

wir haben das Recht zu verlangen, daß man uns das in streng wissenschaftlicher Art und unter Angabe aller Einzelheiten nachweise und nicht bloß durch mysteriöse Andeutungen insinuiere.

Die Andeutung, Guttman habe „Ursache zu glauben“, daß seitdem versuchsweise ganz stabile Schießwolle von 13,9 Proz. gemacht worden sei, erregt bei mir starkes Kopfschütteln und hat bis zur öffentlichen Nachweisung, daß ein bestimmter, namhafter Chemiker wirklich ein stabiles Produkt dieser Art erhalten und analysiert habe und wie man diese Angabe nachprüfen könne, absolut kein Recht auf Beachtung für eine wissenschaftliche Kontroverse. Man bedenke, daß es sich hier nicht nur um Widerspruch gegen die von Bebie und mir erhaltenen Resultate, sondern auch gegen Männer wie Vieille handelt.

Guttmanns weitere Behauptung, meine Schießwolle von 13,92 Proz. habe jedenfalls unstabile Nitroprodukte anderer Art enthalten und darüber könne kein Zweifel bestehen, wenn man die Details meiner Versuche prüfe, ist ohne einen Schatten eines Beweises hingestellt und daher als durchaus unstatthaft zu erklären.

ad 7. Ich glaube es schon, daß man bei „Wiederholung meines Versuches im großen“ irgendwo nur 13,1 Proz. N erhalten hat. Auch sonst wird so manches an manchem Orte von manchem nicht erhalten, was anderen gelingt. Will ja Guttman Hunderte von Tons Schießwolle von 13,65 Proz. dargestellt haben, während Vieille, der Chefchemiker der französischen Pulverfabriken, der Schüler und Mitarbeiter Berthelots, weder im großen noch im kleinen über 13,40 Proz. gekommen war! Und meint ja auch Guttman, im großen gehe es ganz anders als bei meinen Versuchen im kleinen zu!

ad 8. Die Behauptung von Schüpphaus, es biete „nicht die geringste Schwierigkeit“ dar, lösliche Nitocellulose mit bedeutend mehr als 12,9 Proz. N darzustellen (später spricht er sogar von 13,2 Proz.), ist, wenn es sich auf Löslichkeit in Ätheralkohol bezieht, eine ohne jeden Beleg gefallene Äußerung eines Praktikers, der schon bei derselben Diskussion direkt widersprochen wurde. Als undenkbar kann man das ja gerade angesichts meiner eigenen Ergebnisse nicht hinstellen, aber doch immerhin, wie ich mich ausgedrückt hatte, als „unerwartet“; so lange Schüpphaus nicht sagt, wie man es machen soll, um ein derartiges Resultat zu erzielen, oder mindestens einem unparteiischen, nicht interessierten Manne sein Produkt zur Untersuchung gegeben hat, kann seine Be-

hauptung in wissenschaftlichen Erörterungen nicht mitzählen. Das Papier ist ja geduldig.

ad 9. Unsere wenigen Versuche mit verschiedenen Rohbaumwollen bezogen sich nur auf eine ganz bestimmte Frage und hatten nicht im entferntesten die Absicht zu erweisen, daß Rohbaumwolle beim Nitrieren sich in allen Stücken genau ebenso wie Reinbaumwolle verhalte und ganz dieselben Produkte ergebe. Da hätte man doch viel mehr darüber arbeiten müssen, als uns bis zum Abschlusse unserer Untersuchungen vergönnt war.

Das sind nun meine Antworten auf sämtliche Ausstellungen Guttmanns, die ich damit vollständig erledigt zu haben glaube. Auf bloße Diskussion ohne Widerlegung meiner Angaben durch mit dem Namen der Analytiker beglaubigtes, von kompetenter Seite herstammendes experimentelles Material, wie es auch das von mir publizierte war, werde ich mich weiterhin nicht einlassen; die Grundlage unserer Äußerungen wäre sonst eine zu ungleichartige.

Zürich, Februar 1903.

Über die Verwendbarkeit der Härtebestimmungsmethode mit Kaliumoleatlösung.

Von L. W. Winkler.

(Mitteilung aus dem Univ.-Laboratorium des
Herrn Prof. C. v. Than in Budapest.)

In dieser Zeitschrift 1902, Heft 34 publizierte A. Grittner-Budapest eine Abhandlung, in welcher die von mir zur Bestimmung des Kalkes und der Magnesia in natürlichen Wässern empfohlene Methode mit Kaliumoleatlösung¹⁾ als „unbrauchbar“ erklärt wird, „da sie bei magnesiashaltigem Wasser vollständig falsche Resultate liefert“. Ich gebe A. Grittner vollständig recht, daß in dem Falle, wenn eine genauere Bestimmung erwünscht ist, das Verfahren unbrauchbar ist; ferner muß ich noch hinzusetzen, daß mit der Methode in der ursprünglich angegebenen Form, bei Wässern, in welchen die durch Magnesia verursachte Härte größer ist, als die durch Kalk verursachte, und gleichzeitig das Wasser hart ist, man ganz fehlerhafte Resultate erhält. Weiter unten wird aber gezeigt werden, daß die Methode auch bei magnesiareichen Wässern annehmbare Werte gibt, wenn man bei größerer Verdünnung arbeitet. Das

¹⁾ Magyar chemiai folyóirat 1901, 17. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1901, 82.

magnesiareiche Wasser muß nämlich soweit verdünnt werden, daß die Gesamthärte nur ca. 5 Grade betrage.

A. Grittner hatte die Wahrnehmung gemacht, „daß der Schaum, der bei der Kalktitration entsteht, nie so charakteristisch ist als der bei der Magnesiabestimmung erhaltene“. Ich konnte nur das Gegenteil beobachten, ausgenommen bei Wässern, in welchen die durch Magnesia verursachte Härte die durch Kalk verursachte übertraf. Um diesem Übelstande möglichst zu steuern, wurde Reagens 1 dadurch verbessert, daß auch Ammoniak hinzugefügt wurde. Die neue Vorschrift für Reagens 1 wäre also die folgende:

Man löst 6 g reines Kaliumhydroxyd und 100 g krystallinisches Seignette-Salz in ungefähr 250 ccm Wasser, fügt 100 ccm 10proz. Ammoniak hinzu und verdünnt endlich das Ganze auf 500 ccm.

	Härte der Lösung			Gef. Härte		
	Kalk-H. in Graden	Magn.-H. in Graden	Ges.-H. in Graden	Kalk-H. in Graden	Magn.-H. in Graden	Ges.-H. in Graden
1.	3,50	2,50	6,00	3,60 3,75 3,70	2,57 2,74 2,55	6,17 6,49 6,25
2.	8,00	4,00	12,00	8,00 8,10 7,84	4,80 5,40 5,00	12,80 13,50 12,84
3.	8,00	8,00	16,00	7,58 8,00 8,50	7,32 7,12 6,98	14,90 15,12 15,48
4.	15,00	6,00	21,00	15,30 15,15 15,06	6,99 7,02 7,77	22,29 22,17 22,83
5.	16,00	10,00	26,00	16,40 16,84 16,76	11,20 10,48 11,88	27,60 27,32 28,64
6.	20,00	11,00	31,00	21,20 20,60 20,32	11,80 13,60 12,40	33,00 34,20 32,72

Um einerseits dies neue Reagens und andererseits auch die Methode auf ihre Brauchbarkeit zu untersuchen, wurden neuerdings Härtebestimmungen vorgenommen. Um ein möglichst einwandfreies Resultat zu erhalten, ersuchte ich die Herren Kopper, Krausz und Preuss, die mit Kaliumoleatlösung oder mit gewöhnlicher Seifenlösung bisher noch nicht titriert hatten, einige Bestimmungen vorzunehmen, welcher meiner Bitte genannte Herren bereitwilligst entsprachen. Das Verfahren wurde nur einmal gezeigt und jede Bestimmung nur einmal und zwar ohne besondere Sorgfalt ausgeführt. Lösung 1 wurde nicht verdünnt, Lösung 2 und 3 auf das doppelte, Lösung 4 auf das dreifache, Lösung 5 und 6 auf das

vierfache. Ich möchte noch erwähnen, daß die genannten Herren die Härte der durch Mischen von Calciumchlorid und Magnesiumsulfatlösung erhaltenen künstlichen Wässer nur nachträglich erfuhren. Die Ergebnisse sind die vorstehenden.

Man sieht, daß das Resultat auch in diesem Falle ein annäherndes ist. Selbstverständlich wird das Ergebnis bei einiger Übung bedeutend besser. Ebendeshalb sind die Beleganalysen in meiner diesbezüglichen ersten Abhandlung unvergleichlich genauer, da Herr Szählender, der mir bei der Ausarbeitung der Methode behülflich zu sein die Güte hatte, in der Ausführung solcher Bestimmungen große Fertigkeit erlangte. Es muß ferner noch erwähnt werden, daß in der ersten Abhandlung bei keinem der untersuchten Wässer die durch Magnesia verursachte Härte die durch Kalk verursachte übertraf.

Wie weit man sich der Wirklichkeit, auch bei Wässern mit hohem Magnesiumgehalte, nach einiger Übung nähern kann, mögen folgende durch Herrn Kopper mit besonderer Sorgfalt ausgeführte Bestimmungen zeigen. Lösung 1 wurde nicht verdünnt, Lösung 2 auf das vierfache, Lösung 3 auf das sechsfache, Lösung 4 auf das zwölffache, Lösung 5 auf das zehnfache, Lösung 6 auf das fünffache.

	Härte der Lösung			Gef. Härte		
	Kalk-H. in Graden	Magn.-H. in Graden	Ges.-H. in Graden	Kalk-H. in Graden	Magn.-H. in Graden	Ges.-H. in Graden
1.	4,00	3,00	7,00	4,09 4,07 4,10	2,83 2,92 2,90	6,92 6,99 7,00
2.	20,00	10,00	30,00	19,52 19,80 19,76	10,68 10,60 10,24	30,20 30,40 30,00
3.	28,00	28,00	56,00	27,36 27,84 27,54	25,50 25,62 26,16	52,86 53,46 53,70
4.	28,00	28,00	56,00	28,92 28,56 28,68	28,20 30,48 27,96	57,12 59,04 56,64
5.	50,00	34,00	84,00	49,80 49,00 49,30	34,00 33,70 35,20	83,80 82,70 84,50
6.	5,00	22,00	27,00	6,65 6,85 6,85	20,75 21,25 21,15	27,40 28,10 28,00

Die untersuchten künstlichen Wässer enthielten keine Kohlensäure. Eben deshalb wurde von neuem untersucht, ob Kohlensäure, als normaler Bestandteil der natürlichen Wässer, keinen störenden Einfluß ausübt. Um dies zu ermitteln, wurde die Härte des Budapester Leitungswassers vor

und nach dem Sättigen mit Kohlensäure bestimmt. Diese Versuche wurden auch durch Herrn Kopper ausgeführt; das Ergebnis ist das folgende:

	Ohne Kohlensäure			Mit Kohlensäure		
Kalk-H. . .	7,44	7,48	7,50	7,66	7,60	7,63
Magn.-H. . .	2,80	2,81	2,86	2,91	2,99	2,99
Ges.-H. . .	10,24	10,29	10,36	10,57	10,59	10,62

Wie man sieht, hat auch so eine große Menge Kohlensäure wenig Einfluß, so daß das Austreiben der Kohlensäure bei gewöhnlichen Wässern ganz überflüssig ist.

Ich komme also auf Grund meiner jetzigen Untersuchungen zu dem Endresultate, daß besonders das verbesserte Verfahren bei einiger Übung brauchbare Resultate liefert. Je weicher und magnesiaärmer das Wasser ist, um so richtiger sind die Resultate, je härter und magnesiareicher es dagegen ist, um so größer ist der Fehler. Der Fehler dürfte in der Praxis bei weichem Wasser kaum einen Grad, bei hartem Wasser einen bis zwei Grade bei sehr hartem Wasser einige Grade betragen. Die Methode würde sich ihrer Einfachheit und raschen Ausführbarkeit halber (man ist in 15 Minuten fertig), besonders bei Trinkwasser- und Hausgebrauchswasseruntersuchungen empfehlen, da vom Standpunkte der hygienischen Beurteilung aus es irrelevant ist, ob man das Wasser um ein bis zwei Grade weicher oder härter gefunden hat. Ist das Wasser sehr hart, so sind auch mehrere Grade Fehler belanglos, da dasselbe hygienisch sowieso zu bemängeln ist. Der ungünstigste Fall, wenn nämlich im Wasser Magnesia überwiegt und das Wasser gleichzeitig sehr hart ist, ist eigentlich eine Seltenheit. Diesbezüglich ist A. Grittner derselben Meinung, indem er sagt, daß „solche Fälle, wenn auch nicht häufig, dennoch vorkommen“. Wenn wir also auch von der Anwendung der Methode in diesen speziellen Fällen ganz absehen würden, so steht derselben noch immer ein weites Feld offen.

Um sich über den Magnesiagehalt im vorhinein zu orientieren, analysiert man qualitativ. Man kann auch nach dem Vorversuch auf Gesamthärte noch einen anderen Vorversuch auf Kalk mit dem auf ca. 5 Grad verdünnten Wasser vornehmen.

A. Grittner wollte das ursprüngliche Verfahren zur Untersuchung von Kesselspeisewasser verwenden, um dann die zum Weichmachen benötigten Mengen Kalk und Soda berechnen zu können, und kam, wie schon erwähnt, zum Resultat, daß es für diesen Zweck unbrauchbar ist. Welcher Grad von

Genauigkeit in diesem Falle erwünscht ist, kann ich nicht beurteilen, da ich auf diesem Gebiete bis jetzt keinerlei praktische Erfahrungen habe.

Im übrigen bin ich Herrn Albert Grittner nur zum besonderen Dank verpflichtet, denn eben diese seine Publikation veranlaßte mich, die Methode auf ihre Anwendbarkeit zu prüfen, wobei ich gleichzeitig kleine Verbesserungen anbringen konnte. Ob die Methode „unbrauchbar“ ist, wie A. Grittner meint, oder ob dieselbe zur annähernden Bestimmung der Härte verwendbar ist, wie ich meine, wird ja die Zeit entscheiden.

Die Sulfate des Aluminiums.

Von Otto Schmatolla.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß man aus dem schwefelsauren Aluminium weder durch Ätzalkalien noch Alkalikarbonate oder Ammoniak ein vollkommen schwefelsäurefreies Aluminiumhydroxyd ohne weiteres erlangen kann, sondern daß durch diese Agentien immer nur mehr oder weniger stark schwefelsäurehaltige Hydroxyde ausgefällt werden. Für diese Erscheinung scheint bisher nirgends eine genaue Erklärung gegeben worden zu sein. — Zweifelsohne ist sie in der Struktur des Aluminiumsulfats zu suchen.

Läßt man auf eine mäßigverdünnte Aluminiumsulfatlösung in der Kälte Calciumkarbonat einwirken, so fällt mit Gips ein wasserhaltiges Sulfat des Aluminiums aus, welchem abgesehen vom Wassergehalt die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)$ zukommt. Bei der Einwirkung von Calciumkarbonat in der Siedehitze geht die Zersetzung bedeutend weiter (vgl. unten).

Wird die gleiche Aluminiumsulfatlösung in der Kälte mit wenig überschüssigem Ammoniak gefällt, so entsteht ein Aluminiumhydroxyd, das auf 1 Al_2 genau $\frac{1}{12}(\text{SO}_4)$ enthält. 10 ccm einer Aluminiumsulfatlösung mit einem Gehalt von 0,175 Al_2O_3 ergaben nach dem sorgfältigen Auswaschen des Niederschlages mit reinem, nicht ammoniakalischem Wasser ein basisches Sulfat, aus welchem nach mehrfachen Versuchen 0,031 bis 0,032 Ba SO_4 gewonnen wurden, das ist gleich 0,010 bis 0,011 SO_3 oder auf 12 Mol. $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ Mol. H_2SO_4 oder $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_{1/12}$.

Wurde dieselbe Fällung mit Ammoniak in der Siedehitze vorgenommen und der Niederschlag wieder mit reinem nichtammoniakalischem Wasser gewaschen, bis Baryumnitrat keine Reaktion mehr gab, so ergaben 10 ccm der gleichen Lösung 0,016 bis 0,018