsäure ersetzt; man soll, namentlich wenn man das käufliche Präparat noch mehrmals aus Alkohol umkristallisiert hat, immer sehr gute Ergebnisse erhalten.

Über die Herstellung der Kaliumpalmitatlösung machen die Verf. keine besonderen Angaben; sie erfolgt also wohl in derselben Weise, wie sie früher für die Kaliumstearatlösung beschrieben wurde, nur sind natürlich nicht 28,4 *g*, sondern, entsprechend dem Äquivalentgewicht der Palmitinsäure, 25,6 *g* der letzteren einzuwiegen. Die Kontrolle des Titors wird gleichfalls in der früher beschriebenen Art mittels Kalkwassers vorgenommen<sup>7)</sup>. Bei Ausführung der Analyse be-

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 42, 294 (1918). — <sup>2)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. 6, 210 (1914). — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. 22, 971 (1909). — <sup>4)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 48, 117 (1909). — <sup>5)</sup> Färber-Ztg. 24, 98 (1913); Ref. in Chem. Zentrbl. 84, I, 1934 (1913). — <sup>6)</sup> Chem. Ztg. 37, 56 (1913). — <sup>7)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 48, 117 (1909).

nutzen die Verf. im übrigen jetzt für die Bestimmung der vorübergehenden Härte nicht mehr Methyloange, sondern Dimethylamidoazobenzol<sup>1)</sup>, und geben folgende Arbeitsvorschrift für die neue Kaliumpalmitat-Methode.

100 *ccm* des zu untersuchenden Wassers werden mit einem Tropfen 1  $\frac{0}{10}$  iger alkoholischer Dimethylamidoazobenzollösung versetzt und mit  $\frac{n}{10}$  HCl titriert. Da der Endanzeiger auch gegen CO<sub>2</sub> empfindlich ist, so nimmt die anfangs gelbe Lösung sehr bald eine röttere Farbe an, die bei starkem Umschwenken (offenbar infolge Austretens des Kohlendioxyds) wieder verschwindet. Nähert man sich dem Neutralpunkte, so dauert es länger, bis die Lösung wieder gelb wird; man unterstützt am besten das Austreten des Kohlendioxyds, indem man mit Hilfe eines kleinen Gummigebläses Luft durch die Flüssigkeit treibt. Entfärbt sie sich nicht mehr auf gelb, so ist der Neutralpunkt erreicht. Übrigens ist dieser auch bei Gegenwart von CO<sub>2</sub> kenntlich, sobald der erste überschüssige Tropfen Mineralsäure einen deutlichen Stich ins Violette hervorruft; bis dahin muss auch beim Austreiben von CO<sub>2</sub> immer titriert werden. In der CO<sub>2</sub>-freien Lösung stumpft man den geringen Säureüberschuss am besten mit  $\frac{n}{10}$  alkoholischem KOH ab, von dem man so viel zugibt, dass der Umschlag des Dimethylamidoazobenzols verschwindet und eine ganz schwache alkalische Reaktion hinzugefügten Phenolphthaleins eben auftritt. Darauf gibt man die Kaliumpalmitatlösung unter Umschwenken hinzu, bis die Phenolphthaleinreaktion »ganz deutlich und nicht zu schwach« wird. Aus den verbrauchten *ccm*  $\frac{n}{10}$  HCl berechnet man die Alkalität (vorübergehende Härte), aus den verbrauchten *ccm*  $\frac{n}{10}$  Kaliumpalmitat die Gesamthärte des Wassers.

Die Verf. haben ihr Verfahren noch mit einer gesonderten Bestimmung der Magnesiumhärte unter Heranziehung des auch von J. Pfeifer<sup>2)</sup> benutzten Prinzipes verbunden. 100 *ccm* werden in der beschriebenen Weise in einem 200 *ccm*-Messkolben mit  $\frac{n}{10}$  HCl neutralisiert und, nach vollständigem Austreiben der CO<sub>2</sub>, in der Kälte mit 20 *ccm* titriertem gesättigtem Kalkwasser versetzt. Dann füllt man mit neutralem CO<sub>2</sub>-freiem Wasser zur Marke auf, stellt, bei aufgelegtem Glasstopfen, in ein kochendes Wasserbad, bis sich das ausgefällte Mg(OH)<sub>2</sub> gut zusammengeballt hat, und filtriert, wobei der Trichter stets gut bedeckt gehalten werden muss. Von dem abgekühlten Filtrat werden 100 *ccm* mit  $\frac{n}{10}$  HCl titriert. Der Unterschied gegenüber dem Säurewert des zugesetzten Kalkwassers entspricht dem Gehalt an Magnesiumion.

V. Froboese<sup>3)</sup> hat bei zahlreichen Wässern nach dem Kaliumpalmitatverfahren bei wechselndem Verhältnis von Kalzium- und Magnesiumion sehr gute Ergebnisse erzielt. Wenn von mancher Seite betont wird, dass die Werte leicht zu hoch ausfallen, so liegt das an der nicht

<sup>1)</sup> Vergl. auch J. M. Kolthoff, diese Ztschrft. 57, 53 (1918). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschr. 44, 574 (1905). — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. 89, 370 (1914).

sorgfältigen Neutralisation nach der Bestimmung der vorübergehenden Härte. Verfährt man so, dass man nach der Titrierung mit Salzsäure Kalilauge zusetzt, bis die Färbung eben rosa wird, dann ein wenig schüttelt, bis diese Farbe durch das Kohlendioxyd der Luft noch etwas verblasst, und dann sofort mit Kaliumpalmitat bis zur Rotfärbung titriert, die nicht lange bestehen zu bleiben braucht, so nähern sich die Werte dem gewichtanalytischen Ergebnis am besten, und die Abweichungen betragen kaum mehr als 0,3 deutsche Härtegrade.

Um hierbei Kalzium- und Magnesiumhärte zu trennen, stand bisher das bereits mehrfach erwähnte Verfahren von L. W. Winkler<sup>1)</sup> zur gesonderten Ermittlung der ersteren zur Verfügung. Nach Froboese ist hierbei das Erkennen des Endes der Reaktion (>feinblasiger beständiger Schaum<) schwierig und bedarf besonderer Einübung; auch ist es von Nachteil, dass man die besten Ergebnisse nur mit Wässern erhält, deren Härte ungefähr bei 5 deutschen Graden liegt, so dass man in der Praxis das Wasser vor der Untersuchung meistens verdünnen muss. Froboese hat deshalb ein Verfahren zur direkten Titrierung der Magnesiumhärte mit Kaliumpalmitat nach Blachers Prinzip ausgearbeitet, was bei der Wichtigkeit solcher Bestimmungen in durch Kaliendlaugen versalzene Flusswässern praktisch bedeutungsvoll ist. Es beruht auf der Ausfällung des Kalziumions als Oxalat vor der Titrierung; diese Fällung darf aber nicht mittels Ammoniumoxalats erfolgen, da Ammoniumsalze weiterhin störend wirken<sup>2)</sup>. Am besten verfährt man wie folgt.

200 *ccm* Wasser (auch 300 *ccm* und mehr lassen sich anwenden) werden in einem Erlenmeyerkolben zum Kochen erhitzt und danach mit 1 Tropfen MethylorangeLösung und mit konzentrierter Oxalsäurelösung in möglichst geringem Überschuss (3 *ccm* genügen in der Regel) versetzt. Hierauf gibt man so viel 50 % ige Kalilauge tropfenweise zu, bis die Farbe der heissen Lösung gerade in Gelb umschlägt. Diese Lösung muss in der Kälte wieder von selbst schwach rötlich werden; andernfalls war zuviel Lauge zugesetzt, was Ausfällung von in grossen Flocken zusammengeballtem  $Mg(OH)_2$  und damit falsche Ergebnisse der späteren Titrierung zur Folge hätte. Die vollkommen abgekühlte Lösung versetzt man mit 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung und darauf unter Umschütteln mit so viel ca.  $\frac{n}{10}$  KOH, bis gerade ganz schwache Rotfärbung erreicht ist. Ist die Lösung zu rot geworden, so entfärbt man mit ganz schwacher Oxalsäurelösung und gibt dann wieder  $\frac{n}{10}$  KOH zu. Hierauf titriert man sofort mit der  $\frac{n}{10}$  Kaliumpalmitatlösung bis zur deutlichen Rotfärbung — also nicht bloss bis hell Rosa —, indem man unter kräftigem Schütteln das Palmitat zuffliessen lässt und im Augenblick der Rotfärbung den Hahn schliesst. Man übt die Erkennung des Umschlagpunktes an einer gewichtanalytisch gestellten Lösung ein.

<sup>1)</sup> Diese Ztschrift. 53, 414 (1914). — <sup>2)</sup> Vergl. auch J. Zink und Fr. Hollandt, Ztschrift. f. angew. Chem. 27, I, 439 (1914).

Ausser Froboese haben auch W. Pflanz<sup>1)</sup>, E. Nockmann<sup>2)</sup>, J. Zink und Fr. Hollandt<sup>3)</sup>, H. Fischer<sup>4)</sup>, sowie M. Tilgner<sup>5)</sup> über günstige Erfahrungen bei dem Blacherschen Kaliumpalmitatverfahren berichtet. Pflanz sowohl, als auch Zink und Hollandt halten die Benutzung des Dimethylamidoazobenzols statt des Methylorange nicht für unbedingt erforderlich, jedoch bei Gegenwart von Humussäuren für zweckmäßig. Die Entfernung des Kohlendioxyds ist nach Zink und Hollandt besser durch Auskochen — statt des vorgeschriebenen Durchblasens von Luft — vorzunehmen. Auch zeigte sich ihnen, dass der Endumschlag beim Titrieren mit der Palmitatlösung am schärfsten erkannt werden kann, wenn man die Lösung vor der Titrierung nicht auf die schwache Rosafärbung des Phenolphthaleins einstellt, sondern diese durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure eben wieder zum Verschwinden bringt. Sie geben deshalb folgende Arbeitsvorschrift:

100 *ccm* Wasser (bei sehr hartem Wasser entsprechend weniger) werden nach Zusatz eines Tropfens Dimethylamidoazobenzollösung mit  $\frac{n}{10}$  HCl bis zur deutlichen Rötlichviolett färbung versetzt und hierauf 10 Min. gekocht. Man kühlt rasch ab, setzt 0,5 *ccm* 2%ige Phenolphthaleinlösung zu, dann  $\frac{n}{10}$  NaOH bis zum Auftreten einer schwachen Phenolphthaleinrötung, und dann nochmals  $\frac{n}{10}$  HCl, bis die Phenolphthaleinfarbe gerade verschwindet und die Lösung eine rein gelbe Farbe angenommen hat. Hierauf titriert man mit der Palmitatlösung langsam bis zur deutlichen und bleibenden Rotfärbung.

Bei solcher Arbeitsweise wirkt anwesendes Ferro- und Manganion störend, da sie gleichfalls unlösliche Seifen bilden. Man muss nach Zink und Hollandt deshalb die ihnen entsprechenden Mengen (0,35, bzw. 0,36 *ccm*  $\frac{n}{10}$  Palmitatlösung für je 1 *mg*) von der verbrauchten Palmitatlösung in Abzug bringen. E. Nockmann hatte demgegenüber gefunden, dass der Einfluss der genannten Wasserbestandteile ausgeschaltet ist, wenn man vor dem Titrieren mit Palmitat auf den von Blacher angegebenen Phenolphthaleinumschlagpunkt einstellt.

Im allgemeinen kann als Ergebnis sämtlicher Nachprüfungen gelten, dass das Blachersche Palmitatverfahren der Gesamthärtebestimmung, selbst bei Wässern bis zu einer Härte von 90 deutschen Graden, Ergebnisse liefert, die nur selten um mehr als 0,6 deutsche Grade von den Resultaten der Gewichtsanalyse abweichen. Selbstverständlich gilt auch hier für die Beziehung zwischen Alkalität des Wassers und vorübergehender Härte das, was oben beim Pfeifer-Wartha-Verfahren ausgeführt wurde. Erwähnt sei schliesslich noch, dass Zink und Hollandt auch Versuche über die Brauchbarkeit des Kaliummyristats zur Härtebestimmung anstellten, dasselbe jedoch minder geeignet fanden.

<sup>1)</sup> Mitt. Landesanstalt f. Wasserhyg. 17, 141 (1913). — <sup>2)</sup> Pharm. Zentralhalle 55, 435 (1914). — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. 27, 1, 437 (1914). — <sup>4)</sup> Ztschrft. f. öffentl. Chem. 20, 377 (1914). — <sup>5)</sup> Chem. Ztg. 40, 675 (1916).

Im Anschluss an den vorstehenden Bericht über die Methoden der Härtebestimmung müssen noch die Äusserungen einiger Autoren über die Benennung der Härte erwähnt werden. Mit Rücksicht darauf, dass die Bestandteile, die man wirklich unter dem Namen »vorübergehende Härte« zusammenfassen wollte, tatsächlich nur sehr unvollständig beim Kochen des Wassers »vorübergehen«, d. h. unlöslich werden (S. 556), schlugen z. B. P. Soltsien<sup>1)</sup>, F. Hundeshagen<sup>2)</sup> und H. Klut<sup>3)</sup> vor, jenen Namen zu vermeiden und statt dessen »Karbonathärte« zu sagen. Aus gleichen Motiven erwachsen Vorschläge zu anderer Benennung auch für die »bleibende Härte«. Als Ersatz dafür sind Gipshärte<sup>4)</sup>, Nichtkarbonathärte<sup>5)</sup>, Resthärte<sup>6)</sup>, Suchlonithärte<sup>7)</sup> (= Sulfat-Chlorid-Nitrat-Härte) und Mineralsäurehärte<sup>8)</sup> empfohlen worden. L. Grünhut<sup>9)</sup> weist darauf hin, dass all diese neuen Namen im Grunde denselben theoretischen Bedenken begegnen, wie die alten, die sie ersetzen sollen, denn ausser »Resthärte« reihen sich alle an eine Vorstellung des Vorkommens gewisser Salze im Wasser an, die vom Standpunkt der modernen Lösungstheorie unzulässig ist. Sie sind also ebensowenig wortgetreu richtig, wie die bisherigen Namen, die an ein als unzulänglich erkanntes analytisches Verfahren (Fällung durch Kochen) anknüpfen. Macht man letztere im Geiste von der Beziehung zu diesem Verfahren frei, definiert man also »vorübergehende Härte«, so wie es oben (S. 557) geschah, als denjenigen Anteil der Erdalkalitionen, der im Eindampfungsrückstand des Wassers sich als Erdalkalikarbonat finden muss, und definiert man ferner »bleibende Härte« als Differenz zwischen gesamer und vorübergehender, so besteht keine Veranlassung, diese alten Namen zugunsten der erwähnten neu vorgeschlagenen zu verlassen, weil man auch mit letzteren im Geiste andere Vorstellungen verknüpfen müsste als die, die ihr Wortklang zunächst auslöst. Jedenfalls muss man sich darüber klar bleiben, dass man mit keinem der alten oder neuen Namen den Begriff eines bestimmten Verbindungszustandes der im Wasser gelösten Stoffe verknüpfen darf, sondern dass damit nur bestimmte Reaktionsmöglichkeiten auseinander gehalten werden sollen, die für die praktische Enthärtung des Kesselspeisewassers wesentlich sind,

Schliesslich sei in diesem Zusammenhange noch erwähnt, dass L. Grünhut<sup>10)</sup> vorgeschlagen hat, die Härteangaben bei Wasseranalysen in Zukunft nicht mehr auf deutsche, bzw. französische oder englische

1) Pharm. Ztg. 49, 218 (1904). — 2) Ztschrft. f. öffentl. Chem. 13, 461 (1907). — 3) Mitt. a. d. kgl. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. 10, 83 (1908). — 4) E. Basch, Chem. Ztg. 29, 176 (1905). — 5) F. Hundeshagen, Ztschrft. f. öffentl. Chem. 17, 123 (1911). — 6) P. Drawe, Ztschrft. f. angew. Chem. 23, 52 (1910). — 7) F. Hundeshagen, Ztschrft. f. öffentl. Chem. 13, 461 (1907). — 8) H. Klut, Mitt. a. d. kgl. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. 10, 83 (1908). — 9) Nahrungsmittelchemie in Vorträgen. Herausgeg. von W. Kerp, S. 502 (1914). — 10) Nahrungsmittelchemie in Vorträgen. Herausgeg. von W. Kerp, S. 500 (1914).

»Härtegrade« zu beziehen, sondern dieselben in Milligrammäquivalent/l, bzw. — um den von F. Fichter<sup>1)</sup> eingeführten Ausdruck zu benützen — in Millival/l auszudrücken. Wegen der Begründung dieses Vorschlags und der damit verbundenen Vorzüge sei auf das Original verwiesen. 1 Millival/l Härte entspricht 2,804 deutschen Härtegraden.

Um die gefundene Gesamthärte in Kalzium- und Magnesiumhärte zu differenzieren, kann man, ausser den oben berichteten, an die Gesamthärtebestimmung angegliederten Verfahren, nach L. Grünhut<sup>2)</sup> auch auf die alte Methode der maßanalytischen Kalziumbestimmung von F. Mohr zurückgreifen. Grünhut gibt folgende Vorschrift: 400 *ccm* Wasser — bei Wässern von mehr als 25 deutschen Graden (etwa 9 Millival/l) Gesamthärte entsprechend weniger — werden in einen 500 *ccm*-Messkolben eingemessen, mit verdünnter Schwefelsäure eben angesäuert, wobei man die Reaktion durch ein eingeworfenes kleines Stückchen Lackmuspapier kontrollieren kann, und hierauf mit 50 *ccm*  $\frac{1}{10}$  Oxalsäurelösung versetzt. Dann macht man mit Ammoniak eben alkalisch, füllt mit destilliertem Wasser bis nahezu zur Marke nach, mischt den Kolbeninhalt durch Schwenken und stellt verstopft beiseite. Nach mehreren Stunden füllt man genau zur Marke auf, schüttelt gut um und filtriert durch ein doppeltes, dichtes Papierfilter von etwa 70 *mm* Halbmesser. Die ersten 200 *ccm* Filtrat lässt man fortlaufen, dann fängt man 250 *ccm* auf und titriert in diesen, nach Zusatz von Schwefelsäure und etwa 1 *g* Mangansulfat, in der Wärme den Oxalsäureüberschuss zurück. — Bei einer ähnlichen Arbeitsweise hat Cl. Bahlmann<sup>3)</sup> gleichfalls gute Erfolge erzielt.

J. Grossfeld<sup>4)</sup> bevorzugt folgende Ausführungsform, bei der das Auffüllen zur Marke vermieden wird. 100 *ccm* Wasser werden in einem Erlenmeyerkolben mit genau 20 *ccm* einer Ammoniumoxalatlösung versetzt, die 20 *g* kristallisiertes Salz in 1 *l* enthält. Man schüttelt um, stellt etwa 10 bis 15 Minuten bedeckt beiseite und filtriert danach durch ein glattes, trockenes, feinporiges Filter von 75 *mm* Halbmesser in ein trockenes Gefäß. Während der Filtration ist der Trichter bedeckt zu halten. Von dem Filtrate werden 100 *ccm* (entsprechend  $\frac{5}{6}$  der angewendeten Wassermenge) mit etwa 20 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:3) versetzt, erwärmt und mit  $\frac{1}{10}$   $\text{KMnO}_4$  zurücktitriert. Zur Titerstellung der gebrauchten Permanganatlösung führt man einen blinden Versuch mit 100 *ccm* destilliertem Wasser unter Benützung der gleichen Pipetten aus.

Neuerdings ist mehrfach der Versuch unternommen worden, das im Wasser »enthaltene« Magnesiumchlorid gesondert analytisch zu ermitteln. Es ist ja bekannt, dass eine Anzahl deutscher Flussgebiete durch die in sie eingeleiteten Abwässer der Kaliindustrie —

1) Vergl. diese Ztschrft. 53, 379 (1914). — 2) Nahrungsmittelchemie in Vorträgen. Herausgeg. von W. Kerp, S. 484 (1914). — 3) Journ. Ind. Eng. Chem. 6, 209 (1914). — 4) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 34, 325 (1917); vergl. auch diese Ztschrft. 57, 328 (1918).

d. h. die Endlaugen von der Verarbeitung des Karnallits, die etwa 300 g Chlorion und 100 g Magnesiumion in 1 l enthalten, sowie die von der Kieseritwäsche ablaufenden Wässer, die etwa 70 g Chloride und Sulfate in 1 l enthalten — stark verunreinigt werden. Da natürlich die betreffenden Flussläufe auch noch durch andere Abwässer verschmutzt sind, glaubte man den Anteil ihrer Verunreinigung, der speziell auf die Kaliabwässer zurückzuführen ist, aus ihrem Gehalt an Magnesiumchlorid erschliessen zu können, und aus dieser Anschauung erwachsen die Versuche, ein zur Bestimmung dieses Bestandteiles geeignetes analytisches Verfahren aufzufinden. Zuerst ist ein solches von O. Pfeiffer<sup>1)</sup> angegeben worden, das jedoch kaum angewendet wurde; späterhin traten namentlich H. Precht und H. Noll mit Vorschlägen hervor, die im Rahmen der ganzen Frage eine erhebliche Rolle spielen.

Ich beschreibe zunächst das Verfahren von H. Precht<sup>2)</sup>, welches auf die Löslichkeit des Magnesiumchlorids in Alkohol begründet ist, und welches seither die grössere Verbreitung erfahren hat. 500 ccm — unter Umständen auch nur 200 bis 250 ccm — des zu untersuchenden Wassers werden in einer flachen, blau emaillierten Porzellanschale von etwa 120 mm Durchmesser auf dem Wasserbade eingedampft. Dann wird die Schale mit dem Rückstand im Trockenschrank  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 110° erhitzt. Nach dem Erkalten übergiesst man den Rückstand mit etwa 20 ccm 96%igem (Maß%) Alkohol und verreibt ihn damit sorgfältig mittels eines Glasstabes mit knieförmig gebogenem Ansatz. Nach kurzer Klärung wird die überstehende Flüssigkeit durch ein mit Alkohol angefeuchtetes Filter abgessogen, das Zerreiben und Abdekantieren noch zweimal in derselben Weise wiederholt und schliesslich der Rückstand auf das Filter gespült und mit Alkohol sorgfältig nachgewaschen. Zum Zerreiben und Auswaschen des Rückstandes sollen im ganzen 125 ccm 96%iger Alkohol verbraucht werden. Die klare alkoholische Lösung wird mit der gleichen Raummenge Wasser verdünnt, und schliesslich das Magnesiumion — nach vorheriger Beseitigung des Kalziumions durch Oxalatfällung — in üblicher Weise gewichtanalytisch bestimmt. Die gefundene Menge soll dem »Magnesiumchloridgehalt« des Wassers entsprechen.

Für die Ausführung der Analyse gibt O. Pfeiffer<sup>3)</sup> noch folgende Ratschläge. Er empfiehlt dringend, darauf zu achten, dass die Temperatur beim Trocknen sich nicht über 110° erhebt, wofür man am besten durch Benutzung eines Toluoltrockenschrankes sorgt. Das Ablösen des Trockenrückstandes mit Alkohol lässt sich erheblich mit Hilfe eines sandigen Radiergummis, in Stangenform mit ausgekeilten Enden, erleichtern. Man zerreibt zweckmässig damit auch den abgelösten Rückstand, um die eingeschlossenen Anteile herauszuholen. Die Filtration

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 49, 454 (1910). — <sup>2)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. 26, I, 321 (1913); vergl. auch diese Ztschrft. 18, 439 (1879). — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. 29, I, 8 (1916).

des Alkoholauszuges kann erheblich abgekürzt werden, wenn man das Papierfilter mit Wasser benetzt in dem Trichter anlegt und dann zuerst das Wasser durch Alkohol verdrängt, und wenn man das Trichterrohr durch ein Saugrohr von 50 *cm* Länge und 2 *mm* Weite verlängert.

Ein dem Prechtschen ähnliches Verfahren beschrieben E. Bosshard und W. Burawzow<sup>1)</sup>. Sie benutzten zum Ausziehen des Eindampfungsrückstandes eine Mischung gleicher Raumteile von absolutem Alkohol und Äther und titrieren in der alkohol-ätherischen Lösung das Chlorion. Die Arbeit enthält auch eine ablehnende Kritik des oben erwähnten Verfahrens von O. Pfeiffer.

H. Noll hat sich bei Ausarbeitung seiner Methode die Aufgabe gestellt, den Teil des Magnesiumions zu bestimmen, der bei der bleibenden Härte des Wassers zurückbleibt, und er sieht in dieser »Magnesium-Resthärte«, wie er sie nennt, ein Maß für den Gehalt des Wassers an Kaliendlaugen. In einer ersten Versuchsreihe<sup>2)</sup> hat er zunächst noch einmal die Ausscheidung der Erdalkalisalze beim Kochen des Wassers studiert, wie man sie früher zur gesonderten Bestimmung der vorübergehenden und der bleibenden Härte vornahm. Synthetische Lösungen, z. B. von Gips und Magnesiumhydrokarbonat, schieden, wie zu erwarten war, natürlich nicht die dem letzteren entsprechende Menge Magnesiumkarbonat aus, sondern auch Kalziumkarbonat, und eine entsprechende Menge Sulfation ging neben dem Magnesiumion in Lösung. Noll überzeugte sich also bei diesen und bei ähnlichen anderen Versuchen davon, dass — wie es nach unserer modernen Auffassung von dem Zustand der Salze in wässrigen Lösungen gar nicht anders erwartet werden kann — Umsetzungen zwischen den in Lösung gebrachten Stoffen stattfinden und die Analyse des gekochten Wassers nicht über seine ursprünglich ihm zugefügten Bestandteile, sondern nur über das durch die analytischen Operationen herbeigeführte Gleichgewicht unterrichten kann. Im übrigen ergaben seine Versuche, dass in Moorwässern die Abscheidung der Erdalkalikkarbonate beim Kochen wesentlich zurückgedrängt wird; die gelösten organischen Stoffe scheinen demnach als Schutzkolloide zu wirken. — Noll berichtet in dieser Arbeit weiter über Versuche, betreffend das Verhalten von Kalziumhydrokarbonatlösung gegen Barytwasser. Auf Zusatz des letzteren wird Kalziumion nicht vollständig als Karbonat gefällt, sondern es bleiben erhebliche Mengen in Lösung, die um so grösser sind, je höher seine Anfangskonzentration war. Es ist das offenbar die Folge einer sekundären Umsetzung



die deshalb erheblich nach der rechten Seite der Formel neigt, weil das Löslichkeitsprodukt des Baryumkarbonats kleiner ist als das des Kalziumkarbonats.

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. **26**, I, 71, (1913). — <sup>2)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. **23**, 2025 (1910).

In einer zweiten Arbeit gelangt dann H. Noll<sup>1)</sup> zu folgenden Feststellungen. Kocht man 1 l Wasser auf 250 *ccm* ein und bestimmt man in den Ausscheidungen Kalzium und Magnesium, so entspricht deren Menge, falls das Wasser »kein Alkalikarbonat enthielt«, praktisch der ursprünglichen Alkalität des Wassers. Das beweist, dass bei derartigem Einkochen die Umsetzung zwischen Hydrokarbonation einerseits und Kalzium- und Magnesiumion andererseits praktisch vollständig ist. Füllt man jedoch das eingekochte Wasser wieder auf die ursprüngliche Raummenge auf — wie es früher bei der Bestimmung der bleibenden Härte geschah —, so gehen wiederum erhebliche Mengen Magnesiumkarbonat in Lösung. Ein solches Wiederauffüllen hat daher bei der Bestimmung der »Magnesium-Resthärte« zu unterbleiben.

Hierauf gründet dann H. Noll<sup>2)</sup> folgendes Verfahren zur Bestimmung der Magnesium-Resthärte. 1 l Wasser wird auf 250 *ccm* eingekocht<sup>3)</sup>. Man filtriert nach dem Erkalten und titriert in dem Filtrat mittels  $\frac{n}{10}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Alkalität unter Verwendung von Methylorange als Endanzeiger. Die Alkalität darf nur noch ganz gering sein. Darauf bestimmt man, nach dem Ausfällen des Kalziumions, das Magnesiumion gewichtanalytisch. Noll hat nach diesem und nach dem Prechtschen Verfahren vergleichende Bestimmungen an einer Anzahl Wasserproben vorgenommen und dabei nur in den wenigsten Fällen übereinstimmende Ergebnisse erhalten. Er führt mit Recht aus, dass an diesen Differenzen Umsetzungen der Wasserbestandteile untereinander die Schuld tragen; er glaubt aber, aus gewissen Beobachtungen schliessen zu sollen, dass solch tiefergreifende Umsetzungen nur bei der Arbeit nach Precht, d. h. beim Eindampfen zur Trockne, auftreten, während er bei seinem Verfahren das Gleichgewicht festhalten zu können meint, das sich in wässriger Lösung, also auch im untersuchten Wasser, herstellt. In Wahrheit liegt die Sache so, dass man weder aus dem einen noch aus dem anderen Ergebnis auf den Zustand im untersuchten Wasser schliessen darf: nach Noll misst man den im vierfach (1000 : 250 *ccm*) konzentrierten Wasser im Gleichgewicht mit den ausgeschiedenen Bodenkörpern erzielten Zustand, nach Precht die Löslichkeit der beim Eindampfen zur Trockne erzielten Bodenkörper in Alkohol. Weder das eine noch das andere hat mit der Zusammensetzung des Wassers selbst, seinem Gehalt an Ionen und an Salzkombinationen, direkt etwas zu tun. Ich erwähne noch, dass Noll, wenn er nach seinem Verfahren geringere Magnesiumionmengen gefunden hatte als nach Precht, annimmt, beim Eindampfen zur Trockne vollzögen sich Reaktionen, die zur Bildung von Magnesiumchlorid führen. In den Fällen aber, in denen sein Verfahren die höheren

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. **36**, 997 (1912). — <sup>2)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. **26**, 320 (1913). — <sup>3)</sup> Nach O. Pfeiffer, Ztschrft. f. angew. Chem. **29**, 8 (1916), geschieht das am besten in einer Porzellanretorte von etwa 2,5 l Nutzinhalt unter Kondensation des fortgehenden Wassers im Liebig'schen Kühler.

Werte gibt, »enthält« nach ihm das Wasser ausser Magnesiumchlorid auch noch Magnesiumsulfat; er bestimmt ja die gesamte Magnesium-Resthärte und nicht bloss das Chlorid.

In einer Arbeit, die sich der Vergleichung beider Verfahren widmet, kommt O. Pfeiffer<sup>1)</sup> mit Beziehung auf das Verfahren von Noll zu dem Schluss, dass seine Ergebnisse weder die Gesamtmenge der Magnesiumsalze, die mit den Kaliabwässern in den Fluss gelangt sind, noch die Gleichgewichtszustände der Salze im Wasser vor dem Verkochen zutreffend zum Ausdruck bringen. Andererseits hält er für erwiesen, dass der umkehrbare Vorgang



beim Eindampfen zur Trockne im Sinne des oberen Pfeiles, d. h. zugunsten der rechten Formelseite, quantitativ zu Ende läuft. Es würde demnach nicht nur das etwa während des Einkochens aus Magnesiumchlorid gebildete Kalziumchlorid in das Magnesiumsalz zurückverwandelt, sondern diese Umsetzung ergreift auch das aus beliebiger Quelle, z. B. aus zugeleiteten Ammoniak sodafabrik-Abwässern, in das Wasser gelangte Kalziumchlorid, das demnach in Gestalt von Magnesiumchlorid in die Erscheinung tritt. Nach Pfeiffers Meinung findet man demnach nach dem Verfahren von Precht das mit den Endlaugen den Flüssen zugeleitete Magnesiumchlorid, einschliesslich etwaigen Kalziumchlorids aus den Ammoniak sodafabriken, mit hinreichender Genauigkeit.

Eine Anzahl weiterer Veröffentlichungen, von O. Pfeiffer<sup>2)</sup>, R. Schenk<sup>3)</sup> und C. L. Reimer<sup>4)</sup>, sprechen sich im ähnlichen Sinne aus; von Schenk ist hierbei namentlich die Gleichgewichtslehre von den reziproken Salzpaaren herangezogen worden. H. Noll<sup>5)</sup> hat hierauf dann noch mehrfach erwidert.

Bei einer Besprechung der ganzen Frage weist L. Grünhut<sup>6)</sup> darauf hin, dass, wenn man die Prechtsche Methode exakt charakterisieren will, dies am besten geschieht, indem man sie als Verfahren zur Bestimmung des alkohollöslichen Magnesiums im Eindampfungsrückstand bezeichnet. Der Zustand der Salze im Eindampfungsrückstand eines Wassers ist aber, da sie sich in der Reihenfolge der Löslichkeitsprodukte ausscheiden, aus der in Ionen wiedergegebenen Gesamtanalyse des Wassers berechenbar, mithin auch die Menge der im Rückstand enthaltenen alkohollöslichen Erdalkalisalze, d. h. des Kalziumchlorids, Kalziumnitrats, Magnesiumchlorids und Magnesiumnitrats. Es ist daher durchaus zutreffend, wenn O. Lünig<sup>7)</sup> darauf hinweist,

1) Ztschrft. f. angew. Chem. 29, I, 7 (1916). — 2) Gesundh. Ing. 40, 221, 230 (1917); Ref. in Ztschrft. f. angew. Chem. 31, II, 9 (1918). — 3) Gesundh. Ing. 40, 222, 230 (1917); Ref. in Ztschrft. f. angew. Chem. 31, II, 9 (1918). — 4) Kali 11, 394 (1917); Ref. in Ztschrft. f. angew. Chem. 31, II, 129 (1918). — 5) Gesundh. Ing. 40, 222, 229 (1917); Kali 12, 185 (1918); Ref. in Ztschrft. f. angew. Chem. 31, II, 129, 325. — 6) Das Lebensmittelgewerbe Herausgeg. von K. v. Buchka. 3, 533 (1918). — 7) Ztschrft. f. öffentl. Chem. 23, 209 (1917); Ztschrft. f. angew. Chem. 30, I, 214 (1917).

dass das nach Prechts Methode zu erwartende Ergebnis auf Grund der Gesamtanalyse rechnerisch ermittelt werden kann. Eine nähere Anweisung zur Ausführung solcher Berechnungen gab L. Grünhut a. a. O.

Grünhut weist darauf hin, dass aus geologisch-chemischen Gründen bei normalen natürlichen Wässern kein alkohollösliches Magnesium sich zeigen wird, dass es also in der Regel wirklich berechtigt ist, aus seinem Auftreten auf magnesiumchloridhaltige Zufüsse, d. h. auf Kaliendlaugen, zu schliessen. Dieser Schluss ist jedoch nur ein qualitativer; quantitativ können sich die Verhältnisse wesentlich verschieben, weil immer dann, wenn im Wasser von Haus aus die Äquivalentkonzentration des Sulfations grösser war als die bleibende Härte, ein Teil des als Chlorid solchem Wasser zugeführten Magnesiumions beim Eindampfen in alkoholunlösliches Sulfat verwandelt, und demzufolge im Vergleich zum zugeführten Magnesiumchlorid zu wenig gefunden wird. Wird anderseits dem Wasser Kalziumchlorid zugeführt, so tritt die soeben (S. 567) bereits besprochene Verschiebung ein, und man findet zu viel alkohollösliches Magnesium im Vergleich zur zugeführten Magnesiumchloridmenge. Völlig hinfällig werden diese Beziehungen bei sehr nitratreichen Wässern, da dann Magnesiumnitrat im Eindampfungsrückstand auftreten und weiterhin in die alkoholische Lösung eingehen kann.

Die Frage der wirtschaftlichen und hygienischen Bedeutung der Kaliendlaugenzufüsse zu den Vorflutern ist Gegenstand eines umfangreichen und bedeutsamen Schrifttums. Dasselbe kann an dieser Stelle nicht näher aufgezählt, geschweige denn referiert werden. Ich begnüge mich hier mit dem Hinweis auf einige der vom Reichsgesundheitsrat erstatteten Gutachten<sup>1)</sup> und verweise ausserdem auf Abhandlungen von R. Abel<sup>2)</sup> und von W. Kerp<sup>3)</sup>, in welchen die maßgebenden Gesichtspunkte für die technische und hygienische Begutachtung der versalzenen Flusswässer zuletzt zusammenfassend bearbeitet wurde.

L. Grünhut.

### 3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

**Die Bestimmung der in pharmazeutischen Präparaten zulässigen Mengen von Arsen und Blei nach dem neuen englischen Arzneibuch (The British Pharmacopoeia 1914).**

Im Jahre 1914 ist das neue englische Arzneibuch, die 5. Ausgabe, erschienen, nachdem die 4. Ausgabe seit 1898 in Kraft gewesen war. Zu den wesentlichsten Neuerungen dieses Arzneibuches gehört die Aufstellung von Grenzwerten für die zulässige Verunreinigung durch Arsen

<sup>1)</sup> W. Ohlmüller, C. Fränken, G. Gaffky, H. Keller, A. Orth und B. Hofer, Arb. Kais. Gesundh. Amt 25, 2—157 (1907). — H. Beckurts, A. Orth und O. Spitta, ebendas. 38, 1 (1911). — C. Fränken, H. Keller und O. Spitta, ebendas. 44, 531 (1913). — <sup>2)</sup> Arb. Kais. Gesundh. Amt 50, 279 (1917). — <sup>3)</sup> Arb. Reichsgesundh. Amt 51, 239 (1919).