

Wasser mit dem Flussschlamm in Berührung zu bringen. Schon 2 km unterhalb des Wehres, bei Georgsburg, ist nach Ohlmüller<sup>3)</sup> die Durchmischung des Wassers vollzogen, und es kann von hier ab nach den Wahrnehmungen über die fehlende Wirksamkeit der Trübwasser eine weitere Ausscheidung von Chlormagnesium schwerlich stattfinden, was für die bei der Saale obwaltenden Verhältnisse von um so grösserer Bedeutung ist, als erst mit der weiter stromabwärts einmündenden Bode die magnesia-reichen Kaliendlaugen aus dem Stassfurter Industriegebiet dem Flusse einverleibt werden.

Von der Selbstreinigung der Flüsse von Chlormagnesium als einer allgemeinen Erscheinung zu sprechen, dürfte nach vorstehenden Ausführungen als verfrüht bezeichnet werden.

### Bestimmung des Kalkes und der Magnesia in Wasser.

Von A. Grittner.

Im Jahre 1841 liess sich Clark<sup>4)</sup> ein Verfahren patentiren, nach welchem die Härte des Wassers mit gewöhnlicher Seifenlösung bestimmt werden kann. Campbell<sup>2)</sup> untersuchte diese Methode und fand, dass der Kalk und die Magnesia gleiche Mengen Seifenlösung verbrauchen, wenn wir ihre Lösungen getrennt untersuchen; sobald aber ein Gemenge ihrer Lösungen vorliegt, weniger Seifenlösung verbraucht wird, als der Summe der Bestandtheile entspricht. Schneider<sup>3)</sup> bestätigte diese Beobachtung mit der Bemerkung, dass die Bestimmung nur dann gelingt, wenn neben dem Kalk die Menge der Magnesia sehr gering ist und die Summe beider auch ein gewisses Maass nicht übersteigt. Mit der Zunahme der Härte und der Magnesia wird das Resultat schlechter, wie folgende Beispiele zeigen. Ein Wasser, welches 0,3642 g Kalk und 0,0763 g Magnesia enthielt, gab mit Seifenlösung 35,69<sup>0</sup> Härte statt der berechneten 47,1<sup>0</sup>. Ein zweites Wasser enthielt 0,0886 g Kalk und 0,0226 g Magnesia, was 12,0<sup>0</sup> Härte entspricht und mit Seifenlösung wurden nur 8,02<sup>0</sup> erhalten.

Gleiche Abweichungen fand auch Fleck<sup>4)</sup>, der zugleich beobachtete, dass die Schaumbildung in Wasser, welches viel organische

Substanzen enthält, früher eintritt. Letztere Beobachtung kann auch ich mit dem Hinzufügen bestätigen, dass dies auch bei stark alkalischem Wasser eintritt.

Sowohl Reichardt<sup>5)</sup> als auch auf dessen Aufforderung Ludwig befassten sich mit der Methode von Clark, keiner erhielt aber befriedigende Resultate, obwohl Kali- wie auch Natronseifenlösungen angewendet wurden. Tromsdorf<sup>6)</sup> verwendete zur Härtebestimmung Kaliseife, welche aus Bleiseife erhalten wurde, und von ihm stammt auch die jetzt noch verwendete Vorschrift zur Herstellung der Seifenlösung. Tromsdorf ging mit der Anwendung der Seifenlösung zur Titration soweit, dass er auf diese Weise nicht nur den Kalk und die Magnesia, sondern auch die Schwefelsäure bestimmen wollte. Er hatte aber die Richtigkeit der erhaltenen Zahlen durch die Gewichtsanalyse nicht geprüft. Mohr<sup>7)</sup>, der bekanntlich ein grosser Freund der maassanalytischen Methoden war, zählt die Härtebestimmung mit Seifenlösung zu den unsicheren und schlechteren Methoden.

Mit der Seifenlösung soll man nicht nur die gesammte, sondern auch die bleibende Härte bestimmen können. Diese Resultate können aber nicht richtig sein, denn ein Theil der kohlen-sauren Magnesia bleibt sogar bei alkalischem Wasser in Lösung, so dass wir auch bei solchem Wasser bleibende Härte finden können, welches Chlor und Schwefelsäure nur in Spuren enthält, und bei geringer Härte der Gesamtrückstand hauptsächlich aus kohlen-saurem Natron besteht, wie fast jedes artesische Wasser in Ungarn.

L. W. Winkler<sup>8)</sup> will die Methode von Clark so vervollständigen, dass er den Kalk und die Magnesia bestimmt, letztere ohne vorherige Fällung des Kalkes, wie es Tromsdorf gethan hatte. Winkler geht von reiner Kaliumoleatlösung aus und giebt zuerst zum Wasser eine Lösung von Seignettesalz und Kaliumhydroxyd, wobei sich nur der Kalk mit der Kaliumoleatlösung umsetzt. Versetzt man aber das Wasser mit ammoniakalischer Ammonchloridlösung, so bildet der Kalk wie auch die Magnesia Oleate. In beiden Fällen wird in alkalischer Lösung titrirt, wodurch die hydrolytische Dissociation des Kaliumoleates vermieden wird. Bereits Faist<sup>9)</sup> arbeitete in alkalischer Lösung, indem er das Wasser vor der Titration mit Sodalösung versetzte.

<sup>3)</sup> Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt, XII, 285 ff.

<sup>4)</sup> Jahresberichte der Chemie 1850, 608.

<sup>2)</sup> Jahresberichte der Chemie 1850, 610.

<sup>3)</sup> Jahresberichte der Chemie 1856, 564.

<sup>4)</sup> Dingler 185, 226.

<sup>5)</sup> Zeitschrift f. anal. Chemie 10, 288.

<sup>6)</sup> Zeitschrift f. anal. Chemie 8, 333.

<sup>7)</sup> Mohr, Titrirmethoden 1886, 651.

<sup>8)</sup> Magyar kémiai folyóirat 1901, 17. Zeitschrift für anal. Chemie 1901, 82.

<sup>9)</sup> Jahresberichte der Chemie 1852, 781.

Nach Winkler's Versuchen verbraucht die gleiche Menge Magnesia in Kalk ausgedrückt um ein Viertel mehr Kaliumoleat als der Kalk; es ist daher bei der Bestimmung der Magnesia von der verbrauchten Kaliumoleatlösung die dem Kalk entsprechende Menge abzuziehen und der verbleibende Rest giebt um ein Viertel vermindert die Magnesia in Kalk ausgedrückt, so dass die Summe beider der gesammten Härte entspricht. Der Vortheil der Methode besteht darin, dass wir in einigen Minuten zugleich den im Wasser enthaltenen Kalk und die Magnesia ermitteln könnten.

Winkler bestimmte die nothwendige Menge von Kaliumoleat für 10<sup>o</sup> harte Lösungen von Calciumchlorid, Baryumchlorid und Magnesiumsulfat bei Anwesenheit von Kaliumhydroxyd-Seignettesalz respective ammoniakalischer Ammonchloridlösung. Die in den einzelnen Versuchsreihen gefundenen Kaliumoleatmengen stimmen so gut überein, dass die grösste Abweichung kaum 0,1 ccm beträgt. In der Versuchsreihe mit Magnesiumsulfat fand Winkler, dass für die 10<sup>o</sup> harte Lösung 13,22 ccm Kaliumoleat nothwendig ist, daher erhalten wir die durch die Magnesia verursachte Härte, wenn die verbrauchte Kaliumoleatlösung um ein Viertel vermindert oder aber mit 0,756 multiplicirt wird.

Sehr gut übereinstimmende Resultate erhielt Winkler auch dann, wenn er gemischte Lösungen von Kalk und Magnesiumsalzen verschiedener Härte titrirte. In dieser Versuchsreihe ändert sich zwischen 9—5<sup>o</sup> die durch Kalk und zwischen 1—5<sup>o</sup> die durch Magnesia verursachte Härte. Aus diesen Daten wird die Folgerung gezogen, dass die Härte auch dann genau bestimmt werden kann, wenn die Hälfte derselben durch Magnesia verursacht wird; wie aber die Resultate ausfallen, wenn mehr Magnesia als Kalk vorhanden ist, wird nicht erwähnt, trotzdem solche Fälle, wenn auch nicht häufig, dennoch vorkommen.

Wenn wir aus der von 1<sup>o</sup> bis 15<sup>o</sup> mit je 2,5<sup>o</sup> ansteigenden mit Calciumchlorid und Magnesiumsulfat erhaltenen Versuchsreihe den Factor, mit welchem die auf die Magnesia entfallende Menge Kaliumoleat zu multipliciren ist, um dieselbe in Kalk ausgedrückt zu erhalten, berechnen, so ist dieser

für 1,0 harte Lösung	0,828
2,5 - - -	0,793
5,0 - - -	0,723,

bei den übrigen stimmen diese Werthe sehr annähernd mit der obigen Zahl von 0,756 überein. Diese Zahlen zeigen, dass der Factor sich ändert und daher nicht constant mit 0,756 angenommen werden kann.

Nebenbei sei erwähnt, dass ich die Ablesung der Bürettenstellung auf die zweite

Decimale aus zwei Gründen nicht für richtig halte. Erstens ist die Distanz, die 0,1 ccm entspricht, höchstens 1,5 mm, daher entsprechen 0,01 ccm nur 0,15 mm, was ohne besondere Hilfsmittel nicht abgelesen werden kann; zweitens ist die Angabe der zweiten Decimale auch darum nicht zu empfehlen, weil ja Differenzen schon in der ersten Decimale vorkommen, und wir können sehr zufrieden sein, wenn bei solchen Analysen die erste Decimale noch annähernd richtig ist, zumal auch der Factor sich schon ändert.

Die Methode von Winkler hatte für mich grosses Interesse, weil man dort sehr viel Zeit und Arbeit ersparen könnte, wo Wasseranalysen massenhaft vorkommen. Die Methode wäre auch deshalb wichtig, weil, wenn wir die Alkalität des Wassers auch bestimmen, uns sämtliche Daten zur Verfügung stehen, um die nothwendigen Mittel zur Wasserreinigung berechnen zu können. Es ist dieser Zweck auch dann erreicht, wenn wir die gesammte Härte und die Magnesia auf andere Art, aber auch durch Titration bestimmen; dieser Weg ist aber länger, denn das Wasser muss gekocht und auch filtrirt werden, was man nach Winkler's Verfahren ersparen kann. Um die Richtigkeit dieser Methode zu erproben, beobachtete ich streng die angegebenen Vorschriften. Das von Merck bezogene Acidum oleicum puriss. ist etwas gelblich, das daraus dargestellte Kaliumoleat farblos. Kaliumhydroxyd und Baryumchlorid stammen ebenfalls von Merck und waren beide „pro analysi“ Präparate.

Zuerst wurde der Titer des Kaliumoleates eingestellt. Die grösste Abweichung betrug bei 5 Versuchen 0,05 ccm, wobei bemerkt sei, dass die Ablesung nie genauer als auf 0,05 ccm vorgenommen wurde.

Clark<sup>10)</sup> erwähnt schon, dass die freie Kohlensäure aus dem Wasser durch Schütteln und Luftdurchleiten zu entfernen ist, weil diese die Resultate beeinflusst. Den Einfluss der freien Kohlensäure sollen folgende Versuche beweisen.

1. Zu 100 ccm destillirtem Wasser wurden 0,5 resp. 0,45 ccm Kaliumoleat bis zum bleibenden Schaum verbraucht ohne Zugabe von Kaliumhydroxyd-Seignettesalzlösung.

2. Wurden durch 100 ccm destillirtes Wasser Kohlensäure bis zur Sättigung durchgeleitet, so waren unter obigen Verhältnissen 2,2, 2,4 ccm Kaliumoleat nothwendig. Der erhaltene Schaum ist bei Weitem nicht so charakteristisch als der durch 0,05 ccm Kaliumoleat in alkalischer Lösung erhaltene. Die Quantität und Qualität des Mittels, in der die

<sup>10)</sup> Jahresberichte der Chemie 1850, 611.

Titration vorgenommen wird, hat auf die Resultate auch Einfluss, wie folgende Versuche beweisen.

1.  $10^0$  harte Baryumchloridlösung gab auf Zusatz von 5 ccm alkalischer Seignettesalzlösung mit 10,0, 10,05 ccm Kaliumoleat bleibenden Schaum.

2.  $10^0$  harte Baryumchloridlösung verbrauchte nach dem Versetzen mit 10 ccm alkalischer Seignettesalzlösung 9,7, 9,75 ccm Kaliumoleat.

3. Wurden 100 ccm  $10^0$  harte Baryumchloridlösung mit weiteren 100 ccm destillirtem Wasser und 5 ccm Seignettesalzlösung versetzt, so wurden 10,4, 10,5 ccm Seifenlösung verbraucht.

4.  $10^0$  harte Baryumchloridlösung gab nach Zugabe von 5 ccm ammoniakalischer Salmiaklösung mit 9,7, 9,8 ccm Kaliumoleat bleibenden Schaum.

Diese Versuche beweisen, dass unter keiner Bedingung mehr oder weniger als 5 ccm alkalische Seignettesalzlösung verwendet werden darf, sonst ändert sich der Titer des Kaliumoleates. Ebenso streng müssen wir die Vorschriften für Bereitung der alkalischen Seignettesalzlösung befolgen und weder mehr noch weniger als 6 g Kaliumhydroxyd auf 500 ccm verwenden. Der Titer des Kaliumoleates ändert sich auch dann, wenn wir die Titration bei Anwesenheit ammoniakalischer Salmiaklösung vornehmen.

Wie wir gesehen haben, verbraucht eine  $10^0$  harte Baryumchloridlösung mehr Kaliumoleat, wenn wir sie mit Wasser weiter verdünnen. Dies ist auch bei natürlichem Wasser zu bemerken und zwar kann die Abweichung hier noch grösser sein, wie folgende Versuche beweisen. Bei der Bestimmung des Kalks im Leitungswasser wurden 7,05, 7,10 ccm Kaliumoleat verbraucht. Zur Magnesiabestimmung, wo Kalk und Magnesia zusammen titirt werden, hatte ich bis zum bleibenden Schaum 11,3, 11,25 ccm Kaliumoleat benöthigt. Wurde das Wasser vorher mit gleichem Volumen destillirtem Wasser verdünnt, so waren für 100 ccm bei der Kalkbestimmung 3,65, 3,70 ccm und auf die Magnesia 5,75, 5,65 ccm Kaliumoleat nothwendig, oder auf das ursprüngliche Volum umgerechnet 7,35 respective 11,40 ccm. Die Abweichung ist schon ziemlich gross, aber könnte vielleicht doch noch als Versuchsfehler betrachtet werden. Wenn wir dies auch diesmal zugeben, so ist das bei folgendem Wasser nicht möglich, denn einen so grossen Fehler wird auch der nicht begehen, der mit dieser Titration wenig vertraut ist. Bei der Kalkbestimmung wurden im ursprünglichen Wasser 4,2, 4,2, 4,1 ccm und bei der Titration des

Kalks und der Magnesia zusammen 14,85, 14,95 ccm Kaliumoleat verwendet. Nachher wurde das Wasser mit dem gleichen Volumen destillirten Wasser verdünnt und auf den Kalk 2,55, 2,45, 2,55 ccm und für die Magnesia 7,9, 7,9 ccm Kaliumoleat verbraucht oder, auf das ursprüngliche Volumen umgerechnet, erhalten wir im Durchschnitt für den Kalk 5,03 ccm und für die Magnesia 15,8, während zuerst 4,17 respective 14,9 ccm Kaliumoleat verbraucht wurden. Solche Differenzen können nur durch Fehler der Methode veranlasst werden.

Bei der Anwendung der Winkler'schen Methode hatte ich die Wahrnehmung gemacht, dass der Schaum, der bei der Kalktitration entsteht, nie so charakteristisch ist als der bei der Magnesiabestimmung erhaltene. Der Schaum ist nicht so beständig, und es kommt vor, dass die entstandene Kalkseife auf der Flüssigkeit eine Haut bildet, welche die Beobachtung des bleibenden Schaumes erschwert. Es entsteht das Gefühl der Unsicherheit bei der Bildung solchen Schaumes und man weiss nicht, ob er als Endpunkt anzusehen ist, um so mehr, da er verschwindet, wenn die Flüssigkeit in kreisende Bewegung gesetzt wird. Für mich war der Kalkschaum nie so beruhigend als der bei der Magnesiabestimmung erhaltene und, dass trotzdem die Resultate untereinander doch ziemlich gut stimmen, hatte ich so erreicht, dass der Schaum mit dem bei der vorgehenden Titration erhaltenen verglichen wurde.

Es verursachte keine Schwierigkeit, jenen Schaum, der erhalten wird, wenn Kalk und Magnesia zusammen titirt werden und die Reaction zwischen Magnesia und Kaliumoleat beginnt, zu erkennen. Winkler nennt diesen „der falsche Schaum“, der zwar sehr dicht ist, aber nach ein bis zwei Minuten zusammenfällt, man darf sich daher nicht übereilen, sondern die Flüssigkeit öfter schwach schütteln, dann verschwindet derselbe. Der Schaum, der nach Beendigung der Reaction erhalten wird, ist so beständig, dass er stundenlang stehen bleibt, ohne sich merklich zu ändern.

Wenn wir zu natürlichem Wasser ammoniakalisches Ammonchlorid zusetzen, so würde man erwarten, dass der doppeltkohlensaure Kalk und die Magnesia sich in einfach kohlensaure Salze umsetzen und als solche abgeschieden werden. Dies konnte ich aber nicht nachweisen, wenn die Härte des Wassers nicht mehr als ungefähr  $10^0$  war und die Mischung nicht länger als eine Stunde stand.

Ich hielt es für nothwendig, bei dieser Gelegenheit die Resultate der Titration nicht nur mit der Gewichtsanalyse, sondern sowohl

mit der Magnesiabestimmung nach Pfeifer<sup>11)</sup>, als auch mit jener Härtebestimmung zu vergleichen, welche in der Fällung, nach vorgehender Neutralisation, mit  $\frac{1}{10}$  N.-Soda und Ätznatron besteht.

Die Magnesiabestimmung nach Pfeifer hat eine schwache Seite, die darin besteht, dass man mit ausgekochtem, also kohlensäurefreiem Wasser arbeiten muss, sonst bekommt man mehr Magnesia, als der Wirklichkeit entspricht. Der Fehler kann verkleinert werden, wenn die Titerstellung der Kalklösung unter den gleichen Bedingungen stattfindet, wie die Bestimmung der Magnesia. Wir verfahren daher so, dass 100 ccm destillirtes Wasser in Silber- oder Platinschale ausgekocht und mit ausgekochtem destillirten Wasser in einen 200 ccm-Kolben hineingewaschen, mit 50 ccm Kalklösung versetzt, nachher 5 ccm oberhalb der Marke aufgefüllt wird. Nachdem die Lösung ausgekühlt ist, wird sie filtrirt und in 100 ccm der Kalk mit  $\frac{1}{10}$  N.-Salzlösung bestimmt. Ich erachte es für unbedingt nothwendig, dass mindestens um  $\frac{1}{3}$  mehr Kalklösung vorhanden sei, als zur Fällung der Magnesia nothwendig ist, sonst scheidet sich dieselbe nicht vollständig aus. Der Fehler, der bei der Titration begangen wird, beträgt kaum mehr als 0,05 ccm, so dass dies einem Fehler in der Härte von 0,28° entspricht, wenn sie auf das ursprüngliche Volumen umgerechnet wird.

Zu Anfang der 80er Jahre hat W. Wartha<sup>12)</sup> eine Härtebestimmungsmethode ausgearbeitet, die in ungarischer Sprache im Druck erschienen ist. Die Methode ist folgende: Wenn wir 100 ccm Wasser kochend mit  $\frac{1}{10}$  N.-Salzsäure in Gegenwart von Alizarin titriren, so bekommen wir nach der Neutralisation eine Zahl, die uns anzeigt, wie viel Säure zur Sättigung der kohlensauren Salze verbraucht wurde; diese Zahl nennt Wartha „alkalischer Grad“. Diese Zahl mit 2,8 multiplicirt giebt die temporäre Härte, aber nur dann, wenn das Wasser kein kohlensaures Alkali enthält. Sämmtliches Trinkwasser, welches in Ungarn durch Tiefbohrung erhalten wird, sowie die meisten Grundwasser aus der grossen ungarischen Ebene enthalten aber kohlensaures Alkali. In diesem Falle ist die temporäre Härte gleich der gesammten Härte. Falls der alkalische Grad mit 2,8 multiplicirt eine höhere Zahl ergeben sollte als die gesammte Härte, so enthält das Wasser kohlensaures Alkali, welches wir auch berechnen können. Ziehen wir die Härte in  $\frac{1}{10}$  N.-

Säure ausgedrückt von der Alkalität ab, so erhalten wir eine Zahl, die mit 0,053 multiplicirt angiebt, wie viel Gramm kohlensaures Alkali in kohlensaurem Natron ausgedrückt in einem Liter Wasser enthalten ist.

Die gesammte Härte wollte damals Wartha so bestimmen, dass das mit  $\frac{1}{10}$  N.-Salzsäure genau neutralisirte Wasser mit überschüssiger  $\frac{1}{10}$  N.-Sodalösung versetzt wird. Nach einigem Kochen wird in einen 200 ccm-Kolben gewaschen und nach dem Auskühlen die überschüssige Soda in 100 ccm der filtrirten Lösung durch Titration bestimmt. Da die Magnesia mit Soda unvollständig gefällt wird, modificirte Wartha dieses Verfahren dahin, dass zur vollständigen Fällung der Kalk- und Magnesiumsalze gleiche Theile  $\frac{1}{10}$  N.-Soda und Ätznatronlösung genommen werden, wo dann der Kalk als kohlensaure Verbindung, die Magnesia als Magnesiahydrat gefällt wird. Das überschüssige Alkali wird zurücktitrirt und aus der verbrauchten Menge die gesammte Härte bestimmt. Diese modificirte Methode wurde zwar zuerst durch J. Pfeifer<sup>13)</sup> veröffentlicht, aber alle Schüler der hiesigen technischen Hochschule verwenden von jeher nur diese zur Härtebestimmung, weil die Resultate für technische Zwecke vollständig genügen und dieselbe einfacher ist als z. B. die Methode von Giorgis und Feliciani<sup>14)</sup>, die auch Soda und Ätznatron verwenden.

Bei der Härtebestimmung nach Wartha soll mindestens die doppelte Menge Soda und Lauge genommen werden als zur Fällung nothwendig, denn nur dann können wir sicher sein, dass auch die Magnesia vollständig gefällt ist.

Eine Fehlerquelle besitzt auch diese Methode, die wir dann beobachten, wenn die Härte des Wassers nicht mehr als 2—3° ist, und nur ein geringer Theil durch Magnesia verursacht wird. In diesem Falle scheidet sich der kohlensaure Kalk so fein aus, dass er durch das Filter geht und ein klares Filtrat nicht zu erhalten ist. Ist aber auch bei weichem Wasser die Magnesia etwas vorwiegend, so hüllt das entstandene Magnesiahydrat den kohlensauren Kalkstein ein und man erhält ein klares Filtrat.

In nachfolgender Tabelle sind die Resultate der untersuchten 12 Wasser enthalten. Kalk und Magnesia ist gewichtsanalytisch und durch Titration nach Winkler sowie auch nach Pfeifer bestimmt. Die gesammte Härte als auch der alkalische Grad wurde nach Wartha bestimmt. Bemerkt sei, dass die Bestimmungen nach Winkler mindestens

<sup>11)</sup> Pfeifer. Magyar kémiai folyóirat 1895, 55.

<sup>12)</sup> Wartha. Az ivóvíz vizsgálata. Budapest 1882.

<sup>13)</sup> Zeitschrift f. angew. Chemie 1902, 198.

<sup>14)</sup> Chem. Centralblatt 1899, II, 458.

zweimal gemacht und der Mittelwerth in die Tabelle gesetzt wurde. Sowohl Kalk als Magnesia sind in Graden angegeben und zwar letztere in Kalk ausgedrückt, so dass durch Addition beider sofort die gesammte Härte erhalten wird. In der zweiten Spalte bedeutet die obere Zahl die ursprüngliche Menge des Wassers, die untere jenes Volumen, welches nach der Verdünnung erhalten wurde. In der letzten Spalte ist angegeben, ob das Wasser vor der Titration nach Winkler genau neutralisirt und ausgekocht wurde oder nicht; Winkler empfiehlt nämlich bei Mineralwasser die vorherige Neutralisation, wodurch der Kalk und die Magnesia genau bestimmt werden können, wie mitgetheilte Beleganalysen zeigen. Wenn wir diese Sache näher betrachten, kommen wir zu der Überzeugung, dass auch gewöhnliches Wasser noch halbgebundene Kohlensäure enthalten kann, trotzdem alkalische Seignettesalzlösung zugefügt wurde, und daher die Kohlensäure ihre Wirkung auf das Kaliumoleat ausüben kann. Nehmen wir an, dass das Wasser 15° Alkalität zeigt. 5 ccm Kaliumhydroxyd-Seignettesalz enthält 0,06 g Kaliumhydroxyd, wenn genau 12 g 100-proc. abgewogen wurde. Diese 0,06 g entsprechen 10,7 ccm  $\frac{1}{10}$  N-Lösung; es kann daher das Wasser noch immer 4,3 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Salzsäure entsprechendes doppeltkohlen-saures Salz enthalten. Es wäre besser, die vorherige Neutralisation für jedes Wasser vorzuschreiben, wenn wir der Kohlensäure solch einen Einfluss zuschreiben.

auch 5 kann hierher gerechnet werden, be- weisen.

2. Es stimmt die gesammte Härte ziemlich gut überein und trotzdem sind die Resultate der Kaliumoleattitration falsch, denn die Abweichungen in Kalk und Magnesia sind entgegengesetzter Richtung und gleichen sich deshalb aus; hierher gehören No. 6, 7, 8 und 12 ohne vorherige Neutralisation, wo weniger Magnesia und mehr Kalk gefunden wurde.

3. Nach Winkler sind sowohl zu viel Kalk als Magnesia gefunden, daher auch die gesammte Härte zu gross, wie es No. 10 zeigt.

4. Die Resultate für Kalk sind geringer, die für Magnesia höher als die der Gewichts-analyse, die Härte aber auch geringer, als durch Rechnung aus der gravimetrischen Methode gefunden, dies beweist No. 9.

5. Sowohl Kalk als auch Magnesia wurde durch Titration zu wenig gefunden, vgl. No. 2.

In Anbetracht dessen, dass die Magnesia-bestimmung nach Pfeifer für technische Zwecke dient, stimmen die Resultate mit jenen der Gewichtsanalyse ziemlich gut überein; die grösste Differenz beträgt nach Pfeifer 1,39° mehr bei No. 10.

Die grösste Abweichung in der gesammten Härte nach Wartha ist 1,5° mehr, als die Gewichtsanalyse bei No. 10 ergeben hatte.

Wenn wir die Resultate der Methode von Winkler mit jenen der Gewichtsanalyse vergleichen, so ist die grösste Differenz in Kalk bei No. 12, als das Wasser vorher neutrali-

No.	Verdünnung	Ca O		Mg O			Gesammte Härte				Anmerkung
		Gewicht	Winkler	Gewicht	Winkler	Pfeifer	Gewicht	Winkler	Wartha	Alkalität	
1	ohne	2,41	2,48	2,46	2,15	2,94	4,87	4,63	4,6	16,40	—
2	-	6,61	4,20	9,17	8,02	9,02	15,78	12,22	15,4	31,00	—
-	-	6,61	5,43	9,17	7,66	9,02	15,78	13,09	15,4	31,00	neutralisirt
3	100/200	13,08	13,90	7,42	7,54	8,29	20,50	21,44	19,9	7,05	—
4	ohne	2,44	2,48	2,25	2,06	2,52	4,69	4,54	4,8	11,95	—
5	100/500	36,57	37,25	11,65	11,60	11,76	48,22	48,86	49,0	3,95	—
-	-	36,57	38,75	11,65	10,60	11,76	48,22	49,35	49,0	3,95	neutralisirt
6	150/500	18,55	19,43	11,23	9,37	10,81	29,78	28,80	30,2	9,70	—
7	100/200	11,78	13,90	10,30	8,70	9,86	22,08	22,60	21,6	7,50	—
8	100/500	26,10	28,90	37,10	34,40	38,08	63,20	63,30	64,0	6,60	—
-	-	26,10	30,75	37,10	32,80	38,08	63,20	63,55	64,0	6,60	neutralisirt
9	100/500	24,08	20,40	10,39	12,65	11,20	34,47	33,05	35,7	18,20	—
-	-	24,08	21,50	10,39	9,75	11,20	34,47	31,25	35,7	18,20	neutralisirt
10	150/500	9,42	11,00	18,77	22,23	20,16	28,19	33,23	28,1	10,35	—
11	60/500	20,95	23,00	13,28	14,00	14,17	34,23	37,00	35,7	6,35	—
12	100/500	33,57	42,92	41,90	40,83	50,12	84,47	83,72	83,4	13,15	—
-	-	33,57	45,67	41,90	44,08	50,12	84,47	89,76	83,4	13,15	neutralisirt

Wenn wir die Zahlen, welche nach der Methode von Winkler erhalten wurden, mit jenen der Gewichtsanalyse vergleichen, so finden wir folgende Abweichungen:

1. Bei einigen Wässern stimmen die Resultate der Winkler'schen Methode mit jenen der Gewichtsanalyse, wie No. 1, 3, 4, und

sirt wurde, 12,1° zu viel und bei der Magnesia um 4,3° zu wenig bei No. 8 nach der Neutralisation. In der Gesamthärte ist die grösste Abweichung bei No. 12 nach der Neutralisation und zwar beträgt diese 5,3° zu viel.

Durch Neutralisation kann der Fehler der Methode von Winkler nicht behoben

werden; denn sind die Resultate vor der Neutralisation falsch, so sind sie es auch nach derselben.

Leider konnte ich nicht so gut übereinstimmende Resultate finden als Winkler, und ich bin daher gezwungen, die Methode als unbrauchbar zu erklären, da sie bei magnesiahaltigem Wasser vollständig falsche Resultate liefert. Ich bin der Meinung, dass wir durch Combination der Wartha- und Pfeifer-Methode sowohl Kalk als Magnesia bestimmen können, und diese bieten uns noch den grossen Vortheil, dass durch Bestimmung der Alkalität sämtliche Daten zur Berechnung der zur Reinigung nothwendigen Chemikalien ermittelt sind.

Budapest, Laboratorium d. K. ung. Staatseisenbahnen.

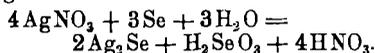
### Ueber eine maassanalytische Bestimmungsmethode des Selen.

Von K. Friedrich.

(Mittheilung aus dem Metallurg. Laboratorium der Kgl. Bergakademie Freiberg)

In der Analyse gelangt das Selen meist in metallischer Form zur Abscheidung, und es erfolgt im Anschluss daran seine Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege. Wie jede Bestimmung auf tarirtem Filter, so ist auch diese zeitraubend und mit Mängeln behaftet.

In den letzten Jahren ist nun eine Reihe von Methoden<sup>1)</sup> bekannt geworden, welche das Selen auf maassanalytischem Wege zu bestimmen gestatten. Von diesen unterscheidet sich die im Nachstehenden beschriebene Methode dadurch, dass sie die maassanalytische Bestimmung des in metallischer Form abgeschiedenen Selen ermöglicht, ohne dass es hierbei nöthig ist, dasselbe zuvor in Lösung zu bringen. Die Methode gründet sich auf das Verhalten von metallischem Selen zu einer Lösung von Silbernitrat. Filhol und Senderens<sup>2)</sup> fanden, dass pulverisirtes Selen Silbernitratlösung leicht bei Siedehitze unter Bildung von Selen Silber, seleniger Säure und freier Salpetersäure zerlegt. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Über die Vollständigkeit der Reaction finden sich an genannter Stelle keine genaueren Angaben, und entstand also zunächst

die Aufgabe, nach dieser Richtung Untersuchungen anzustellen.

Zur Darstellung von reinem Selen war käufliches Selen nach bekannten Methoden auf Selendioxyd verarbeitet worden, und erhielt man aus der salzsauren Lösung desselben das Selen durch Fällen mit schwefliger Säure. Wo eine besondere Angabe nicht erfolgt, wurde das Metall in Form feinsten Pulvers angewandt. Bezüglich des Verfahrens, welches man bei den Untersuchungen einschlug, sei bemerkt, dass man eine gewogene Menge Scheidesilber, dessen Gehalt an Silber durch die Gay-Lussac-Probe ermittelt worden war, auf dem Wasserbade in Salpetersäure löste, die Lösung aus später zu erwähnenden Gründen ammoniakalisch machte und einige Minuten lang nach Zugabe des bei 110° getrockneten, gewogenen Selen kochte. Das gebildete Selen Silber wurde nach dem Filtriren und Auswaschen mit ammoniakhaltigem heissen Wasser in Salpetersäure gelöst, und bestimmte man nun sowohl in dieser Lösung als auch zur Controle im ammoniakalischen Filtrate nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Silber mit Hülfe der Volhard-Probe. Selenige Säure stört hierbei nur dann, wenn es an einem entsprechenden Überschuss an Salpetersäure fehlt und sich selenigsaures Silber abscheidet.

Die Untersuchungen nun führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Es ist unbedingt erforderlich, dass das Selen in sehr feiner Vertheilung zur Anwendung kommt. Während man bei fein pulverisirtem Selen ein Ausbringen bis zu 99,7 Proc. erzielte, erhielt man unter sonst gleichen Umständen mit Selen, welches man aus stark concentrirter Lösung gefällt hatte, wobei es zusammenballte, eine Ausbeute von nur 84 Proc., ja einmal sogar von 46 Proc.

2. Die Reduction erfolgt vollständiger und rascher in ammoniakalischer als in ursprünglich neutraler Lösung. Bei der Zerlegung von Silbernitrat durch Selen entsteht freie Salpetersäure. Nun sind Selen und Selen Silber in verdünnter kochender Salpetersäure merklich löslich. 2 g Selen wurden 1 Stunde lang einmal mit  $\frac{1}{10}$ , dann mit  $\frac{5}{10}$  N.-Salpetersäure gekocht, wobei man natürlich Sorge trug, dass während dieser Zeit das Volumen der Flüssigkeit das gleiche blieb. Im ersten Falle fand man im Filtrate Spuren von Selen, im zweiten ergab die Gewichtsabnahme des Selen einen Verlust von 1,9 Proc. Selen Silber wurde dargestellt durch Kochen einer grösseren Menge Selen mit einem grossen Überschuss an Silbernitrat. Das leichte Selen geht hierbei

<sup>1)</sup> Classen, Ausgew. Methoden d. analyt. Chemie, 1901, S. 189 ff.

<sup>2)</sup> Comptes rendus 104 (1887), S. 175.