

ein Manuscript des Memorieboek handelt, über das ich folgendes aus Belgien erfuhr:

1. Die Masse der Manuskripte des Memorieboek hat die Phrase von einem Pulvermönch beim Jahr 1393.

2. Ein einziges aus dem 16. Jahrhundert stammendes hat die Phrase zweimal, sowohl bei 1313 wie bei 1393.

Nun haben die Herren Guttman und Greenhill das Wort, damit der arme schwarze Berthold, dem seine Erfindung schon den Kopf kostete, endlich in der Geschichte ein festes Ruheplatzchen findet.

Beitrag zur Bestimmung der Härte, sowie der freien, halbgebundenen und gebundenen Kohlensäure in Wässern.

Mitteilung aus dem staatlichen hygienischen Institut zu Hamburg.

Direktor Prof. Dr. Dunbar.

Von Dr. H. NOLL.

(Eingeg. d. 8./2. 1908.)

Die oben angeführten Bestimmungen leiden an mancherlei Fehlerquellen, was jedem Wasseranalytiker hinreichend bekannt sein dürfte. Anstatt die temporäre Härte aus der Differenz der gewichtsanalytischen Befunde der Gesamthärte und der permanenten Härte zu ermitteln, wird sie häufig aus der gebundenen Kohlensäure berechnet. Ein sehr gebräuchliches Verfahren zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure ist das, ein bestimmtes Volumen Wasser mit einer abgemessenen Menge Schwefelsäure zu kochen, und aus der nicht verbrauchten Schwefelsäure den Gehalt an gebundener Kohlensäure zu ermitteln. Lunge hat die Methode dadurch vereinfacht, daß er ein bestimmtes Volumen Wasser in der Kälte unter Anwendung von Methyloange als Indicator mit eingestellter Salzsäure titriert. Die Methode ist schnell ausführbar und bequem, weil das umständliche Auskochen des Wassers unnötig wird. Anfängern bietet der Umschlag des Indicators oft Schwierigkeiten, die aber bei einiger Übung bald überwunden werden. Sobald Alkalicarbonate im Wasser vorhanden sind, so verfährt man zwecks Feststellung der Alkalität nach Lunge¹⁾ in der Weise, daß man die gebundene Kohlensäure in der Kälte bestimmt, dann das Wasser auskocht und im Filtrat, nachdem es wieder auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt ist, nochmals die Alkalität bestimmt. Diese zeigt dann die restierenden Alkalicarbonate an. Nach diesem Verfahren findet man natürlich die Alkalicarbonate zu hoch, da Kalzium- und Magnesiumcarbonat in kohlensäurefreiem Wasser etwas löslich sind. Durch diesen Fehler wird die Alkalität resp. temporäre Härte zu niedrig, und infolgedessen auch die permanente Härte, die sich aus der Differenz der temporären und der Gesamthärte ergibt, zu hoch gefunden. An diesem Fehler leiden aber auch

die übrigen Methoden. Ein anderer nicht zu unterschätzender Fehler ist der, daß dem Eisenbicarbonat keine weitere Beachtung geschenkt wird. Ist ein Wasser reich an Eisenbicarbonat, so wird nach Lunge die gebundene Kohlensäure — vorausgesetzt, daß sie bald nach der Entnahme der Wasserprobe bestimmt wird — richtig, aber dem Eisengehalt entsprechend höher gefunden als nach der Methode, bei der man das Wasser mit einer abgemessenen Menge Schwefelsäure kocht und die nicht verbrauchte Säure mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert. Im ersten Falle tritt der Umschlag von Methyloange erst ein, nachdem die Kalzium-, Magnesium- und Eisenverbindungen in die Chloride resp. in das Chlorür übergeführt sind, im letzteren Falle wird beim Zurücktitrieren der Säure auch die an Eisen gebundene wieder mittitriert. Ich setze hierbei voraus, daß das Eisen als Bicarbonat vorhanden ist. Wäre es z. B. als Sulfat vorhanden, so würde es bei der Lunge'schen Methode nicht in Betracht kommen, dagegen würde man nach der anderen Methode die an Eisen gebundene Schwefelsäure mittitrieren und dadurch einen geringeren Verbrauch an Schwefelsäure finden.

Ein kleiner Versuch, den ich nach dieser Richtung hin ausführte, möge als Beispiel dienen: In ein Gemisch von 2 g Ferrosulfat und ca. 200 ccm destillierten Wassers wurde ein mäßiger Strom von Kohlendioxyd eingeleitet. Nach dem Auflösen der Krystalle wurden, ohne die Zufuhr von Kohlendioxyd zu unterbrechen, 5 g Natriumcarbonat in ca. 200 ccm destilliertem Wasser gelöst, hinzugesetzt. Der so entstandene Niederschlag von Ferrocyanat verringerte sich bald beträchtlich unter Bildung von Bicarbonat. Nun wurde die Flüssigkeit schnell filtriert und in je 50 ccm die gebundene Kohlensäure nach Lunge und durch Auskochen mit Schwefelsäure bestimmt. Außerdem wurde in 50 ccm der Eisengehalt bestimmt. Nach Lunge wurden bis zum Umschlag des Indikators 40,4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure verbraucht und nach der anderen Methode 28 ccm. Die Befunde an gebundener Kohlensäure betragen:

1. Nach Lunge 88,88 mg,

2. durch Auskochen mit Schwefelsäure 61,60 mg

Die Differenz im Schwefelsäureverbrauch betrug 12,4 ccm und entsprach 34,7 mg Fe. Gefunden wurde an Eisen: 47,6 mg $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 33,3$ mg Fe.

Die gebundene Kohlensäure wird nach Lunge richtig gefunden. Wird dieselbe aber in temporäre Härte umgerechnet, so würde das einen Fehler von ca. 33% ergeben. Bei der anderen Methode wird die gebundene Kohlensäure um ca. 33% zu niedrig gefunden, sie entspricht aber der temporären Härte des Wassers. Man darf also die nach Lunge gefundene gebundene Kohlensäure nicht ohne weiteres in temporäre Härte umrechnen, ohne eine Korrektur auf Eisen angebracht zu haben. Da die freie Kohlensäure durch Abzug der gebundenen von der freien und halbgebundenen erhalten wird, so ist aus den obigen Befunden ersichtlich, daß nach der jeweiligen Auswahl der Methode natürlich ganz verschiedene Werte gefunden werden müssen.

Die freie und halbgebundene Kohlensäure wird meistens nach Pettenkofer in der Weise bestimmt, daß man zu einem Gemisch aus 45 ccm ca.

¹⁾ G. Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden I, 839.

$\frac{1}{10}\text{-n}$. Barytlauge und 5 ccm Chlorbariumlösung 150 ccm Wasser fließen läßt. Am anderen Tage wird in der über dem Boden stehenden klaren Flüssigkeit die nicht verbrauchte Barytlauge zurückgemessen und aus dieser der Gehalt an freier und halbgebundener Kohlensäure ermittelt. Falls Magnesiumsalze in dem Wasser vorhanden sind, so wird aus den Magnesiumbicarbonaten durch Barytlauge Magnesiumcarbonat gefällt, welches dann durch weitere Barytlauge in Magnesiumoxydhydrat übergeführt wird. Die gebundene Kohlensäure täuscht also freie und halbgebundene Kohlensäure vor. Ebenfalls wird aus den sonst noch vorhandenen Magnesiumverbindungen durch Barytlauge Magnesiumhydroxyd ausgefällt. Aus diesem Grunde schlägt Pettenkofe r vor, dem Wasser eine konzentrierte Lösung von Chlorammonium zuzusetzen, um das gebildete Magnesiumhydroxyd in Lösung zu erhalten. Trilllich will den Fehler dadurch beseitigen, daß er den Magnesiumgehalt des Wassers gewichtsanalytisch bestimmt und für jedes Milligramm Magnesiumoxyd 1,1 mg CO_2 in Abzug bringt, da sich die Molekulargewichte wie 40 : 44 verhalten.

Da diese beiden Korrekturen ungenaue Werte liefern sollen²⁾ wird nach Lunge und Trilllich oder Seiler in der Weise verfahren, daß man zunächst die freie Kohlensäure mit Sodalösung und Phenolphthalein bestimmt, dann die gebundene Kohlensäure ermittelt, die beim Vorhandensein von freier Kohlensäure im Wasser, gleich der halbgebundenen sein muß.

Pettenkofe r hat den Eisenverbindungen auch keine Bedeutung beigemessen, obwohl sie sich in derselben Weise verhalten, wie die Magnesiumverbindungen. Es ist daher eine Korrektur bei eisenhaltigen Wässern unbedingt erforderlich. Aus Eisenbicarbonatverbindungen wird durch Barytlauge zunächst die Monocarbonatverbindung ausfallen, aus der durch weitere Einwirkung von Barytlauge Eisenoxydhydrat ausgeschieden wird. Da auch die sonstigen Eisenverbindungen sich mit Barytlauge umsetzen, so muß die Korrektur für den Gesamteisengehalt angebracht werden. Die Molekulargewichte von Eisen und Kohlendioxyd verhalten sich wie 56 : 44, infolgedessen muß für 1 mg Fe 0,78 mg also rund 0,8 mg CO_2 in Abzug gebracht werden. Zwecks Feststellung dieses Vorganges beschickte ich eine 200 ccm-Flasche mit einem Gemische aus Barytlauge und Chlorbariumlösung und ließ dann eine klare Eisenbicarbonatlösung hinzufließen, so daß die Flasche ganz gefüllt war. Zunächst schied sich grünes Eisenmonocarbonat ab, welches dann sehr bald in Eisenhydroxyd überging. Von einer gewichtsanalytischen

Bestimmung der Gesamtkohlensäure wurde Abstand genommen, da der von mir angegebene Vorgang wohl kaum angezweifelt werden dürfte. Daß bei sehr eisenhaltigen Wässern sich die Vernachlässigung dieser Korrektur bei den Befunden der freien und halbgebundenen Kohlensäure oft sehr bemerkbar machen kann, möchte ich an einem Beispiel erläutern:

	Angenommene Werte in 1000 ccm Wasser mg	Bestimmung der gebundenen CO_2	
		nach Lunge mg	durch Auskochen mit Schwefelsäure mg
Fe	20,0	—	—
Kohlensäure, freie . .	10,0	26,0	42,0
„ freie u. halbb . .	60,0	76,0	76,0
„ gebundene . .	50,0	50,0	34,0

Die Differenzen können natürlich noch größer werden, da der Eisengehalt im Wasser oft beträchtlich höher liegt.

Da die Eisenbicarbonat enthaltenden Wasserproben oft recht schnell Eisenoxydhydrat abscheiden, so würde nach dem Abfiltrieren des letzteren die gebundene Kohlensäure nach Lunge auch unrichtig gefunden werden können, abgesehen von dem Umstande, daß beim Ausfällen des Eisens auch Kalzium- und Magnesiumverbindungen in kleinen Mengen mitgerissen werden. Die irrtümlich hohen Befunde an freier Kohlensäure können natürlich auch nach anderer Richtung hin zu Trugschlüssen führen, so z. B. hinsichtlich der aggressiven Eigenschaft des Wassers auf Bleiröhren.

Meine Ausführungen dürften wohl hinreichend klar gelegt haben, daß die nach obigen Methoden gefundenen Härte- und Kohlensäurewerte nur dann als einwandfrei gelten können, wenn die richtige Wahl in der Methode getroffen wird, und die nötigen Korrekturen nicht vernachlässigt werden.

Da außer bei den obengenannten Methoden in der Wasseranalyse auch bei anderen, so z. B. bei der Bestimmung des Glührückstandes, der salpetrigen Säure, der Salpetersäure usw. erhebliche Unterschiede resp. Trugschlüsse je nach der Auswahl der Methode in den Befunden sich geltend machen können, so würde es meines Erachtens sehr erwünscht sein, wenn von zuständiger Stelle darauf hingewirkt werden würde, daß der Willkür in der Auswahl der Methoden bei der Wasseranalyse Einhalt geboten würde. Es müßten in der Weise, wie es bei den Versuchsstationen üblich ist, die bewährtesten Methoden zur Ausführung kommen und ein Wechsel nur dann stattfinden, wenn für die eine oder andere Methode ein besserer Ersatz geschaffen wäre. Ein Abweichen von den üblichen Versuchen müßte bei den Analysenbefunden angeführt werden, damit man in der Lage wäre, sich über die Befunde ein richtiges Urteil bilden zu können.

²⁾ Joseph W. Ellens und Jay C. Beneker, J. Am. Chem. Soc. 23, 405—431 (1901); Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1902, 134.